Andrzej Komosa

Fizykochemiczne problemy oznaczania i zachowanie się izotopów plutonu w środowisku z uwzględnieniem beta-promieniotwórczego ²⁴¹Pu

UMCS

LUBLIN 2003

Panu Profesorowi dr hab. Stanisławowi Chibowskiemu dziękuję za zmobilizowanie mnie do napisania niniejszej pracy i za jej wstępną ocenę, a także za wsparcie, jakiego udziela mi na drodze mojego rozwoju naukowego.

Panu Profesorowi dr hab. Władysławowi Januszowi dziękuję za możliwość przedyskutowania niektórych zagadnień związanych z przygotowywaniem pracy.

Pani mgr Jolancie Orzeł dziękuję za pomoc w pracach laboratoryjnych, a wszystkim innym Koleżankom i Kolegom za życzliwość.

Mojej żonie Zofii składam szczególne podziękowania za cierpliwość w oczekiwaniu na zakończenie redagowania niniejszej pracy.

SPIS TREŚCI

1.	Wstęp i cel pracy7
2.	Fizyczne i chemiczne właściwości plutonu13
3.	Występowanie plutonu w środowisku naturalnym
	3.1. Występowanie beta-promieniotwórczego ²⁴¹ Pu w środowisku naturalnym 30
4.	Metody oznaczania alfa-promieniotwórczych izotopów plutonu w środowisku 33
	4.1. Problemy analityczne związane z oznaczaniem alfa-promieniotwórczych
	izotopów plutonu
	4.1.1. Spektrometryczne pomiary promieniowania alfa
	4.2. Badania nad oznaczaniem alfa-promieniotwórczych izotopów plutonu
	w próbkach środowiskowych - glebie, osadach dennych rzek, roślinach i pyłach
	zawartych w powietrzu 44
	4.2.1. Zawartość oraz zachowanie się plutonu w glebach i osadach rzecznych,
	określenie udziału frakcji czernobylskiej 46
	4.2.2. Pozioma migracja izotopów plutonu w dolinach rzecznych Bugu, Wieprza i
	kanału Wieprz-Krzna
	4.2.3. Badanie wpływu odległości od Czernobyla na wielkość skażeń
	gleb plutonem
	4.2.4. Problemy analityczne związane z badaniem stężenia plutonu w przyziemnej
	warstwie atmosfery
5.	Badanie mechanizmu pionowego transportu alfa-promieniotwórczych izotopów
	plutonu w glebach
6.	Mechanizm wiązania alfa-promieniotwórczych izotopów plutonu w glebach 99
7.	Problemy analityczne związane z oznaczaniem beta-promieniotwórczego izotopu
	²⁴¹ Pu w środowisku 123
Podsu	mowanie
Litera	tura
Aneks	s 1. Określanie jakości wyników pomiarowychI
Aneks	s 2. Procedura analityczna proponowana dla oznaczania ²³⁸ Pu i ^{239,240} Pu w próbkach
	ze środowiska naturalnegoVI
Aneks	3. Procedury analityczne proponowane dla oznaczania ²⁴¹ Pu w próbkach
	ze środowiska naturalnego IX

1. WSTĘP I CEL PRACY

Występujące w środowisku naturalnym izotopy promieniotwórcze można podzielić ze względu na pochodzenie na trzy grupy. Pierwszą stanowią tzw. izotopy pierwotne, których źródłem była materia gwiezdna i które istniały już w chwili powstania Ziemi. Są to ciężkie radionuklidy tworzące szeregi promieniotwórcze (232Th, 235U i 238U) oraz produkty ich rozpadu, a także inne długożyciowe radionuklidy jak np. 40K, czy 87Rb. Drugą grupę tworzą radioizotopy kosmogeniczne, powstające w wyniku reakcji jądrowych wywołanych przez promieniowanie kosmiczne w atmosferze. Spośród tych radioizotopów największe znaczenie maja ³H i ¹⁴C (powstajace w reakcji neutronów kosmicznych z jadrami azotu) oraz ⁷Be (produkt reakcji spalacji). Odrębną grupę radioizotopów stanowią tzw. radionuklidy antropogeniczne, czyli wytworzone jako wynik działalności człowieka, a głównie licznych prób jądrowych w atmosferze. Spośród wielu wprowadzonych w ten sposób do środowiska izotopów najważniejsze sa długożyciowe ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs oraz izotopy transuranowców, takie jak ²³⁸Pu, ²³⁹Pu, ²⁴⁰Pu, ²⁴¹Pu, ²⁴¹Am. Izotopy promieniotwórcze rozproszone są w miarę równomiernie w górnej warstwie litosfery i w troposferze. Człowiek jest, więc, stale narażony na kontakt z radionuklidami i emitowanym przez nie promieniowaniem jonizującym. Część z nich przedostając się do wnętrza organizmu drogą oddechową, jak i pokarmową wbudowuje się w tkanki. Głównymi izotopami promieniotwórczymi, które wchodzą w skład organizmu człowieka są ¹⁴C i ⁴⁰K, a także występujące w mniejszych ilościach ²¹⁰Pb, ²¹⁰Po (stanowiące produkty rozpadu ²²²Rn) i ²²⁶Ra. Można stwierdzić również obecność szeregu innych radioizotopów występujących w dużo mniejszych ilościach, w tym antropogenicznych: ¹³⁷Cs. ⁹⁰Sr, czy transuranowców. Z przeprowadzonych badań wynika, że średnia zawartość radioizotopów w ciele człowieka sięga 10 kBq [Hrynkiewicz, 2001].

Fakt obecności radioizotopów w środowisku naturalnym znany jest dopiero od nieco ponad 100 lat. Emisję promieniowania jonizującego przez związki uranu odkrył w 1896 roku H. Bequerel. Niedługo potem M. Curie-Skłodowska wydzielając nowe pierwiastki obdarzone również takimi właściwościami nazwała to zjawisko radioaktywnością. W wyniku intensywnych badań nad promieniotwórczością i oddziaływaniem promieniowania z materią już w roku 1938 odkryto zjawisko rozszczepienia jądra atomowego i możliwość uzyskiwania w ten sposób dużych ilości energii. Reakcję tę wykorzystano również w celach militarnych konstruując ładunki jądrowe i testując ich działanie poprzez eksplozje prowadzone w atmosferze na niewielkich wysokościach. Skutkiem prób jądrowych było wprowadzenie do środowiska. W sposób niekontrolowany, licznej grupy sztucznych izotopów promieniotwórczych stanowiących produkty rozszczepienia, aktywacji neutronowej, a także rozproszony materiał rozszczepialny, który nie uległ reakcji jądrowej. W trakcie wielu przeprowadzonych prób jądrowych dwukrotnie wprowadzono do środowiska również inne izotopy: ¹⁰²Rh i ¹⁰⁹Cd, które dodane do materiału jądrowego umożliwiały śledzenie przemieszczania się chmury skażenia radioaktywnego [Eisenbud i Gesell, 1997]. W chwili obecnej stężenie sztucznych (antropogenicznych) izotopów w poszczególnych elementach środowiska jest różne i zmienne w czasie ze względu na różną szybkość rozpadu promieniotwórczego, jak również procesy migracji zachodzące w środowisku. Izotopy te stanowia zagrożenie dla zdrowia człowieka, zwłaszcza tam, gdzie występuja w większych stężeniach.

Wśród wszystkich izotopów promieniotwórczych szczególne miejsce pod względem szkodliwości dla człowieka zajmują radionuklidy emitujące promieniowanie alfa, a wśród nich wspomniane wcześniej naturalne radioizotopy ²³⁸U, ²³⁵U i ²³²Th tworzące szeregi promieniotwórcze związanych genetycznie izotopów. Należy zwrócić uwagę na pojawiające się w każdym z tych szeregów promieniotwórczych izotopy radonu występujące w stanie gazowym, z których ²²²Rn i jego produkty rozpadu wnoszą aż 50% udziału do średniej rocznej dawki efektywnej otrzymywanej przez człowieka. Izotopy alfa promieniotwórcze są najbardziej szkodliwe, gdy wnikną do organizmu ludzkiego. Promieniowanie alfa charakteryzuje się wysoką jonizacją właściwą, a tracąc energię na bardzo krótkim odcinku swego toru powoduje liczne uszkodzenia radiacyjne w składnikach komórek leżących w pobliżu toru cząstki.

Izotopami alfa-promieniotwórczymi, mającymi szczególne znaczenie dla człowieka, są antropogeniczne izotopy ²³⁸Pu, ²³⁹Pu, ²⁴⁰Pu, a także ²⁴¹Am. Charakteryzują się one długim okresem połowicznego zaniku i wysoką radiotoksycznością. Izotopy te, wprowadzone do wyższych warstw atmosfery, głównie w wyniku prób z bronią jądrową (prowadzonych w latach 1950 - 1980, z największym nasileniem na początku lat 1960), opadały systematycznie na powierzchnię Ziemi jako tzw. globalny opad promieniotwórczy. W chwili obecnej praktycznie cała ilość tych izotopów znalazła się na powierzchni Ziemi wiążąc się w różny sposób ze składnikami gleby, przenikając w głąb lub unosząc się z jej powierzchni do atmosfery w wyniku resuspensji, czy przechodząc do osadów dennych mórz i oceanów. Na szybkość przemieszczania się tych izotopów w środowisku ma wpływ bardzo wiele czynników takich, jak postać chemiczna izotopu, skład gleby, warunki fizykochemiczne, warunki

atmosferyczne, ilość opadów, występowanie roślinności i jej rodzaj, działalność mikroorganizmów i małych zwierząt, czy wreszcie działalność człowieka.

Badania nad izotopami plutonu, oprócz celów związanych z oznaczaniem samego plutonu dają możliwość pośredniego określenia zachowania się innych, nieradioaktywnych pierwiastków występujących w środowisku w ilościach śladowych, poniżej granicy wykrywalności dostępnych metod pomiarowych. Izotop promieniotwórczy występuje tu w charakterze znacznika symulującego, na przykład, przemieszczanie się w glebie innych, nieradioaktywnych izotopów.

Oznaczanie izotopów plutonu w próbkach środowiskowych wymaga dużych nakładów pracy, zużycia sporych ilości odczynników, a także dostępności aparatury pomiarowej, zapewniającej otrzymanie wyników pomiarowych o odpowiedniej jakości. W trakcie analizy najwięcej nakładów wymaga separacja radiochemiczna prowadząca do wydzielenia oznaczanego izotopu w czystej postaci, co jest niezbędne do przygotowania próbki odpowiedniej dla przeprowadzenia pomiarów spektrometrycznych. W związku z tymi wymaganiami i trudnościami badania nad izotopami plutonu prowadzi tylko kilka ośrodków w Polsce. Są to, oprócz Zakładu Radiochemii i Chemii Koloidów w Lublinie, Centralne Laboratorium Ochrony Radiologicznej w Warszawie, Instytut Oceanologii Polskiej Akademii Nauk w Sopocie, Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego i Instytut Fizyki Jądrowej im. H. Niewodniczańskiego w Krakowie.

W badaniach nad izotopami plutonu osobne betazagadnienie stanowi promieniotwórczy 241Pu. Jest on wydzielany wraz z emitującymi promieniowanie alfa izotopami plutonu w trakcie preparacji próbek w celu oznaczenia w nich tych izotopów metodą spektrometrii promieniowania alfa. Pomiar jego aktywności wymaga jednak użycia spektrometru promieniowania beta, wyposażonego w detektor, umożliwiający pomiar niskich energii promieniowania (energia maksymalna²⁴¹Pu wynosi 21 keV, a średnia 5,2 keV). Najlepiej do tego celu nadaje się ciekły scyntylator w połączeniu ze spektrometrem pozwalającym na wydajne zmniejszenie tła pomiarowego, (które w standardowych aparatach pomiarowych z użyciem ciekłego scyntylatora ma stosunkowo wysoką wartość rzędu 50 zliczeń na minutę). Izotop²⁴¹Pu jest szczególnie interesujący, występuje, bowiem w środowisku w ilościach przewyższających dziesięciokrotnie ilości pozostałych, alfapromieniotwórczych izotopów plutonu. Dodatkowo, stosunkowo szybko, w porównaniu z innymi izotopami plutonu występującymi w środowisku, ulega on rozpadowi promieniotwórczemu (czas połowicznego zaniku wynosi 14,4 roku), przekształcając się w ²⁴¹Am, izotop o długim okresie połowicznego zaniku, emitujący promieniowanie alfa. Ten ostatni odpowiada pod względem radiotoksyczności alfa-promieniotwórczym izotopom plutonu.

Przedstawione w niniejszej pracy badania miały następujące cele:

- opracowanie optymalnych metod analitycznych, umożliwiających oznaczenie alfapromieniotwórczych izotopów plutonu w próbkach materiałów naturalnych (gleba, pyły osadzone na filtrach, rośliny) o różnym składzie chemicznym;
- opracowanie nowych metod oznaczania beta-promieniotwórczego izotopu ²⁴¹Pu, i ich weryfikacja przy użyciu międzynarodowych standardów materiałów referencyjnych oraz zastosowanie do oznaczeń próbek naturalnych (gleb i roślin);
- określenie fizykochemicznego zachowania się plutonu w środowisku mechanizmu jego wiązania w glebie (poprzez określenie specjacji geochemicznej), pionowej i poziomej szybkości migracji w glebie oraz przechodzenia plutonu do przyziemnej warstwy atmosfery.

Postawione cele badań są ważne z tego względu, że ich realizacja daje możliwość lepszego poznania właściwości izotopów plutonu, a zwłaszcza ich zachowania sie w środowisku naturalnym. Pomimo prowadzenia badań nad alfa-promieniotwórczymi izotopami plutonu przez kilka ośrodków naukowych w Polsce znajomość tych zagadnień jest wciąż niewielka. Nie zostały dotychczas zbadane mechanizmy wiązania tych izotopów ze składnikami gleb, ani szybkość migracji plutonu w środowisku. Najważniejszymi celami mojej pracy było jednak opracowanie nowych metod analitycznych dotyczących plutonu. W literaturze światowej znanych jest wiele różnych sposobów oznaczania alfa promieniotwórczych izotopów plutonu. Wciaż jednak istnieje potrzeba lepszego dostosowania metod analitycznych do rodzaju i składu chemicznego badanych próbek. Brak jest również uniwersalnych metod analitycznych pozwalających na oznaczenie z wystarczającą dokładnością izotopów plutonu w próbkach o różnym składzie. Opracowane nowe metody powinny w efekcie umożliwić skrócenie czasu analizy, polepszyć jakość wyników analitycznych (zwiększyć dokładność, czyli zgodności wyniku z wartością rzeczywistą i precyzję, tj. odtwarzalność, polegającą na zmniejszeniu rozrzutu wyników), spowodować lepsze dostosowanie postaci próbki do użytej metody analitycznej i aparatury pomiarowej (poprzez zastosowanie odpowiedniej obróbki radiochemicznej próbki poddawanej analizie), czy zwiększyć możliwości jednoczesnego oznaczania kilku różnych radionuklidów podczas analizy pojedynczej próbki. Dodatkowo w trakcie procesu obróbki radiochemicznej pojawiają się problemy analityczne związane np. z różnicami w składzie chemicznym analizowanych próbek, zmniejszające efektywność separacji radiochemicznej i, co za tym idzie, dokładność pomiaru radiometrycznego. Takie problemy również rozważam w swojej pracy, podaję też sposoby ich eliminacji.

Szczególny nacisk w pracy położyłem na opracowanie metod oznaczania betapromieniotwórczego izotopu plutonu - ²⁴¹Pu, co pozwoliło na określenie zawartości tego izotopu w próbkach środowiskowych i wyznaczenie szybkości jego pionowej migracji w glebach. Badania te stanowią najnowszy kierunek prac nad izotopami plutonu na świecie, a w Polsce nie były dotychczas prowadzone. Ostatnio oznaczanie ²⁴¹Pu w środowisku rozpoczęto również w IFJ w Krakowie [Mietelski i in., 1996b].

Niniejsza rozprawa stanowi podsumowanie i rozszerzenie badań przedstawionych w poniższych publikacjach, prezentacjach na naukowych konferencjach oraz licznych sprawozdaniach z badań naukowych:

1. A. R. Byrne, **A. Komosa**. Possibilities for determination of ²⁴¹Am in environmental samples by gamma counting, with and without radiochemistry. The Science of the Total Environment, vol. 130/131 (1993) 197-206.

2. **A. Komosa**. Study on determination of plutonium isotopes in soils from Lublin region (Poland). Proceedings of International Symposium on Radiation Protection in Neighbouring Countries in Central Europe – Portorož, 1995, D. Glavič-Cindro (Ed.). (1996) 252-254.

3. **A. Komosa**. Study on plutonium isotopes determination in soils from the region of Lublin (Poland). Science of the Total Environment, vol. 188 (1996) 59-62.

4. **A. Komosa**. Studies of contamination of Borne-Sulinowo region (Poland) with plutonium isotopes and heavy metals. Polish Journal of Environmental Studies, vol. 7 (1998) 89-93.

5. **A. Komosa**. Migracja izotopów plutonu w glebie leśnej z okolic Lublina. Krajowa Konferencja Radiochemii i Chemii Jądrowej: "W stulecie odkrycia polonu i radu", Kazimierz Dolny, maj 1998.

6. **A. Komosa**. Migration of plutonium isotopes in forest soil profiles in Lublin region (Eastern Poland). Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol. 240 (1999) 19-24.

7. **A. Komosa**. River sediment contamination with plutonium isotopes and heavy metals in Lublin agglomeratuion (Poland). Polish Journal of Environmental Studies, vol. 8 (1999) 155-160.

8. St. Chibowski, **A. Komosa**, M. Reszka, J. Solecki, J. Zygmunt. Study on the horizontal transport of some radionuclides in the Wieprz river valley. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol. 246 (2000) 199-206.

9. St. Chibowski, **A. Komosa**, M. Reszka, J. Solecki, J. Zygmunt. Migration of radionuclides in soils and their accumulation in sediment of superficial waters. IAEA Research Contract 10075, Final Report, February 2000, 46pp.

10. St. Chibowski, **A. Komosa**, J. Solecki, J. Zygmunt. Badanie mechanizmu migracji izotopów promieniotwórczych w środowisku naturalnym. Raport końcowy z realizacji Grantu KBN 3T09C 03415, Lublin 2001, 173 str.

A. Komosa, St. Chibowski, J. Orzeł. Study on analytical procedure of plutonium separation from air aerosols collected on Petrianov filter. Nukleonika, vol. 46 (2001) 151-155.
 A. Komosa, St. Chibowski. Migracja izotopów plutonu w glebach doliny Wieprza. III Krajowa Konferencja Radiochemii i Chemii Jądrowej, Kazimierz Dolny, 2001.

13. **A. Komosa**. Study on the method of determining ²⁴¹Pu in environmental samples. International Conference on Advances in Liquid Scintillation Spectrometry, LSC 2001, Karlsruhe, 2001.

14. **A. Komosa**, St. Chibowski, J. Orzeł. Some problems connected with plutonium isotope determination in ground-level air aerosols collected on Petrianov filter. Proceedings of the Third International Meeting on Low-Level Air Radioactivity Monitoring, Dąbrówno. K. Isajenko, P. Lipiński (eds.), CLOR, Warszawa 2002, 10pp.

15. St. Chibowski, **A. Komosa**, M. Reszka, J. Solecki, J. Zygmunt. Migration of radionuclides in soils and their accumulation in sediments of superficial waters. IAEA-TECDOC-1314. Radionuclide transport dynamics in freshwater resources, IAEA Vienna 2002, 105-126.

16. **A. Komosa**, St. Chibowski. Determination of plutonium in ground-level air aerosols collected on Petrianov filters. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol. 251 (2002) 113-117.

 A. Komosa. Study on geochemical association of plutonium in soil using sequential extraction procedure. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol. 252 (2002) 121-128.

A. Komosa. Study on the method of determining ²⁴¹Pu in environmental samples.
 Radiocarbon (2002), 9pp.

2. FIZYCZNE I CHEMICZNE WŁAŚCIWOŚCI PLUTONU

Pierwiastek o liczbie atomowej 94 został otrzymany po raz pierwszy w roku 1940 w laboratoriach Uniwersytetu Kalifornijskiego w wyniku reakcji jądrowej wywołanej przez bombardowanie ²³⁸U deuteronami. Otrzymany w ten sposób izotop ²³⁸Np ulegał przemianie beta przekształcając się w izobaryczny ²³⁸Pu. Do chwili obecnej znanych jest 16 izotopów plutonu o liczbach masowych od 232 do 246. Większość z nich ulega przemianie alfa, z wyjątkiem czterech izotopów emitujących promieniowanie beta. Lżejsze izotopy plutonu rozpadają się dodatkowo poprzez wychwyt K. Cztery spośród wszystkich izotopów ulegają samorzutnemu rozszczepieniu, ale jedynie izotop o masie 244 wykazuje większy udział tego zjawiska. Tabela 1 przedstawia charakterystykę wszystkich znanych izotopów plutonu [Brown i Firestone, 1986]. Tłustym drukiem zaznaczone są izotopy mające znaczenie dla środowiska, stanowiące przedmiot moich badań.

Emisji promieniowania korpuskularnego towarzyszy promieniowanie gamma o niskiej energii oraz niskoenergetyczne promieniowanie rentgenowskie wzbudzonych stanów elektronowych powstających produktów rozpadu. Na widmie rentgenowskim obserwuje się linie o energiach, odpowiadających przejściom L_{α} , L_{β} i $K_{\alpha 1}$ neptunu; L_{α} , L_{β} i L_{γ} uranu oraz linie L_{α} i $K_{\alpha 1}$ ameryku.

W wyniku rozpadu izotopów plutonu powstają kolejne radionuklidy tworzące szeregi promieniotwórcze. Można je uznać za człony znanych szeregów promieniotwórczych. I tak izotopy plutonu o liczbach masowych 232, 236, 240 i 244 powinny należeć do naturalnego szeregu torowego (4n), o liczbach masowych 234, 238, 242 i 246 – do szeregu uranowo-radowego (4n+2), o liczbach masowych 239 i 243 – do szeregu uranowo-aktynowego (4n+3), a o liczbach masowych 233, 235, 237, 241 i 245 – do tzw. sztucznego szeregu neptunowego (4n+1).

Izotop	T _{1/2}	Rodzaj rozpadu i udział [%]	Energia α[MeV] (Intensywność [%])	Energia fotonów γ lub X [keV] (Intensywność [%])
²³² Pu	34,1 min	K >80% α<20%	6,54 (<7,6); 6,60 (12,4)	
²³³ Pu	20,9 min	K 99,88% α 0,12%	6,30	235,3 (>80); 500,3 (>31); 534,7 (>72)
²³⁴ Pu	8,8 h	K 94% α 6%	6,15 (1,9); 6,20 (4)	
²³⁵ Pu	25,3 min	K 99,997% α 0,0027%	5,85	13,9 (24); 17,5 (24); 101,1 (34)
²³⁶ Pu	2,85 lat	α	5,721 (31,7); 5,767 (68,1)	13,6 (4,7); 17,1 (5,9)
²³⁷ Pu	45,17 dni	K 99,997% α 0,0033%	5,33 (0,0015)	13,9 (19,5); 17,5 (21); 101,1 (20,1)
^{237m} Pu	0,18 s	IT		18,18 (20)
²³⁸ Pu	87,74 lat	α SF 1,8·10 ⁻⁷ %	5,456 (28,3); 5,499 (71,6)	13,6 (4,2); 17,1 (5,2)
²³⁹ Pu	24110 lat	α SF 4,4·10 ⁻¹⁰ %	5,143 (15,1); 5,156 (73,2); 5,105 (10,6)	51,62 (0,02); 38,76 (0,006)
²⁴⁰ Pu	6563 lat	α	5,124 (26,4); 5,168 (73,5)	45,24 (0,045); 104,20 (0,007)
²⁴¹ Pu	14,4 lat	β ⁻ 99,9976% α 0,0024%	E _{max β} 21 keV; E _{śr β} 5,2 keV 4,897 (0,002)	
²⁴² Pu	3,7·10 ⁵ lat	α SF 0,0006%	4,856 (22,4); 4,901 (78)	13,6 (3,3); 17,1 (4,1); 20,29 (0,91)
²⁴³ Pu	4,956 h	β	$E_{max \beta}$ 581 keV; $E_{sr \beta}$ 161 keV	83,95 (23); 18,88 (6,2); 15,60 (5,7)
²⁴⁴ Pu	8,26·10 ⁷ lat	α 99,88% SF 0,125%	4,546 (19,4); 4,589 (80,5)	13,6 (0,28); 17,1 (0,35)
²⁴⁵ Pu	10,5 h	β	$\begin{array}{l} E_{max\beta} \ 1234 \ keV; \\ E_{\text{sr}\beta} \ 252 \ keV \end{array}$	15,60 (7,2); 105,47 (12,3); 327,53 (25,5)
²⁴⁶ Pu	10,85 d	β ⁻	$\begin{array}{l} E_{\max\beta} \ 330 \ keV; \\ E_{\text{sr}\beta} \ 53 \ keV \end{array}$	15,60 (24); 43,79 (25); 223,7 (23,5)

 Tabela 1. Izotopy plutonu [według Browne i Firestone, 1986]

Wiele izotopów plutonu powstaje w trakcie normalnej pracy reaktora energetycznego wykorzystującego wzbogacony uran, a w większych ilościach izotopy te produkowane są w reaktorach powielających, opartych na naturalnym lub słabo wzbogaconym uranie. Oprócz procesu rozszczepienia, stanowiącego główne źródło energii reaktora, w trakcie wypalania paliwa zachodzą reakcje wychwytu radiacyjnego (n, γ). Prowadzą one do utworzenia izotopów uranu o większych masach, które w wyniku przemiany beta przekształcają się w izotopy neptunu, a te z kolei ulegając rozpadowi beta - w izotopy plutonu. Ze wzrostem stopnia wypalenia w prętach paliwowych gromadzą się coraz większe ilości izotopów ²³⁹Pu i ²⁴⁰Pu stanowiących w sumie ok. 85% masy wszystkich izotopów plutonu. W mniejszym stopniu (ok. 15%) powstają również: ²⁴¹Pu, ²⁴²Pu i ²³⁸Pu [Woodhouse i Shaw, 1996; Koelzer, 1989]. Największe znaczenie dla dalszego wykorzystania mają ²³⁹Pu i ²⁴¹Pu stanowiące materiał rozszczepialny. Do chwili obecnej wyprodukowano wystarczająco dużo plutonu, aby można było dokładnie zbadać jego właściwości fizyczne i chemiczne.

W stanie metalicznym pluton występuje w sześciu odmianach alotropowych. Odmiana α jest trwała do temperatury 122°C, a powyżej niej kolejne przejścia pomiędzy odmianami β , γ , δ , δ ' i ε następują, co ok. 100 stopni, aż do temperatury 639,5°C, kiedy metal ulega stopieniu. Gęstość odmiany α metalicznego plutonu wynosi 19,86 kg/dm³ [Poradnik, 1974; Keller, 1971; Katz i Seaborg, 1963]. Pod względem chemicznym pluton metaliczny jest bardzo reaktywny: utlenia się na powietrzu, rozpuszcza w kwasach, z wyjątkiem HNO₃. Tworzy też wiele stopów o różnych właściwościach, np. stop o składzie PuB₁₃ stanowiący źródło neutronów (w wyniku zachodzącej reakcji jądrowej typu (α , n)), czy stopy o niższych temperaturach topnienia niż sam czysty pluton [Keller, 1971].

Pluton tworzy wiele związków chemicznych. W roztworach wodnych może występować na stopniach utlenienia od +3 do +7: Pu³⁺, Pu⁴⁺, PuO₂⁺, PuO₂²⁺ i PuO₅³⁻, przy czym najtrwalszą formą jest Pu⁴⁺. Zachowanie się plutonu w roztworach wodnych jest bardzo złożone. Pluton jest pierwiastkiem nietypowym, ponieważ cztery pierwsze stopnie utlenienia mogą współistnieć ze sobą w roztworze, tworząc termodynamicznie trwały układ. Istnienie w jednym roztworze różnych form utlenienia plutonu wynika ze zbliżonych wartości formalnych potencjałów redoks. W roztworach kwaśnych (1M HCl lub HClO₄) potencjały redoks układów Pu(III)/Pu(IV), Pu(IV)/Pu(V) i Pu(V)/Pu(VI) zawierają się w granicach od +0,92 V do +1,19 V [Koelzer, 1989; Keller, 1971; Kim, 1986; Silva i Nitsche, 1995].

Równowagę pomiędzy poszczególnymi formami utlenienia plutonu dobrze ilustruje diagram Pourbaix w układzie współrzędnych potencjał redoks (E_h) i pH, który przedstawiam na rysunku 1, zgodnie z Ménard i in. (1998). Na wykresie w czterech miejscach zaznaczyłem czarnymi kółkami punkty, w których istnieją w równowadze trzy różne stopnie utlenienia plutonu, co umożliwia w tych warunkach przebieg reakcji dysproporcjonowania.

Charakterystycznymi cechami jonów plutonu są:

- uleganie reakcjom hydrolizy, nawet w roztworach kwaśnych,
- dysproporcjonowanie jonów na czwartym i piątym stopniu utlenienia,
- uleganie reakcjom redoks pod wpływem produktów radiolizy wywołanej oddziaływaniem emitowanego promieniowania alfa,
- latwe uleganie reakcjom kompleksowania.



Rysunek 1. Wykres Pourbaix równowag termodynamicznych w roztworze zawierającym jony plutonu w obecności CO₂ [według Ménard i in., 1998].

Roztwory zawierające jony plutonu na wyższych stopniach utlenienia nie są stabilne, a udział poszczególnych form jonowych plutonu w roztworze zmienia się z czasem. Na przykład czysty początkowo roztwór Pu(VI) o pH>1 redukuje się po pewnym czasie do Pu(V), a przy pH<1 powstają pewne ilości Pu(III) i Pu(IV). Po bardzo długim czasie w roztworze można stwierdzić obecność jedynie 90% Pu(III) i 10% Pu(IV) [Katz i Seaborg, 1963]. Podobnie Pu(IV) i Pu(V) ulegają reakcjom dysproporcjonowania. W roztworach kwaśnych i obojętnych, zawierających Pu(V), już po kilkunastu godzinach wytwarza się równowaga pomiędzy formami plutonu występującymi na wszystkich czterech stopniach utlenienia. Etapem pośrednim reakcji dysproporcjonowania jest tworzenie PuO2⁺, który jest nietrwały w roztworach kwaśnych i przechodzi w PuO2²⁺. Etap ten określa szybkość całej reakcji dysproporcjonowania ze względu na konieczność wytworzenia wiązania Pu - O, co przebiega wolniej niż etap przeniesienia elektronu. Szybkość dysproporcjonowania ulega zmniejszeniu w obecności wysokiego stężenia jonów wodorowych, czy substancji kompleksujących. Niskie pH zapobiega również zjawisku hydrolizy i powstawania polimerycznych wodorotlenków plutonu. Dyspropocjonowanie Pu(IV) zachodzi wolniej i prowadzi do ustalenia się równowagi pomiędzy formami Pu(III) / Pu(IV) / Pu(VI).

Wszystkie wodorotlenki plutonu są związkami trudno rozpuszczalnymi [Keller, 1971; Linke, 1965], przy czym rozpuszczalność zwiększa się w zależności od stopnia utlenienia w szeregu [Keller, 1971]:

$$Pu^{4+} < PuO_2^{2+} < Pu^{3+} < PuO_2^{+}$$

Taka kolejność związana jest z tym, że efektywny ładunek jonu $PuO_2^{2^+}$ wynosi +3,2, a jonu PuO_2^+ +2,2 [Choppin i Stout, 1989], więc Pu^{4+} tworzy najsłabiej dysocjujący wodorotlenek. Jego iloczyn rozpuszczalności wynosi ok. 7·10⁻⁵⁶ [Keller, 1971]. Trudno jest jednak dokładnie wyznaczać tę wartość ze względu na tworzenie się w czasie hydrolizy związków polimerycznych. W roztworach wodnych związki plutonu ulegają hydrolizie nawet w środowisku kwaśnym, z wyjątkiem jonu $Pu^{(V)}O_2^+$ [Choppin i in., 1997]. Najłatwiej hydrolizują jony Pu^{4+} , które już w pH 1 wykazują znaczny stopień hydrolizy, jony Pu(VI) ulegają tej reakcji w zakresie pH 3-4, Pu(III) - około pH 5, a jony Pu(V) dopiero przy pH 9 [Choppin i in., 1997].

Zobojętnianie kwaśnych roztworów Pu(IV) prowadzi do wytworzenia stabilnych roztworów koloidalnych. Koloid tworzą bardzo drobne cząstki uwodnionego ditlenku plutonu, w większości amorficzne, przechodzące z czasem w krystaliczne. Prawdopodobnie pierwszym etapem powstawania koloidu jest hydrolityczne tworzenie związków polimerowych. Rozpuszczalność koloidu przy określonej wartości pH jest nieco mniejsza niż rozpuszczalność PuO₂ (IR = $1,6\cdot10^{-8}$

[Ménard i in., 1998]), ale większa niż amorficznego $Pu(OH)_4$ (IR = 1,4·10⁻⁵⁸) i zmniejsza się z czasem. Wielkości cząstek koloidalnych zmieniają się w szerokim zakresie od kilku do kilkuset nanometrów [Silva i Nitsche, 1995]. Powstające roztwory koloidalne Pu(IV) są stabilne, jednakże w warunkach silnie utleniających lub pod wpływem czynników kompleksujących mogą ponownie tworzyć roztwory rzeczywiste. Starzenie roztworów zawierających jony Pu(IV) w formie koloidalnej powoduje ich odwodnienie i prowadzi do tworzenia związków polimerowych, w których atomy plutonu łączone są mostkami tlenowymi. Tworzenie związków polimerowych zależy od wielu czynników takich jak pH, stężenie, temperatura, czy obecność obcych jonów [Keller, 1971; Kim, 1986]. Stopień spolimeryzowania zależy również od sposobu postępowania z roztworem koloidalnym. Masy molowe polimerycznych oksyzwiązków plutonu zawierają się w granicach od 4000 do 1.10¹⁰ jednostek masy atomowej. Proces tworzenia polimerów zachodzi najczęściej przy stężeniu jonów plutonu większym od 10⁻⁶ M i jest raczej nieodwracalny, a powstające cząsteczki polimeru są bardzo trwałe. Ich trwałość wzrasta jeszcze ze wzrostem czasu ich istnienia i zwiększeniem liczby mostków tlenowych w cząsteczce. Ze wzrostem pH tworzące się polimery ulegają agregacji i wytrącają się z roztworu w postaci uwodnionego tlenku [Choppin i in., 1995]. Mechanizm tworzenia łańcuchów polimerowych uwodnionego Pu(OH)₄ odbywa się drogą dehydratacji. Powstający łańcuch polimerowy zawiera człony [--Pu₄O₂(OH)₁₂(H₂O)₄--]_n, co odpowiada stechiometrycznemu składowi PuO₂·2,5 H₂O [Fujiwara i in., 2001]

Poznanie właściwości chemicznych związków kompleksowych plutonu jest niezbędne dla opracowania nowych metod separacji chemicznej tego pierwiastka, np. w celu jego oznaczenia. Różnice we właściwościach kompleksów plutonu na różnych stopniach utlenienia są wykorzystywane do separacji tego pierwiastka z próbek środowiskowych. Umożliwiają one zastosowanie metod jonowymiennych, czy ekstrakcji cieczowej. Również znajomość rodzaju powstających kompleksów plutonu z jonami obecnymi w środowisku naturalnym, takimi, jak CO₃²⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SH⁻, SO₄²⁻, czy F⁻ umożliwia ocenę mobilności plutonu w środowisku.

Jony Pu(III) wykazują stosunkowo słabą zdolność do tworzenia kompleksów w porównaniu z jonami plutonu na wyższych stopniach utlenienia. Najtrwalsze kompleksy tworzą one z jonami szczawianowymi. Stała trwałości kompleksu Pu(C_2O_4)₂⁻ wynosi 2·10⁹, a dominującego powyżej 0,5M stężenia szczawianu Pu(C_2O_4)₄⁵⁻ 4·10¹¹ [Keller, 1971; Niesmiejanow, 1975; Kim, 1986].

Pluton na IV stopniu utlenienia tworzy silne kompleksy z wieloma anionami. W stężonych roztworach kwasu solnego i azotowego istnieją kompleksy anionowe o niezbyt dużej średniej

trwałości. Na przykład najtrwalszy z kompleksów azotanowych $Pu(NO_3)_2^{2+}$ ma wartość stałej trwałości równą 9,2. Ich istnienie umożliwia prowadzenie separacji Pu(IV) metodą chromatografii jonowymiennej z użyciem anionitów, jak również ekstrakcji cieczowej [EML, 1983]. Dane dotyczące trwałości kompleksów Pu(IV) z różnymi ligandami nie są pełne i wykazują duże rozbieżności. Najtrwalsze kompleksy tworzy Pu(IV) z węglanami i szczawianami o liczbach koordynacyjnych odpowiednio od 1 do 5 i od 1 do 4. Stała trwałości kompleksów węglanowych zawiera się w granicach od $2 \cdot 10^{12}$ dla $PuCO_3^{2+}$ do $8 \cdot 10^{33}$ dla $Pu(CO_3)_5^{6-}$ [Nitsche i Silva, 1996; Kim, 1986]. Stałe trwałości kompleksów szczawianowych Pu(IV) wynoszą natomiast od $6 \cdot 10^8$ w przypadku $PuC_2O_4^{2+}$ do $3 \cdot 10^{27}$ w przypadku $Pu(C_2O_4)_4^{4-}$. Kompleksy węglanowe plutonu mają duże znaczenie dla środowiska. Powszechne występowanie węglanów w środowisku powoduje wiązanie plutonu pojawiającego się w wyniku opadu. Znane są też dość trwałe kompleksy fosforanowe plutonu, a najtrwalszy z nich $Pu(HPO_4)^{2+}$ ma stałą trwałości równą $8 \cdot 10^{12}$.

Najsłabiej kompleksowaniu ulega pluton na V stopniu utlenienia. Najtrwalszy jest kompleks węglanowy $PuO_2(CO_3)_3^{5-}$ o wartości stałej trwałości 7.10³, znane są też kompleksy chlorkowe o niewielkiej trwałości oraz nieco trwalsze szczawianowe.

Kompleksy tworzone przez Pu(VI) nie są dokładnie poznane. Wiadomo, że w rozcieńczonych roztworach odpowiednich kwasów powstają słabe kompleksy chlorkowe, azotanowe i siarczanowe (o liczbie koordynacyjnej 1 i 2). Bardziej trwałe kompleksy tworzy Pu(VI) z jonami fluorkowymi (najtrwalszy PuO₂F₄²⁻ ma stałą trwałości $5\cdot10^6$) oraz szczawianowymi (PuO₂(C₂O₄)₂²⁻ o wartości stałej trwałości $3\cdot10^{11}$), fosforanowymi (PuO₂(H₂PO₄)⁺ o stałej trwałości $1\cdot10^4$) i węglanowymi (dla najtrwalszego PuO₂(CO₃)₃⁴⁻ określono wartość stałej wynoszącą od $1\cdot10^{16}$ do $1\cdot10^{20}$) [Keller, 1971;Choppin i Wong, 1998; Kim, 1986].

Z punktu widzenia metod rozdziału plutonu od innych pierwiastków ważna jest znajomość rozpuszczalności związków plutonu w roztworach wodnych. W literaturze niewiele jest informacji na temat iloczynów rozpuszczalności trudno rozpuszczalnych związków plutonu. W niektórych przypadkach dostępne są wartości stężeń plutonu w roztworze po wytrąceniu trudno rozpuszczalnego związku plutonu [Katz i Seaborg, 1963; Taube, 1974]. Wyliczone z tych wartości iloczyny rozpuszczalności związków Pu³⁺ i Pu⁴⁺ wskazują, że spośród jodanu, fosforanu, fluorku i szczawianu najmniejszy iloczyn rozpuszczalności ma Pu₂(C₂O₄)₃ wynoszący 1,7·10⁻¹², a następnie Pu(JO₃)₃ – 3,1·10⁻¹¹ i Pu(JO₃)₄ – 3,4·10⁻⁹. Iloczyny rozpuszczalności określono dla niektórych wodorotlenków. Wynoszą one 1,4·10⁻⁵⁸ dla

Pu(OH)₄, około 10^{-23} dla PuO₂(OH)₂ i 1,6·10⁻⁸ dla PuO₂ [Keller, 1971; Linke, 1965; Ménard i in., 1998]. Wyznaczono również iloczyny rozpuszczalności kilku trudno rozpuszczalnych związków kompleksowych: Pu(OH)₂CO₃ 7,9·10⁻⁵¹), PuO₂CO₃ 1,7·10⁻¹³ [Kim, 1986] i PuF₄ 6,3·10⁻²⁰ [Choppin i in., 1997].

Powyższy krótki przegląd właściwości fizycznych i chemicznych plutonu wskazuje, że pierwiastek ten jest bardzo ciekawy pod względem chemicznym i zachowuje się nietypowo. Uwidocznia to trudności, jakie można napotkać przy opracowywaniu metod separacji tego pierwiastka z próbek pochodzących ze środowiska naturalnego. Sytuację komplikuje fakt występowania w środowisku wielu czynników chemicznych i fizycznych wpływających na postać chemiczną plutonu, na występowanie określonych form jonowych (w zależności od wartości pH i potencjału redoks w danym układzie), na tworzenie trudno rozpuszczalnych związków nieorganicznych (węglanów, czy wodorotlenków), organicznych (związki z kwasami humusowymi, fulwowymi i innymi substancjami organicznymi), czy polimerycznych cząstek koloidalnych. Pomimo wieloletnich prac nad tym pierwiastkiem wiedza na temat chemicznego zachowania się plutonu (zwłaszcza występującego w małych stężeniach i w obecności wielu innych jonów, jak ma to miejsce w środowisku naturalnym) jest ograniczona. Uniemożliwia to dokładne określenie zachowania się tego pierwiastka w środowisku, jak również stanowi problem przy opracowywaniu metod analitycznych dla oznaczenia plutonu w środowisku w sposób szybki i dokładny.

Praca niniejsza stanowi przyczynek do lepszego poznania mechanizmów rządzących zachowaniem się plutonu w środowisku, jego migracji, chemicznego oddziaływania ze składnikami gleby, czy możliwości oznaczania w różnych elementach środowiska z uwzględnieniem specyficznych właściwości poszczególnych izotopów plutonu.

3. WYSTĘPOWANIE PLUTONU W ŚRODOWISKU NATURALNYM

Pluton obecny w środowisku naturalnym jest pochodzenia antropogenicznego, czyli pojawił się w środowisku w wyniku działalności człowieka. Wykryto wprawdzie śladowe ilości tego pierwiastka powstającego w sposób naturalny w rudach uranowych, ale były to ilości znikome, wynoszące od kilku do kilkunastu atomów Pu przypadających na 10¹² atomów uranu [Seaborg i Perlman, 1948; Garner i in., 1948; Levine i Seaborg, 1951; Myers i Lindner, 1971; Attrep i in., 1992; Dixon i in., 1997]. Źródłem plutonu w środowisku były przede wszystkim próby jądrowe. W latach 1945 - 1980 przeprowadzono 423 takie próby w atmosferze [Eisenbud i Gesell, 1997], poczawszy od pierwszej, przeprowadzonej 16 lipca 1945r na poligonie Alamogordo (Nowy Meksyk) przez Stany Zjednoczone, a kończąc w latach 80. ubiegłego stulecia chińskimi próbami jadrowymi [Choppin i in., 1995; Eisenbud i Gesell, 1997]. W większości przypadków moc wybuchów była na tyle duża, że jego produkty (nie zużyty materiał rozszczepialny, produkty rozszczepienia i aktywacji oraz wychwytu neutronów) zostały wprowadzone do stratosfery powodując globalne skażenie izotopami promieniotwórczymi. Zgromadzone w stratosferze cząstki materiałów radioaktywnych po pewnym czasie opadają na powierzchnię Ziemi stanowiąc globalny opad radioaktywny. Wiekszość radioizotopów wprowadzonych do dolnej cześci atmosfery troposfery (do ok. 10 km) przebywa w niej ok. 30 dni powodując jedynie lokalne skażenia. Te, które przedostają się do stratosfery roznoszone są przez wiatry wokół kuli ziemskiej i utrzymują się w przybliżeniu na tej samej szerokości geograficznej, na której zostały wprowadzone. Przebywaja one tam od 3 do 24 miesięcy, a wprowadzone na wysokość ok. 100 km nawet kilka lat [Choppin i in.,1995; Eisenbud i Gesell, 1997]. Ze względu na to, że większość prób prowadzono na półkuli północnej jej skażenie promieniotwórcze jest większe niż południowej. Sumaryczne ilości izotopów plutonu wprowadzone do środowiska w wyniku prób jądrowych (do roku 1979) oszacowano na: $1,3\cdot10^{16}$ Bq 239,240 Pu; $3\cdot10^{14}$ Bq 238 Pu i $1,7\cdot10^{17}$ Bq 241 Pu [Myasoedov i Pavlotskaya, 1989].

Ze względu na homogeniczne rozproszenie tych radionuklidów w atmosferze skład izotopowy plutonu, będącego wynikiem prób jądrowych, jest bardzo podobny. Światowy opad promieniotwórczy do roku 1964 charakteryzował się stosunkiem izotopów ²³⁸Pu do ^{239,240}Pu wynoszącym ok. 0,023 i wahającym się od 0,020 do 0,025 zależnie od szerokości geograficznej [Hardy i in., 1973]. W roku 1964 dodatkowe ilości ²³⁸Pu wprowadził do środowiska amerykański satelita, który uległ zniszczeniu w atmosferze. Był on wyposażony w izotopowy generator mocy SNAP-9A, zawierający 1 kg ²³⁸Pu. W wyniku wypadku, który miał miejsce nad kanałem

Mozambickim, izotop ten został rozproszony w atmosferze, głównie nad półkulą południową, zwiększając prawie siedmiokrotnie zawartość ²³⁸Pu w opadzie globalnym nad tą półkulą i stanowiąc połowę ilości ²³⁸Pu zawartego w opadzie nad półkulą północną (ze względu na większe jej skażenie będące wynikiem prób jądrowych). W ten sposób zawartość ²³⁸Pu w środowisku powiększyła się o ok. 6·10¹⁴ Bq [Hardy i in., 1973], a co za tym idzie, uległ zmianie skład izotopowy plutonu. Na półkuli północnej stosunek aktywności ²³⁸Pu do ^{239,240}Pu zwiększył się średnio do wartości 0,04, a na półkuli południowej do 0,18 [Hardy i in., 1973]. Rozkład geograficzny opadu plutonu na powierzchni kuli ziemskiej podany przez Hardy'ego i in. (1973) w formie średnich wartości w różnych szerokościach geograficznych (w obszarach, co 10°) przedstawiam w formie wykresu (rysunek 2a,b), który sporządziłem osobno dla ^{239,240}Pu i ²³⁸Pu na półkuli południowej (jako efekt zniszczenia satelitarnego generatora mocy).



Rysunek 2a. Rozkład geograficzny opadu plutonu ^{239,240}Pu [Bq·m⁻²] na powierzchni kuli ziemskiej [według Hardy i in., 1973].



Rysunek 2b. Rozkład geograficzny opadu plutonu ²³⁸Pu [Bq·m⁻²] na powierzchni kuli ziemskiej [według Hardy i in., 1973].

Podobny wypadek, choć o niewielkich konsekwencjach, wydarzył się w roku 1983, kiedy to spłonął sztuczny satelita radziecki Kosmos-1402. Reaktor jądrowy znajdujący się na jego pokładzie zawierał, oprócz wzbogaconego uranu i produktów rozszczepienia, również izotopy ²³⁹Pu i ²⁴⁰Pu w ilości odpowiadającej radioaktywności ok. 1·10¹³ Bq. Ilość ta została rozproszona w stratosferze nad półkulą północną powodując trzykrotny wzrost ilości plutonu w opadach atmosferycznych w latach 1984 - 1985, która osiągnęła wartość ok. 0,04 Bq·m⁻³ [Salaymeh i in., 1987].

Najpoważniejszym wydarzeniem był pożar reaktora w Czernobylu w kwietniu 1986 r. Była to katastrofa o największym stopniu zagrożenia w siedmiostopniowej skali Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej (oznaczona jako wielka awaria). Pionowy ruch powietrza wywołany pożarem rdzenia reaktora wyniósł na wysokość ok. 2 - 3 km w ciągu kilku dni do 60% całkowitej ilości lotnych izotopów promieniotwórczych zawartych w rdzeniu reaktora (¹³¹I, ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs) oraz ok. 3,5% pierwiastków transuranowych [Chernobyl Ten Years, 1995]. Niewielkie ilości radioizotopów trafiły nawet do stratosfery [Kownacka i Jaworowski, 1995]. Sumaryczne ilości wyemitowanych w Czernobylu izotopów plutonu wynosiły: 7,2·10¹³ Bq ^{239,240}Pu, 3,5·10¹³ Bq ²³⁸Pu i 5,5·10¹⁵ Bq ²⁴¹Pu [Myasoedov i Pavlotskaya, 1989; Chernobyl Ten Years, 1995]. Izotopy te rozprzestrzeniły się głównie na terenie Europy, chociaż ich obecność można było stwierdzić

również w wielu miejscach na całym świecie [Gudiksen i in., 1989]. Charakterystyczny dla opadu czernobylskiego stosunek aktywności ²³⁸Pu do ^{239,240}Pu wynosił średnio 0,5 [Myasoedov i Pavlotskaya, 1989].

Lokalne skażenia plutonem powodują natomiast zakłady przeróbki paliwa jądrowego. W Europie stanowią je zakłady w Sellafield (w Wielkiej Brytanii), odprowadzające od roku 1952 odpady do Morza Irlandzkiego i La Hague (we Francji), które od 1966 r kierują odpady do Kanału La Manche. Te ostatnie emitują jednak od 200 do 250 razy mniej plutonu niż zakłady w Sellafield. Ze względu na zróżnicowanie emisji odpadów pod względem składu izotopowego trudno jest dokładnie określić całkowite ilości izotopów plutonu wprowadzonych w ten sposób do środowiska morskiego [Kershaw i Baxter, 1995]. Oszacowane sumaryczne ilości izotopów plutonu, pochodzące z zakładów Sellafield wynoszą ok. 6·10¹⁴ Bq ^{239,240}Pu, 1·10¹⁴ Bq ²³⁸Pu i około 5·10¹⁵ Bq ²⁴¹Pu [Choppin i in., 1995; Kershaw i in., 1995; Cook i in., 1997]. Stwierdzono również obecność ²⁴¹Am (produktu rozpadu ²⁴¹Pu), którego ilość oszacowano na 9,5·10¹⁴ Bq [Cook i in., 1997].

Dodatkowe skażenia plutonem niewielkich obszarów pojawiły się w Palomares (Hiszpania) w 1966r i w Thule (Grenlandia) w 1968r w wyniku wypadków samolotów przewożących broń jądrową.

Potencjalne zagrożenie stanowią duże ilości plutonu zawarte w podwodnych składowiskach zużytych urządzeń jądrowych, znajdujących się na obszarze Morza Karskiego i Morza Barentsa. Zatopiono tam w pięciu miejscach 16 reaktorów jądrowych (z których 6 zawierało wypalone paliwo jądrowe), pochodzących z 8 podwodnych okrętów o napędzie jądrowym. Całkowitą ilość izotopów ^{239,240}Pu znajdujących się na dnie Morza Karskiego można szacować na 2·10¹³ - 5·10¹³ Bq [Baskaran i in., 1995; 1996]. Z kolei na dnie Morza Barentsa znajduje się wrak radzieckiego okrętu podwodnego Komsomolec o napędzie atomowym, który zatonął w roku 1989 z ładunkiem czterech torped z głowicami jądrowymi. Uległy one mechanicznemu uszkodzeniu, a postępująca korozja może w niedługim czasie doprowadzić do wydostania się izotopów plutonu na zewnątrz.

Jako potencjalnie niebezpieczne można też uznać izotopowe detektory dymu stosowane w celach ochrony przeciwpożarowej. Zawierają one izotopy plutonu ²³⁸Pu lub ²³⁹Pu w ilości 740 kBq w każdej tzw. czujce, montowanej zazwyczaj na suficie chronionego pomieszczenia. W niekorzystnych warunkach kruchy spiek ceramiczny zawierający izotop może ulec uszkodzeniu i skazić pomieszczenie, w którym się znajduje. Niedawno rozpoczęto ogólnopolską akcję wymiany tych detektorów na bardziej trwałe, zawierające ²⁴¹Am.

Izotopy plutonu wprowadzone do środowiska w wyniku prób z bronią jądrową zostały rozproszone homogenicznie nad półkulą północną i południową. Jednak około 80% zawartych w stratosferze izotopów promieniotwórczych opadło na powierzchnię lądów i oceanów półkuli północnej. Jednocześnie tylko ok. 20% opadu powstałego w wyniku spalenia się w atmosferze satelity z generatorem SNAP-9A znalazło się na półkuli północnej. Można przyjąć również, że skażenie czernobylskie miało charakter globalny, ale dotyczący głównie półkuli północnej.

Biorąc pod uwagę wielkości i źródła skażeń oraz pole powierzchni Ziemi równe 5,1·10¹⁴ m² [Mizerski i Żukowski, 1998] oszacowałem średni opad izotopów plutonu na powierzchnię półkuli północnej (tabela 2). Znając te wartości można dokonać szybkiej oceny stopnia skażenia środowiska przez porównanie ich z oznaczonymi ilościami plutonu w próbkach środowiskowych.

Tabela 2.

Źródła	^{239,240} Pu		²³⁸ Pu		²⁴¹ Pu	
Zrodio	[Bq]	[Bq·m ⁻²]	[Bq]	[Bq·m ⁻²]	[Bq]	[Bq·m ⁻²]
Próby jądrowe	1,04·10 ¹⁶	40,8	$2,4 \cdot 10^{14}$	0,9	$1,4.10^{17}$	549
Opad czernobylski	7,2·10 ¹³	0,3	3,5·10 ¹³	0,1	5,5·10 ¹⁵	22
SNAP-9A	-	-	$1,2.10^{14}$	0,5	-	-
Razem	1,05·10 ¹⁶	41,1	3,95·10 ¹⁴	1,6	1,46·10 ¹⁷	571

Całkowita ilość izotopów plutonu przypadająca na półkulę północną [Bq] oraz oszacowany opad [Bq·m⁻²] z uwzględnieniem źródeł pochodzenia.

Jak widać aktywności ²⁴¹Pu znacznie przewyższają radioaktywność pozostałych, alfapromieniotwórczych izotopów plutonu. Stosunek aktywności ²⁴¹Pu do ^{239,240}Pu wynosi 13,9, a do sumy wszystkich alfa-promieniotwórczych izotopów plutonu - 13,4. Wartości tego stosunku często podaje się w celu porównania pomiarów i oszacowania ilości ²⁴¹Pu na podstawie zmierzonych ilości alfa-promieniotwórczych izotopów plutonu. Ze względu na krótki okres połowicznego zaniku ²⁴¹Pu dane dotyczące tego izotopu muszą być odniesione do określonej daty, co trzeba brać pod uwagę dokonując porównań wielkości skażeń.

Podobnie, przyjmując, że oceany zajmują 70,6% powierzchni Ziemi, a ich objętość wynosi 1,37·10¹⁸ m³ [Mizerski i Żukowski, 1998] oszacowałem wielkość opadu izotopów plutonu na powierzchnię oceanów oraz średnie stężenie izotopów plutonu w wodzie morskiej, co przedstawiam w tabeli 3a,b. Obliczenia nie uwzględniają przechodzenia izotopów do osadów dennych, który to proces dość szybko eliminuje znaczną część izotopów plutonu rozpuszczonych w wodzie. Dla uproszczenia nie uwzględniłem również tego, że natężenie emisji plutonu z podanych źródeł było zmienne w czasie i niezależne, a maksima emisji nie pokrywały się ze sobą. Ma to znaczenie w przypadku stosunkowo krótko życiowego ²³⁸Pu oraz ²⁴¹Pu. Dlatego też w późniejszej dyskusji wziąłem pod uwagę ten problem.

Tabela 3a.

 $\label{eq:calkowita} Całkowita ilość alfa-promieniotwórczych izotopów plutonu rozproszona nad powierzchnią oceanów [Bq], oszacowany opad plutonu [Bq·m^{-2}] oraz stężenie w wodzie morskiej [mBq·m^{-3}].$

7 (1)	²³⁸ Pu			^{239,240} Pu		
Zrodio	[Bq]	[Bq·m ⁻²]	[mBq·m⁻³]	[Bq]	[Bq·m ⁻²]	[mBq·m⁻³]
Próby jądrowe	$2,1 \cdot 10^{14}$	0,58	0,15	9,2·10 ¹⁵	25,6	6,7
Opad czernobylski	$2,5 \cdot 10^{13}$	0,07	0,02	$5,1 \cdot 10^{13}$	0,1	0,04
Sellafield	$1 \cdot 10^{14}$	0,28	0,07	6·10 ¹⁴	1,7	0,4
SNAP-9A	4,2·10 ¹⁴	1,17	0,31	-	-	-
Razem	7,55·10 ¹⁴	2,1	0,55	9,85·10 ¹⁵	27,4	7,1

Tabela 3b.

Całkowita ilość beta-promieniotwórczego izotopu plutonu rozproszona nad powierzchnią oceanów [Bq], oszacowany opad plutonu $[Bq \cdot m^{-2}]$ oraz stężenie w wodzie morskiej $[mBq \cdot m^{-3}]$.

Źródła	²⁴¹ Pu				
ZIOdio	[Bq]	[Bq·m ⁻²]	[mBq·m ⁻³]		
Próby jądrowe	$1,2.10^{17}$	333	87,6		
Opad czernobylski	3,9·10 ¹⁵	10,8	2,8		
Sellafield	5·10 ¹⁵	13,9	3,6		
SNAP-9A	-	-	-		
Razem	1,29·10 ¹⁷	358	94		

Bardzo istotną obserwacją jest stwierdzenie występowania wysokich stężeń izotopu ²⁴¹Pu w środowisku. Badania występowania alfa-promieniotwórczych izotopów plutonu w wielu elementach środowiska są prowadzone od dawna i dostępnych jest wiele danych dotyczących rzeczywistych stężeń tych izotopów. W przypadku beta-promieniotwórczego ²⁴¹Pu bezpośrednie oznaczanie tego izotopu jest prowadzone w kilku ośrodkach na świecie dopiero od niedawna. Związane jest to z pojawieniem się odpowiedniego sprzętu pomiarowego, dającego wyniki o wystarczającej jakości, pozwalającej oznaczać ten izotop na poziomie stężeń występujących w środowisku naturalnym. Obliczenia ilości ²⁴¹Pu przypadającego na 1 m² powierzchni Ziemi oraz zawartego w 1 m³ wody morskiej są obarczone dość dużym błędem. Przyjęto, bowiem, założenie, że cała ilość ²⁴¹Pu została wprowadzona do środowiska jednorazowo, co nie jest słuszne. Jak wiadomo, jedynie skażenie czernobylskie można uznać za jednorazowe wydarzenie, natomiast emisja z Sellafield trwała przez kilkadziesiąt lat, a próby jądrowe odbywały się od roku 1945 do lat 80. XX wieku z maksimum ok. roku 1964.

Rzeczywiste stężenia izotopów plutonu w środowisku i jego elementach mogą znacznie odbiegać od wyliczonych wartości średnich. Związane są, bowiem, z wieloma czynnikami powodującymi przemieszczanie się tych izotopów w środowisku powodując ich ubywanie, czy kumulację w pewnych miejscach. Dlatego bardzo ważne są badania nad metodyką oznaczania izotopów plutonu w środowisku. Prowadzone są one w celu opracowania procedur analitycznych pozwalających na dokładniejsze i szybsze wykonywanie oznaczeń. Zwłaszcza biorąc pod uwagę

bardzo niskie stężenia plutonu występujące w różnych elementach środowiska, a szczególnie w wodzie oraz materiale biologicznym.

Zakresy zmierzonych stężeń izotopów plutonu w różnych elementach środowiska podaję w tabeli 4, gdzie oprócz danych literaturowych zamieszczam dane z własnych pomiarów.

Tabela 4.

Średnie wartości oraz zakresy stężeń alfa-promieniotwórczych izotopów plutonu w środowisku (dane literaturowe odnoszące się do opadu globalnego w Europie oraz pomiary własne) [Koelzer, 1989; Myasoedov i Pavlotskaya, 1989; Skwarzec 1997b; Mietelski, 2001; Fresquez i in., 1998; Wiechen i in., 1999; Komosa, 1996b; 1998; 1999a;1999b; Chibowski i in., 2000; Komosa i Chibowski, 2002].

Podzaj próbla	Zawartość ^{239,240} Pu			
Rolzaj prooki	Dane literaturowe	Badania własne		
Powietrze [nBq·m ⁻³]	40 - 1000	1 – 87		
Wody powierzchniowe [mBq·m ⁻³]	0,1 - 29			
Wody morskie [mBq·m ⁻³]	0,7 - 210			
Gleba nieuprawna [Bq·kg ⁻¹]	0,05 - 7	0,03 - 0,35		
Gleba aluwialna [Bq·kg ⁻¹]		0,004 - 0,42		
Gleba (opad) [Bq·m ⁻²]	55	40 - 60		
Gleba leśna [Bq·kg ⁻¹]	0,07 - 10,8	0,2-1,4		
Gleba uprawna [Bq·kg ⁻¹]	0,057 - 0,501	0,003 - 0,142		
Osad rzeczny [Bq·kg ⁻¹]		0,02 - 1,4		
Osad morski [Bq·kg ⁻¹]	5,4 - 10,3			
Porosty [Bq·kg ⁻¹ s.m.]	4 - 10			
Rośliny [Bq·kg ⁻¹ s.m.]	0,3 - 2			
Warzywa korzeniowe [mBq·kg ⁻¹ s.m.]		0,06 - 0,4		
Warzywa zielone [mBq·kg ⁻¹ s.m.]		0,5		
Warzywa [mBq·kg ⁻¹ s.m.]	0,4 - 20			
Zboża [mBq·kg ⁻¹]		2 - 20		
Mięso [mBq·kg ⁻¹ s.m.]	6			
Kości [mBq·kg ⁻¹]	15 - 30			
Fitoplankton [mBq·kg ⁻¹ s.m.]	120 - 230			
Zooplankton [mBq·kg ⁻¹ s.m.]	10 - 2000			
Małże [mBq·kg ⁻¹ s.m.]	14 - 80			
Ryby [mBq·kg ⁻¹ s.m.]	0,1 - 14			

Pierwiastki transuranowe wprowadzone do środowiska przemieszczają się w nim z określoną szybkością, zależną od wielu czynników, jak np. rodzaj środowiska, postać chemiczna izotopu, warunki fizykochemiczne i skład chemiczny środowiska, działalność człowieka itd. W glebie izotopy te migrują pionowo przechodząc do głębszych warstw lub poziomo przedostając się do cieków wodnych. Mogą być też unoszone w powietrzu w wyniku resuspesji. Izotopy zawarte w wodach morskich lub powierzchniowych przechodzą po pewnym czasie do osadów dennych [Eisenbud i Gesell, 1997].

Dla zdrowia człowieka ważne jest określenie ilości radioizotopów wchodzących do łańcucha pokarmowego człowieka, co stanowi główną drogę przenikania radioizotopów do organizmu (poza drogą oddechową i mającym mniejsze znaczenie wnikaniem przez uszkodzoną skórę). Może się to odbywać przez przechodzenie radioizotopów z gleby do roślin (w wyniku pobierania izotopów zawartych w glebie przez korzenie lub, w przypadku bezpośredniego opadu, przez liście) a także do organizmów zwierzęcych. Ilości izotopów przemieszczające się w układzie gleba / roślina można opisać, nie wnikając w mechanizm zjawiska, przy pomocy tzw. współczynnika koncentracji CR lub przeniesienia (transferu) TF. Wielkości te nie mają ścisłej definicji, ale najczęściej współczynnik CR jest ilorazem zawartości radioizotopu (w Bq) w 1 kg suchej masy gleby. Współczynnik TF natomiast stanowi iloraz zawartości radioizotopu (w Bq) w 1 kg suchej masy rośliny i wielkości opadu tego izotopu (w Bq) na 1 m² powierzchni gleby.

Podaje się również tzw. znormalizowane wartości TF. Są one odniesione do jednostki masy gleby i dotyczą homogenicznej kontaminacji określonym radioizotopem 20-cm warstwy gleby w przypadku roślin uprawnych i 10-cm w przypadku nieużytków. Stężenie radionuklidów w roślinach przeliczane jest zwykle na suchą masę, chociaż niekiedy (zwłaszcza w przypadku owoców i warzyw) na masę świeżej próbki. W ekosystemach morskich współczynnik koncentracji definiowany jest jako zawartość izotopu w organizmie żywym (w Bq·kg⁻¹ świeżej próbki) w stosunku do stężenia tego izotopu w wodzie wyrażonego w Bq·dm⁻³.

Przykładowe literaturowe wartości współczynników koncentracji otrzymane z terenów będących pod wpływem opadu globalnego oraz skażeń pochodzących z Sellafield i Los Alamos przedstawiam w tabeli 5.

Tabela 5.

Wartości współczynnika koncentracji ^{239,240}Pu różnych rodzajów produktów obliczone jako aktywność właściwa roślin w stosunku do aktywności właściwej gleby, odniesione do suchej masy [Bq·kg⁻¹/ Bq·kg⁻¹] [Koelzer, 1989; Green i Wilkins, 1995; Green i in., 1996]

Rodzaj produktu	Współczynnik koncentracji
Warzywa zielone	$3 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$
Warzywa korzeniowe	$4 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-3}$
Ziarna zbóż	$4 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-2}$
Owoce	$3 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-2}$

Współczynniki te charakteryzują się dużą zmiennością, co wynika z bardzo wielu czynników mających wpływ na przenoszenie izotopów do różnych części roślin. Badania nad przechodzeniem radionuklidów z gleby do roślin prowadzone są w wielu ośrodkach. Badania te dotyczą różnorodnych roślin: warzyw, zbóż, czy owoców, różnych stref klimatycznych i rodzajów gleb, a także obszarów o różnej wielkości skażeń i różnym ich pochodzeniu. Prowadzone są też badania laboratoryjne ze sztucznie skażoną glebą lub przeniesioną ze skażonych miejsc do laboratorium. Badania te mają duże znaczenie dla określania dawek otrzymywanych przez człowieka, zwłaszcza na terenach o podwyższonej zawartości izotopów promieniotwórczych w glebach.

3.1. WYSTĘPOWANIE BETA-PROMIENIOTWÓRCZEGO ²⁴¹Pu W ŚRODOWISKU NATURALNYM

Dane dotyczące rzeczywistych stężeń ²⁴¹Pu w środowisku, zwłaszcza, jeżeli chodzi o opad światowy są bardzo ograniczone. Dostępne w literaturze wielkości skażeń są bardzo rozbieżne i dotyczą głównie immisji lokalnych, które miały miejsce jednorazowo. Przytaczane dane otrzymano prowadząc pomiary w różnych odstępach czasowych pomiędzy wystąpieniem skażenia a przeprowadzeniem badania i nie zawsze przeliczano otrzymane wyniki na określoną datę, uwzględniając rozpad ²⁴¹Pu. Więc trudno jest obecnie porównać wyniki otrzymane przez różnych autorów i w różnym czasie.

Badania dotyczące zawartości w glebie ²⁴¹Pu, pochodzącego z opadu światowego prowadzili Lee i Lee (1999a). W próbkach gleb wulkanicznych (pobranych na wyspach w pobliżu Korei) o dużej zawartości substancji organicznych (ok. 40%) oznaczyli oni zawartości ²⁴¹Pu mieszczące się w zakresie 3,3 - 23,2 Bq·kg⁻¹, a stosunek ilości ²⁴¹Pu do ^{239,240}Pu wynosił średnio 3,8 (zakres zmienności wynosił 3,0 - 4,9).

Badania Mietelskiego i in. (1999b) dotyczące próbek gleb leśnych z terenów północnowschodniej i wschodniej Polski wykazały zawartości ²⁴¹Pu w zakresie 63 - 254 Bq·kg⁻¹, a próbek gleb leśnych z terenów południowo-zachodniej Polski w zakresie od < 10 do 63 Bq·kg⁻¹. Ilości te zostały przeliczone na datę katastrofy czernobylskiej. W ten sposób można porównać dane dotyczące skażeń w północnej i w południowej Polsce. Jednocześnie pomiary radioaktywności alfapromieniotwórczych izotopów plutonu wykazały duży udział frakcji opadu czernobylskiego na terenach o wysokim stężeniu ²⁴¹Pu. Stosunek aktywności ²⁴¹Pu do ^{238,239}Pu zmieniał się od 11 do 94.

W próbkach gleby, traw i liści zebranych w 1986r na terenach Ukrainy, na obszarach objętych skażeniem czernobylskim, stwierdzono między innymi obecność ²⁴¹Pu o stężeniach zmieniających się w dość szerokim zakresie. W próbkach gleby średnia zawartość ²⁴¹Pu wynosiła 20,5 Bq·kg⁻¹ (zakres zmian od 15,6 do 55,2 Bq·kg⁻¹), w próbkach roślin natomiast stężenia ²⁴¹Pu zawierały się w granicach 387 - 5312 Bq·kg⁻¹ (stosunek ²⁴¹Pu do ^{239,240}Pu zmieniał się od 10,2 do 43,6). Ilości ²⁴¹Pu znalezione w tzw. *hot particles* (gorących cząstkach, tzn. w bardzo drobnych fragmentach rdzenia reaktora o bardzo wysokiej aktywności) wynosiły od 0,85 do 1041 Bq przy średnim stosunku ²⁴¹Pu/^{239,240}Pu = 60,2 (zmieniającym się od 54,7 do 73,1). [Buzinny i in., 1996].

Inne badania dotyczące również plutonu pochodzenia czernobylskiego wykonano w Finlandii [Paatero i Jaakkola, 1994]. Przebadano stężenia ²⁴¹Pu w próbkach porostów oraz gleby torfowej, przeliczając wyniki na datę początku emisji czernobylskiej. Zawartość ²⁴¹Pu w próbkach porostów zawierała się w granicach od 11 do 204 Bq·kg⁻¹ suchej masy (stosunek ²⁴¹Pu do ^{239,240}Pu wynosił od 37 do 115). Natomiast w próbkach torfu od 1 do 55 Bq·kg⁻¹ (stosunek ²⁴¹Pu/^{239,240}Pu wyniósł od 4 do 82).

Pomiary zawartości ²⁴¹Pu w kilku próbkach osadów dennych pochodzących z jezior przeprowadzano w Japonii [Yamamoto i in., 1990]. Zbadano, że zawartości ²⁴¹Pu zawierały się w zakresie 17 - 67 Bq·kg⁻¹ (stosunek ²⁴¹Pu/^{239,240}Pu = 5,3 - 12). Obserwowane zawartości były związane z promieniotwórczym opadem światowym.

W wyniku pomiarów próbek skażonych izotopami pochodzenia czernobylskiego stwierdzono zawartość w glebie 25 i 31 Bq·kg⁻¹²⁴¹Pu (stosunek ²⁴¹Pu do ^{239,240}Pu = 24) [Yu-fu i in., 1992]. Ci sami autorzy dokonali pomiarów próbek wody z Morza Irlandzkiego i Morza Północnego, stwierdzając w pierwszym przypadku zawartość 70 Bq·m⁻³ ²⁴¹Pu, a w drugim 1,4 i 1,8 Bq·m⁻³ (stosunki ²⁴¹Pu/^{239,240}Pu wynosiły odpowiednio 11 i 7). Różnice w zawartościach izotopu związane są z różnym pochodzeniem skażenia: do Morza Irlandzkiego uchodzą odpady z Sellafield, natomiast Morze Północne skażone jest tylko opadem światowym. W glebie z okolic Sellafield stwierdzono natomiast stężenie ²⁴¹Pu równe 50,4 kBq·kg⁻¹ (stosunek ²⁴¹Pu/^{239,240}Pu = 14).

Próbki zawierające ²⁴¹Pu będący wynikiem skażenia z Sellafield były badane również przez innych autorów. Są one dostępne jako certyfikowane materiały referencyjne, udostępniane przez Międzynarodową Agencję Energii Atomowej [Moreno i in., 1998; Condren i in., 1996; Povinec i in., 1996]. Condren i in. (1996) stwierdził w 1995r obecność w tych próbkach 3600 Bq·kg^{-1 241}Pu (próbka osadu dennego) i 267 Bq·kg^{-1 241}Pu (próbka mięczaków morskich). Stosunek ²⁴¹Pu/^{239,240}Pu w obu przypadkach był równy 16,4. Inni autorzy stwierdzili w 1998r w tej samej próbce osadów dennych stężenie 3568 Bq·kg^{-1 241}Pu (stosunek ²⁴¹Pu/^{239,240}Pu = 15,9) [Moreno i in., 1998], a w 2 próbkach osadów z Pacyfiku ilości: 168 Bq·kg^{-1 241}Pu i 20 Bq·kg^{-1 (241}Pu/^{239,240}Pu = 4 i 2,4). W innej próbce osadu z Morza Irlandzkiego oznaczono w 1994r 2800 Bq·kg^{-1 241}Pu (²⁴¹Pu/^{239,240}Pu = 15,5) [Povinec i in., 1996].

Pojedyncze pomiary prowadzone w różnych miejscach na świecie, np. na atolu Mururoa (miejsca francuskich prób jądrowych) wykazały stężenie ²⁴¹Pu w wodzie morskiej (w roku 1995) na poziomie 0,5 - 0,9 Bq·m⁻³, przy wartości ²⁴¹Pu/^{239,240}Pu = 0,51 [Bourlat i in., 1995].

Próbki powierzchniowej warstwy gleby zebrane w pobliżu miejsca wypadku w Palomares w 1966r były badane w 1994r przez Gascó i in. (1997). Stwierdzono stężenia ²⁴¹Pu zawierające się w zakresie od 0,7 do 8 Bq·kg⁻¹ (²⁴¹Pu/²³⁹Pu = 1,8 - 2,8).

Zebrane powyżej dane wskazują, że analizowane próbki były pobierane dosyć przypadkowo. Nie można na ich podstawie wyciągnąć ogólnych wniosków dotyczących skażeń całego środowiska izotopem ²⁴¹Pu. Obserwowane różnice stosunku radioaktywności ²⁴¹Pu do ^{239,240}Pu związane są z różnym pochodzeniem skażenia oraz stosunkowo szybkim zanikiem radioaktywności ²⁴¹Pu. Istnieje, więc potrzeba dalszego badania zawartości tego izotopu w środowisku, a przede wszystkim doskonalenia metod analitycznych prowadzących do skrócenia czasu analizy i polepszenia jakości wyników.

4. METODY OZNACZANIA ALFA - PROMIENIOTWÓRCZYCH IZOTOPÓW PLUTONU W ŚRODOWISKU

Występowanie światowego opadu promieniotwórczego, będącego rezultatem prób jądrowych spowodowało, że sztuczne radioizotopy można spotkać w każdym miejscu kuli ziemskiej. Dotyczy to również izotopów plutonu, które rozproszone są dość homogenicznie. Jednak obserwuje się wyraźne różnice pomiędzy skażeniem półkuli północnej i południowej. Półkula północna okazała się około czterokrotnie bardziej skażona izotopami ^{239,240}Pu niż południowa [UNSCEAR, 1982]. Różnica wynika z faktu, że większość poligonów jądrowych położona jest na półkuli północnej: Nevada (USA), Kazachstan, Rosja, atole Polinezji Francuskiej (Francja), Chiny. Największe skażenia plutonem obserwuje się na szerokości geograficznej Europy. Ze względu, bowiem, na specyfikę przemieszczania się mas powietrza nad powierzchnią Ziemi rozkład skażeń ma charakter równoleżnikowy. W pasie pomiędzy 40° i 50° szerokości geograficznej północnej występuje maksimum opadu izotopów ^{239,240}Pu wynoszące ok. 58 Bq·m⁻² [UNSCEAR, 1982], a wcześniej szacowane nawet na 80 Bq·m⁻² [Hardy i in., 1973], co przedstawia rysunek 2a,b. Izotopy ²³⁸Pu i ²⁴¹Pu również wykazują maksymalne stężenia na tych obszarach.

Przyjmując średnią gęstość gleby równą 2 kg·dm⁻³ i biorąc pod uwagę warstwę 10-cm lub 30-cm (stanowiące typowe głębokości pobierania próbek dla celów monitoringowych, odpowiednio z terenów nieuprawnych oraz użytkowanych rolniczo) podana wyżej wartość opadu ^{239,240}Pu odpowiada radioaktywności właściwej gleby 0,3 Bq·kg⁻¹ lub 0,1 Bq·kg⁻¹. Są to wartości bardzo małe, jeśli wziąć pod uwagę limity oznaczalności typowej aparatury pomiarowej. Oznaczanie zawartości alfa-promieniotwórczych izotopów plutonu w próbkach pochodzących ze środowiska naturalnego związane jest więc z różnymi problemami. Jednym z nich jest niewielkie stężenie tych izotopów w warstwie powierzchniowej gleby. Kolejnym jest konieczność całkowitej separacji oznaczanych radioizotopów, wynikająca z dużej zdolności jonizacyjnej i niewielkiego zasięgu emitowanego promieniowania alfa, bardzo szybko malejącego ze wzrostem gęstości ośrodka.

Początkowo analityczne metody separacji polegały na kolejnych współstrącaniach plutonu z takimi nośnikami, jak fosforan bizmutu i fluorek lantanu. W ten sposób separowano pluton na skalę przemysłową. W późniejszych latach rozwinięto metody wymiany jonowej i ekstrakcji cieczowej, które są stosowane powszechnie, w różnych odmianach, do dzisiaj [Settle, 2002]. Wraz z rozwojem metod analitycznych udoskonalaniu ulegała aparatura

pomiarowa i pojawiły się nowe rodzaje detektorów półprzewodnikowych bardziej odpornych mechanicznie i umożliwiających otrzymywanie widm energetycznych o dobrej rozdzielczości.

Najczęściej stosowane sposoby separacji plutonu w celu dokonania pomiaru radioaktywności polegają w pierwszym etapie na mineralizacji materiału i przeprowadzeniu próbki całkowicie lub częściowo do roztworu przy użyciu stężonych kwasów HCl, HNO₃, HF (w przypadku konieczności usunięcia krzemionki), niekiedy z dodatkiem H₂O₂ lub azotanu amonowego w celu utlenienia substancji organicznych. Zwykle zadowalające wyniki daje metoda ługowania próbki zamiast całkowitego jej rozpuszczania. Unika się w ten sposób stosowania kwasu fluorowodorowego, który ze względu na silne właściwości kompleksujące musi być w następnym etapie procedury usuwany przez wiązanie przy użyciu kwasu borowego lub soli glinowych [EML, 1983].

Z otrzymanego roztworu metodą kolejnego współstrącania i rozpuszczania wytrąconych osadów oddziela się większość materiału tworzącego matrycę próbki. Jako nośniki pierwiastków śladowych stosuje się najczęściej wodorotlenek żelaza (III), szczawian wapniowy, ditlenek manganu [Skwarzec, 1997a; Yamato, 1982] lub fluorki lantanu, czy neodymu [EML, 1983; Mietelski i in., 1993]. Na tym etapie stosowane są również metody ekstrakcji cieczowej z użyciem pochodnych kwasu fosforowego (takich jak tlenek trioktylofosfinowy *TOPO*, tributylofosforan *TBP*, kwas di-2etyloheksylofosforowy *HDEHP*), amin alkilowych (np. trioktyloaminy *TOA*, tridodecyloaminy *TLA*, trikapryloaminy *Alamina-336*, chlorku trikaprylometyloamoniowego *Aliquat-336*), czy też innych związków, np. tenoilotrifluoroacetonu *TTA* [Yu-fu Yu i in., 1991].

Do separacji transuranowców, a w szczególności plutonu, stosuje się również metody jonowymienne z użyciem anionitów, gdzie pluton na IV stopniu utlenienia separowany jest od jonów żelaza, uranu, toru, ameryku i innych w postaci kompleksów azotanowych.

Końcowym etapem analizy jest otrzymanie próbki umożliwiającej pomiar spektrometryczny promieniowania alfa w geometrii płaskiego krążka (2π). Próbka do pomiaru musi charakteryzować się odpowiednio dużą średnicą (odpowiadającą rozmiarom powierzchni czynnej detektora), niewielką ilością materiału stanowiącego próbkę (w celu zmniejszenia udziału zjawiska samopochłaniania promieniowania alfa), równomiernym rozłożeniem tego materiału na powierzchni i odpornością mechaniczną. Warunki te mogą być zrealizowane przy zastosowaniu metody osadzania elektrolitycznego plutonu na krążku ze stali kwasoodpornej lub też współstrącania z niewielką ilością fluorków lantanowców i osadzania na sączku membranowym [Mietelski i in., 1993]. Obie metody dają porównywalne wyniki odnośnie wydajności wydzielania plutonu, jak i rozdzielczości energetycznej widm promieniowania alfa [Luskus, 1998].

Niekiedy, przy stosowaniu metody spektrometrii z użyciem ciekłego scyntylatora nie jest konieczne wydzielanie elektrolityczne czy współstrąceniowe plutonu (chyba, że wcześniej prowadzi się pomiar alfa-spektrometryczny). Próbka może być wprowadzana do ciekłego scyntylatora wraz z ekstrahentem, przy pomocy którego pluton został wydzielony z roztworu.

Niedawno opracowano i wprowadzono do praktyki analitycznej metody znacznie skracające czas analizy. Wykorzystują one ekstrakcję cieczową, gdzie stacjonarna faza organiczna osadzona jest na neutralnym nośniku polimerowym o rozwiniętej powierzchni. Materiały takie produkowane są w formie gotowych do wykorzystania minikolumn przez firmę Eichrom Industries. Kolumny przeznaczone do separacji aktynowców noszą nazwę *TRU Spec* i składają się z wypełnienia polimerowego (*Amberlit XAD-7*) impregnowanego selektywnie działającym ekstrahentem, tlenkiem oktylo(fenylo)-N,N'-diizobutylokarbamoilofosfinowym (*CMPO*) rozpuszczonym w tributylofosforanie (*TBP*) [Rodrígez i in., 1997; Smith i in., 1995]. Aktynowce w formie azotanowej są selektywnie zatrzymywane na kolumnie z roztworów kwaśnych. Próbki materiałów naturalnych (jak np. gleb, czy roślin) analizowane tą metodą muszą być wstępnie przygotowane przez przeprowadzenie do roztworu. Próbka podawana na kolumnę powinna zawierać pluton na IV stopniu utlenienia w roztworze o stężeniu kwasu ok. 1M. W charakterze nośnika stosowany bywa też proszek poliolefinowy o uziarnieniu 20µm znany pod nazwą *Microthene* i służący jako wypełnienie kolumn chromatograficznych [Testa i in., 1998].

4.1. PROBLEMY ANALITYCZNE ZWIĄZANE Z OZNACZANIEM ALFA -PROMIENIOTWÓRCZYCH IZOTOPÓW PLUTONU

Znając literaturę dotyczącą analizy różnego rodzaju próbek w celu określenia w nich zawartości izotopów transuranowców i związane z tym liczne problemy, a także wykorzystując własne doświadczenia analityczne opracowałem procedurę analityczną i zastosowałem ją do oznaczeń plutonu w próbkach gleby i materiału biologicznego.

W swej procedurze uwzględniłem zalecenia Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej [IAEA, 1989], a także Amerykańskiego Laboratorium Pomiarów Środowiskowych Departamentu Energii USA [EML, 1983].

Pierwszym etapem omawianej procedury jest ługowanie zmineralizowanej próbki użyciu 8M HNO₃ lub 6M HCl, po którym następuje współstrącanie z roztworu pierwiastków śladowych z osadem szczawianu wapniowego, wodorotlenku żelaza (III) lub fluorku lantanu. W przypadku próbek roślin użycie metody współstrącania z LaF₃, czy CaC₂O₄ dawało bardzo dobre rezultaty, a wydajność radiochemiczna (obliczona na podstawie pomiarów gammaspektrometrycznych ²⁴¹Am) wahała się w granicach 80 - 90% [Byrne i Komosa, 1993]. W przypadku próbek gleby ich skomplikowany skład chemiczny i duże stężenie w roztworze po kwasowej ekstrakcji takich pierwiastków jak Ca, Fe, Al, czy Mn powoduje trudności w dobraniu odpowiednich warunków pH i takiego stężenia kwasu szczawiowego, aby bezpośrednie wytrącenie szczawianu wapniowego z tego roztworu było selektywne i wydajne (odzysk transuranowców w przypadku współstrącania z CaC₂O₄, określony na podstawie pomiarów gamma-spektrometrycznych ameryku wynosił ok. 40%). Stosunkowo dobra wydajność radiochemiczna (ok. 60%) mogłem osiągnać współstracając transuranowce z fluorkiem lantanu z roztworu otrzymanego przez ługowanie próbki 8M HNO₃. Biorąc pod uwagę fakt, że użycie kwasu fluorowodorowego wymaga specjalnego postępowania (stosowanie naczyń teflonowych odpornych na działanie HF i podwyższonej temperatury) oraz konieczność usunięcia jonów fluorkowych w następnych etapach separacji, aby umożliwić zastosowanie metody separacji jonowymiennej kompleksów azotanowych wprowadziłem modyfikację polegającą na zastąpieniu współstrącania plutonu z fluorkami bezpośrednim współstrącaniem z wodorotlenkiem żelaza (III). W ten sposób uniknąłem problemów związanych z użyciem kwasu fluorowodorowego oraz kosztownego odczynnika, jakim są sole lantanu. Jednocześnie wydajność separacji radiochemicznej pozostała wysoka. W przypadku próbek gleby w roztworze otrzymanym po kwasowym ługowaniu występuje stosunkowo wysokie stężenie jonów żelaza. Więc podwyższenie pH przez dodatek amoniaku

spowoduje wytrącenie osadu wodorotlenku żelaza (III) (i oczywiście wodorotlenków innych metali ciężkich, występujących w mniejszych ilościach), z którym łatwo współstrącają się występujące w roztworze pierwiastki śladowe, a w przesączu po oddzieleniu osadu pozostają m. in. pierwiastki ziem alkalicznych. Otrzymany osad jest roztwarzany w 6M HCl, a dopiero w następnym etapie prowadzi się współstrącanie pierwiastków śladowych ze szczawianem wapniowym, usuwając w ten sposób jony żelaza. Metoda ta polega na wykorzystaniu zdolności jonów szczawianowych do tworzenia silnych kompleksów z jonami Fe³⁺. Logarytmy stałych tworzenia dwu najtrwalszych kompleksów $\text{Fe}^{\text{III}}[C_2O_4]_2^{-1}$ i $\text{Fe}^{\text{III}}[C_2O_4]_3^{-1}$ wynoszą odpowiednio 13,64 i 18,49 [Inczédy, 1979]. Zapobiega to powstawaniu osadu wodorotlenku żelaza (III) w warunkach pH umożliwiających wytrącenie osadu szczawianu wapniowego [Yamato, 1982]. Ilość otrzymywanego osadu można kontrolować wprowadzając do roztworu odpowiednia ilość soli wapniowych i podnosząc pH do wartości 2 - 3 przez zobojętnienie roztworu amoniakiem. Aby zapewnić utrzymanie jonów żelaza w fazie roztworu stosuje się zwykle nadmiar jonów szczawianowych, wprowadzanych w postaci kwasu szczawiowego, tak aby jego stężenie wynosiło 1 - 3%. W przypadku typowych próbek gleby omawiane dwa etapy wstępnego oczyszczania (współstracanie z wodorotlenkiem żelaza i szczawianem wapniowym) pozwalają w większości przypadków na wystarczającą eliminację materiału matrycy, umożliwiając zastosowanie dalszych metod separacji pierwiastków śladowych w celu wydzielenia izotopów plutonu. Spośród znanych metod rozdziału, takich jak separacja jonowymienna, czy ekstrakcja cieczowa (z roztworu, bądź z użyciem fazy stacjonarnej) w omawianej procedurze analitycznej zastosowałem tę pierwszą metodę. W tym celu użyłem żywicy jonowymiennej Dowex 1X8 o uziarnieniu 50 - 100 mesh, wypełniając nia kolumne o objętości ok. 10 cm³. Proces separacji prowadziłem w ten sposób, że przez kolumnę przepuszczałem roztwór 8M HNO₃ (w celu zamiany jonów chlorkowych na azotanowe), a następnie próbkę w postaci roztworu w 8M HNO₃ (po rozpuszczeniu w kwasie osadu Fe(OH)₃, otrzymanego we wcześniejszych etapach separacji). Pluton występujący na różnych stopniach utlenienia (co jest charakterystyczne dla tego pierwiastka) przed wprowadzeniem na kolumnę był przeprowadzany w formę Pu(IV), silnie wiązaną przez anionit. Większość towarzyszacych mu pierwiastków śladowych (U, Mn, Pb, Am, Cm) oraz żelazo, wapń i fosforany była usuwana przez przemywanie kolumny 8M HNO3, jony toru przez przemywanie 8M, a następnie stężonym HCl. Dokładność usunięcia toru jest szczególnie istotna ze względu na obecność ²²⁸Th, emitującego promieniowanie alfa o energii 5,42 MeV, co może zakłócać pomiar ²³⁸Pu o energii 5,50 MeV. Na koniec, do redukcji plutonu do formy Pu(III), a następnie elucji z kolumny zastosowałem stężony HCl z 0,1M NH₄I [Komosa i in., 1994; Komosa i Byrne, 1991]. Wymywanie jest możliwe ze względu na dużą różnicę w wartościach współczynników podziału Pu(IV) i Pu(III) pomiędzy fazę roztworu i żywicy. Dane liczbowe dotyczące współczynników podziału wybranych pierwiastków w układzie Dowex 1 / HCl i Dowex 1 / HNO₃ przedstawiam w tabeli 6.

Tabela 6.

Przybliżone wartości współczynników podziału niektórych jonów w układzie Dowex 1 / HNO₃ i Dowex 1 / HCl; w nawiasach podano stężenia kwasu [Poradnik, 1974; Saito, 1984].

Pierwiastek	Dowex 1 / HNO ₃	Dowex 1 / HCl
Pu(III)	brak adsorpcji	brak adsorpcji
Pu(IV)	10.000 (8M) 100 (1M)	10 (6M)
Am(III)	brak adsorpcji	brak adsorpcji
Fe(III)	brak adsorpcji	30.000 (10M)
Th(IV)	100 (5M) 500 (7,5M)	brak adsorpcji
U(VI)	1 (5M) 2 (8M)	200 (5M) 1000 (8M)
Np(IV)	20 (1M) 3000 (7,5M)	10 (6M) 10.000 (12M)

Pluton na III stopniu utlenienia tworzy bardzo słabe kompleksy chlorkowe i azotanowe, nie jest więc zatrzymywany przez anionit. Natomiast pluton na IV stopniu utlenienia tworzy trwałe kompleksy zarówno chlorkowe $PuCl_6^{2^-}$, jak i azotanowe $Pu(NO_3)_6^{2^-}$. Z tego względu bardzo ważne jest by mieć pewność, że przed wprowadzeniem na kolumnę jonowymienną pluton został przeprowadzony na IV stopień utlenienia.

W dalszym etapie oczyszczania otrzymany eluat, zawierający izotopy plutonu w roztworze stężonego kwasu solnego z domieszką jodku amonowego odparowywany jest do sucha z dodatkiem wody królewskiej w celu usunięcia jodu i soli amonowych.

Ostatnim etapem procedury oznaczania plutonu jest przygotowanie źródła do pomiaru alfa-spektrometrycznego. Izotopy plutonu, zawarte w eluacie z kolumny jonowymiennej należy przekształcić w postać trwałą mechanicznie, umożliwiającą pomiar w geometrii 2π z zastosowaniem detektora półprzewodnikowego. W opracowanej przeze mnie procedurze ten etap realizowałem metodą elektroosadzania plutonu na płytce ze stali kwasoodpornej z roztworu 0,4M szczawianu amonowego i 0,3M kwasu solnego [Puphal i Olsen, 1972]. Czas trwania elektrolizy wynosił 2 h, a natężenie prądu utrzymywane było przy pomocy amperostatu na poziomie 0,5 A. Metodę elektroosadzania wybrałem ze względu na możliwość otrzymywania źródeł o dużej trwałości i dobrej jakości (niewielka grubość i homogeniczne rozłożenie materiału na powierzchni). Stosowanie tej metody wymaga jednak dobrego oczyszczenia od innych metali ulegających depozycji, które mogą wpływać na zwiększenie grubości źródła, prowadząc do wystąpienia zjawiska samopochłaniania.

Metoda separacji plutonu z próbek środowiskowych, opracowana przeze mnie na podstawie doświadczeń własnych oraz danych literaturowych, przedstawiona jest na rysunku 4.


Rysunek 4. Opracowana nowa procedura separacji plutonu z próbek środowiskowych.

4.1.1. SPEKTROMETRYCZNE POMIARY PROMIENIOWANIA ALFA

Próbka po separacji plutonu i osadzeniu na krażku stalowym była poddawana pomiarowi spektrometrycznemu. Pomiary prowadziłem przy użyciu spektrometrów promieniowania alfa (model 7401, firmy Canberra) składających się z detektorów krzemowych typu PIPS (implantowane, płaskie o pasywowanej powierzchni) umieszczonych w komorach próżniowych spektrometru, konwertera analogowo-cyfrowego (model 1510) oraz wielokanałowego analizatora amplitudy w postaci karty S-100 umieszczonej w komputerze. Sterowanie pomiarem oraz analiza ilościowa była prowadzona przy pomocy programu komputerowego Genie-2000 (Canberra). Kalibracja energetyczna spektrometrów została przeprowadzona przy pomocy standardowego źródła AMR.43 (Amersham), zawierającego mieszaninę trzech izotopów alfa-promieniotwórczych: ²⁴¹Am (5,486 MeV), ²⁴⁴Cm (5,805 MeV) i ²³⁹Pu (5,156 MeV) o całkowitej aktywności 5550 Bq. W celu sprawdzenia prawidłowości kalibracji przeprowadziłem również pomiary źródeł zawierających ²⁴²Pu, ²⁴³Am oraz świeżo oczyszczone izotopy ²³⁰Th i ²³¹Pa o małych radioaktywnościach, porównywalnych z występującymi w próbkach środowiskowych. Na podstawie powyższych pomiarów można było również, oprócz kalibracji energetycznej, wyznaczyć wydajność pomiarową spektrometrów. Określona w ten sposób średnia wydajność spektrometrów przy pomiarach w geometrii 2π i odległości pomiędzy źródłem a detektorem 0,5 cm wyniosła 35±3%. W tabeli 7 podaję średnie wartości parametrów charakteryzujących stosowane detektory (podane przez producenta oraz pochodzące z własnych wielokrotnych pomiarów).

Tabela 7.

Detektor	A300-19-AM	A300-17-AM
Powierzchnia czynna	300 mm^2	300 mm^2
Rozdzielczość nominalna FWHM	19 keV	17 keV
Rozdzielczość zmierzona (^{239,240} Pu)*	23 keV	15 keV
Wydajność	(35±3)%	(35±3)%
Prąd upływu	<15 nA	<4 nA
Tło nominalne w zakresie ^{239,240} Pu	$5 \cdot 10^{-5}$ cps	$5 \cdot 10^{-5}$ cps
Tło zmierzone w zakresie ²³⁸ Pu	$3 \cdot 10^{-5}$ cps	$8 \cdot 10^{-6}$ cps
Tło zmierzone w zakresie ^{239,240} Pu	$2 \cdot 10^{-4}$ cps	$7 \cdot 10^{-5}$ cps

Podstawowe parametry detektorów PIPS współpracujących ze spektrometrami promieniowania alfa.

- źródło standardowe AMR.43 (Amersham)

W przypadku pomiarów alfa-spektrometrycznych przeprowadzanie kalibracji wydajnościowej spektrometru nie jest konieczne. Podana wartość wydajności pomiaru ma więc znaczenie jedynie dla określenia wydajności separacji radiochemicznej plutonu. Wydajność całego oznaczenia (jako iloczyn wydajności pomiaru i wydajności chemicznej) w tego typu pomiarach określa się bezpośrednio na podstawie tzw. znacznika izotopowego wprowadzonego do próbki przed jej obróbką chemiczną (na etapie mineralizacji suchej lub mokrej). Jako znacznika w pomiarach zawartości plutonu używa się niewystępującego w środowisku izotopu tego pierwiastka. W przypadku plutonu może to być ²³⁶Pu lub ²⁴²Pu, z których lepszy jest ten drugi ze względu na długi czas połowicznego zaniku i emitowanie promieniowania alfa o niższej energii niż oznaczane izotopy, co ułatwia analize ilościowa (dzieki eliminacji częściowego pokrywania się widm promieniowania alfa). Stosowany przeze mnie standardowy roztwór²⁴²Pu (produkcji AEA Fuel Services) charakteryzował się aktywnością właściwą 0,7327 Bq/g. Zawartość innych izotopów plutonu (czystość radiochemiczna) w powyższym roztworze podana przez producenta wynosiła ≤0,1% ²³⁸Pu i ≤0,01% ^{239,240}Pu. Przeprowadzone przeze mnie dokładne pomiary pozwoliły ustalić, że powyższy roztwór standardowy zawiera ok. 0,05% ²³⁸Pu i 0,02% ^{239,240}Pu.

W przypadku pomiarów niskich aktywności, z czym zwykle mamy do czynienia przy analizie próbek środowiskowych, bardzo istotne jest określenie limitu detekcji, tj. najmniejszej aktywności, którą można oznaczyć w danych warunkach pomiarowych. Zgodnie z równaniem Currie (1968), opartym na statystyce Poissona, wartość limitu detekcji LLD zależy od wielkości tła pomiarowego zgodnie z równaniem:

LLD=4,65
$$\sqrt{N_t + 2,71}$$
 [impulsów] (1)

gdzie: N_t = liczba zliczeń tła w określonym zakresie widma i czasie pomiaru t.

Biorąc pod uwagę wydajność separacji radiochemicznej, wydajność pomiaru spektrometrycznego oraz wielkość próbki można określić wartość MDA (wartość najmniejszej radioaktywności właściwej, którą można oznaczyć daną metodą) według poniższego równania [Boecker i in., 1991]:

$$\mathbf{MDA} = \frac{\mathbf{LLD}}{\mathbf{t} \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{m}} \quad [Bq \cdot kg^{-1}]$$
(2)

gdzie: **t** = czas pomiaru [s],

 \mathbf{E} = wydajność pomiaru,

 \mathbf{R} = wydajność radiochemiczna,

 \mathbf{m} = masa próbki [kg].

Określona w ten sposób wartość MDA w przypadku moich pomiarów wynosiła zwykle 5 - 15 mBq·kg⁻¹ przy pomiarach ^{239,240}Pu i 3 - 5 mBq·kg⁻¹ dla ²³⁸Pu. W przypadku niskich radioaktywności, aby uniknąć niebezpieczeństwa, że wynik leży poniżej granicy wykrywalności, wartości MDA były określane dla każdej próbki osobno.

4.2. BADANIA NAD OZNACZANIEM ALFA – PROMIENIOTWÓRCZYCH IZOTOPÓW PLUTONU W PRÓBKACH ŚRODOWISKOWYCH – GLEBIE, OSADACH DENNYCH RZEK, ROŚLINACH I PYŁACH ZAWARTYCH W POWIETRZU

Opisane powyżej opracowane przeze mnie metody analityczne zastosowałem do oznaczania zawartości izotopów plutonu głównie w próbkach gleb pochodzących z różnych obszarów geograficznych. Ze względu na różny skład chemiczny i granulometryczny próbek gleby odpowiednio zmodyfikowałem procedury analityczne, aby zoptymalizować wydajność separacji radiochemicznej i dokładność oznaczenia plutonu.

Próbki poddane analizie zostały pobrane z terenów zróżnicowanych geograficznie i wykazujących wpływ innych źródeł zanieczyszczenia plutonem niż globalny opad promieniotwórczy. Obszary te stanowiły:

Lubelszczyzna ze szczególnym uwzględnieniem

- dolin rzecznych Bugu, Wieprza i kanału Wieprz-Krzna,

- wybranych jezior Pojezierza Łęczyńsko-Włodawskiego,
- okolice Bornego Sulinowa (do niedawna miejsce stacjonowania wojsk byłego Związku Radzieckiego),
- wybrane punkty na terenie Nowej Ziemi (miejsce licznych prób jądrowych oraz składowania odpadów promieniotwórczych),

- okolice Czernobyla (miasto Bragin),
- tereny górskie (miejscowość Obergurgl w austriackich Alpach),
- obszary morskie (osady denne z Morza Barentsa).

W przypadku tych trzech ostatnich lokalizacji pobrane były pojedyncze próbki, ważne jednak za względu na wielkość skażenia, chociaż nie pozwalające na pełną jego charakterystykę.

Celem tych badań było określenie wielkości skażenia badanych obszarów izotopami alfa-promieniotwórczego plutonu, określenie natury tego skażenia (tzn. udziału plutonu czernobylskiego w całkowitej oznaczonej ilości tego pierwiastka), a także wykazanie, że opracowane przeze mnie metody analityczne są właściwe i odpowiednie dla przeprowadzenia oznaczeń plutonu w powyższych próbkach.

Szczególne i podstawowe znaczenie dla otrzymania wiarygodnych wyników oznaczania zawartości izotopów plutonu ma sposób pobierania i przechowywania próbek. Przed przystąpieniem do pobierania próbek trzeba określić strategię poboru, zależnie od celów, jakim mają służyć wykonane oznaczenia izotopów. W przypadku badań typu monitoringowego, tj w celu określenia wielkości skażeń danego terenu, punkty poboru próbek można wybrać w sposób losowy w odpowiedniej sieci wyznaczonej na danym terenie, lub w sposób stratyfikowany, tzn. zawężony do pewnego rodzaju próbek (np. określonego typu gleby, czy położenia geograficznego) [Rubio i Vidal, 1995]. W ustalonych punktach poboru materiał powinien być pobierany w sposób umożliwiający otrzymanie próbki reprezentatywnej. Najczęściej, zgodnie z protokołem Centralnego Laboratorium Ochrony Radiologicznej, analizowane przeze mnie próbki gleby były pobierane próbnikiem rdzeniowym po obwodzie koła o promieniu ok. 2 m w sześciu punktach i siódmym środkowym. Otrzymane rdzenie zostały połączone, a materiał zhomogenizowany. Z tego materiału pobrana została próbka laboratoryjna wraz z powtórzeniami.

Głębokość poboru próbek gleby również zależy od celów analizy i właściwości chemicznych danego izotopu. Standardowo, dla celów zbadania skażeń środowiska występujących w określonej chwili, pobiera się próbki gleby do głębokości 10 cm (na terenach nieuprawnych). Służy do tego celu próbnik w kształcie rury o średnicy 8,3 cm (3¹/4 cala) i wysokości 10 cm [EML, 1983]. W przypadku gleb uprawnych, ze względu na mieszanie powierzchniowej warstwy gleby w wyniku jej kultywacji do głębokości 20 - 30 cm przyjmuje się taką właśnie głębokość pobierania próbek.

Izotopy plutonu tworzą wielowartościowe kationy silnie wiążące się z substancjami organicznymi występującymi w glebie, które stanowią głównie kwasy humusowe i fulwowe. Dla celów porównawczych wielkości skażeń wystarczy więc pobierać warstwę organiczną gleby sięgającą do 2 - 5 cm w jej głąb. Jednak, żeby otrzymać próbkę o wystarczającej wielkości powierzchnia pobieranej gleby powinna wynosić do 1 m².

W badaniach mających na celu śledzenie migracji izotopów oraz określanie historii skażeń niezbędne jest pobieranie próbek z większych głębokości. Najczęściej do tego celu pobiera się próbki z profilu glebowego, dzieląc cały profil na odpowiednie warstwy. Można w ten sposób odnieść analizowane próbki do określonej warstwy glebowej, co ułatwia interpretację wyników. Głębokość pobierania próbek jest uwarunkowana rodzajem gleby, jej miąższością, czy występowaniem wód gruntowych.

Pobór próbek do badań przedstawionych w niniejszej pracy, dotyczących skażeń plutonem, prowadziłem metodą losową wybierając punkty na podstawie mapy (na obszarach Bornego Sulinowa), losową stratyfikowaną, pobierając próbki o określonym typie gleby (na terenie Lubelszczyzny) lub też z określonych miejsc (próbki osadów dennych i aluwialnych z dolin rzecznych Bugu, Wieprza, kanału Wieprz-Krzna i rzek Lublina).

Analizowałem też próbki pobierane losowo w różnych miejscach (Nowa Ziemia, wybrzeże Morza Barentsa, Bragin, czy Obergurgl). Próbki powyższe były pobierane w różny sposób, zależnie od miejscowych warunków.

Wyniki badań dotyczących zachowania się plutonu w środowisku na podstawie analizy omawianych próbek przedstawiłem w kolejnych podrozdziałach.

4.2.1. ZAWARTOŚĆ ORAZ ZACHOWANIA SIĘ PLUTONU W GLEBACH I OSADACH RZECZNYCH, OKREŚLENIE UDZIAŁU FRAKCJI CZERNOBYLSKIEJ

Zasadniczym celem zaplanowanych badań było skorelowanie stężenia plutonu z innymi właściwościami gleby, jak np. zawartością substancji organicznych, wartością pH wymiennego, rodzajem gleby, czy składem pierwiastkowym, jak również określenie udziału plutonu pochodzenia czernobylskiego w całkowitej ilości plutonu. Przyczyniłoby się to do ustalenia kierunków przemieszczania się i miejsc gromadzenia plutonu czernobylskiego.

Zaplanowane badania miały na celu również poznanie mechanizmu rozprzestrzeniania się plutonu na terenach wschodniej Polski. Badania tych terenów pod względem określania obecności plutonu nie były dotychczas prowadzone. Dane literaturowe wskazywały, że na obszarach tych można się spodziewać występowania w miarę homogenicznego rozkładu

izotopów plutonu, pochodzących z globalnego opadu promieniotwórczego, a także nierównomiernie rozłożonego opadu, będącego wynikiem katastrofy czernobylskiej. W przypadku tego ostatniego udokumentowane jest wspomniane wcześniej zjawisko występowania tzw. *hot particles*, czyli aerozoli zawierających zdyspergowane cząstki silnie radioaktywnych fragmentów rdzenia reaktora, w tym również izotopy plutonu [Mietelski i Wąs, 1995].

Próbki gleb z terenu Lubelszczyzny były pobierane jesienią 1993 i wiosną 1994 na terenie dawnego województwa lubelskiego, w dziewięciu punktach, których położenie było uwarunkowane występowaniem określonego typu gleby [Komosa, 1996a; 1996b]. Rozmieszczenie punktów poboru próbek gleb i osadów dennych pokazują mapki zamieszczone na rysunkach 5 i 6.



Rysunek 5. Położenie punktów poboru próbek osadów rzecznych na terenie Lublina.



Rysunek 6. Położenie punktów poboru próbek gleby na terenie Lubelszczyzny

Próbki zostały pobrane z powierzchni ok. 1 m² organicznej warstwy gleby do głębokości ok. 2 cm. Próbki osadów dennych trzech rzek Lublina pobrałem na obszarze miasta w 14 punktach wzdłuż biegu rzek w odstępie czasowym 4 lat (w 1992 i 1996) w celu obserwacji zmian środowiska. Badania dotyczyły głównej rzeki przepływającej przez Lublin - Bystrzycy (o długości 22,5 km w granicach miasta) i jej dwu dopływów: Czechówki (9 km w obrębie miasta) i Czerniejówki (7,5 km w obrębie miasta). Oba dopływy (pierwszy płynący z zachodu, drugi z południa) łączą się z Bystrzycą, płynącą w kierunku północno-wschodnim w centrum miasta na odcinku ok. 1 km [Komosa, 1999a].

Rzeki te różnią się znacznie szybkością przepływu wody. Średnia wielkość przepływu poszczególnych rzek wynosi 3 m³·s⁻¹ (Bystrzyca), 0,7 m³·s⁻¹ (Czerniejówka) i 0,3 m³·s⁻¹ (Czechówka). W ostatnich kilkunastu latach do rzek tych wprowadzano rocznie ok. $4 \cdot 10^7$ m³ ścieków różnego pochodzenia o zawartości zawiesin sięgającej 0,2 - 0,3 kg·m⁻³. Zawiesiny te tworzą dość grube warstwy osadów dennych, stanowiąc potencjalne źródło skażeń metalami ciężkimi, jak również mogą zawierać podwyższone ilości pierwiastków promieniotwórczych [Raport, 1995].

Pobrane próbki po wysuszeniu i zhomognizowaniu poddałem obróbce radiochemicznej według opisanej wcześniej procedury, a radioaktywność plutonu zmierzyłem metodą alfa-spektrometryczną. Jednocześnie w próbkach wyznaczyłem zawartość substancji organicznych (metodą spopielania), oznaczyłem pH wymienne (w roztworze KCl) oraz skład pierwiastkowy (metodą ED-XRF z użyciem radioaktywnych źródeł wzbudzania promieniowania fluorescencyjnego).

Na podstawie pomiarów zawartości ²³⁸Pu i ^{239,240}Pu (a dokładnie ich stosunku) w próbkach można określić udział ^{239,240}Pu pochodzenia czernobylskiego w całkowitej ilości tych izotopów zawartej w próbce. Przyjmując, że zmierzona radioaktywność izotopów plutonu jest sumą radioaktywności wynikającej z opadu światowego, charakteryzującego się stosunkiem ²³⁸Pu do ^{239,240}Pu równym 0,04 oraz pochodzącego z opadu czernobylskiego (²³⁸Pu do ^{239,240}Pu = 0,5) można obliczyć wielkość frakcji ^{239,240}Pu pochodzenia czernobylskiego [Mietelski i Wąs, 1995; Hirose, 1995; Hirose i in., 1994].

Jeśli oznaczyć przez $A_{Pu-239,40}$ i A_{Pu-238} radioaktywności odpowiednich izotopów plutonu, a przez $\mathbf{R}_{o.6.}$ i \mathbf{R}_{cz} stosunek ²³⁸Pu/^{239,240}Pu odpowiednio w opadzie światowym i czernobylskim oraz biorąc pod uwagę, że całkowita radioaktywność ^{239,240}Pu stanowi sumę radioaktywności pochodzącej z opadu globalnego i czernobylskiego:

$$\mathbf{A}_{\mathbf{Pu-239,40}} = \mathbf{A}_{\mathbf{Pu-239,40}} \mathbf{o.s.} + \mathbf{A}_{\mathbf{Pu-239,40}} \mathbf{cz.}$$
(3)

można napisać:

$$\mathbf{A}_{Pu-238} = \frac{\mathbf{A}_{Pu-2380.\$}}{\mathbf{A}_{Pu-239,400.\$}} \cdot \mathbf{A}_{Pu-239,400.\$} + \frac{\mathbf{A}_{Pu-238cz.}}{\mathbf{A}_{Pu-239,40cz.}} \cdot \mathbf{A}_{Pu-239,40cz.}$$
(4)

lub, wprowadzając oznaczenia $\mathbf{R}_{o.s.}$ i \mathbf{R}_{cz} , opisujące stosunki izotopowe:

$$\mathbf{A}_{Pu-238} = \mathbf{R}_{0.6} \cdot \mathbf{A}_{Pu-239,40 \ 0.6} + \mathbf{R}_{cz} \cdot \mathbf{A}_{Pu-239,40 \ cz.}$$
(5)

Z tych dwu równań wynika, że

$$A_{Pu-239,40cz.} = \frac{A_{Pu-238} - R_{o.s.} \cdot A_{Pu-239,40}}{R_{cz.} - R_{o.s.}}$$
(6)

natomiast udział plutonu czernobylskiego w całej ilości ^{239,240}Pu wynosi:

$$\frac{\mathbf{A}_{Pu-239,40cz.}}{\mathbf{A}_{Pu-239,40}} = \frac{\frac{\mathbf{A}_{Pu-238}}{\mathbf{A}_{Pu-239,40}} - \mathbf{R}_{o.\acute{s}.}}{\mathbf{R}_{cz.} - \mathbf{R}_{o.\acute{s}.}}$$
(7)

.

Równanie to pozwala obliczyć tę część ^{239,240}Pu, która pochodzi z emisji z Czernobyla. Wystarczy w tym celu obliczyć jedynie stosunek radioaktywności ²³⁸Pu do ^{239,240}Pu w analizowanej próbce. Wartość R_{o.ś.} można obliczyć na podstawie średniego opadu izotopów plutonu na półkuli północnej w pasie pomiędzy 40° a 50° szerokości geograficznej północnej [Hardy i in., 1973; Kim, 1986]. W roku 1973 wartość R_{o.ś.} wynosiła 0,0359. Jednakże z powodu stosunkowo szybkiego rozpadu ²³⁸Pu (T_{1/2} = 87,74 lat) wartość tego stosunku zmienia się, i np. w roku 2000 wynosiła 0,0290. W swoich obliczeniach przyjąłem wartości skorygowane na rozpad w okresie od 1973 do daty analizy próbek. Jako wartość R_{cz.} przyjąłem 0,5, zgodnie z danymi literaturowymi [Holgye i Malý, 2000], co odpowiada wartości ok. 0,55 w chwili katastrofy czernobylskiej (1986) [Mietelski i Wąs, 1995]. Wartość ta zgadza się również z przeprowadzonymi przeze mnie pomiarami zawartości plutonu w próbkach gleby pobranych z okolic Czernobyla (Bragin) w roku 1990.

Określenie udziału frakcji czernobylskiej ^{239,240}Pu jest jednak związane z dużą niepewnością wynikającą z niewielkiej zawartości ²³⁸Pu w glebie. Niemniej nawet w przypadkach, gdy zawartość ta niewiele różni się od tła pomiarowego można oszacować wartość niepewności pomiarowej i określić całkowity błąd obliczenia.

5. BADANIE MECHANIZMU PIONOWEGO TRANSPORTU ALFA-PROMIENIOTWÓRCZYCH IZOTOPÓW PLUTONU W GLEBACH

Izotopy plutonu pochodzące z opadu promieniotwórczego, których źródłem na terenie Polski był opad światowy i czernobylski są zwykle wiązane w powierzchniowej warstwie gleby o grubości od kilku do kilkunastu centymetrów. Dla celów określania wielkości skażeń plutonem danego terenu wystarcza więc pobieranie próbek do głębokości 10 cm (na terenach nieuprawianych). Jednak badania prowadzone w różnych miejscach świata wskazują na występowanie migracji pionowej plutonu w glebie. Zaobserwowano szczególnie szybkie przenoszenie się tego pierwiastka wzdłuż korzeni roślin [Bundt i in., 2000]. Pierwiastki transuranowe wykazują duże zdolności do tworzenia radiokoloidów i w tej formie charakteryzują się wysoką mobilnością, tak pionową, jak i poziomą [Kim, 1986; Ryan i Elimeleh, 1996]. Na przemieszczanie się plutonu ma wpływ wiele czynników takich, jak wielkość i rodzaj opadu promieniotwórczego, skład granulometryczny i chemiczny gleby, a także jej parametry fizykochemiczne, warunki meteorologiczne, rodzaj roślinności, działalność mikroorganizmów i małych zwierząt, poziom wód gruntowych i wreszcie działalność człowieka - kultywacja gleby, wprowadzanie do niej zanieczyszczeń wraz z nawożeniem, czy składowaniem odpadów.

W tej sytuacji, nawet znając początkową wielkość opadu radioaktywnego i określone parametry gleby nie jest możliwe teoretyczne obliczenie szybkości przemieszczania się plutonu, czy innych pierwiastków śladowych w glebie. Ze względu jednak na możliwość identyfikacji izotopów plutonu na podstawie emitowanego promieniowania jądrowego można śledzić występowanie tych izotopów w poszczególnych warstwach profilu glebowego i na tej podstawie określać szybkość ich migracji.

Do ilościowego opisu szybkości migracji pionowej pierwiastków śladowych w glebie, w tym i radioizotopów, stosuje się zasadniczo dwa modele matematyczne. Pierwszy z nich, zwany modelem przedziałowym, opiera się na oznaczaniu stężenia danego radionuklidu w poszczególnych poziomych warstwach profilu glebowego, a szybkość migracji określa się na podstawie ubytku radioaktywności w kolejnych warstwach - przedziałach [Hölgye i Malý, 2000; Kirchner, 1998; Kirchner i Baumgartner, 1992, Denk i Felsman, 1989]. Ubytek ten opisuje równanie różniczkowe:

$$\frac{\mathbf{d}\mathbf{A}_{i}(t)}{\mathbf{d}t} = -[\lambda + \mathbf{K}_{i,i+1}] \cdot \mathbf{A}_{i}(t) + \mathbf{K}_{i-1,i} \cdot \mathbf{A}_{i-1}(t)$$
(8)

gdzie: A_i = radioaktywność nuklidu w warstwie i [Bq·m⁻²]

 λ = stała szybkości rozpadu promieniotwórczego danego izotopu [rok⁻¹],

 $\mathbf{K}_{i,n}$ = stała szybkości migracji nuklidu z warstwy i do **n** [rok⁻¹].

Stosując powyższe równanie trzeba przyjąć, że radionuklid przemieszcza się z górnego przedziału do dolnego, a zjawisko odwrotne, tj. migracja w górę na drodze dyfuzji lub konwekcji jest zaniedbywalne. Zakłada się również, że stężenie radionuklidu w danym przedziale jest jednakowe w całej jego objętości i ustala się natychmiast po wprowadzeniu izotopu, a sorpcja radionuklidu zachodzi zgodnie z izotermą liniową:

$$\mathbf{A}_{\mathbf{ads}} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{A}_{\mathbf{rozt}} \tag{9}$$

gdzie: $A_{ads} = ilość zasorbowanego radionuklidu wyrażona przez jego aktywność [Bq],$

A_{rozt} = stężenie radionuklidu w roztworze glebowym wyrażone przez aktywność [Bq],
k = współczynnik podziału radionuklidu pomiędzy fazę stałą i ciekłą.

Opad promieniotwórczy (depozycja) danego radionuklidu pojawia się w warstwie górnej (pierwszy przedział). W najprostszym przypadku można przyjąć, że nie ma on charakteru ciągłego, tzn. stanowi zjawisko jednorazowe. Ubytek tej radioaktywności z pierwszego przedziału opisuje równanie:

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{A}_{1}(t)}{\mathrm{d}t} = \mathbf{A}_{0} - [\lambda + \mathbf{K}_{1,2}] \cdot \mathbf{A}_{1}(t) \tag{10}$$

gdzie: A_0 = radioaktywność opadu promieniotwórczego [Bq·m⁻²].

Analogiczne równania można napisać dla kolejnych warstw profilu glebowego. Rozwiązaniem tych równań różniczkowych dla warstwy *n* jest następująca zależność:

$$\mathbf{A}_{n}(t) = \mathbf{A}_{0} \sum_{i=1}^{n} \mathbf{Q}(i,n) \cdot \exp[-(\lambda + \mathbf{K}_{n,n+1}) \cdot t]$$
(11)

gdzie: **t** = czas jaki upłynął od chwili depozycji [rok],

Q = współczynnik określony poniższą zależnością:

$$Q(\mathbf{i},\mathbf{n}) = \frac{\prod_{j=1}^{n-1} K_{j,j+1}}{\prod_{j=1, j \neq i}^{n} (K_{j,j+1} - K_{i,i+1})}$$
(12)

Jeśli depozycja ma charakter ciągły (jak w przypadku opadu światowego) zamiast wartości A_0 (opad jednorazowy) wprowadza się szybkość opadu [Bq·m⁻²·rok⁻¹] jako sumę N pojedynczych depozycji A_j . Wtedy równanie opisujące aktywność w przedziale n przyjmuje postać:

$$\mathbf{A}_{n}(t) = \sum_{j=1}^{N} \mathbf{A}_{j} \sum_{i=1}^{n} \mathbf{Q}(i,n) \cdot \exp[-(\lambda + \mathbf{K}_{n,n+1}) \cdot \mathbf{t}_{j}]$$
(13)

W równaniu tym wartości A_n wyznacza się doświadczalnie przez pomiar radioaktywności w danej warstwie gleby, a wartości A_j określa na podstawie literatury [Hardy i in., 1973; Kim, 1986]. Metodami numerycznymi można wyznaczyć wartości stałej szybkości $K_{n,n+1}$ migracji radionuklidu z przedziału **n** do **n+1**. Wartość ta pozwala na obliczenie czasu połowicznego przebywania radionuklidu w danym przedziale τ na podstawie zależności:

$$\tau = \frac{\ln 2}{K_{n,n+1}} \qquad [rok] \tag{14}$$

Natomiast szybkość migracji wynosi:

$$\mathbf{v}_{\mathbf{n}} = \Delta \mathbf{x}_{\mathbf{n}} / \boldsymbol{\tau}_{\mathbf{n}} \qquad [\text{cm·rok}^{-1}] \tag{15}$$

gdzie:
$$\Delta x_n$$
 = grubość warstwy (przedziału) gleby [cm].

Model przedziałowy migracji jest wygodny do stosowania ze względu na to, że nie wymaga znajomości mechanizmów zachodzących w glebie procesów, które są odpowiedzialne za przemieszczanie się radionuklidów.

Innym modelem matematycznym służącym do opisu migracji radioizotopów w glebach jest model dyfuzyjny (dyspersyjny) opierający się na równaniu jednowymiarowego przemieszczania się radionuklidu w roztworze glebowym przy stałej zawartości wody [Kirchner i Baumgartner, 1992; Xiongxin i Zuyi, 1999; Hölgye i Malý, 2000]. Zmianę stężenia radionuklidu w roztworze glebowym opisuje równanie:

$$\frac{\partial \mathbf{C}(\mathbf{x},t)}{\partial t} = \left(\frac{\mathbf{D}}{\mathbf{R}}\right) \frac{\partial^2 \mathbf{C}(\mathbf{x},t)}{\partial x^2} - \left(\frac{\mathbf{v}_w}{\mathbf{R}}\right) \frac{\partial \mathbf{C}(\mathbf{x},t)}{\partial x} - \lambda \mathbf{C}(\mathbf{x},t)$$
(16)

gdzie: C = stężenie radionuklidu w roztworze glebowym [Bq],

 $\mathbf{v}_{\mathbf{w}} = \text{szybkość ruchu wody w glebie [cm·rok⁻¹]},$

 \mathbf{D} = tzw. współczynnik dyspersji, obejmujący procesy rzeczywistej dyfuzji oraz pionowego rozproszenia radionuklidu, będącego wynikiem przemieszczania się cieczy w układzie glebowym [cm²·rok⁻¹],

x = głębokość (zasięg) migracji [cm],

R = współczynnik opóźnienia (retardacji) ruchu radionuklidu w stosunku do ruchu roztworu definiowany jako:

$$\mathbf{R} = \mathbf{1} + \frac{\mathbf{\rho}}{\mathbf{\varepsilon}} \cdot \mathbf{k} \tag{17}$$

gdzie: $\mathbf{\rho} = \text{gęstość gleby } [g \cdot \text{cm}^{-3}],$

 $\boldsymbol{\varepsilon}$ = porowatość gleby,

 $\mathbf{k} = \text{współczynnik podziału radionuklidu pomiędzy glebę i fazę ciekłą [cm³·g⁻¹].$

Rozwiązanie równania (16), przy uwzględnieniu opadu promieniotwórczego rozciągłego w czasie (jako sumy **n** pojedynczych depozycji) prowadzi do zależności [Toso i Velasco, 2001; Kirchner i Baumgartner, 1992]:

$$\mathbf{C}(\mathbf{x},\mathbf{t}) = \sum_{j}^{n} \frac{\mathbf{C}^{0}{}_{j}}{\varepsilon \sqrt{4\pi \cdot \frac{\mathbf{D}}{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{t}_{j}}} \exp \left[-\frac{\left(\mathbf{x} - \frac{\mathbf{v}_{w}}{\mathbf{R}}\right)^{2}}{4\frac{\mathbf{D}}{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{t}_{j}} - \lambda \cdot \mathbf{t}_{j} \right]$$
(18)

gdzie: C_{j}^{0} = wielkość opadu promieniotwórczego pojawiającego się w czasie t_{j} [Bq·m⁻²].

Powyższa zależność pozwala określić szybkość przemieszczania się izotopu wraz z wodą v_w , biorąc za podstawę zmierzoną radioaktywność izotopu (stężenie) na głębokości **x**. Wartość **C**⁰ jest określana na podstawie danych literaturowych, a współczynniki dyspersji **D** i retardacji **R** muszą być wyznaczone na podstawie badań modelowych. Przyjmuje się, że współczynnik dyspersji jest niezależny od głębokości położenia warstwy gleby, jak również od czasu, jaki upłynął od chwili depozycji radionuklidu. Model ten wymaga więc znajomości większej liczby parametrów niż w przypadku modelu przedziałowego.

Model przedziałowy w wyniku prostoty założeń, na których się opiera, nie uwzględnia jednak rzeczywistych procesów zachodzących w środowisku glebowym, odpowiedzialnych za migrację radioizotopów, takich jak dyfuzja i konwekcja.

W celu zbliżenia zachowania się układu modelowego do rzeczywistego układu glebowego można uzupełnić model przedziałowy o parametry opisujące zjawisko dyfuzji [Kirchner, 1998; Hölgye i Malý, 2000]. Przyjmując więc istnienie przedziałów o jednakowych grubościach Δx , w których radionuklid przemieszcza się drogą dyfuzji można określić zależność stałej szybkości migracji $\mathbf{K}_{n,n+1}$ od współczynnika dyfuzji **D**:

$$\mathbf{K}_{\mathbf{n},\mathbf{n}+1} = \mathbf{D} / (\Delta \mathbf{x})^2 \tag{19}$$

W swoich badaniach nad migracją plutonu w profilach glebowych skorzystałem z modelu przedziałowego zakładając, że depozycja tego pierwiastka miała miejsce dwukrotnie, tj. w roku 1963 i 1986. Pierwsza z tych dat dotyczy maksimum opadu światowego plutonu, wynoszącego na naszej szerokości geograficznej ok. 12 Bq·m⁻²·rok⁻¹ [Bunzl i in., 1995a]. Druga data związana jest z opadem czernobylskim, który rzeczywiście można traktować jako wydarzenie jednorazowe. Emisja ze zniszczonego reaktora trwała bowiem tylko kilka dni [Chernobyl Ten Years, 1995].

Szybkość migracji plutonu badałem w wybranych profilach glebowych: gleb organicznych typu bielicowego (podzole) i gleb pochodzenia napływowego (fluwisole). Próbki gleb organicznych pobrałem w lasach w okolicach Lublina w roku 1996, a gleb napływowych w dolinach Wieprza (w roku 1998) i Bugu (w roku 1999) wzdłuż biegu rzek. Próbki pobierane były w ten sposób, że odsłonięty profil glebowy został podzielony na warstwy o 2,5-cm lub 5cm grubości i rozmiarach powierzchniowych 20 cm x 30 cm. W każdej warstwie oznaczyłem zawartość plutonu w Bq·kg⁻¹, a następnie przeliczyłem na opad radioaktywny wyrażony w Bq·m⁻². Wyznaczyłem również udział ^{239,240}Pu pochodzenia czernobylskiego, zgodnie z równaniem (7). Zmierzone zawartości izotopów plutonu w poszczególnych warstwach profili glebowych oraz wartości MDA i udział plutonu czernobylskiego zamieszczam w tabelach 17a,b,c. W przypadku profilu Zalew-las i Dąbrowa-las wyodrębniłem warstwę ściółki leśnej (poziom O) do wysokości 2,5 cm ponad pierwszą warstwę mineralną (poziom A), od której liczona była głębokość profilu [Komosa, 1999b].

Dane zamieszczone w tabelach 17a,b,c pozwalają na obliczenie szybkości pionowej migracji frakcji plutonu pochodzącego z opadu światowego i czernobylskiego, wykorzystując wspomniany wyżej model przedziałowy migracji. Analizowane próbki zostały również scharakteryzowane pod względem zawartości substancji organicznych, składu pierwiastkowego i granulometrycznego oraz pH wymiennego.

Pionowy rozkład zawartości ^{239,240}Pu w badanych profilach glebowych przedstawiony jest na rysunkach 21 - 32 w postaci wykresów słupkowych pokazujących zawartość ^{239,240}Pu z rozróżnieniem frakcji pochodzącej z opadu światowego i czernobylskiego w poszczególnych warstwach profilu. Wielkość opadu plutonu podaję w przeliczeniu na jednostkę powierzchni i jednostkę grubości warstwy profilu (Bq·m⁻²·cm⁻¹). Taki sposób przedstawienia wyników ułatwia porównanie pionowej dystrybucji izotopów w profilach o różnej grubości warstw.

Tabela 17a.

Zawartości izotopów plutonu w poszczególnych warstwach profili gleb leśnych, wartości limitu detekcji (MDA), wydajność separacji radiochemicznej oraz udział frakcji czernobylskiej (^{239,240}Pu_{cz.}).

X <i>X</i> (^{239,240} Pu±1σ	MDA ^{239,240} Pu	²³⁸ Pu±1σ	MDA ²³⁸ Pu	Wydajność	^{239,240} Pu _{cz.}		
warstwa	[mBq·kg ⁻¹]	[mBq·kg ⁻¹]	[mBq·kg ⁻¹]	[mBq·kg ⁻¹]	[%]	[%]		
Zalew-las								
2,5-0 cm	225±10	6	11±3	2	40	2		
0-2,5 cm	169±7	6	13±2	2	33	8		
2,5-5 cm	118±5	5	12±1	2	36	13		
5-10 cm	92±4	3	12±1	1	40	20		
10-15 cm	148±5	4	9±1	2	52	6		
15-20 cm	162±6	2	4±1	1	51	-		
20-25 cm	169±5	2	6±1	1	48	1		
25-30 cm	112±7	8	5±1	3	17	3		
30-35 cm	27±2	3	<mda< td=""><td>2</td><td>49</td><td>-</td></mda<>	2	49	-		
35-40 cm	10±1	3	<mda< td=""><td>1</td><td>40</td><td>-</td></mda<>	1	40	-		
Dąbi	rowa-las							
2,5-0 cm	235±10	6	14±3	3	39	4		
0-2,5 cm	304±14	8	21±3	5	27	6		
2,5-5 cm	512±17	5	21±2	3	72	-		
5-10 cm	365±14	6	11 ± 2	3	60	2		
10-15 cm	187±25	24	<mda< td=""><td>14</td><td>9</td><td>-</td></mda<>	14	9	-		
15-20 cm	113±40	72	<mda< td=""><td>42</td><td>3</td><td>-</td></mda<>	42	3	-		
Czerwonka-las								
0-5 cm	1405±34	3	49±3	2	78	1		
5-10 cm	275±11	5	7±2	3	63	-		
10-15 cm	80±3	3	<mda< td=""><td>2</td><td>73</td><td>-</td></mda<>	2	73	-		
15-20 cm	18±3	5	<mda< td=""><td>3</td><td>40</td><td>-</td></mda<>	3	40	-		
20-25 cm	7±2	3	2±1	1	81	-		
25-30 cm	<mda< td=""><td>3</td><td><mda< td=""><td>2</td><td>81</td><td>-</td></mda<></td></mda<>	3	<mda< td=""><td>2</td><td>81</td><td>-</td></mda<>	2	81	-		
30-35 cm	<mda< td=""><td>3</td><td><mda< td=""><td>2</td><td>66</td><td>-</td></mda<></td></mda<>	3	<mda< td=""><td>2</td><td>66</td><td>-</td></mda<>	2	66	-		
35-40 cm	<mda< td=""><td>3</td><td><mda< td=""><td>2</td><td>75</td><td>-</td></mda<></td></mda<>	3	<mda< td=""><td>2</td><td>75</td><td>-</td></mda<>	2	75	-		
Pysz	nica-las							
0-5 cm	224±13	8	14±3	3	59	7		
5-10 cm	82±10	11	<mda< td=""><td>5</td><td>52</td><td>-</td></mda<>	5	52	-		
10-15 cm	25±6	9	4±3	4	67	28		
15-20 cm	14±3	4	<mda< td=""><td>3</td><td>63</td><td>-</td></mda<>	3	63	-		
20-25 cm	9±6	9	5±3	4	52	-		
25-30 cm	<mda< td=""><td>5</td><td><mda< td=""><td>3</td><td>43</td><td>-</td></mda<></td></mda<>	5	<mda< td=""><td>3</td><td>43</td><td>-</td></mda<>	3	43	-		
30-35 cm	<mda< td=""><td>8</td><td><mda< td=""><td>3</td><td>63</td><td>-</td></mda<></td></mda<>	8	<mda< td=""><td>3</td><td>63</td><td>-</td></mda<>	3	63	-		
35-40 cm	5±2	3	4±1	2	68	-		

Tabela 17b.

Zawartości izotopów plutonu w poszczególnych warstwach profili gleb doliny Wieprza, wartości limitu detekcji (MDA), wydajność separacji radiochemicznej oraz udział frakcji czernobylskiej (^{239,240}Pu_{cz.}).

	^{239,240} Pu±1o	MDA ^{239,240} Pu	238 Pu $\pm 1\sigma$	MDA ²³⁸ Pu	Wydajność	^{239,240} Pu _{cz.}	
Warstwa	[mBq·kg ⁻¹]	[mBq·kg ⁻¹]	[mBq·kg⁻¹]	[mBq·kg ⁻¹]	[%]	[%]	
Wieprz 2							
0-5 cm	89±4	6	5±1	2	89	3	
5-10 cm	108±4	2	10±1	2	91	11	
10-15 cm	106±5	7	3±1	3	75	-	
15-20 cm	79±5	8	4±2	4	83	2	
20-25 cm	63±3	3	5±1	2	79	8	
25-30 cm	21±3	7	3±1	2	81	21	
30-35 cm	16±2	3	5±1	2	82	55	
35-40 cm	8±2	4	3±1	3	51	68	
Wie	eprz 11			•			
0-5 cm	131±8	12	<mda< td=""><td>5</td><td>46</td><td>-</td></mda<>	5	46	-	
5-10 cm	156±6	3	7±1	2	79	1	
10-15 cm	155±7	7	5±1	3	73	-	
15-20 cm	110±5	3	4±1	2	74	1	
20-25 cm	61±5	9	7±2	3	69	15	
25-30 cm	66±4	3	4±1	2	72	4	
30-35 cm	<mda< td=""><td>9</td><td>4±1</td><td>3</td><td>61</td><td>-</td></mda<>	9	4±1	3	61	-	
35-40 cm	9±2	3	<mda< td=""><td>2</td><td>64</td><td>-</td></mda<>	2	64	-	
Wieprz 22							
0-5 cm	33±4	9	15±2	3	58	84	
5-10 cm	38±7	16	12±2	5	31	56	
10-15 cm	<mda< td=""><td>7</td><td><mda< td=""><td>5</td><td>42</td><td>-</td></mda<></td></mda<>	7	<mda< td=""><td>5</td><td>42</td><td>-</td></mda<>	5	42	-	
15-20 cm	10±2	4	<mda< td=""><td>2</td><td>49</td><td>-</td></mda<>	2	49	-	
20-25 cm	4±1	3	<mda< td=""><td>2</td><td>64</td><td>-</td></mda<>	2	64	-	
25-30 cm	20±2	4	<mda< td=""><td>3</td><td>64</td><td>-</td></mda<>	3	64	-	
30-35 cm	<mda< td=""><td>6</td><td><mda< td=""><td>3</td><td>33</td><td>-</td></mda<></td></mda<>	6	<mda< td=""><td>3</td><td>33</td><td>-</td></mda<>	3	33	-	
35-40 cm	<mda< td=""><td>5</td><td><mda< td=""><td>3</td><td>56</td><td>-</td></mda<></td></mda<>	5	<mda< td=""><td>3</td><td>56</td><td>-</td></mda<>	3	56	-	
Wie	eprz 27						
0-5 cm	140±9	13	13±3	5	52	11	
5-10 cm	176±10	5	6±2	3	56	1	
10-15 cm	13±2	5	9±2	3	69	100	
15-20 cm	191±9	4	11±2	2	65	3	
20-25 cm	125±12	21	13±4	8	32	13	
25-30 cm	126±7	4	10±2	2	70	8	
30-35 cm	27±4	10	<mda< td=""><td>3</td><td>68</td><td>-</td></mda<>	3	68	-	
35-40 cm	58±3	3	3±2	2	86	2	

Tabela 17c.

Zawartości izotopów plutonu w poszczególnych warstwach profili gleb doliny Bugu, wartości limitu detekcji (MDA), wydajność separacji radiochemicznej oraz udział frakcji czernobylskiej (^{239,240}Pu_{cz.}).

XX /	^{239,240} Pu±1σ	MDA ^{239,240} Pu	238 Pu±1 σ	MDA ²³⁸ Pu	Wydajność	^{239,240} Pu _{cz}			
Warstwa	[mBq·kg ⁻¹]	[mBq·kg ⁻¹]	[mBq·kg ⁻¹]	[mBq·kg ⁻¹]	[%]	[%]			
	Bug 2								
0-5 cm	197±12	7	19±3	3	72	13			
5-10 cm	124±8	3	38±3	1	75	59			
10-15 cm	155±12	10	32±4	4	36	37			
15-20 cm	125±12	11	31±5	4	38	46			
20-25 cm	67±11	13	22±5	5	36	63			
25-30 cm	47±10	14	10±4	6	34	37			
	Bug 5								
0-5 cm	169±14	11	17±4	5	43	13			
5-10 cm	198±13	8	13±2	3	65	13			
10-15 cm	93±15	17	12±5	7	26	20			
15-20 cm	69±12	14	24±5	6	30	67			
20-25 cm	61±9	12	17±4	4	37	52			
25-30 cm	<mda< td=""><td>8</td><td><mda< td=""><td>4</td><td>52</td><td>-</td></mda<></td></mda<>	8	<mda< td=""><td>4</td><td>52</td><td>-</td></mda<>	4	52	-			
Bug 7									
0-5 cm	81±10	11	7±3	4	42	11			
5-10 cm	59±9	11	17±4	5	39	54			
10-15 cm	79±9	9	10±3	4	57	20			
15-20 cm	205±16	10	5±3	4	51	-			
20-25 cm	97±9	9	4±2	3	57	-			
25-30 cm	103±8	8	12±3	3	60	17			
Bug 10									
0-5 cm	99±10	10	5±3	4	46	26			
5-10 cm	23±6	7	<mda< td=""><td>3</td><td>24</td><td>-</td></mda<>	3	24	-			
10-15 cm	14±6	9	<mda< td=""><td>4</td><td>52</td><td>-</td></mda<>	4	52	-			
15-20 cm	17±3	4	1±1	1	54	4			
20-25 cm	59±7	8	<mda< td=""><td>3</td><td>59</td><td>-</td></mda<>	3	59	-			
25-30 cm	21±4	4	<mda< td=""><td>1</td><td>60</td><td>-</td></mda<>	1	60	-			



Rysunek 21. Pionowy rozkład opadu ^{239,240}Pu [Bq·m⁻²·cm⁻¹] w warstwach gleby profilu Zalew-las.



Rysunek 22. Pionowy rozkład opadu 239,240 Pu [Bq·m⁻²·cm⁻¹] w warstwach gleby profilu Dąbrowa-las.



Rysunek 23. Pionowy rozkład opadu 239,240 Pu [Bq·m⁻²·cm⁻¹] w warstwach g leby profilu Pysznica-las.







las.

Rysunek 25. Pionowy rozkład opadu ^{239,240}Pu [Bq·m⁻²·cm⁻¹] w warstwach gleby profilu Wieprz, pkt. 2.



Rysunek 26. Pionowy rozkład opadu ^{239,240}Pu [Bq·m⁻²·cm⁻¹] w warstwach gleby profilu Wieprz,



Rysunek 27. Pionowy rozkład opadu ^{239,240}Pu [Bq·m⁻²·cm⁻¹] w warstwach gleby profilu Wieprz, pkt.22.



Rysunek 28. Pionowy rozkład opadu ^{239,240}Pu [Bq·m⁻²·cm⁻¹] w warstwach gleby profilu Wieprz,

pkt. 27



Rysunek 29. Pionowy rozkład opadu ^{239,240}Pu [Bq·m⁻²·cm⁻¹] w warstwach gleby profilu Bug, pkt. 2.



Rysunek 30. Pionowy rozkład opadu ^{239,240}Pu [Bq·m⁻²·cm⁻¹] w warstwach gleby profilu Bug, pkt. 5.



Rysunek 31. Pionowy rozkład opadu ^{239,240}Pu [Bq·m⁻²·cm⁻¹] w warstwach gleby profilu Bug, pkt. 7.



Rysunek 32. Pionowy rozkład opadu ^{239,240}Pu [Bq·m⁻²·cm⁻¹] w warstwach gleby profilu Bug, pkt 10.



Rysunek 33. Skumulowana zawartość procentowa ^{239,240}Pu w profilach gleb leśnych: Zalew, Dąbrowa, Czerwonka i Pysznica.



Rysunek 34. Skumulowana zawartość procentowa ^{239,240}Pu w profilach gleb doliny Wieprza.



Rysunek 35. Skumulowana zawartość procentowa ^{239,240}Pu w profilach gleb doliny Bugu.

Jak można zaobserwować na rysunkach, pionowy rozkład ^{239,240}Pu pomiędzy kolejne warstwy profilu nie jest równomierny. Jest to wynikiem nie tylko rzeczywistej nierównomiernej dystrybucji tych izotopów w glebie, ale też niepewności pomiarowej związanej z określaniem stężenia plutonu i stosunkowo dużej grubości warstw profilu (wynoszącej 2,5 lub 5 cm), w których zawartość plutonu została określona jako średnia wartość dla całej warstwy.

Największe stężenia plutonu widoczne są w warstwie powierzchniowej, szczególnie w profilach gleb leśnych. Ilości plutonu pochodzenia czernobylskiego są niewielkie, a większy ich udział można zaobserwować w dwu profilach glebowych z doliny Bugu i jednym z doliny Wieprza (ale przy bardzo małej całkowitej zawartości izotopów plutonu, co prowadzi do zwiększonego błędu pomiarowego i większej niepewności w określaniu frakcji czernobylskiej).

W celu lepszego uwidocznienia zmian zawartości izotopów ^{239,240}Pu wraz z głębokością na rysunkach 33 - 35 przedstawiam zależność skumulowanej procentowej zawartości tych izotopów od głębokości. Można w ten sposób określić poziom, którego głębokość wyznacza warstwę zawierającą określoną część plutonu zawartego w całym profilu glebowym. Na przedstawionych rysunkach można zaobserwować odmienny przebieg krzywych opisujących przemieszczanie się plutonu w profilach gleb organicznych (rysunek 33) w porównaniu z glebami doliny Wieprza i Bugu (przedstawionymi na rysunkach 34 i 35). Z wyjątkiem profilu oznaczonego *Zalew-las*, w pozostałych profilach gleb organicznych ponad

80% całkowitej ilości plutonu zawiera się w warstwie do 10 - 15 cm głębokości (w dwu profilach ta ilość plutonu zawarta jest już w warstwie do 5 - 10 cm). Natomiast w profilach gleb z doliny Wieprza i Bugu (rysunek 34 i 35) taka ilość plutonu zawiera się dopiero w warstwie do 25 - 30 cm (Wieprz) lub do 20 - 25 cm (Bug). Rozkład plutonu pomiędzy poszczególne warstwy profilu *Zalew-las* jest odmienny niż w pozostałych profilach gleb leśnych. W warstwie na głębokości 20 - 25 cm pojawia się maksimum stężenia plutonu, a zwiększone stężenie tego pierwiastka można również zaobserwować w warstwie 0 - 2,5 cm.

Obserwowane przebiegi krzywych związane są z większą zawartością substancji organicznych w warstwie powierzchniowej gleb leśnych (średnio 12% w warstwie 0 - 5 cm) w porównaniu z pozostałymi glebami (gdzie średnia zawartość substancji organicznych wynosi 5%). Za wiązanie plutonu w glebie, jak się uważa, odpowiadają zawarte w niej substancje organiczne (a konkretnie tzw. substancje humusowe, w skład których wchodzą kwasy humusowe i fulwowe), a także jony węglanowe i wodorotlenkowe.

Kwasy humusowe i fulwowe stanowią ok. 80% wszystkich substancji organicznych zawartych w glebie [Steelink, 2002]. Są to związki o składzie nie do końca zdefiniowanym, zawierające, oprócz węgla, wodoru i tlenu, pewne ilości azotu i siarki. W ich budowie można wyodrębnić struktury liczące po 72 atomy węgla: C₇₂H₈₃O₃₈N₄. Kwasy humusowe i fulwowe można uważać za naturalne polidyspersyjne polimery o masach cząsteczkowych zawierających się w zakresie 500 – 400.000 j.m.a., zależnej od pochodzenia tych związków.

Klasyfikację substancji humusowych na kwasy humusowe, fulwowe i huminy prowadzi się biorąc pod uwagę ich rozpuszczalność w wodzie. I tak kwasami humusowymi nazywa się frakcję rozpuszczalną w wodzie o pH>3, kwasami fulwowymi – rozpuszczalną w wodzie o pH<3, a huminy stanowią substancje całkowicie nierozpuszczalne [Choppin i Wong, 1998].

Pod względem chemicznym kwasy humusowe wykazują reakcje właściwe dla grup funkcyjnych takich, jak karboksylowe, estrowe, laktonowe, karbonylowe, hydroksylowe, fenolowe, eterowe i chinonowe. Najważniejsze z nich są grupy karboksylowe, które odpowiedzialne są za silne kompleksowanie jonów metali, w tym również aktynowców. Powstające kompleksy charakteryzują się większą trwałością (stałe tworzenia zawierają się pomiędzy 10^4 a 10^8) niż odpowiednie kompleksy z EDTA. W przypadku plutonu silniejsze kompleksy tworzą tylko węglany np. PuO₂(CO₃)₂²⁻ o stałej tworzenia wynoszącej 10^{13} [Choppin i Wong, 1998].

Ze względu na właściwości polimerowe makrocząsteczek kwasu humusowego mechanizm wiązania plutonu jest dość skomplikowany i nie do końca wyjaśniony. Początkowa

adsorpcja fizyczna plutonu przy powierzchni prowadzi po pewnym czasie do adsorpcji specyficznej na grupach karboksylowych modyfikując sieć wiązań wodorowych cząsteczki polimerowej. W wyniku tego następują zmiany konformacji makrocząsteczki prowadzące do silniejszego związania plutonu wewnątrz struktury polimerowej [Choppin i Wong, 1998; Alfasi, 2002]. Obecność więc substancji organicznych w glebach ma duże znaczenie dla wiązania plutonu.

Analiza zawartości izotopów plutonu w poszczególnych warstwach profilu glebowego pozwala na obliczenie całkowitego opadu plutonu na powierzchnię gleby. Dane te przedstawiam w tabeli 18.

Tabela 18.

Sumaryczne zawartości izotopów plutonu w badanych profilach glebowych jako opad promieniotwórczy na powierzchnię profilu z uwzględnieniem frakcji czernobylskiej.

Profil		²³⁸ Pu [Ba·m ⁻²]		
Tiom	Opad światowy	Opad czernobylski	Opad sumaryczny	i u [bq m]
Zalew-las	38,2	1,8	40,0	1,9
Dąbrowa-las	53,3	0,7	54,0	1,5
Czerwonka-las	59,8	0	59,8	1,9
Pysznica-las	28,6	3,2	31,8	3,1
Wieprz, pkt.2	26,6	2,6	29,2	2,3
Wieprz, pkt.11	36,8	1,2	38,0	1,6
Wieprz, pkt.22	3,2	3,7	6,9	2,2
Wieprz, pkt.27	45,5	3,2	48,7	3,9
Bug, pkt.2	29,4	17,5	46,9	9,8
Bug, pkt.5	34,4	11,1	45,5	7,6
Bug, pkt.7	39,8	5,5	45,3	4,1
Bug, pkt.10	19,9	0,6	20,5	1,0

Przedstawione dane dotyczące izotopów ^{239,240}Pu nie odbiegają zbytnio od średniej wartości podanej przez UNSCEAR dla 40° - 50° szerokości geograficznej północnej, wynoszącej 58 Bq·m⁻² [UNSCEAR, 1982], czy określonej przez innych autorów wartości 55 Bq·m⁻² [Bunzl i in., 1994] lub zakresu 48,3 - 53,9 Bq·m⁻² [Hölgye i Malý, 2000]. Sumaryczny opad izotopów plutonu ^{239,240}Pu przedstawiony w tabeli 18 zawiera się w

granicach od 20,5 do 59,8 Bq·m⁻², a średnia wartość wynosi 35 Bq·m⁻², w tym ok. 5 Bq·m⁻² pochodzenia czernobylskiego, i średnio 3,5 Bq·m⁻² ²³⁸Pu. Zawartość plutonu pochodzenia czernobylskiego jest zdecydowanie większa w glebach doliny Bugu (średnio 27%) niż w glebach leśnych i z doliny Wieprza (w których średni udział frakcji czernobylskiej wynosi 6%). Różnica ta jest związana z większą ekspozycją obszaru doliny Bugu, położonego na wschodniej granicy Polski, na opad czernobylski.

Biorąc za podstawę oznaczone zawartości ^{239,240}Pu w warstwach profili glebowych przeliczone na opad promieniotwórczy (wyrażony w Bq·m⁻²) obliczyłem szybkości migracji oraz czas połowicznego przebywania izotopów w danej warstwie. Do obliczeń wykorzystałem program komputerowy opracowany w Zakładzie Radiochemii i Chemii Koloidów, oparty o przedziałowy model migracji z jednorazową depozycją plutonu [Zygmunt, 2000]. Obliczenia zostały przeprowadzone dla frakcji ^{239,240}Pu pochodzącego z opadu światowego i niezależnie - czernobylskiego (którego udział został wcześniej określony na podstawie wyznaczonego stosunku aktywności ²³⁸Pu do ^{239,240}Pu).

Wartości szybkości migracji pionowej, wyrażone w cm·rok⁻¹, obliczone dla każdej warstwy profilu zostały uśrednione i przedstawione w tabeli 19 w postaci średniej arytmetycznej, geometrycznej (opisującej rozkład logarytmiczno-normalny, często występujący w przypadku niewielkich oznaczanych wartości) i mediany (niewrażliwej na wartości skrajne). Szybkości migracji plutonu w poszczególnych warstwach zmieniają się dość nieregularnie. Na ogół jednak w warstwie powierzchniowej oraz głębokich warstwach profilu szybkość ta jest mała, a największe wartości przyjmuje w warstwach od 5 do 20 cm.

Tabela 19.

Średnie szybkości migracji ^{239,240}Pu [cm·rok⁻¹] pochodzącego z opadu światowego i czernobylskiego w profilach glebowych, obliczone przy użyciu modelu przedziałowego.

	Szybkość migracji pionowej 239,240 Pu [cm·rok-1]					
Profil	Opad globalny			Opad czernobylski		
Tiom	Średnia	Średnia	Mediana	Średnia	Średnia	Madiana
	arytmetyczna	geometryczna	Wiediana	arytmetyczna	geometryczna	Wiculana
Zalew-las	0,61±0,32	0,51	0,54	1,18±0,19	1,16	1,23
Dąbrowa-las	0,38±0,03	0,38	0,39	0,37±0,33	0,17	0,37
Czerwonka-las	0,11±0,03	0,10	0,12	-	-	-
Pysznica-las	0,40±0,38	0,25	0,18	0,84±0,62	0,65	0,41
Wartości średnie	0,38±0,20	0,26		0,80±0,41	0,50	
Wieprz 2	0,39±0,09	0,38	0,40	2,66±2,32	1,99	2,11
Wieprz 11	0,52±0,19	0,50	0,45	4,41±2,82	3,67	3,65
Wieprz 22	1,07±0,79	0,86	0,91	1,48±1,75	0,63	0,30
Wieprz 27	0,77±0,73	0,86	0,72	1,04±0,62	0,90	0,72
Wartości średnie	0,69±0,30	0,61		2,40±1,50	1,43	
Bug 2	0,47±0,24	0,42	0,46	1,28±0,25	1,26	1,27
Bug 5	0,30±0,16	0,27	0,24	1,35±0,81	1,19	1,13
Bug 7	0,70±0,47	0,59	0,40	0,88±0,24	0,86	1,01
Bug 10	0,88±0,73	0,58	0,87	2,64±4,00	0,85	0,50
Wartości średnie	0,58±0,25	0,44		1,54±0,76	1,02	

Z przedstawionych w tabeli 19 danych można wyciągnąć dwa główne wnioski. Pierwszy to wyraźnie mniejsza (1,5 - 3,0 razy) średnia szybkość migracji plutonu (tak pochodzenia czernobylskiego, jak i z opadu światowego) w profilach gleb organicznych (leśnych) w porównaniu z pozostałymi próbkami..

Drugi wniosek to zaobserwowana ok. 2 - 3,5-krotnie większa szybkość przemieszczania się ^{239,240}Pu pochodzenia czernobylskiego niż plutonu będącego rezultatem opadu światowego. Jest to bardzo ważny wniosek, bowiem dane dotyczące migracji plutonu pochodzenia czernobylskiego spotyka się w literaturze bardzo rzadko. Na ogół badania

migracyjne dotyczą całkowitej zawartości ^{239,240}Pu jako sumy opadu globalnego i czernobylskiego. Nie zawsze bowiem pluton czernobylski występuje w wystarczającej ilości, aby można było oszacować jego szybkość migracji. Dostępne dane literaturowe dotyczą próbek pobranych w okolicach Czernobyla [Pavlotskaya i in., 1991a, 1991b; Ivanov i in., 1996], a także terenów leśnych z okolic Monachium [Bunzl i in., 1992, 1994; Bunzl i Kracke, 1994]. Przytaczane przez autorów tych prac wartości różnią się znacznie. Szybkość migracji plutonu badana w okolicach Czernobyla nie przekraczała wartości 0,05 cm·rok⁻¹ w różnych typach gleb, natomiast w glebach leśnych z Niemiec szybkość migracji w warstwie ściółki leśnej wynosiła 2 - 4 cm·rok⁻¹ (pluton z opadu światowego w tych samych warunkach przemieszczał się z szybkością 0,08 - 0,7 cm·rok⁻¹). Trudno jednak porównywać ze sobą te dane, dotyczą bowiem różnych rodzajów gleb. Na szybkość migracji plutonu ma oczywiście wpływ postać chemiczna tego pierwiastka. Jak stwierdzono [Pavlotskaya i in., 1991a, 1991b], opad czernobylski plutonu nie był homogeniczny pod względem chemicznym. Pierwiastek ten występował w różnych formach o różnej rozpuszczalności, która jest jednym z podstawowych czynników determinujących transport izotopów w glebach.

Obliczenie przeze mnie szybkości migracji plutonu czernobylskiego było możliwe (pomimo jego niezbyt dużej zawartości, wynoszącej średnio 4,5%) dla większości profili. Obliczona średnia szybkość migracji plutonu czernobylskiego wyniosła 1,65 cm·rok⁻¹. Jest to wartość zbliżona do danych niemieckich [Bunzl i in., 1992, 1994; Bunzl i Kracke, 1994]. Jednak ok. 4-krotnie większa zawartość plutonu czernobylskiego w próbkach badanych przeze mnie umożliwiła określenie szybkości migracji plutonu czernobylskiego z większą dokładnością.

Przeprowadzone przeze mnie badania, jak można sądzić, mają duże znaczenie dla poznania zachowania się plutonu w środowisku. Są to jedynie takie badania prowadzone na terenie Polski, pozwalające na określenie szybkości migracji izotopów plutonu w glebach, uwzględniające również pluton pochodzenia czernobylskiego.

6. MECHANIZM WIĄZANIA ALFA - PROMIENIOTWÓRCZYCH IZOTOPÓW PLUTONU W GLEBACH

Obliczenie szybkości pionowego transportu izotopów w glebie daje możliwość określenia również czasu połowicznego przebywania izotopu w danej warstwie. Zgodnie z równaniem (15) czas połowicznego przebywania izotopu w danej warstwie jest równy ilorazowi grubości warstwy i szybkości migracji. Na podstawie przedstawionych w poprzednim rozdziale obliczeń stwierdziłem, że pluton pochodzący z opadu globalnego przebywa w 5-cm warstwie gleby średnio 9 lat, a z opadu czernobylskiego - 3 lata.

Pluton zawarty w górnych warstwach gleby stanowi potencjalne zagrożenie dla zdrowia człowieka. Jeśli przedostanie się on do wnętrza organizmu człowieka może powodować uszkodzenia radiacyjne wywołane emitowanym promieniowaniem alfa. Można wymienić dwa główne sposoby przedostawania się plutonu do organizmu ludzkiego. Pierwszym jest przechodzenie wraz z drobnymi, zerodowanymi cząstkami gleby do przyziemnej warstwy atmosfery w wyniku zjawiska resuspensji, skąd może być pobierany przez człowieka drogą oddechową. Drugi natomiast stanowi transport plutonu do roślin poprzez ich system korzeniowy lub liście, a następnie przedostawanie się drogą pokarmową do organizmu. O ile na wielkość zjawiska resuspensji nie ma wpływu forma chemiczna plutonu występującego w glebie, o tyle o dostępności biologicznej tego pierwiastka nie decyduje tylko czas jego przebywania w określonej warstwie gleby (gdzie system korzeniowy jest najlepiej rozwinięty), ale głównie postać chemiczna.

W próbkach środowiskowych na ogół mamy do czynienia z bardzo małymi stężeniami plutonu. Jak przedstawiłem w poprzedniej części pracy średnie stężenie plutonu w glebie w Polsce jest rzędu 100 mBq·kg⁻¹ gleby. Odpowiada to, jak można oszacować na podstawie stałej rozpadu promieniotwórczego, jednej części wagowej plutonu na 10¹⁴ części wagowych gleby. Takie stężenia plutonu w środowisku możliwe są do oznaczenia tylko dzięki emitowanemu promieniowaniu jądrowemu. W chwili obecnej metody radioanalityczne, które przedstawiłem w poprzednich częściach pracy, pozwalają na oznaczenie plutonu na tym poziomie jego stężenia.

Jedną z metod pozwalających na wstępne określenie mechanizmu wiązania pierwiastków śladowych w glebie jest metoda separacji różnych frakcji geochemicznych gleby i oznaczenia w nich zawartości tych pierwiastków śladowych. Przyjmuje się, że pierwiastek śladowy występujący w danej frakcji gleby jest zasorbowany lub związany chemicznie ze związkami stanowiącymi główny składnik tej frakcji.

Metody wydzielania odpowiednich frakcji z próbek gleb, osadów rzecznych, czy odpadów stałych wykorzystywane są szeroko w badaniach środowiskowych. Pozwalają one na określenie zachowania się np. metali ciężkich w środowisku, czy określenie możliwości ich przemieszczania się, a także przyswajania przez rośliny i zwierzęta. Występowanie badanych pierwiastków w określonych frakcjach geochemicznych może wskazywać na źródło lub rodzaj zanieczyszczeń. Można również na podstawie tego rodzaju badań wnioskować o potencjalnej mobilności danego pierwiastka śladowego. Jednak najważniejszą informacją, jaką można uzyskać na podstawie tych badań jest określenie biodostępności pierwiastka śladowego występującego w środowisku.

Separację frakcji geochemicznych można prowadzić metodami selektywnego hugowania (ekstrakcji) próbek odpowiednimi roztworami o różnej zdolności do przeprowadzania określonych związków do roztworu. Substancje te działają na zasadzie wymiany jonów, kompleksowania, zmiany rozpuszczalności wywołanej zmianą pH, czy potencjału redoks układu. Selektywne ługowanie może być prowadzone jednokrotnie (ekstrakcja pojedyncza) przy użyciu określonego odczynnika pozwalającego wydzielić interesującą frakcję. Często stosowane jest ługowanie tej samej próbki kolejno różnymi roztworami (ekstrakcja sekwencyjna). Do tych celów stosuje się wiele różnych odczynników i procedur analitycznych. Są one zebrane i opisane w pracach przeglądowych, np. Tack i Verloo (1995), czy Ure i in. (1995).

Najczęściej stosowana do celów ekstrakcji sekwencyjnej jest procedura wprowadzona przez Tessiera i in. (1979). Większość metod izolacji odpowiednich frakcji geochemicznych opiera się na tej procedurze, często z wprowadzonymi mniejszymi lub większymi modyfikacjami, polegającymi na zastąpieniu jednych odczynników innymi, wykazującymi podobne działanie. Tessier i in. (1979) wyodrębniają w ekstrakcji sekwencyjnej pięć kolejnych frakcji:

- wymienną lub łatwo dostępną (ekstrahowaną 1M roztworem chlorku magnezowego w pH 7 lub octanu sodowego w pH 8,2),
- związaną z minerałami węglanowymi (frakcja rozpuszczalna w kwasach, przechodząca do roztworu pod działaniem buforu octanowego o pH 5),

- związaną z tlenkami żelaza i manganu (usuwaną do roztworu działaniem substancji redukujących, takich jak ditionian sodowy w obecności kompleksujących jonów cytrynianowych, czy chlorowodorek hydroksyloaminy w buforze octanowym),
- związaną z materią organiczną (ulegającą utlenieniu pod wpływem nadtlenku wodoru w środowisku kwaśnym i w obecności octanu amonowego zapobiegającego ponownej adsorpcji wydzielonych frakcji),
- frakcję pozostałą, wymagającą użycia drastycznych środków prowadzących do jej rozpuszczenia (stapiania z NaOH lub rozpuszczanie przy pomocy HF).

Warunki prowadzenia poszczególnych etapów ługowania (stężenia odczynników, wartości pH, temperatura, czas kontaktu i mieszania) zostały dobrane w ten sposób, żeby zapewnić jak największą selektywność separacji poszczególnych frakcji geochemicznych. Często jednak odczynniki stosowane do wydzielania określonej frakcji mogą w pewnym stopniu reagować również z innymi frakcjami, co prowadzi do zmniejszenia selektywności separacji [Hall, 1998; Iggy Litaor i Ibrahim, 1996]. I tak na przykład, jak stwierdzili Tessier i in. (1979), do przeprowadzenia do roztworu jonów zasorbowanych fizycznie i specyficznie najlepiej jest stosować sole nieorganiczne typu MgCl₂, CaCl₂ lub NaNO₃ w dużych stężeniach rzędu 1M, aby umożliwić desorpcję wielowartościowych kationów. Inne odczynniki stosowane w tym celu, takie jak octan amonowy w pH 7 [Bunzl i n., 1995b; Amano i in., 1979], czy octan sodowy w pH 8,2 mogą częściowo rozpuszczać węglany oraz usuwać wapń związany z substancjami organicznymi, kompleksując jony wapniowe. Stosując te odczynniki trzeba więc brać pod uwagę skład gleby, aby uniknąć zmniejszenia selektywności.

Frakcja węglanowa, składająca się głównie z węglanu wapniowego w postaci czystych minerałów lub w mieszaninie z innymi węglanami, może wiązać stosunkowo duże ilości pierwiastków śladowych w postaci współstrąconej lub zastępującej jony wapniowe w strukturze węglanu. W celu rozpuszczenia tej frakcji najczęściej stosowany jest bufor octanowy o pH 5 (zawierający zwykle octan sodowy, a niekiedy amonowy) [Amano i in., 1979; Puhakainen i in., 2001].

Związki organiczne występujące w glebie, jak wspomniałem wcześniej, są to przede wszystkim substancje humusowe, czyli kwasy humusowe, fulwowe i huminy, różniące się masą cząsteczkową, zawartością grup funkcyjnych i wykazujące różną rozpuszczalność [Choppin i Wong, 1998; Steelink, 2002]. Mogą one wiązać duże ilości jonów metali poprzez adsorpcję, kompleksowanie, w tym tworzenie kompleksów chelatowych [Hall, 1998]. Destrukcja tych

kompleksów wymaga silniej działających odczynników. Mogą być tu użyte odczynniki utleniające materię organiczną, takie jak H_2O_2 w środowisku kwaśnym czy NaOCl, które jednak częściowo przeprowadzają do roztworu frakcję tlenków żelaza i manganu. Bardziej selektywnie działającym odczynnikiem jest pirofosforan sodowy rozkładający substancje humusowe poprzez kompleksowanie związanych z nimi kationów oraz powodujący dyspersję agregatów glebowych w roztworze.

Występująca w glebie frakcja amorficznych tlenków żelaza i manganu wykazuje również wysokie zdolności sorpcyjne w stosunku do pierwiastków śladowych. Dotyczy to zwłaszcza tlenków manganu, istniejących w glebie na ogół w mniejszej ilości niż tlenki żelaza, ale charakteryzujących się dużym rozwinięciem powierzchni. Frakcję tlenkową wydziela się stosując substancję redukującą: chlorowodorek hydroksyloaminy w roztworze kwaśnym, który rozpuszcza tlenki manganu w temperaturze pokojowej, a żelaza w temperaturze ok. 60°C [Tessier i in., 1979]. Czasami stosowana jest też mieszanina szczawianu amonowego z kwasem szczawiowym, która selektywnie rozpuszcza amorficzne tlenki żelaza [Hall, 1998].

W badaniach specjacji geochemicznej pierwiastków śladowych (głównie metali ciężkich występujących w glebach) stosowane są tak różnorodne procedury, że w celu porównywania wyników i umożliwienia odpowiedniej ich interpretacji wymagana jest klasyfikacja tych metod i standaryzacja międzylaboratoryjna. Zaproponowane przez Rauret (1998) procedury standardowe ograniczają wybór odczynników, uwzględniając jednak poszczególne cele badań oraz rodzaj materiału badawczego. Laboratoria Unii Europejskiej w ramach odpowiednich projektów badawczych przetestowały proponowane procedury rekomendując niektóre z nich do wykorzystania w planowanych nowych badaniach [Rauret, 1998].

Podstawowa standardowa procedura obejmuje trójetapową sekwencję ekstrakcji:

- ekstrakcja 0,1M kwasem octowym (wydzielenie frakcji wymienialnej i zasorbowanej fizycznie),
- ekstrakcja 0,1M chlorowodorkiem hydroksyloaminy o pH 2 (wydzielenie frakcji tlenków Fe i Mn),
- ekstrakcja 8,8M ditlenkiem wodoru w pH 2 3 z późniejszym wprowadzeniem 1M octanu amonowego w pH 2 (wydzielenie frakcji organicznej).

Procedury te jednak nie są jeszcze w powszechnym użyciu i wymagają badań dotyczących możliwości ich zastosowania w przypadku próbek o różnym składzie i pochodzeniu. Brak jest też odpowiedniego materiału referencyjnego [Rauret, 1998].

Metody ekstrakcji sekwencyjnej stosowane dla określania ilości plutonu związanego z poszczególnymi frakcjami gleb są niezbyt często spotykane w literaturze. Dostępne dane dotyczą badań obszarów o zwiększonej zawartości tego izotopu, skażonych w wyniku wypadków jądrowych np. w Palomares [Antón i in., 1994], czy w Czernobylu [Amano i in., 1997], a także działalności zakładów przeróbki paliwa jądrowego: Rocky Flat [Iggy Litaor i Ibrahim, 1996], Dounreay [Cook i in., 1984], Sellafield [Schultz i in., 1998]. Jest to zrozumiałe, bowiem rozdzielenie próbki na frakcje geochemiczne powoduje zróżnicowanie stężeń izotopu w poszczególnych frakcjach i ich zmniejszenie w stosunku do stężenia w próbce przed wykonaniem ekstrakcji sekwencyjnej. Przy niewielkiej zawartości plutonu w próbce wymaga to użycia odpowiednich metod separacji radiochemicznej i odpowiedniego ustalenia warunków pomiarowych. Z powodu łatwiejszej detekcji najczęściej badania tego typu prowadzono wykorzystując gamma-promieniotwórczy izotop ¹³⁷Cs pochodzący z opadu światowego. Izotopom plutonu natomiast w literaturze światowej poświęcono dotychczas tylko trzy prace [Nagao i in., 1999; Haque i Nakanishi, 1999; Bunzl i in., 1995b].

W swoich badaniach dotyczących ekstrakcji sekwencyjnej w celu określenia mechanizmu wiązania plutonu w glebie wykorzystałem próbki powierzchniowe (do 10 cm głębokości) gleb nieuprawnych, pobranych z terenów Bornego Sulinowa (w roku 1993), doliny Wieprza (w 1998) i okolic Czernobyla (w 1991). Poddałem badaniom również próbki pochodzące z profilu glebowego Dąbrowa-las i Czerwonka-las w celu określenia ilości plutonu związanego z poszczególnymi frakcjami na różnych głębokościach w glebie organicznej (leśnej). Ilości materiału glebowego pobranego do analizy zawierały się w granicach 10 - 50 g, zależnie od całkowitego stężenia plutonu. W badanych próbkach określiłem wcześniej zawartości alfa-promieniotwórczych izotopów plutonu, a w profilach glebowych szybkości jego migracji pionowej, co zostało opisane w poprzednich rozdziałach.

Całkowitą zawartość izotopów plutonu w próbkach poddanych ekstrakcji sekwencyjnej podaję w tabeli 20.

Tabela 20.

Zawartości izotopów plutonu w próbkach gleby poddanych ługowaniu sekwencyjnemu (próbki z Bornego Sulinowa oznaczyłem - *BS*, z doliny Wieprza - *W*, z poszczególnych warstw profilu Dąbrowa - *D*, Czerwonka -*C* oraz z dwu warstw profilu z okolic Czernobyla - *Bragin*).

	239,240 Pu ± 1 σ	238 Pu ± 1 σ	Udział ^{239,240} Pu
Próbka	[mBq·kg ⁻¹]	[mBq·kg ⁻¹]	czernobylskiego [%]
BS 11	244 ± 42	34 ± 17	23 ± 12
BS 14	557 ± 101	25 ± 11	3 ± 0
BS 16	557 ± 14	22 ± 2	2 ± 0
BS 50	737 ± 140	30 ± 22	2 ± 0
W 2	110 ± 4	8 ± 1	9 ± 1
W 11	170 ± 9	7 ± 1	2 ± 1
W 22	58 ± 4	11 ± 1	34 ± 4
W 27	180 ± 10	17 ± 2	14 ± 1
Bragin 0-5	18600 ± 4800	8100 ± 2300	86 ± 33
Bragin 5-10	580 ± 60	113 ± 30	35 ± 10
D 2,5-0	294 ± 22	26 ± 5	12 ± 3
D 0-2,5	317 ± 24	13 ± 3	2 ± 0
D 2,5-5	522 ± 25	18 ± 3	1 ± 0
D 5-10	303 ± 16	<1	0
C 0-5	1285 ± 54	64 ± 5	4 ± 0
C 5-10	254 ± 15	3 ± 1	0
C 10-15	73 ± 7	<4	0

W swoich badaniach wykorzystałem dwie procedury ekstrakcji sekwencyjnej. Jedna została oparta na procedurze opracowanej przez Tessiera i in. (1979), a także modyfikacji wprowadzonej przez Haque i Nakanishi (1999), którzy badali wiązanie plutonu z odpowiednimi frakcjami morskich osadów dennych. Została ona oznaczona jako *procedura I*. Druga została oparta na stosowanej przez Cooka i in. (1984) w badaniach skażonej plutonem gleby pochodzącej z okolic elektrowni jądrowej w Dounreay (Wielka Brytania). Ta procedura została przeze mnie oznaczona jako *procedura II* [Komosa, 2002].

Procedury przedstawione przez wspomnianych autorów nie mogły być przeze mnie zastosowane bezpośrednio ze względu na inny skład analizowanych próbek oraz stosowany
przeze mnie określony sposób przygotowywania próbek do alfa-spektrometrycznych pomiarów radioaktywności plutonu.

Przeprowadziłem więc badania w celu ustalenia wpływu obecności danego odczynnika stosowanego w procedurze ekstrakcji sekwencyjnej na dalsze etapy separacji radiochemicznej plutonu. Obecność tego odczynnika nie powinna w znaczący sposób utrudniać prowadzenia separacji plutonu (poprzez kolejne etapy współstrącania i oczyszczania metodą jonowymienną), jak również powodować zmniejszanie wydajności całego procesu separacji radiochemicznej.

Spośród odczynników proponowanych przez Tessiera i in. (1979) do sekwencyjnej ekstrakcji poszczególnych frakcji geochemicznych gleby wybrałem MgCl₂, bufor octanowy, chlorowodorek hydroksyloaminy w roztworze kwasu octowego i ditlenek wodoru w obecności octanu amonowego. Pozostałość po ekstrakcji poddawałem, odmiennie niż proponował autor omawianej pracy, ługowaniu roztworem kwasu solnego, który, jak przedstawiłem wcześniej, z dobrą wydajnością przeprowadzał do roztworu pluton zawarty w próbkach glebowych.

Roztwory otrzymane po rozdzieleniu frakcji glebowych odparowałem do objętości ok. 50 cm³ z niewielkim dodatkiem HCl. Do każdego roztworu dodałem znacznika izotopowego ²⁴²Pu i poddałem opisanej w rozdziale 3 procedurze analitycznej w celu określenia ilości plutonu obecnego w danej frakcji. Frakcje otrzymane zgodnie z procedurą I nie nastręczały większych trudności w rozdziale radiochemicznym plutonu. Niektóre ze stosowanych odczynników w trakcie odparowywania ulegały rozkładowi lub częściowo opuszczały roztwór, co zmniejszało możliwość interferencji w trakcie kolejnych etapów wydzielania plutonu z poszczególnych roztworów po ekstrakcji sekwencyjnej.

W procedurze II do wydzielenia organicznej frakcji gleby użyłem roztworu pirofosforanu sodowego, a do ekstrakcji frakcji tlenków żelaza i manganu – szczawianu amonowego w obecności kwasu szczawiowego.

Użycie tych odczynników wymagało opracowania odpowiednich modyfikacji dalszych etapów separacji plutonu. Odparowanie tych roztworów powodowało ich zatężenie i krystalizację osadów, co uniemożliwiało wykonania współstrącania plutonu z osadami wodorotlenku żelaza lub szczawianu wapnia, wymaganych przy oznaczaniu plutonu.

Przeprowadzone przeze mnie badania wykazały, że w przypadku próbek zawierających duże stężenia fosforanów należy wprowadzić modyfikację procedury polegającą na przykład na zastosowaniu dużego nadmiaru kwasu szczawiowego i wprowadzeniu do roztworu

niewielkiej ilości jonów wapniowych. W tych warunkach następuje wytrącanie osadu szczawianu wapniowego, który tylko w niewielkim stopniu jest zanieczyszczony fosforanem wapniowym. Otrzymany osad po rozkładzie termicznym może być poddany dalszej procedurze separacji radiochemicznej w celu oznaczenia plutonu.

Roztwór otrzymany w wyniku wyekstrahowania z gleby frakcji tlenków żelaza i manganu, zawierający mieszaninę kwasu szczawiowego i szczawianu amonowego wymagał również zmiany procedury analitycznej. Zatężenie tego roztworu było możliwe tylko w niewielkim stopniu, dalsze odparowywanie prowadziło bowiem do krystalizacji. W tym przypadku ustaliłem, że wystarczy dodatek niewielkiej ilości jonów wapniowych oraz niewielkie podwyższenie pH, aby nastąpiło wytrącenie osadu szczawianu wapniowego zawierającego współstrącony pluton obecny w wyekstrahowanej frakcji glebowej. Szczegółowe warunki prowadzenia ekstrakcji sekwencyjnej w obu opracowanych przeze mnie procedurach (oznaczonych jako *procedura I* i *procedura II*), to jest rodzaj i stężenie odczynników, stosunek masy próbki do objętości roztworu, czas prowadzenia ekstrakcji i temperaturę podaję w tabeli 21.

Tabela 21.

Roztwory i warunki sekwencyjnej ekstrakcji próbek gleby (*c.st./roztw.* - oznacza stosunek masy ciała stałego [g] do objętości roztworu [cm³], *czas/temp.* - oznacza czas kontaktu próbki z roztworem w określonej temperaturze, jeśli jest ona inna niż temperatura pokojowa)

Frakcia	Procedura I		Procedura II			
Takoju	roztwory	c.st./roztw.	czas/temp.	roztwory	c.st./roztw.	czas/temp.
A. wymienialna	1M MgCl ₂ , pH 7	1 / 12	1h	0,05M CaCl ₂	1 / 20	18h
B. węglanowa	1M CH₃COOH, CH₃COONa, pH 5	1 / 12	5h	0,5М СН₃СООН	1 / 20	18h
C. tlenków Fe/Mn	0,04M NH ₂ OH·HCl, 25% CH ₃ COOH, pH 5	1 / 12	6h / 96°	0,1M H ₂ C ₂ O ₄ , 0,175M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ , pH 3	1 / 75	18h
D. organiczna	0,02M HNO ₃ , H ₂ O ₂ , pH 2 0,64M CH ₃ COONH ₄ , 4% HNO ₃	1 / 3,5 1 / 9,6 1 / 20	4h / 85° 0,5h	0,1M Na ₄ P ₂ O ₇	1 / 100	18h
E. pozostała	6M HCl	1 / 15	1h / 90°	6M HCl	1 / 15	1h / 90°

Opracowane i wprowadzone przeze mnie do procedur analitycznych modyfikacje użytych metod umożliwiły wykorzystanie obu procedur (oznaczonych jako *I* i *II*) do wydzielenia odpowiednich frakcji geochemicznych gleby i oznaczenia w nich zawartości plutonu. Procedura II okazała się jednak bardziej uciążliwa w realizacji ze względu na wymagany długi czas prowadzenia ekstrakcji: każdy etap ługowania odpowiednim odczynnikiem trwał 18 godz. W procedurze I czas ługowania był znacznie krótszy, chociaż istniała konieczność prowadzenia ekstrakcji w podwyższonej temperaturze. Większość badań wykonałem więc z wykorzystaniem procedury I.

Radioaktywność izotopów plutonu, wydzielonych z odpowiednich frakcji glebowych określiłem metodą spektrometrii promieniowania alfa w stosunku do całej wielkości próbki podając całkowitą radioaktywność plutonu zawartą w poszczególnych wyekstrahowanych frakcjach.

Biorąc pod uwagę sumę wyznaczonych w ten sposób radioaktywności we wszystkich frakcjach obliczyłem udział procentowy plutonu związanego z poszczególnymi frakcjami. Wyniki oznaczeń plutonu w wydzielonych frakcjach geochemicznych próbek gleb o różnym pochodzeniu podaję w tabelach 22 - 26.

Tabela 22.

Oznaczone ilości ^{239,240}Pu [mBq/próbkę] oraz jego udział procentowy w poszczególnych frakcjach glebowych próbek powierzchniowej warstwy gleby z Bornego Sulinowa (frakcje: *A* - wymienialna, *B* - węglanowa, *C* - tlenków Fe/Mn, *D* - organiczna, *E* - pozostała). Procedura II.

Dráhlzo	Frakcja	239,240 Pu ± 1 σ	Udział ^{239,240} Pu
РТООКА		[mBq/próbkę]	[%]
	А	$0,48 \pm 0,06$	$13,6 \pm 2,0$
	В	$0,13 \pm 0,05$	$3,7 \pm 1,5$
BS 11	С	$0,50 \pm 0,08$	$14,2 \pm 2,5$
	D	$2,15 \pm 0,24$	$61,1 \pm 8,3$
	Е	$0,26 \pm 0,07$	$7,4 \pm 2,1$
	А	$0,10 \pm 0,05$	$1,0 \pm 0,5$
	В	<0,1	0
BS 14	С	$1,06 \pm 0,09$	$10,8 \pm 3,2$
	D	$8,50 \pm 0,60$	$85,9 \pm 8,0$
	Е	$0,23 \pm 0,06$	$2,3 \pm 0,6$
	А	$0,31 \pm 0,08$	$2,2 \pm 0,6$
	В	$0,18 \pm 0,06$	$1,2 \pm 0,4$
BS 16	С	$3,01 \pm 0,18$	$20,7 \pm 1,6$
	D	$10,8 \pm 0,7$	$74,2 \pm 5,9$
	Е	$0,25 \pm 0,05$	$1,7 \pm 0,3$
BS 50	А	<0,12	0
	В	$0,23 \pm 0,06$	$1,2 \pm 0,3$
	С	$6,03 \pm 0,25$	$31,8 \pm 1,9$
	D	$11,8 \pm 0,8$	$61,9 \pm 4,8$
	Е	$0,97 \pm 0,09$	$5,1 \pm 0,5$

Tabela 23.

Oznaczone ilości ^{239,240}Pu [mBq/próbkę] oraz jego udział procentowy w poszczególnych frakcjach glebowych próbek powierzchniowej warstwy gleby z doliny Wieprza. (frakcje: *A* - wymienialna, *B* - węglanowa, *C* - tlenków Fe/Mn, *D* - organiczna, *E* - pozostała). Procedura I.

Du (hlas		239,240 Pu ± 1 σ	Udział ^{239,240} Pu
Probka	Паксја	[mBq/próbkę]	[%]
	А	$0,91 \pm 0,08$	$25,2 \pm 2,6$
	В	$0,27 \pm 0,06$	$7,5 \pm 1,7$
W 2	С	$0,52 \pm 0,08$	$14,4 \pm 2,3$
	D	$0,98 \pm 0,10$	$27,1 \pm 3,1$
	Е	$0,93 \pm 0,10$	$25,8 \pm 3,1$
	А	$0,38 \pm 0,06$	10,7 ±1,8
	В	$0,16 \pm 0,05$	$4,5 \pm 1,4$
W 11	С	$0,30 \pm 0,07$	$8,5 \pm 2,0$
	D	$1,38 \pm 0,13$	$38,9 \pm 4,3$
	Е	$0,33 \pm 0,13$	$37,5 \pm 4,3$
	А	$2,53 \pm 0,20$	$51,8 \pm 5,5$
	В	<0,37	0
W 22	С	$0,79 \pm 0,18$	$16,2 \pm 3,9$
	D	$0,38 \pm 0,08$	$7,8 \pm 1,7$
	Е	$1,18 \pm 0,20$	$24,2 \pm 4,4$
	А	$0,65 \pm 0,38$	$13,8 \pm 8,2$
W 27	В	$0,70 \pm 0,15$	$14,9 \pm 3,5$
	С	<1,9	0
	D	$1,52 \pm 0,22$	$32,3 \pm 5,8$
	Е	$1,84 \pm 0,17$	$39,1 \pm 5,4$

Tabela 24.

Oznaczone ilości ^{239,240}Pu [mBq/próbkę] oraz jego udział procentowy w poszczególnych frakcjach glebowych próbek z dwu warstw profilu gleby z okolic Czernobyla (Bragin) (frakcje: *A* - wymienialna, *B* - węglanowa, *C* - tlenków Fe/Mn, *D* - organiczna, *E* - pozostała). Procedura II.

Drábko	Frakcja	239,240 Pu ± 1 σ	Udział ^{239,240} Pu
РГОДКА		[mBq/próbkę]	[%]
	А	$2,08 \pm 0,09$	$0,5 \pm 0,03$
	В	$2,28 \pm 0,12$	$0,5 \pm 0,03$
Bragin 0-5	С	$50,0 \pm 1,1$	$12 \pm 0,5$
	D	$318 \pm 13,7$	$76 \pm 4,1$
	Ε	$44,2 \pm 0,9$	$11 \pm 0,02$
	А	$0,04 \pm 0,02$	$0,4 \pm 0,2$
	В	<1,2	0
Bragin 5-10	С	$4,05 \pm 0,20$	$42,2 \pm 3,2$
	D	$4,18 \pm 0,48$	$43,6 \pm 5,6$
	Е	$1,32 \pm 0,13$	$13,8 \pm 1,6$

Oznaczone ilości ^{239,240}Pu [mBq/próbkę] oraz jego udział procentowy w poszczególnych frakcjach glebowych próbek z kolejnych warstw profilu glebowego z Dąbrowy-lasu (frakcje: *A* - wymienialna, *B* - węglanowa, *C* - tlenków Fe/Mn, *D* - organiczna, *E* - pozostała). Procedura I.

Dráhlza	Frakcja	239,240 Pu ± 1 σ	Udział ^{239,240} Pu
Ргодка		[mBq/próbkę]	[%]
	А	$0,19 \pm 0,18$	$0,94 \pm 0,96$
	В	$3,08 \pm 1,56$	$15,5 \pm 9,5$
D 2,5-0	С	$1,15 \pm 0,63$	$5,8 \pm 3,8$
	D	$3,48 \pm 0,38$	$17,4 \pm 6,3$
	Е	$12,04 \pm 6,68$	$60,4 \pm 39,5$
	А	$0,66 \pm 0,40$	$4,8 \pm 3,2$
	В	$1,54 \pm 0,83$	$11,2 \pm 6,9$
D 0-2,5	С	$1,91 \pm 1,15$	$13,9 \pm 9,3$
	D	$6,67 \pm 3,37$	$48,6 \pm 28,3$
	Е	$2,95 \pm 1,57$	$21,5 \pm 13,0$
	А	$4,05 \pm 0,39$	$23,6 \pm 3,0$
	В	$1,10 \pm 0,29$	$6,4 \pm 1,8$
D 2,5-5	С	$3,17 \pm 1,08$	$18,5 \pm 6,5$
	D	$5,37 \pm 0,48$	$31,4 \pm 3,7$
	Е	$3,42 \pm 0,43$	20 ± 3
	А	$0,98 \pm 0,00$	$9,1 \pm 0,7$
	В	$3,82 \pm 0,47$	$35,3 \pm 5,2$
D 5-10	С	$2,81 \pm 0,56$	$26,0 \pm 5,6$
	D	$1,01 \pm 0,30$	$9,3 \pm 2,8$
	Е	$2,20 \pm 0,31$	$20,3 \pm 3,3$
	А	$0,67 \pm 0,21$	$6,3 \pm 2,0$
	В	$0,11 \pm 0,21$	$1,0 \pm 2,0$
D 10-15	С	$4,78 \pm 0,48$	$45,1 \pm 5,5$
	D	<0,8	0
	Е	$5,02 \pm 0,49$	$47,5 \pm 5,7$

Tabela 26.

Oznaczone ilości ^{239,240}Pu [mBq/próbkę] oraz jego udział procentowy w poszczególnych frakcjach glebowych próbek z kolejnych warstw profilu glebowego z Czerwonki-lasu (frakcje: *A* - wymienialna, *B* - węglanowa, *C* - tlenków Fe/Mn, *D* - organiczna, *E* - pozostała). Procedura I.

Daáblas	Erolacio	239,240 Pu ± 1 σ	Udział ^{239,240} Pu
Ргодка	ггаксја	[mBq/próbkę]	[%]
	А	$0,97 \pm 0,42$	$3,7 \pm 1,6$
	В	$3,10 \pm 0,32$	$12 \pm 1,4$
C 0-5	С	$3,60 \pm 0,42$	$13,9 \pm 1,8$
	D	$15,68 \pm 1,19$	$60,6 \pm 5,7$
	Е	$2,53 \pm 0,40$	$10 \pm 1,7$
	А	$0,32 \pm 0,13$	$4,3 \pm 1,8$
	В	$0,31 \pm 0,27$	$4,2 \pm 3,7$
C 5-10	С	$3,35 \pm 0,42$	$45,2 \pm 6,6$
	D	$0,62 \pm 0,27$	$8,4 \pm 3,7$
	Е	$2,80 \pm 0,03$	$37,9 \pm 3,0$
	А	<3,2	0
C 10-15	В	$0,79 \pm 0,22$	$50,8 \pm 17,2$
	С	<1,6	0
	D	$0,76 \pm 0,20$	$49,2 \pm 16,0$
	Е	<1,4	0

W wyniku przeprowadzonych pomiarów alfa-spektrometrycznych określiłem zawartość ^{239,240}Pu oraz ²³⁸Pu w próbkach. Ilości tego ostatniego izotopu były jednak bardzo małe, niejednokrotnie nieprzekraczające wielkości limitu detekcji określonego w danych warunkach. Dlatego też pod uwagę wziąłem jedynie izotopy ^{239,240}Pu. Spośród analizowanych wcześniej próbek gleb z terenów nieuprawnych Bornego Sulinowa i doliny Wieprza wybrałem po 4 próbki charakteryzujące się stosunkowo wysoką zawartością ^{239,240}Pu (od ok. 60 do 700 mBq·kg⁻¹ warstwy powierzchniowej do 10 cm głębokości). Jak wskazuje stosunek izotopowy ²³⁸Pu / ^{239,240}Pu pluton występujący w badanych próbkach pochodzi głównie z opadu światowego. Obliczony średni udział opadu czernobylskiego wynosił kilka procent (co przedstawia tabela 20).

Do badań wiązania plutonu przez wydzielone frakcje glebowe wybrałem również próbki z kilku kolejnych warstw dwu profili glebowych (gleby z terenów leśnych okolic

miejscowości Dąbrowa i Czerwonka). Głębsze warstwy profilu zawierały bardzo małe ilości plutonu, więc ich oznaczenie po rozdzieleniu gleby na frakcje byłoby trudne i obarczone dużym błędem. Dlatego też próbki z warstw leżących poniżej 15 cm nie były poddane badaniom. Udział opadu czernobylskiego w badanych próbkach profili był niewielki, w zasadzie można było określić jego ilość jedynie w warstwach do 5 cm głębokości. Można więc przyjąć, że cała ilość plutonu zawartego w próbkach była wynikiem opadu globalnego.

Dla porównania przeprowadziłem również badania dwu próbek z kolejnych warstw profilu glebowego skażonego w dużym stopniu opadem czernobylskim. Były to próbki z miejscowości Bragin leżącej w pobliżu Czernobyla. Ponieważ próbki te pobrano 5 lat po katastrofie, 5-cm warstwa powierzchniowa gleby zawierała 85% plutonu czernobylskiego, a warstwa 5-10 cm już tylko 35% (co jest wciąż wartością znacznie przekraczającą średnią zawartość plutonu czernobylskiego w badanych przeze mnie glebach wschodniej Polski).

Jak wspomniałem wcześniej pluton wiąże się w glebie głównie z substancjami humusowymi, co potwierdzają moje wcześniej opisane badania dotyczące korelacji całkowitej zawartości plutonu i substancji organicznych w glebach. W badanych osadach dennych rzek stwierdziłem również wyraźną korelację pomiędzy zawartością plutonu i wapnia. Jest to wynikiem wiązania obu pierwiastków przez substancje humusowe.

Za wiązanie plutonu odpowiedzialne są makromolekuły kwasów humusowych o masach molowych dużo większych od 2000 j.m.a. [Agapkina i in., 1995]. Pierwszym etapem oddziaływania kationów plutonu z anionową makrocząsteczką kwasu humusowego jest sorpcja fizyczna. Następnie pluton jest wiązany chemicznie, głównie poprzez grupy karboksylowe kwasu humusowego. W wyniku tego oddziaływania następuje zmiana konformacji makrocząsteczki, co prowadzi do przemieszczania się plutonu w głąb makrocząsteczki do miejsc silniej wiążących, a nawet zamykania plutonu wewnątrz struktury kwasu humusowego [Choppin i Wong, 1998].

Wyniki uzyskane metodą separacji frakcji glebowych przedstawiam (oprócz tabel 22 - 26) również na rysunkach 36 - 40, które pokazują udział ^{239,240}Pu w poszczególnych frakcjach próbek gleb z doliny Wieprza (rysunek 36), Bornego Sulinowa (rysunek 37), a także próbek profili glebowych z Dąbrowy (rysunek 38), Czerwonki (rysunek 39) i Bragina (rysunek 40).



Rysunek 36. Dystrybucja ^{239,240}Pu pomiędzy frakcje geochemiczne gleb doliny Wieprza.



Rysunek 37. Dystrybucja^{239,240}Pu pomiędzy frakcje geochemiczne gleb Bornego Sulinowa.

Przedstawione na rysunkach 36 i 37 wyniki pokazują odmienne zachowanie się plutonu w tych dwu typach gleb: aluwialnych z doliny Wieprza i bielicowych z nieużytków Bornego Sulinowa. Jak wynika z powyższych rysunków w glebach aluwialnych około 75% całej ilości ^{239,240}Pu rozłożone jest równomiernie pomiędzy frakcję łatwo wymienną, organiczną i pozostałą, tj. trudno rozpuszczalną. W glebach Bornego Sulinowa ok. 70% całkowitej ilości plutonu związane jest z frakcją organiczną, 20% z frakcją tlenków żelaza i manganu, a pozostałe frakcje zawierają jedynie po kilka procent całkowitej ilości plutonu. Taki rozkład plutonu jest typowy dla większości gleb pochodzących z trawiastych terenów nieuprawnych [Antón i in., 1994; Iggy Litaor i Ibrahim, 1996; Cook i in., 1984; Bunzl i in., 1995b]. Zaobserwowane przeze mnie różnice w dystrybucji plutonu pomiędzy wydzielone frakcje glebowe tych dwu typów gleb związane są niewątpliwie z różnym pochodzeniem tych gleb i wynikającymi stąd różnicami w składzie chemicznym.

Bardzo ważnym wnioskiem wypływającym z przeprowadzonych badań, których wyniki przedstawiam na rysunkach 36 i 37 jest ustalenie, że w przypadku gleb aluwialnych przeszło 30% plutonu występuje w formie łatwo dostępnej. Dodatkowo, biorąc pod uwagę frakcję węglanową, również stosunkowo łatwo dostępną, można stwierdzić, że sumaryczny udział plutonu w obu frakcjach przewyższa 40%. Oznacza to, że 40% całej ilości plutonu jest w formie dosyć labilnej, która może w odpowiednich warunkach przemieszczać się wraz z roztworem glebowym, jak również może być pobierana przez korzenie roślin. Natomiast w przypadku gleb bielicowych Bornego Sulinowa w obu omawianych frakcjach znajduje się łącznie tylko ok. 6% plutonu. Więc pozostałe ilości plutonu są stosunkowo silnie związane z glebą, czyli w niewielkim stopniu ulegają przemieszczaniu i przechodzeniu do roślin.



Rysunek 38. Dystrybucja ^{239,240}Pu pomiędzy frakcje geochemiczne poszczególnych warstw profilu glebowego Dąbrowa-las.

Na rys. 38 przedstawione są wyniki badania dystrybucji plutonu pomiędzy frakcje glebowe poszczególnych warstw profilu gleby leśnej z Dabrowy. Biorac pod uwage wartości uśrednione w warstwach profilu do głębokości 10 cm (aby można było porównać te dane z przedstawionymi wcześniej danymi dotyczącymi doliny Wieprza i Bornego Sulinowa, otrzymanymi dla próbek pobieranych właśnie do takiej głębokości) można zauważyć, że rozkład plutonu jest nieco inny niż w przypadku gleb doliny Wieprza i Bornego Sulinowa. W przypadku omawianego profilu zaobserwowałem ok. 30% sumaryczny udział plutonu we frakcjach łatwo wymiennej i węglanowej oraz taki sam udział we frakcji organicznej. Udział natomiast plutonu we frakcji związanej z tlenkami żelaza i manganu oraz pozostałej frakcji nierozpuszczalnej wynosi po ok. 20%. Więc w odróżnieniu od wcześniej przedstawionych wyników (rys. 36 i 37) w warstwie omawianego profilu do głebokości 10 cm ok. 50% całości plutonu występuje w formie związanej z materią organiczną i tlenkami żelaza i manganu. Również odmiennie niż w poprzednim przypadku udział plutonu we frakcji łatwo dostępnej wynosi średnio 12,5%. Udział ten wzrasta wraz z głębokością, osiągając maksimum wynoszące ok. 24% w 2,5 - 5-cm warstwie humusowej. Udział plutonu w pozostałych frakcjach również zmienia się przy przechodzeniu w głab profilu glebowego: zmniejsza się

ilość plutonu we frakcji organicznej (aż do zera w warstwie 10 - 15 cm), wzrasta natomiast jego udział we frakcji tlenków Fe/Mn (osiągając maksimum w warstwie 10 - 15 cm, wynoszące ok. 45%), co wynika ze zmiany składu gleby wraz z głębokością. Najwyraźniej zmiany te objawiają się w przypadku całkowitej zawartości substancji organicznych w poszczególnych warstwach gleby. W warstwie 2,5 - 0 cm zawartość ta wynosi ok. 14% i stopniowo zmniejsza się do wartości 2% w warstwie 10 - 15 cm, co koreluje ze zmniejszaniem się udziału plutonu we frakcji organicznej.



Rysunek 39. Dystrybucja ^{239,240}Pu pomiędzy frakcje geochemiczne poszczególnych warstw profilu glebowego Czerwonka-las.

Rozkład plutonu pomiędzy frakcje glebowe profilu Czerwonka, przedstawiony na rysunku 39 jest w zasadzie zbliżony do rozkładu obserwowanego w poprzednim profilu (jeśli wziąć pod uwagę wartości uśrednione w całym profilu). W przypadku omawianego profilu analizie poddałem jedynie trzy warstwy, trudno więc zaobserwować prawidłowości w zmianach dystrybucji plutonu z głębokością. Jednak w pierwszej warstwie (0 - 5 cm), charakteryzującej się wysoką zawartością substancji organicznych (16%), około 60% całej ilości plutonu związane jest z tą frakcją. We wszystkich trzech warstwach najwięcej plutonu zawarte jest we frakcjach: organicznej i tlenków Fe/Mn (sumaryczna zawartość w tych dwu frakcjach wynosi ok. 75%, 55% i 50% w kolejnych warstwach).

Ważny ze względu na mobilość plutonu w glebie udział tego pierwiastka we frakcjach stosunkowo łatwo dostępnych (wymienialnej i węglanowej) jest mały i wynosi w pierwszych dwu warstwach ok. 16% i 8%. W najgłębszej badanej warstwie (10 - 15 cm) obserwowany jest duży (ok. 50%) udział plutonu we frakcji węglanowej. Więc dostępność plutonu dla roślin będzie zależała od wielkości ich systemów korzeniowych i możliwości wykorzystania przez nie warstwy gleby na głębokości 10 – 15 cm, zawierającej połowę całkowitej ilości plutonu w formie związanej z węglanami.



Rysunek 40. Dystrybucja ^{239,240}Pu pomiędzy frakcje geochemiczne dwu warstw profilu glebowego Bragin.

Na rysunku 40 przedstawiam wyniki badań dwu warstw profilu glebowego *Bragin*, pochodzącego z okolic Czernobyla. Zwraca uwagę minimalny udział plutonu we frakcjach łatwo dostępnych (wymienialnej i węglanowej), wynoszący ok. 0,5%. Ponieważ udział plutonu trwale związanego we frakcji nierozpuszczalnej przekracza nieco 10%, więc prawie 90% plutonu wiąże się z frakcjami organiczną i tlenkową. Frakcja tlenkowa zawiera głównie uwodnione tlenki żelaza, które stanowią drugi oprócz substancji humusowych składnik gleby będący czynnikiem wiążącym pluton. Mechanizm wiązania plutonu z tymi substancjami jest bardzo złożony i nie do końca poznany. Obejmuje zjawiska sorpcji fizycznej i chemicznej,

wymiany jonowej, współstracania, tworzenia cząstek koloidalnych itp. Badania na czystych minerałach żelaza – hematycie i getycie dowiodły, że Pu(IV) i Pu(V) są sorbowane na obu tych minerałach, chociaż w różnym stopniu. Ustalono, że Pu(V) w postaci łatwo rozpuszczalnych jonów PuO_2^+ sorbuje się chemicznie lub tworząc kompleks powierzchniowy z udziałem grup hydroksylowych tych minerałów. W przypadku Pu(IV) mechanizm wiązania jest bardziej złożony, gdyż pluton na tym stopniu utlenienia łatwo polimeryzuje tworząc cząstki koloidalne. Oddziaływanie występujące pomiędzy tymi cząstkami i również często występującymi koloidalnymi cząstkami minerałów jest oddziaływaniem typowym dla dwu cząstek koloidalnych. Główna rolę odgrywają tu siły kulombowskiego odpychania i oddziaływań van der Waalsa. W przypadku tych dwu tlenków żelaza przeważają siły przyciągające, co prowadzi do związania koloidalnego Pu(IV) z powierzchnią tlenku [Lu i in., 1998]. Dodatkowo oddziaływanie getytu z jonami Pu(V) powoduje wystąpienia reakcji dysproporcjonowania i powstania Pu(IV) i Pu(VI) [Runde i in., 2002]. Oddziaływanie tlenku manganu z jonami Pu(V) prowadzi z kolei do utlenienia plutonu do formy Pu(VI) [Choppin i Wong, 1998]. Pluton na (VI) stopniu utlenienia powoli ulega redukcji do Pu(IV), który ostatecznie, po odpowiednio długim czasie, jest formą dominującą. Związki Pu(IV) łatwo ulegają hydrolizie, a jej produkty sorbowane są również na powierzchni powyższych tlenków.

Inne składniki mineralne gleby: krzemionka i minerały ilaste mają również zdolność wiązania plutonu, chociaż w stopniu ograniczonym, mniejszym niż tlenki żelaza i dużo mniejszym niż substancje humusowe.

Ze względu na tak skomplikowany i zależny od wielu czynników mechanizm zatrzymywania plutonu przez składniki gleby zwykle zjawisko to opisuje się współczynnikiem podziału K_d , będącym stosunkiem ilości radionuklidu zasorbowanego w 1 g gleby do jego ilości zawartej w 1 cm³ roztworu glebowego. W przypadku plutonu wartość K_d jest rzędu 10⁵ cm³·g⁻¹ [Eisenbud i Gesell, 1997].

W celu umożliwienia lepszego porównania dystrybucji plutonu w przebadanych przeze mnie różnych typach gleb uśredniłem wartości otrzymane dla poszczególnych warstw profili *Dąbrowa-las, Czerwonka-las i Bragin* w zakresie od 0 do 10 cm głębokości. Z takiej samej głębokości bowiem pobrane były próbki z doliny Wieprza i Bornego Sulinowa. Otrzymane w ten sposób średnie wartości udziału procentowego plutonu w poszczególnych frakcjach przedstawiam na rysunku 41.



Rysunek 41. Udziały procentowe ^{239,240}Pu we frakcjach glebowych z doliny Wieprza (*W*), Bornego Sulinowa (*BS*), Dąbrowy-lasu (*D*), Czerwonki-lasu (*C*) i Bragina (*Bragin*) uśrednione w warstwie 0 - 10 cm.

Dane prezentowane na rys. 41 wskazują na duże podobieństwo rozkładu plutonu pomiędzy wydzielane frakcje w próbkach Bornego Sulinowa oraz Bragina, o czym świadczy wysoki współczynnik korelacji liniowej pomiędzy średnim udziałem plutonu w odpowiednich frakcjach geochemicznych tych dwu rodzajów próbek gleb wynoszący 0,97. Sumaryczny udział plutonu we frakcjach organicznej i tlenków Fe/Mn wynosi w obu rodzajach próbek ok. 90%, a pozostała ilość zawarta jest we frakcji trudno dostępnej (nierozpuszczalnej) i niewielka część we frakcjach łatwo dostępnych (wymiennej i węglanowej).

Próbki gleb z obu tych miejsc charakteryzują się zbliżonym średnim składem mineralogicznym, zawierają duże ilości krzemionki (85 - 90%), a zawartość substancji organicznych wynosi ok. 3 - 5%. Natomiast pluton występujący w tych próbkach ma różne pochodzenie: w próbkach *BS* pochodzi on z opadu globalnego, w próbkach *Bragin* - w przeważającej części z opadu czernobylskiego, z czym wiąże się niewątpliwie różna postać chemiczna tego pierwiastka. Więc podobieństwo rozkładu plutonu pomiędzy wydzielone frakcje geochemiczne pomimo różnej jego formy chemicznej świadczy o tym, że to skład

chemiczny gleby decyduje o podziale plutonu pomiędzy poszczególne frakcje glebowe. Postać chemiczna plutonu jest determinowana obecnością określonych form, w jakich występują składniki gleby, panującymi warunkami redoks i pH w roztworze glebowym. Na przykład takie substancje jak kwasy humusowe oprócz kompleksowania plutonu mogą powodować zmianę stopnia jego utlenienia redukując Pu(VI) do Pu(IV). Podobne działanie wykazują uwodnione tlenki żelaza i manganu, które jak stwierdzono, redukują Pu(V) do Pu(IV) [Choppin i Wong, 1998]. Porównując udział plutonu we frakcjach organicznych badanych gleb można stwierdzić, że nie zawsze niewielkie całkowite stężenie substancji organicznych w próbce odpowiada małemu udziałowi plutonu we frakcji organicznej. Jak wcześniej stwierdziłem analizując wyniki dotyczące profilu *Dąbrowa-las*, im większe jest stężenie substancji organicznych, tym większy jest udział plutonu w wyekstrahowanej frakcji organicznej. Jednak w przypadku próbek *BS* i *Bragin*, pomimo niewielkiego stężenia substancji organicznych, udział plutonu we frakcji organicznej jest duży. Jest to niewątpliwie związane z wielością czynników mających wpływ na chemiczne zachowanie się plutonu w glebie.

Podsumowując, na podstawie analizy średnich wartości udziału plutonu w wydzielonych frakcjach (w zakresie głębokości 0-10 cm) można stwierdzić, że najwięcej plutonu występuje we frakcji organicznej i tlenków Fe/Mn. Istnieją jednak duże różnice pomiędzy poszczególnymi rodzajami próbek. W dwu z nich (*BS* i *Bragin*) szczególnie dużo plutonu związane jest z frakcją organiczną, a sumaryczny udział plutonu we frakcji organicznej i tlenkowej wynosi ok. 90%. W pozostałych próbkach (*W*, *D* i *C*) obserwuje się w miarę równomierny rozkład plutonu pomiędzy frakcję organiczną, tlenkową i pozostałą. Największe znaczenie dla mobilności plutonu ma jego zawartość we frakcji wymiennej (łatwo dostępnej) i węglanowej (również łatwiej dostępnej od innych frakcji, ale przy zapewnieniu odpowiednich warunków pH). W przypadku frakcji wymiennej tylko w próbkach z doliny Wieprza (*W*) udział plutonu jest dość wysoki (około 30%). Biorąc pod uwagę obie omawiane frakcje można stwierdzić, że w próbce gleby leśnej (*D*) oraz z doliny Wieprza (*W*) występują sumarycznie największe ilości plutonu w tych frakcjach wynoszące odpowiednio 30% i 40% (w pozostałych próbkach tylko od 1% do 10%).

Rozważając zmiany rozkładu plutonu w profilu glebowym (*D*) można stwierdzić zmniejszanie się udziału plutonu we frakcji organicznej, a wzrost jego udziału we frakcji tlenków Fe/Mn, będące odzwierciedleniem zmian składu gleby, np. zmniejszaniem się zawartości substancji organicznych (od 14% do 2). Średni udział plutonu we frakcji wymiennej nie jest zbyt duży, wynosi ok. 12,5%, osiągając maksimum w warstwie humusowej (2,5 -

W przypadku próbek *Bragin* ok. 90% plutonu znajduje się we frakcjach organicznej i tlenkowej, a tylko 0,5% we frakcji łatwo dostępnej.

Rozważając wszystkie analizowane przeze mnie próbki można stwierdzić, że na ogół pluton występujący w glebie związany jest z frakcją organiczną i tlenków żelaza i manganu. Ilości plutonu związane z frakcją wymienną, a także z węglanową, która w pewnych warunkach również staje się dostępna, są zmienne. Ich wartości zawierają się w granicach od poniżej 12% do ok. 40% i, jak stwierdziłem, nie zależą od stężenia plutonu w próbce.

Wykonane przeze mnie badania przedstawione w niniejszym rozdziale pracy są prowadzone w Polsce po raz pierwszy.

7. PROBLEMY ANALITYCZNE ZWIĄZANE Z OZNACZANIEM BETA – PROMIENIOTWÓRCZEGO IZOTOPU ²⁴¹Pu W ŚRODOWISKU

W rozdziale 3 niniejszej pracy przedstawiłem źródła i stężenia izotopów plutonu obecnych w środowisku naturalnym. Wśród wszystkich izotopów tego pierwiastka szczególne znaczenie ma ²⁴¹Pu emitujący promieniowanie beta o niskiej energii.

Znaczenie ²⁴¹Pu dla człowieka wynika ze stosunkowo dużych ilości tego izotopu występujących w środowisku, a także z dosyć szybkiego przekształcania się, w wyniku rozpadu promieniotwórczego w izotop ²⁴¹Am o radiotoksyczności większej niż alfapromieniotwórczych izotopów plutonu. O niebezpieczeństwie związanym z wchłonięciem tych izotopów do organizmu świadczą wartości rocznego wchłonięcia granicznego ALI, które dla osób narażonych zawodowo (przyjmując, że roczna dawka graniczna wynosi 50 mSv) wynoszą w przypadku ²³⁹Pu i ²⁴⁰Pu 2·10⁵ Bq (drogą pokarmową) i 200 Bq (drogą oddechową), dla ²⁴¹Pu odpowiednio 1·10⁷ Bq i 1·10⁴ Bq, a w przypadku ²⁴¹Am - 5·10⁴ Bq i 200 Bq [International Basic Safety Standards, 1996; Prawo Atomowe, 2000]. Jak więc widać ²⁴¹Am wchłonięty drogą pokarmową stanowi czterokrotnie większe zagrożenie niż ²³⁹Pu, czy ²⁴⁰Pu. Biorąc pod uwagę obecne w środowisku ilości ²⁴¹Pu można spodziewać się w ciągu kilkudziesięciu lat przyrostu aktywności promieniowania alfa związanej z nagromadzaniem się ²⁴¹Am.

Ze względu na niską energię emitowanego przez ²⁴¹Pu promieniowania beta bezpośredni pomiar tego promieniowania związany jest z takimi samymi trudnościami, jak w przypadku trytu. A więc wymaga odpowiednio czułego detektora promieniowania beta, zwykle pracującego w układzie spektrometrycznym, a przygotowanie próbki polega na wydzieleniu analizowanego radioizotopu w postaci czystej tak, aby zredukować do minimum promieniowanie pochodzące od innych beta-promieniotwórczych radionuklidów zawartych w próbce.

W latach 1980 oznaczano ²⁴¹Pu głównie metodą pośrednią, tj. poprzez pomiar spektrometryczny promieniowania alfa emitowanego przez ²⁴¹Am. Metoda ta wymagała jednak długiego czasu przechowywania próbek przygotowanych do pomiarów alfa-spektrometrycznych w celu nagromadzenia się odpowiedniej ilości ameryku. Dążenie do zwiększenia szybkości i dokładności oznaczania radionuklidów zawartych w środowisku, podyktowane koniecznością szybkiego reagowania na awaryjne sytuacje zagrożenia, spowodowało zwiększone zainteresowanie również pomiarami radioaktywności ²⁴¹Pu.

Do bezpośrednich pomiarów promieniowania beta zastosowano przepływowy, bezokienkowy licznik proporcjonalny [Rosner i in., 1992]. Jednak metoda ta nie zyskała uznania na świecie ze względu na uciążliwość takich pomiarów. Równolegle prowadzono próby z licznikami z ciekłym scyntylatorem [Bourlat i in., 1995; Gascón i in., 1994; Godoy i in., 1983a, 1983b; Hakanen i in., 1984; Martin, 1986], ale ze względu na wysokie tło i nieprzystosowanie tych liczników do pomiarów niskich aktywności można było je zastosowć jedynie do pomiarów wysoko aktywnych próbek np. odpadów promieniotwórczych, czy roztworów standardowych.

Dopiero pod koniec lat 1990 nastąpił rozwój badań nad bezpośrednim oznaczaniem ²⁴¹Pu w próbkach środowiskowych. Pojawiły się, bowiem spektrometry z ciekłym scyntylatorem, specjalnie przystosowane do pomiarów niskich aktywności promieniowania beta.

W latach 1983 – 2001 opublikowano na świecie 25 prac zajmujących się problemami analizy ²⁴¹Pu. Aż 13 z nich pojawiło się w ostatnich sześciu latach [Lee i Lee, 1999a, 1999b; Merino i in., 2000; Mietelski i in., 1996b; Moreno i in., 1998; Gascó i in., 1997; Buzinny i in., 1996; Condren i in., 1996; Povinec i in., 1996; Kaihola, 2000; Ikäheimonen, 2000; Liong Wee Kwong i in., 2001; Lee i in., 2001].

Oprócz analizy problemów związanych z samym pomiarem (do badania których wykorzystywano standardowe roztwory ²⁴¹Pu) zaczęły pojawiać się opracowania nowych metod analitycznych mających na celu wyizolowanie tego izotopu w odpowiedniej postaci lepiej nadającej się do pomiarów z ciekłym scyntylatorem (tak, aby nie następowało zwiększanie wielkości tła, ani stopnia gaszenia próbki w trakcie pomiaru).

Głównym celem badań nad metodami analitycznymi jest zwiększenie szybkości analizy przy zachowaniu dobrej wydajności i selektywności separacji ²⁴¹Pu z próbki. Ze wspomnianych spektrometrów promieniowania beta, przystosowanych do pomiarów niskich radioaktywności, w chwili obecnej na świecie znaczenie mają jedynie dwa modele przyrządów. Jednym z nich jest model *Quantulus* firmy Wallac-Perkin-Elmer, drugim *TriCarb* firmy Canberra-Packard. Oba wykorzystują zaawansowane systemy elektronicznej obróbki sygnałów otrzymanych z fotopowielaczy, pozwalające na wydajną eliminację tła oraz różnicowanie impulsów pochodzących od promieniowania alfa i beta. Firma Packard kładzie większy nacisk na elektroniczną obróbkę danych, natomiast firma Wallac raczej na użycie biernych elementów eliminujących tło (takich, jak osłona ołowiana o dużej masie) oraz czynnych, którą stanowi osłonowy scyntylator ciekły zaopatrzony w dwa dodatkowe fotopowielacze pracujące w

koincydencji w stosunku do fotopowielaczy pomiarowych. W nowszych aparatach firma Packard wprowadziła również do eliminacji tła czynne osłony wykonane z BGO (germanianu bizmutu). Jednak istnienie wydajniejszych osłon biernych i czynnych w spektrometrze Quantulus stanowi o jego przewadze nad aparatem firmy Packard i z tego względu jest on chętniej stosowany w laboratoriach do pomiarów niskoenergetycznego promieniowania beta izotopów w próbkach pochodzących ze środowiska naturalnego. Świadczą o tym publikacje naukowe dotyczące badań nad ²⁴¹Pu. Na 13 pozycji literaturowych, opublikowanych na świecie od roku 1995 w ośmiu z nich opisano badania przeprowadzone z użyciem przyrządu Quantulus, a tylko w dwu stosowano aparat TriCarb (w pozostałych przypadkach nie podano dokładnych danych aparaturowych, a w jednym stosowana była wcześniejsza wersja aparatu Quantulus, nosząca nazwę WinSpectral).

Użycie ciekłego scyntylatora do pomiaru radioaktywności ²⁴¹Pu w próbkach pobranych w środowisku naturalnym wymaga odpowiedniej obróbki radiochemicznej tych próbek. W zależności od rodzaju zastosowanej metody końcowym etapem separacji plutonu z próbki może być niewielka ilość osadu (który po rozpuszczeniu w rozcieńczonym kwasie jest wprowadzany do scyntylatora), porcja rozpuszczalnika organicznego zawierającego wyekstrahowany pluton, czy też materiał osadzony elektrolitycznie na podkładce metalowej, przygotowany do pomiaru alfa-spektrometrycznego detektorem półprzewodnikowym.

Zastosowanie metody separacji plutonu dającej w końcowym rezultacie niewielką ilość osadu (zwykle jest to NdF₃ ze współstrąconym plutonem) wymaga, przed wprowadzeniem próbki do ciekłego scyntylatora, przeprowadzenia osadu do roztworu. Osad ten zwykle zbierany jest na sączku membranowym pokrywając go cienką warstwą. W tej postaci próbka jest poddawana pomiarowi alfa-spektrometrycznemu z wykorzystaniem detektora półprzewodnikowego. Po pomiarze osad rozpuszczany jest zwykle w kwasie azotowym z dodatkiem substancji silnie kompleksujących fluorki, takich jak Al³⁺ lub H₃BO₃, i może być dodatkowo oczyszczany metodą jonowymienną, a następnie po odparowaniu wprowadzany do ciekłego scyntylatora w postaci niewielkiej ilości roztworu w 0,1M HCl. Scyntylator stosowany w tej metodzie musi mieć odpowiedni skład, umożliwiający wprowadzanie próbek wodnych o niskim pH. Warunek ten spełniają występujące w handlu scyntylatory nowej generacji, oparte na alkilowych pochodnych benzenu lub naftalenu, znane pod handlowymi nazwami *InstaGel, Ultimagold* (Packard), *OptiPhase* (LKB), czy *Aquasafe* i *Quicksafe* (Zinsser).

Najlepsze parametry pomiaru radiometrycznego uzyskuje się druga z omawianych metod, tj. wprowadzając do scyntylatora pluton zawarty w rozpuszczalniku organicznym, przy pomocy którego został on wyekstrahowany z próbki. Rodzaj rozpuszczalnika można tak dobrać, by współczynnik podziału plutonu pomiędzy fazę organiczną i wodną był możliwie wysoki, a rozpuszczalnik nie powodował znaczącego gaszenia scyntylacji. Warunki takie najlepiej spełniają związki fosforoorganiczne, takie jak tlenek trioktylofosfinowy TOPO, tributylofosforan TBP, czy kwas bis (2-etyloheksylo)fosforowy HDEHP. Wszystkie one zawierają grupy funkcyjne, które nie dopuszczają do zmniejszania gęstości elektronów atomu tlenu związanego z fosforem, co zwiększa zdolność wiązania kationów [McDowell i McDowell, 1991; Baba, 1983]. Spośród tych związków najlepsze właściwości wykazuje TOPO, mający nawet w niewielkich stężeniach (począwszy od 0,01M) wysoką zdolność ekstrakcji plutonu i umożliwiający selektywną jego ekstrakcję od ameryku [Baba, 1983]. Dla celów ekstrakcyjnych sporządza się roztwory tego odczynnika o stężeniach od 0,01M do 0,3M w toluenie, heptanie lub cykloheksanie. W środowisku HNO₃ powyżej stężenia ok. 2M, współczynniki podziału plutonu pomiędzy fazę wodną i organiczną praktycznie nie zależą od stężenia kwasu [Baba, 1983]. Wartości współczynników podziału wyznaczone przez różnych autorów podaję w tabeli 27.

Tabela 27.

Współczynniki podziału Pu(IV) pomiędzy fazę organiczną zawierającą TOPO w rozpuszczalniku niepolarnym i fazę wodną (HNO₃>2M).

Stężenie TOPO [M]	Współczynnik podziału Pu(IV)	Literatura
0,3	500	Koelzer, 1989
0,3	>1000	Dazhu Yang i in., 1991
0,1	200	Hampson i Tennant, 1973
0,1	558	Shuzhong Zhu i in., 1994
0,05	188	Shuzhong Zhu i in., 1994
0,01	149	Shuzhong Zhu i in., 1994

Spośród różnych ekstrahentów najmniejszy wpływ na gaszenie scyntylacji wywierają roztwory TOPO (a także TBP) wprowadzane do ciekłego scyntylatora. Ze wzrostem stężenia

TOPO (przy ustalonym rodzaju scyntylatora i stosunku objętościowym roztworów scyntylator / TOPO) stopień gaszenia wprawdzie nieco wzrasta, ale do stężenia 0,2M wydajność zliczania nie spada poniżej 90% [McDowell i McDowell, 1991]. Optymalizacja warunków pomiarowych wymaga również doboru odpowiedniego scyntylatora. W tym przypadku, oprócz wspomnianych wyżej scyntylatorów uniwersalnych można stosować scyntylatory przeznaczone specjalnie do pomiaru próbek niewodnych. Spośród komercyjnych scyntylatorów tego typu można wymienić *InstaFluor* (Packard), czy roztwór *Permablend III* (Packard) w toluenie.

Trzecia z metod pomiarowych z użyciem ciekłego scyntylatora polega na wprowadzeniu do standardowego naczynka scyntylacyjnego próbki izotopu elektrolitycznie osadzonego na krążku stalowym, a następnie odpowiedniej ilości scyntylatora. Jest to tzw. metoda *supported disc*. W tym przypadku trzeba liczyć się jednak z obniżeniem wydajności zliczania ze względu na zmianę geometrii układu pomiarowego, a także występowanie zjawiska samopochłaniania promieniowania w warstwie materiału osadzonego na krążku. Zaletą tej metody jest większa szybkość oznaczania. Unika się w ten sposób rozpuszczania osadzonego elektrolitycznie materiału oraz oczyszczania i przeprowadzania w formę roztworu. Metoda ta daje również możliwość odzyskania próbki po pomiarze.

Stosowane metody pomiarowe, a także procedury analityczne, muszą umożliwiać określenie wydajności analizy, czyli odzysku analizowanego izotopu z próbki. Zwykle jest to realizowane przy pomocy wprowadzonego do roztworu znacznika izotopowego. Pomiar z użyciem ciekłego scyntylatora pozwala określić niezależnie szybkość zliczania promieniowania alfa i niskoenergetycznego promieniowania beta. W przypadku wysokoenergetycznego promieniowania beta rozróżnienie takie może być niemożliwe przy zastosowaniu standardowego licznika scyntylacyjnego. W takim przypadku niezależny pomiar obu rodzajów promieniowania wymaga użycia spektrometru zaopatrzonego w układ analizy czasu trwania impulsu.

Wydajność pomiaru izotopów plutonu emitujących promieniowanie alfa z użyciem ciekłego scyntylatora wynosi 100% [Handbook of Radioactivity, 1998]. Wydajność pomiaru beta-promieniotwórczego ²⁴¹Pu można określić z krzywej gaszenia, wyznaczonej na podstawie niezależnych pomiarów z użyciem źródła standardowego ²⁴¹Pu. W tym celu można też użyć łatwiej dostępnego źródła trytowego, charakteryzującego się zbliżoną energią maksymalną. Wskaźnikiem wydajności radiochemicznej w pomiarach z ciekłym scyntylatorem jest natomiast radioaktywność alfa-promieniotwórczych izotopów plutonu w mierzonej próbce. Bezwzględną

radioaktywność tych izotopów trzeba wcześniej określić inną metodą. Zwykle jest to metoda spektrometrii promieniowania alfa z użyciem detektora półprzewodnikowego o wysokiej rozdzielczości (wynoszącej najczęściej ok. 20 keV). Na widmie promieniowania otrzymanym ze spektrometru z ciekłym scyntylatorem pojawia się jeden szeroki pik, będący rezultatem oddziaływania ze scyntylatorem wszystkich cząstek alfa emitowanych przez zawarte w próbce izotopy. Wynika to z małej rozdzielczości tej metody pomiarowej, która wynosi od ok. 200 - 250 keV w przeznaczonych specjalnie do pomiaru promieniowania alfa spektrometrach serii PERALS firmy Ordela [Aupiais i Dacheux, 2000] do ok. 600 keV w spektrometrze Quantulus [Sanches-Cabeza i Pujol, 1995].

Na rysunku 42a,b przedstawiam przykładowe widma promieniowania tej samej próbki otrzymane przy użyciu spektrometru promieniowania alfa z detektorem krzemowym i spektrometru z ciekłym scyntylatorem. Na rysunku można zaobserwować wysoką rozdzielczość spektrometru promieniowania alfa (rozdzielenie pików energetycznych promieniowania alfa emitowanego przez izotopy ²⁴²Pu, ^{239,240}Pu i ²³⁸Pu) oraz niską rozdzielczość spektrometru z ciekłym scyntylatorem (promieniowanie alfa wszystkich izotopów plutonu tworzy jeden pik w zakresie 600 – 800 kanałów). Jednocześnie na widmie otrzymanym ze spektrometru z ciekłym scyntylatorem można zaobserwować w zakresie kanałów 0 – 265 pik związany z emisją promieniowania beta przez ²⁴¹Pu.



Rysunek 42a. Widmo promieniowania alfa izotopów plutonu (próbka *Bragin*) otrzymane przy pomocy spektrometru promieniowania alfa z detektorem krzemowym.



Rysunek 42b. Widmo promieniowania alfa i beta izotopów plutonu (próbka *Bragin*) otrzymane przy pomocy spektrometru z ciekłym scyntylatorem (Quantulus).

Dane literaturowe wskazują, że oznaczenie ²⁴¹Pu można prowadzić w ten sposób, że w pierwszym etapie dokonuje się wydzielenia wszystkich izotopów plutonu, następnie przekształca się je w postać stałą (zwykle poprzez elektrodepozycję lub współstrącenie z NdF₃) i poddaje pomiarowi alfa-spektrometrycznemu detektorem półprzewodnikowym. Wcześniejszy dodatek znacznika ²⁴²Pu lub ²³⁶Pu umożliwia określenie wydajności radiochemicznej tego etapu przygotowania próbki. W dalszym etapie tę samą próbkę poddaje się obróbce w celu przeprowadzenia do roztworu i umożliwienia wykonania pomiaru z użyciem ciekłego scyntylatora (obejmuje ona rozpuszczenie osadu, zmycie z powierzchni krążka lub pomiar metodą *supported disc*). Alternatywną metodą jest równoległe prowadzenie pomiaru alfa-spektrometrycznego z użyciem detektora półprzewodnikowego i pomiaru promieniowania alfa i beta z użyciem ciekłego scyntylatora. W tym przypadku po etapie wstępnej separacji radiochemicznej dzieli się analizowaną próbkę na dwie frakcje i postępuje z nimi tak, aby je przygotować odpowiednio do pomiarów spektrometrycznych z użyciem

ciekłego scyntylatora (pomiar promieniowania beta ²⁴¹Pu i sumarycznego promieniowania alfa pozostałych izotopów plutonu) i detektora półprzewodnikowego (pomiar promieniowania alfa poszczególnych izotopów plutonu).

Jak wspomniałem wcześniej, w latach 1983 - 2001 opublikowano na świecie jedynie 25 prac poświęconych różnym aspektom oznaczania ²⁴¹Pu, z tego w 23 pracach opisane jest wykorzystanie ciekłych scyntylatorów. Porządkując omawiane publikacje pod kątem użytych procedur analitycznych można stwierdzić, że najczęściej (w 9 publikacjach) stosowana była metoda pomiarowa *supported disc* polegająca na pomiarze promieniowania alfa detektorem półprzewodnikowym, a następnie pomiarze z ciekłym scyntylatorem po zanurzeniu w nim krążka z próbką. W siedmiu przypadkach zastosowano podział próbki na dwie frakcje i równoległy pomiar z ciekłym scyntylatorem jednej frakcji, a detektorem półprzewodnikowym drugiej. Rzadziej (w 4 pracach) stosowana była metoda pomiaru detektorem półprzewodnikowym promieniowania alfa plutonu współstrąconego z osadem NdF₃, a następnie po rozpuszczeniu osadu i ewentualnym oczyszczeniu plutonu, pomiaru z ciekłym scyntylatorem. Metoda pomiaru z ciekłym scyntylatorem połprzewodnikowym i ekstrakcją materiału osadzonego elektrolitycznie na krążku była cytowana była w trzech publikacjach.

Z przedstawionego literaturowego przeglądu stosowanych metod oznaczania ²⁴¹Pu wynika, że nie ma do tej pory opracowanej optymalnej procedury oznaczania tego izotopu. Również żadna z przedstawionych metod nie stała się metodą standardową, w stosunku do której można byłoby odnosić nowe opracowywane metody. Badania nad metodami analitycznymi dotyczącymi oznaczania ²⁴¹Pu są wciąż aktualne. Zagadnieniem tym jednak zajmują się nieliczne laboratoria na świecie, pomimo, jak wcześniej przedstawiłem, dużego znaczenia takich badań. Dotyczy to zwłaszcza pomiarów próbek środowiskowych o stosunkowo małej zawartości ²⁴¹Pu w porównaniu z próbkami pochodzącymi z terenów składowania odpadów promieniotwórczych, czy poligonów jądrowych.

W moich badaniach skupiłem się w pierwszym rzędzie na zbadaniu różnych procedur postępowania analitycznego mając na uwadze szybkość i dokładność oznaczeń. Zoptymalizowałem warunki pomiaru spektrometrycznego z wykorzystaniem ciekłego scyntylatora, badając wpływ rodzaju scyntylatora i stosunku jego objętości do wielkości próbki na wydajność pomiaru i wielkość tła pomiarowego. Porównałem też trzy rodzaje naczynek scyntylacyjnych (różniących się rodzajem materiału, z jakiego zostały wykonane) pod względem wielkości tła pomiarowego oraz stabilności próbki, czyli trwałości mieszaniny koktajlu scyntylacyjnego z próbką podczas przechowywania w naczynku scyntylacyjnym. Jako przyrządy pomiarowe wykorzystałem dwa spektrometry z ciekłym scyntylatorem: model LS5000TD firmy Beckman oraz Quantulus 1220-002 firmy Wallac-Perkin-Elmer. Pierwszy z nich jest standardowym licznikiem scyntylacyjnym przystosowanym raczej do pomiarów próbek większych radioaktywnościach (próbek znaczonych izotopami 0 betapromieniotwórczymi), charakteryzującym się stosunkowo wysokim tłem (będącym wynikiem oddziaływania promieniowania kosmicznego z próbką i szumów fotopowielaczy). Pewne zmniejszenie tła zapewnia stosowanie dwu fotopowielaczy w koincydencji oraz niewielkiej osłony ołowianej. Drugi ze spektrometrów (Quantulus) jest wysokiej klasy przyrządem pomiarowym najnowszej generacji wyposażony w bierną i czynną osłonę, które w efektywny sposób eliminują tło. Wykorzystuje on również odpowiednie układy elektroniczne pozwalające na efektywne obniżenie wartości tła pomiarowego. Jest to układ dwu podwójnych wielokanałowych analizatorów amplitudy umożliwiający śledzenie wielkości i korekcje tła pochodzącego od promieniowania kosmicznego, promieniowania wzbudzanego przez promieniowanie kosmiczne w elementach urządzenia, szumów termicznych fotopowielaczy, chemiluminescencji występującej w próbce oraz elektryczności statycznej. Dodatkowe urządzenie - komparator amplitudy impulsów fotopowielaczy (PAC) eliminuje impulsy przepuszczane przez układ koincydencyjny, a nie pochodzące z próbki dzięki analizie ich amplitud. Prowadząc jednoczesny pomiar impulsów pochodzących z rozpadu alfa i beta można posłużyć się elektronicznym analizatorem kształtu impulsu (PSA) pozwalającym oddzielnie zaklasyfikować te dwa rodzaje impulsów.

W tabeli 28 podaję średnie wartości tła pomiarowego obu omawianych spektrometrów, jakie wykazują w zakresach kanałów pomiarowych promieniowania alfa (wszystkie alfapromieniotwórcze izotopy plutonu) i beta (²⁴¹Pu) stosowanych przeze mnie do oznaczeń plutonu. Przeprowadziłem pomiary wykorzystując dwa rodzaje naczynek scyntylacyjnych o standardowej wielkości 20 cm³. Jedne wykonane były ze szkła niskopotasowego (Packard), drugie z polietylenu, pokryte wewnątrz warstwą teflonu zmniejszającego dyfuzję rozpuszczalnika przez ścianki (Zinsser). Próbkę stanowiło 10 cm³ roztworu scyntylatora Permablend III w toluenie i 5 cm³ *ślepej próby* będącej roztworem TOPO w cyklokeksanie.

Tabela 28.

Średnie tło standardowych naczynek scyntylacyjnych (szkło niskopotasowe, polietylen teflonowany, 10 cm³ scyntylatora Permablend III / toluen, 5 cm³ roztworu TOPO / cyklokeksan) w zakresie kanałów, w którym prowadzono pomiary promieniowania alfa i beta plutonu [cpm].

Aparat	Szkło niskopotasowe		Polietylen teflonowany	
purat	tło beta [cpm]	tło alfa [cpm]	tło beta [cpm]	tło alfa [cpm]
Quantulus	9,1	1,8	2,2	0,6
LS5000TD	28,3	9,1	26,6	6,5

W tabeli 29 podaję zakresy kanałów dwu spektrometrów z ciekłym scyntylatorem wybrane dla pomiarów promieniowania beta i alfa.

Tabela 29.

Wartości dobranych zakresów pomiarowych (numery kanałów) stosowanych spektrometrów z ciekłym scyntylatorem.

Aparet producent	Pomiar promieniowania beta ²⁴¹ Pu	Pomiar promieniowania alfa
Aparat, producent	(zakres kanałów)	(zakres kanałów)
LS5000TD, Beckman	5 - 445	695 - 795
Quantulus, Wallac-Perkin-Elmer	2 - 265	600 - 805

Przed przystąpieniem do właściwych badań dotyczących metod oznaczania ²⁴¹Pu ustaliłem warunki pomiarowe, tj. odpowiedni stosunek objętości roztworu zawierającego próbkę do objętości scyntylatora, rodzaj scyntylatora oraz rodzaj naczynka scyntylacyjnego. Dokonując tego wyboru wziąłem pod uwagę stosowaną procedurę analityczną, wielkość i końcową formę, w jakiej otrzymuje się próbkę, a także dostępność odpowiednich materiałów. W badanych przeze mnie procedurach próbka była ekstrahowana przy pomocy roztworu TOPO w cykloheksanie i w tej postaci wprowadzana do ciekłego scyntylatora. Użycie takiego rozpuszczalnika nie wymaga stosowania scyntylatorów tzw. uniwersalnych, zawierających emulgatory.

Na podstawie wstępnych pomiarów wykonanych przy pomocy aparatu LS5000TD z użyciem polietylenowych standardowych naczynek (Packard), biorąc 5 cm³ roztworu próbki i odpowiednią objętość scyntylatora (roztwór Permablendu III w toluenie) ustaliłem, że ze wzrostem objętości scyntylatora wzrasta wprawdzie całkowite tło, ale znacznie zmniejsza się gaszenie próbki. Z tego względu najkorzystniejszy okazał się stosunek 5 cm³ próbki do 10 cm³ scyntylatora. Mniejsza objętość próbki utrudniałaby operowanie roztworem w trakcie ekstrakcji, jak również zmniejszałaby wielkość współczynnika ekstrakcji. Wyniki pomiarów przedstawiam w tabeli 30 jako szybkość zliczania scyntylacji w całym zakresie widma promieniowania oraz stopień gaszenia określany *liczbą H* (liczba kanałów przesunięcia w skali logarytmicznej widma tłumionego w stronę niższych energii w stosunku do widma niegaszonego, określona w wyniku analizy zakresu komptonowskiego widma zewnętrznego źródła promieniowania gamma oddziałującego z próbką).

Tabela 30.

Wpływ stosunku objętościowego scyntylatora do próbki na wielkość całkowitego tła i stopnia gaszenia, określonego *liczbą H* (aparat LS5000TD).

Scyntylator : próbka	Całkowite tło [cpm]	Gaszenie #H
0,5 : 1	53	132
1:1	60	90
1,5 : 1	65	75
2:1	68	65

W przypadku pomiarów niskoenergetycznego promieniowania beta, jakie emituje ²⁴¹Pu, trzeba brać pod uwagę możliwość występowania zjawiska chemiluminescencji. Jest to emisja promieniowania świetlnego niezwiązana z oddziaływaniem promieniowania beta, ale z reakcjami chemicznymi zachodzącymi w próbce lub też będąca rezultatem oddziaływania promieniowania świetlnego (głównie składowej nadfioletowej) z próbką. W wyniku pojawienia się chemiluminescencji w otrzymanym jako rezultat pomiaru widmie pojawia się pik w zakresie niskich energii promieniowania beta. Wielkość piku jest zależna od wielu czynników, takich jak rodzaj naczynka, rodzaj scyntylatora, sposób przygotowania próbki, odstęp czasowy pomiędzy

przygotowaniem próbki i pomiarem, czy warunki przechowywania próbki. W literaturze światowej rzadko spotykane są badania wpływu tych zjawisk na pomiar niskich aktywności trytu czy ²⁴¹Pu [Pujol i Sanchez-Cabeza, 1999]. Niemniej, wnioskiem płynącym z tych doniesień jest stwierdzenie konieczności monitorowania i eliminowania tego niekorzystnego zjawiska, które w danych warunkach pomiarowych może wystąpić z mniejszą lub większą intensywnością. Ważną cechą luminescencji tego typu jest jej szybki zanik z czasem w trakcie przechowywania próbki w ciemności.

Biorąc pod uwagę możliwość wystąpienia chemiluminescencji w trakcie prowadzonych przeze mnie pomiarów, przeprowadziłem badania tego zjawiska, aby określić jego wpływ na pomiary promieniowania beta emitowanego przez ²⁴¹Pu. Wykonałem więc serię pomiarów z użyciem roztworów standardowych zawierających ²⁴¹Pu (o aktywności ok. 0,2 Bq). Po wprowadzeniu standardowego roztworu izotopu do koktajlu scyntylacyjnego prowadziłem pomiar próbki mierząc szybkość zliczania w czasie 60 min, a następnie - 180 min. W tym czasie rejestrowałem szybkość zliczania oraz udział koincydencji przypadkowych określających poziom chemiluminescencji. Na rysunkach 43 i 44 przedstawiam zmiany szybkości zliczania próbki w zakresie niskich energii (w zakresie kanałów stosowanym zwykle do pomiarów promieniowania beta ²⁴¹Pu) oraz procentowy udział koincydencji przypadkowych w całkowitej liczbie zliczeń, odzwierciedlający udział zjawisk luminescencyjnych wywołanych innymi przyczynami niż promieniowanie beta próbki. Pomiary te zostały wykonane z użyciem aparatu LS5000TD i standardowych szklanych naczynek niskopotasowych.

Jak można zaobserwować szybkość zliczania początkowo maleje, a po ok. 20 godzinach ulega stabilizacji. Wynika stąd ważny wniosek stanowiący wskazówkę dla prowadzenia pomiarów radioaktywności ²⁴¹Pu. Ustaliłem w ten sposób, że przygotowane próbki powinny być stabilizowane przed pomiarem co najmniej 20 godzin. Zmiany ilości koincydencji przypadkowych z czasem wykazują podobny przebieg, a ich korelacja z szybkością zliczania (o wysokim współczynniku Pearsona wynoszącym 0,98 i 0,93 w przypadku dwu próbek), przedstawiona na rysunku 45, świadczy, że obserwowana duża, malejąca z czasem, szybkość zliczania w zakresie niskich energii związana jest ze zjawiskiem chemiluminescencji.



Rysunek 43. Zależność szybkości zliczania[cpm]²⁴¹Pu od czasu [h] przechowywania próbki (szkło niskopotasowe, LS5000TD).



Rysunek 44. Zależność udziału koincydencji przypadkowych [%] w pomiarze ²⁴¹Pu od czasu [h] przechowywania próbki (szkło niskopotasowe, LS5000TD).



Rysunek 45. Zależność szybkości zliczania[cpm]²⁴¹Pu od udziału koincydencji przypadkowych [%] (szkło niskopotasowe, LS5000TD).

Duże znaczenie przy prowadzeniu długotrwałych pomiarów (jak w przypadku prowadzonych przeze mnie w czasie 600 min) ma po pierwsze stabilność pracy aparatury, zapewniona przez odpowiednie układy elektroniczne, a po drugie stabilność składu roztworu w naczynku scyntylacyjnym. Obecnie ze względów ekonomicznych najczęściej stosuje się naczynka polietylenowe jednorazowego użytku. Jednak wiadomo, że materiał ten jest mało odporny na długotrwały kontakt z koktajlem scyntylacyjnym. Informują o tym producenci naczynek. Hakanen i in. (1984) zauważył, że próbki w takich naczynkach powinny być zmierzone w czasie do 48 godzin od chwili przygotowania. Później następuje wzrost tła spowodowany oddziaływaniem składników koktajlu scyntylacyjnego ze ściankami naczynka.

W przypadku moich pomiarów, w których do naczynka wprowadzam oprócz scyntylatora opartego na toluenie również roztwór cykloheksanowy, uznałem, że należy zbadać wpływ, jaki będzie miał kontakt tych roztworów z naczynkiem polietylenowym. Pomiary z użyciem aparatu LS5000TD wykazały wzrost szybkości zliczania tła już po kilku godzinach kontaktu naczynka z roztworem. W czasie od 5 do 20 godzin kontaktu szybkość zliczania wzrosła od wartości 87 cpm do 112 cpm, głównie w początkowym zakresie widma świadcząc o występowaniu zjawiska chemiluminescencji. Potwierdza to wzrost udziału koincydencji przypadkowych z 3% do 13%. Więc naczynka polietylenowe okazały się nieprzydatne do dłuższego przechowywania takich próbek. Dlatego też część pomiarów wykonałem w niskopotasowych (o niskiej zawartości ⁴⁰K) naczynkach szklanych (firmy Packard), a część w polietylenowych naczynkach tzw. o małej dyfuzji, pokrytych wewnątrz cienką warstwą teflonu (produkcji firmy Zinsser). Najbardziej odporne na działanie roztworu okazały się naczynka szklane, w których roztwory po ok. 3 latach przechowywania wykazywały takie uwzględnieniu same parametry pomiarowe (po rozpadu promieniotwórczego).

Stosując naczynka szklane trzeba jednak uwzględnić to, że pomiędzy poszczególnymi naczynkami występują różnice masy. Masa szkła tworząca naczynko jest proporcjonalna do zawartości ⁴⁰K, jak również innych naturalnych pierwiastków promieniotwórczych. Jak stwierdzili Los Arcos i Barquero (1996a, 1996b), a zostało to przeze mnie potwierdzone, różnice mas niskotłowych naczynek szklanych mogą sięgać nawet kilku procent. Autorzy cytowanych prac zastosowali w celu eliminacji wpływu masy specjalną metodę naprzemiennego pomiaru tła i próbki w tych samych naczynkach. Jednak, jak stwierdziłem mierząc próbki w moich warunkach pomiarowych, metoda ta nie polepsza w znaczący sposób jakości wyników, a jest uciążliwa w stosowaniu ze względu na konieczność mycia naczynek i

przemieszczania próbek pomiędzy naczynkami. Uznałem, że efekt ten można wyeliminować dobierając naczynka w ten sposób, aby różnica masy nie przekraczała określonej wartości.

Najmniejsze tło pomiarowe uzyskałem stosując teflonowane naczynka polietylenowe. Było ono ok. 4 razy mniejsze w zakresie niskich energii, a ok. 3 razy mniejsze w zakresie występowania pików promieniowania alfa w porównaniu z naczynkami szklanymi. Średnie wartości tła otrzymane przy użyciu dwu typów naczynek scyntylacyjnych i dwu urządzeń pomiarowych przedstawia tabela 28. Pomiary z użyciem tych naczynek były wykonywane po czasie co najmniej 20 godzin od chwili przygotowania próbki.

W celu ustalenia na ile skuteczna jest warstwa teflonowa w zapobieganiu oddziaływania polietylenu z roztworem zawartym w naczynku wykonałem pomiary kilku próbek o niewielkiej zawartości izotopów plutonu alfa i beta promieniotwórczego (po ok. 1 cpm) po 1 i 5 miesiącach przechowywania próbki. W pierwszym przypadku zaobserwowałem kilkunastoprocentowe zmniejszenie szybkości zliczania w zakresie niskoenergetycznym promieniowania beta i przeszło 20% w zakresie pomiarowym promieniowania alfa. Po 5 miesiącach radioaktywność w obu zakresach widma zmniejszyła się praktycznie do wartości tła. Wskazuje to, że teflonowane naczynka polietylenowe nie nadają się, w odróżnieniu od szklanych, do długotrwałego przechowywania próbek. Zachodzi w nich reakcja chemiczna pomiędzy roztworem a materiałem naczynka, prowadząca do zaniku zdolności scyntylacyjnych.

Jak wspomniałem wcześniej, ważne zagadnienie w pomiarach z ciekłym scyntylatorem stanowi dobór odpowiedniego koktajlu scyntylacyjnego. W moich badaniach próbka w końcowym etapie obróbki radiochemicznej występuje w postaci roztworu TOPO w cykloheksanie. W tym przypadku można użyć scyntylatora uniwersalnego (pozwalającego na pomiar próbek organicznych i wodnych) lub przeznaczonego tylko dla próbek organicznych. Z dostępnych handlowych koktajli scyntylacyjnych dla niewodnych próbek organicznych przeznaczone są *Instafluor* (Packard) oraz *Permablend III* (Packard) rozprowadzany w postaci mieszaniny substancji stałych do sporządzenia roztworu o stężeniu np. 7 g/dm³ w toluenie. Pozostałe dostępne scyntylatory, tj. *InstaGel II Plus, UltimaGold AB* i *LLT* (Packard) oraz *OptiPhase 'Hisafe' 2* (LKB) są scyntylatorami uniwersalnymi. Wykazują one jednak dużą lepkość, co utrudnia odmierzanie objętości przy użyciu pipety. Powyższe scyntylatory przebadałem przy użyciu spektrometru Quantulus pod względem tła, jakie wykazują w tych samych warunkach pomiarowych. Do naczynek szklanych, niskotłowych wprowadzałem kolejno różne ilości roztworu odpowiedniego scyntylatora i 5 cm³ roztworu TOPO w

cykloheksanie, wykonując następnie pomiar. Zmierzone wartości tła wszystkich badanych scyntylatorów w zakresie kanałów pomiarowych ²⁴¹Pu zawierały się w granicach 8,3 - 9,7 cpm, a w zakresie kanałów pomiarowych dla promieniowania alfa w granicach 1,0 - 2,5 cpm. Biorąc pod uwagę powyższe wyniki do prowadzenia pomiarów wybrałem roztwór toluenowy *Permablendu III*, wykazujący najmniejsze tło w zakresie pomiarów promieniowania beta, średnie w zakresie alfa, a także minimalną zależność od zmian stosunku ilości scyntylatora i próbki, najmniejsze gaszenie oraz małą lepkość, umożliwiającą przenoszenie roztworu bez strat spowodowanych powolnym spływaniem ze ścianek naczyń. Stosunek ilości scyntylatora do próbki ustaliłem na 2:1, przy całkowitej objętości wynoszącej 15 cm³.

Na podstawie analizy przedstawionych wcześniej, opisanych w literaturze procedur oraz biorąc pod uwagę własne długoletnie doświadczenia z separacją i oznaczaniem alfapromieniotwórczych izotopów plutonu opracowałem trzy procedury, które przetestowałem przy użyciu roztworów standardowych i materiałów referencyjnych o kreślonej zawartości izotopów plutonu (w tym ²⁴¹Pu) oraz kilku rodzajów próbek środowiskowych. Opracowane przeze mnie procedury wykorzystują opisany we wcześniejszych rozdziałach sposób postępowania z próbkami środowiskowymi w celu oznaczenia w nich zawartości alfapromieniotwórczych izotopów plutonu. Natomiast końcowym etapem przygotowywania próbek do pomiaru metodą ciekłoscyntylacyjną było ekstrakcyjne przeniesienie plutonu z roztworu wodnego (4M HNO₃) przy użyciu 0,2M roztworu TOPO w cykloheksanie. Faza organiczna była następnie przemywana roztworem octanu amonowego, zgodnie ze sposobem podanym przez Pimpla (1992), w celu zbuforowania kwasu azotowego przechodzącego z fazy wodnej do organicznej, aby ustabilizować pH i tym samym zmniejszyć gaszenie scyntylacji.

Spośród wielu opracowanych i przebadanych procedur przedstawiam poniżej trzy opracowane przeze mnie procedury, mające według mojej oceny największe znaczenie analityczne [Komosa, 2002b].

Pierwszą procedurę oznaczania ²⁴¹Pu opracowałem dla próbek, w których oznaczyłem wcześniej alfa-promieniotwórcze izotopy plutonu z użyciem detektora półprzewodnikowego oraz z wykorzystaniem ²⁴²Pu jako znacznika wydajności radiochemicznej. Wykorzystałem w niej krążki stalowe z osadzonymi elektrolitycznie izotopami plutonu, przygotowanymi w ten sposób do pomiarów alfa-spektrometrycznych z użyciem detektora krzemowego. Sposób postępowania analitycznego w celu separacji plutonu i przygotowania do pomiaru alfa-spektrometrycznych z użycieł 4.

Procedura 1 polegała na tym, że badane próbki w postaci osadzonych elektrolitycznie izotopów plutonu na krążkach stalowych poddawałem kilkakrotnie działaniu wrzącego 8M kwasu azotowego w celu przeprowadzenia osadu do roztworu. Całkowitość przeniesienia radioaktywności z krążka do roztworu sprawdzałem przez ponowny pomiar alfa-spektrometryczny krążka. Pozostałą na krążku ilość radioaktywności uwzględniałem w obliczeniach radioaktywności ²⁴¹Pu. Otrzymany roztwór po odparowaniu, ponownym rozpuszczeniu w 4M HNO₃ i przeprowadzeniu w formę Pu(IV) przez reakcję z NaNO₂ poddawany był ekstrakcji roztworem TOPO. Następnie, faza organiczna po przemyciu 0,4M octanem amonowym, była wprowadzana do ciekłego scyntylatora. Po odpowiednim czasie stabilizacji w ciemności próbka poddawana była pomiarowi w czasie 600 min.

Sposób postępowania analitycznego przedstawiam w postaci schematu na rysunku 46.

Aby określić bezwzgledna radioaktywność ²⁴¹Pu w próbce analizowanej według omawianej procedury trzeba znać wydajność pomiaru spektrometru z ciekłym scyntylatorem i wydajność pomiaru spektrometru z detektorem półprzewodnikowym, wydajność ekstrakcji oraz efektywność przeprowadzenia plutonu ze stalowego krażka do roztworu. Wydajność zliczania promieniowania alfa detektorem półprzewodnikowym w warunkach wykonywania pomiarów, którą określiłem na podstawie wielu pomiarów źródeł standardowych, wyniosła (35±3)%. Przyjąłem, że wydajność pomiaru promieniowania alfa metoda ciekłoscyntylacyjna wynosi 100%. Wydajność pomiaru promieniowania beta ²⁴¹Pu określiłem na podstawie krzywej gaszenia trytu i skorygowałem zgodnie z równaniem określającym wydajność zliczania ²⁴¹Pu w stosunku do ³H (otrzymanym dzięki życzliwości prof. Eberharda Güntera z Forschungszentrum Karlsruhe). Efektywność zmywania plutonu z powierzchni krążka wyznaczyłem na podstawie pomiaru całkowitej radioaktywności promieniowania alfa przed i po zmyciu (mierzonej detektorem półprzewodnikowym). Ta różnica aktywności stanowiła odniesienie dla określenia wydajności radiochemicznej etapu przygotowania próbki dla pomiarów z ciekłym scyntylatorem. Wydajność etapu radiochemicznej separacji plutonu w celu spektrometrycznego pomiaru promieniowania alfa detektorem półprzewodnikowym wyznaczyłem przy pomocy znacznika²⁴²Pu.



Rysunek 46. Schemat opracowanej analitycznej procedury 1 stosowanej dla oznaczenia ²⁴¹Pu.
Biorąc pod uwagę sposób postępowania w trakcie realizacji procedury 1, wyniki pomiarowe otrzymane ze spektrometru promieniowania alfa oraz ze spektrometru z ciekłym scyntylatorem, a także inne potrzebne dane opracowałem poniższe równanie, które uwzględniając dane pomiarowe pozwala obliczyć stężenie ²⁴¹Pu w próbce w postaci radioaktywności właściwej A_{Pn-241} [Bq·kg⁻¹]:

$$A_{Pu-241} = \frac{2 \cdot N_{LSC\beta} \cdot \Delta N_{SP\alpha}}{60 \cdot N_{LSC\alpha} \cdot m \cdot E_{LSC} \cdot E_{SP\alpha} \cdot Y \cdot \varepsilon}$$
(20)

gdzie: $\mathbf{2} = \text{współczynnik korekcji geometrii } 2\pi$ na pełny kąt bryłowy;

 $N_{LSC\beta}$ = szybkość zliczania promieniowania beta emitowanego przez ²⁴¹Pu przy użyciu spektrometru z ciekłym scyntylatorem [cpm];

 $N_{LSC\alpha}$ = szybkość zliczania promieniowania alfa przy użyciu spektrometru z ciekłym scyntylatorem [cpm];

 $\Delta N_{SP\alpha}$ = różnica całkowitej szybkości zliczania promieniowania alfa przed i po zmyciu plutonu z powierzchni krążka stalowego, wyznaczona metodą spektrometryczną z detektorem półprzewodnikowym [cpm];

 \mathbf{E}_{LSC} = wydajność zliczania radioaktywności ²⁴¹Pu przy pomocy spektrometru z ciekłym scyntylatorem obliczona w oparciu o pomiar trytowego źródła standardowego o podobnym stopniu gaszenia i wydajności \mathbf{E}_{H-3} . Wielkość tę obliczyłem według równania [Günter, 2001]:

$$E_{LSC} = -0,2502 + 0,9394 \cdot E_{H-3} - 2,087 \cdot 10^{-3} \cdot E_{H-3}^{2} + 2,18 \cdot 10^{-3} \cdot E_{H-3}^{3}$$
(21)

 $\mathbf{E}_{\mathbf{SP}\alpha}$ = wydajność zliczania promieniowania alfa przez spektrometr półprzewodnikowy, wyznaczona dla danej geometrii na podstawie pomiarów źródeł standardowych = 0,35; \mathbf{m} = masa analizowanej próbki [kg];

60 = współczynnik przeliczeniowy cpm / Bq;

 \mathbf{Y} = wydajność radiochemiczna wydzielenia plutonu z próbki do etapu osadzenia elektrolitycznego na płytce stalowej

ε = współczynnik pojedynczej ekstrakcji plutonu z fazy wodnej do organicznej, obliczony według poniższego równania [Jeżowska-Trzebiatowska i in., 1976]:

$$\varepsilon = \frac{D}{D + \frac{V_{aq}}{V_{org}}}$$
(22)

gdzie: D = współczynnik podziału plutonu pomiędzy fazę organiczną i wodną (według tabeli 27);
V_{aq} = objętość fazy wodnej (20 cm³);
V_{org} = objętość fazy organicznej (6 cm³).

Wszystkie występujące w równaniu wartości pomiarowe szybkości zliczania (*N*) zostały pomniejszone o tło pomiarowe.

Wskaźnikiem wydajności oznaczenia ²⁴¹Pu z użyciem ciekłego scyntylatora jest zmierzona szybkość zliczania promieniowania alfa odniesiona do radioaktywności wyznaczonej przez pomiar spektrometryczny detektorem półprzewodnikowym. Natomiast wydajność oznaczenia alfa-promieniotwórczych izotopów plutonu określa się na podstawie pomiarów znacznika (²⁴²Pu).

Całkowita wydajność oznaczania jest iloczynem wydajności etapu separacji radiochemicznej przed pomiarem alfa-spektrometrycznym ($Wyd_{SP\alpha}$) i ciekłoscyntylacyjnym (Wyd_{LSC}). Poniżej przedstawiam wyprowadzone przeze mnie równanie pozwalające na obliczenie wydajności wydzielenia plutonu w trakcie oznaczania ²⁴¹Pu:

$$Wyd_{SP\alpha} = \frac{2 \cdot N_{242SP\alpha}}{60 \cdot E_{SP\alpha} \cdot A_{242}}$$
(23)

gdzie: N_{242SPa} = szybkość zliczania wprowadzonego znacznika ²⁴²Pu [cpm]; A_{242} = radioaktywność wprowadzonego znacznika [Bq].

$$Wyd_{LSC} = \frac{N_{LSC\alpha} \cdot E_{SP\alpha} \cdot V_{org}}{2 \cdot \Delta N_{SP\alpha} \cdot V_{pom}}$$
(24)

gdzie: $V_{org} = objętość fazy organicznej użytej do ekstrakcji = 6 cm³;$ $V_{pom} = objętość fazy organicznej roztworu pobranego do pomiaru = 5 cm³.$ A więc całkowitą wydajność separacji radiochemicznej w procedurze 1 ($Wyd_{całk.1}$) w trakcie oznaczania ²⁴¹Pu można opisać równaniem:

$$Wyd_{calk.1} = Wyd_{SP\alpha} \cdot Wyd_{LSC} = \frac{N_{LSC\alpha} \cdot N_{242SP\alpha}}{60 \cdot \Delta N_{SP\alpha} \cdot A_{242}} \cdot \frac{V_{org}}{V_{pom}}$$
(25)

Opisana procedura 1 składa się z dwu etapów: przygotowania próbki do pomiaru alfaspektrometrycznego i dalszej obróbki radiochemicznej w celu wykonania pomiaru przy użyciu spektrometru z ciekłym scyntylatorem. W przypadku konieczności szybkiego oznaczania zawartości ²⁴¹Pu bardziej przydatne są metody obejmujące mniejszą liczbę etapów analitycznych.

Procedura 2 opracowana przeze mnie jest właśnie procedurą uproszczoną, w której pominięty został etap całkowitej separacji plutonu i osadzania go na krążku stalowym, więc również pominięty został etap pomiaru spektrometrycznego promieniowania alfa. Omawiana procedura 2 obejmuje ługowanie próbki 6M HCl, wstępne zatężanie metodą współstrącania z wodorotlenkiem żelaza, a następnie ze szczawianem wapnia. W ten sposób otrzymuje się niewielką ilość osadu zawierającego zatężone pierwiastki śladowe obecne w próbce. W celu przyspieszenia analizy w dalszym etapie można stosować, zamiast separacji jonowymiennej, ekstrakcję plutonu do fazy organicznej (z 4M roztworu HNO₃) przy pomocy 0,2M roztworu TOPO w cykloheksanie. W tych warunkach do fazy organicznej przechodzą aktynowce na IV i VI stopniu utlenienia, w tym również uran [Hampson i Tennant, 1973]. Dlatego też w trakcie opracowywania tej procedury konieczne było ustalenie sposobu usuwania z roztworu uranu (VI), którego zawartość w glebie jest wielokrotnie większa niż oznaczanego Pu(IV). W tym celu wykonałem szereg pomiarów ze standardowymi roztworami ²⁴²Pu (o radioaktywności ok. 0,15 Bq/próbkę) i ²³⁸U (ok. 8 Bq/próbkę) stosując metody oczyszczania fazy organicznej oraz selektywne wymywanie plutonu do fazy wodnej połączone z ponowną ekstrakcją.

W wyniku przeprowadzonych badań wykazałem, że przemywanie fazy organicznej dwu, a nawet czterokrotne 4M HNO₃, a następnie 6M HCl nie zmienia 100-procentowego odzysku ²⁴²Pu, ale też nie zmniejsza ilości uranu zawartego w roztworze organicznym, który przechodzi tam w 53 - 58% całkowitej ilości obecnej w roztworze wodnym.

Przeanalizowałem również odzysk plutonu i uranu po zastosowaniu wymywania plutonu z fazy organicznej do wodnej roztworami redukującymi, takimi jak kwas askorbowy,

czy jodek amonowy w środowisku kwaśnym, a także węglanem amonowym, tworzącym z plutonem kompleksy silniejsze niż tworzy je TOPO [Hampson i Tennant, 1973; Yu-fu Yu i in., 1991]. Średnie wartości odzysku Pu(IV) i U(VI) z roztworów standardowych po wykonaniu ekstrakcji, przeprowadzeniu do fazy wodnej i ponownym wyekstrahowaniu do fazy organicznej przedstawia tabela 31.

Tabela 31.

Średnie wartości odzysku Pu(IV) i U(VI) z roztworów standardowych otrzymane metodą ekstrakcji z etapem wymywania do fazy wodnej i pomiaru z użyciem ciekłego scyntylatora (aparat LS5000TD).

	Odzysk Pu(IV)	Odzysk U(VI)	Współczynnik odzysku
Koztwor wymywający	[%]	[%]	Pu w stosunku do U
0,1M NH ₄ I / 6M HCl	51	0,4	128
0,2M kwas askorbowy(L ⁺) / 6M HCl	19	1,3	14,6
1M (NH ₄) ₂ CO ₃	43	35	1,23

Najlepsze rezultaty, jak wynika z tabeli 31, powinno dać zastosowanie jodku amonowego do wymywania plutonu z fazy wodnej. Taki też sposób postępowania przyjąłem w procedurze 2. Po pierwszej ekstrakcji fazę organiczną przemywałem dwukrotnie 4M HNO₃ i 6M HCl w celu usunięcia pozostałości żelaza i toru. Następnie pluton z fazy organicznej wymywałem do fazy wodnej przy pomocy 0,1M roztworu NH₄I w 6M HCl. Faza wodna została odparowana do sucha, pozostałość rozpuszczona w 4M HNO₃ i, po przeprowadzeniu plutonu w formę Pu(IV) w wyniku reakcji z NaNO₂, poddana ekstrakcji roztworem TOPO w cykloheksanie. W kolejnym etapie fazę organiczną wprowadzałem do ciekłego scyntylatora.

Omawianą procedurę 2 przedstawiam na rysunku 47.

Przebieg analizy prowadzonej według procedury 2 oraz wyniki pomiarów pozwalają na obliczenie radioaktywności właściwej ²⁴¹Pu [Bq·kg⁻¹] według poniższego, wyprowadzonego przeze mnie równania:

$$A_{Pu-241} = \frac{N_{LSC\beta} \cdot \Sigma A_{Pu\alpha}}{N_{LSC\alpha} \cdot E_{LSC} \cdot \varepsilon}$$
(26)

gdzie: $\Sigma A_{Pu\alpha}$ = suma radioaktywności właściwej alfa-promieniotwórczych izotopów plutonu, wyznaczona niezależną metodą [Bq·kg⁻¹].

Jak widać, określenie bezwzględnej radioaktywności ²⁴¹Pu w próbce wymaga znajomości całkowitej radioaktywności alfa-promieniotwórczych izotopów plutonu. Ponieważ wielkość $\Sigma A_{Pu\alpha}$ występująca w równaniu (26) jest określona w Bq·kg⁻¹ nie jest konieczna znajomość całkowitej masy próbki. Jeśli wartość $\Sigma A_{Pu\alpha}$ nie jest znana, wtedy oznaczenie ²⁴¹Pu zgodnie z procedurą 2 prowadzi do określenia względnego stężenia 241Pu w stosunku do alfapromieniotwórczych izotopów tego pierwiastka. Jest to często wystarczająca informacją, oznaczenia zwłaszcza W przypadkach awaryjnych. Określenie wydajności alfapromieniotwórczych izotopów plutonu w pomiarach z ciekłym scyntylatorem nie jest możliwe. Stosunkowo niska rozdzielczość tej metody nie pozwala na oddzielny pomiar radioaktywności znacznika wprowadzonego do próbki. Co za tym idzie, nie jest możliwe obliczenie bezwzględnej radioaktywności alfa-promieniotwórczych izotopów plutonu.



Rysunek 47. Schemat opracowanej analityczne **procedury 2** stosowanej dla oznaczenia ²⁴¹Pu

Podobnie jak w przypadku procedury 1 wyprowadziłem poniższe równanie pozwalające na obliczenie całkowitej efektywności wydzielenia plutonu ($Wyd_{całk,2}$) w trakcie oznaczenia zawartości izotopu ²⁴¹Pu zgodnie z procedurą 2:

$$Wyd_{całk.2} = \frac{N_{LSC\alpha}}{60 \cdot Wyd_{\alpha} \cdot \Sigma A_{całk.\alpha} \cdot m} \cdot \frac{V_{org}}{V_{pom}}$$
(27)

gdzie: Wyd_{α} = średnia wydajność radiochemiczna oznaczania alfapromieniotwórczych izotopów plutonu;

 $\Sigma A_{całk\alpha}$ = sumaryczna radioaktywność alfa-promieniotwórczych izotopów plutonu (wraz z wprowadzonym znacznikiem) [Bq].

Procedura 3 opracowana przeze mnie w celu oznaczania ²⁴¹Pu bazuje na podziale próbki w trakcie analizy na dwie frakcje, jedna przeznaczona do oznaczania²⁴¹Pu, a druga do oznaczania pozostałych, alfa-promieniotwórczych izotopów plutonu. Realizując te procedure próbkę poddawałem ługowaniu 6M kwasem solnym w celu przeprowadzenia do roztworu izotopów plutonu. Otrzymany roztwór rozdzielałem na dwie frakcje w stosunku 1:3. Ze względu na stosunkowo dużą objętość roztworu błąd związany z podziałem próbki był mały. Z tych dwu części mniejszą poddawałem dalszej obróbce (opisanymi wcześniej metodami współstracania, separacji jonowymiennej i elektrolitycznego osadzania), aby otrzymać próbkę do oznaczeń alfa-spektrometrycznych z użyciem detektora półprzewodnikowego. Większą część (75% całej próbki) oczyszczałem metodą współstrącania z Fe(OH)₃, a następnie po rozpuszczeniu w HCl, ze szczawianem wapniowym. Po termicznym rozkładzie szczawianów i przekształceniu plutonu w formę Pu(IV) ekstrahowałem go roztworem TOPO, a fazę organiczną przemywałem roztworami kwasów, podobnie jak w procedurze 2. Po zredukowaniu plutonu do formy Pu(III) i przeprowadzeniu go do fazy wodnej (stosując roztwór 0,1M NH₄I w 6M HCl) stosowałem ponowną ekstrakcję, a po zbuforowaniu fazę organiczną wprowadzałem do roztworu scyntylatora.

Schemat sposobu postępowania w celu oznaczenia ²⁴¹Pu według procedury 3 przedstawiam na rysunku 48.



Rysunek 48. Schemat opracowanej analitycznej procedury 3 stosowanej dla oznaczenia ²⁴¹Pu.

Jak można zauważyć na podstawie przedstawionych schematów analizy procedura 3 stanowi połączenie procedury 2 i procedury analitycznej stosowanej do oznaczeń alfaspektrometrycznych (z detektorem półprzewodnikowym). Dla obliczenia radioaktywności właściwej ²⁴¹Pu konieczna jest w przypadku tej procedury znajomość wyników pomiaru obu frakcji rozdzielonej próbki. Do próbki przed podziałem na frakcje wprowadzany był znacznik ²⁴²Pu. Na jego podstawie określiłem zawartość alfa promieniotwórczych izotopów ²³⁸Pu i ^{239,240}Pu. Z kolei całkowita zawartość wszystkich alfa-promieniotwórczych izotopów plutonu, w tym znacznika, stanowi odniesienie dla obliczenia zawartości ²⁴¹Pu na podstawie pomiaru w ciekłym scyntylatorze (wszystkie izotopy alfa-promieniotwórcze tworzą jeden pik energetyczny). A więc, stężenie ²⁴¹Pu w próbce można wyliczyć na podstawie równania (26), opracowanego przeze mnie dla procedury 2. W równaniu tym nie występuje masa próbki, bowiem informacja o jej wielkości jest zawarta w wyrażeniu **ΣΑ**_{Puα}.

Omawiane procedury zastosowałem do oznaczeń próbek materiałów referencyjnych otrzymanych od Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej w ramach wspólnych badań międzylaboratoryjnych (Intercomparison Run) oraz testów sprawnościowych (Proficiency Tests), a także próbek gleb leśnych i łąkowych o różnym pochodzeniu, różniących się zawartością izotopów plutonu. Pomiary tych próbek miały na celu po pierwsze określenie przydatności opracowanych procedur do oznaczania ²⁴¹Pu w próbkach środowiskowych, a po drugie dostarczenie nowych danych odnośnie występowania tego izotopu w środowisku na terenach o różnym położeniu geograficznym, a także zróżnicowanych pod względem wielkości stężenia izotopów plutonu i jego pochodzenia. Były to próbki gleb nieuprawnych z terenów województwa lubelskiego, pobrane z warstwy do 10 cm głębokości, a także próbki gleb leśnych (w tym z dwu profili glebowych), próbki z dwu warstw gleby z okolic Czernobyla (Bragin, Briansk), próbki osadów z atolu Fangataufa (Polinezja Francuska), miejsca prowadzenia prób jądrowych. Próbki tych materiałów były wcześniej przeanalizowane przeze mnie pod względem zawartości alfa-promieniotwórczych izotopów plutonu.

Spośród dwu materiałów referencyjnych: IAEA-384 i IAEA-375 tylko ten pierwszy miał podaną średnią wartość stężenia ²⁴¹Pu, przy czym wartość ta została określona jako *informacyjna* (ze względu na dużą statystyczną niepewność, będącą rezultatem niewielkiej liczby danych pomiarowych) w odróżnieniu od wyznaczonej z mniejszą niepewnością wartości *rekomendowanej* i *certyfikowanej*. W tabelach 32a,b,c przedstawiam wyniki analizy próbek materiałów referencyjnych IAEA-384, IAEA-375 oraz próbek dwu kolejnych warstw gleby z okolic Czernobyla (Bragin), wykonanych przy użyciu trzech omawianych procedur

analitycznych. W kolumnie drugiej numery oznaczają kolejne podpróbki pobrane z próbki głównej i analizowane oddzielnie. W tabelach 32a,b,c podaję również wartości MDA, które obliczyłem w oparciu o równanie Currie (1968).

Tabela 32a.

Wyniki oznaczeń próbek *IAEA-384* (sedyment z atolu Fangataufa), *IAEA-375* (gleba z okolic Czernobyla -Briansk) oraz próbek z dwu kolejnych warstw gleby *Bragin* (okolice Czernobyla) według **procedury 1**. Wyniki odniesione są do daty 01.08.1996 (*IAEA-384*), a pozostałe do 01.05.1986.

Próbka	Nr^\dagger	Aparat [*]	²⁴¹ Pu±1σ [Bq·kg ⁻¹]	Błąd pomiaru [%]	²⁴¹ Pu / ^{239,240} Pu	MDA [Bq·kg ⁻¹]	^{239,240} Pu czernobylski [%]
	1	В	45,9±7,5	16	0,45	11	
	2	В	59,9±9,5	23	0,50	26	
IAFA-384	3	В	67,6±19	29	0,48	24	
11 Ll 1-30+	4	В	67,5±17	25	0,70	26	
	5	В	57,5±14	25	0,53	25	
	6	Q	59,2±1,5	2,5	0,70	2,6	
	1	В	1478±192	13	61	3,3	90
	2	В	971±125	13	49	3,3	79
Bragin 0-5	3	В	953±145	15	69	3,3	95
	4	Q	930±19	2	69	0,87	81
	5	Q	816±13	2	42	0,4	79
	1	В	<mda< td=""><td>96</td><td>3,8</td><td>3,3</td><td>29</td></mda<>	96	3,8	3,3	29
	2	В	6,2±2,7	44	9,8	3,3	48
Bragin 5-10	3	Q	21,5±3,3	15	36	2,0	29
	4	Q	22,8±2,7	12	36	1,7	48
	5	Q	6,6±0,7	11	10	1,7	48
IAEA-375	1	Q	6,8±0,6	8,8	19,3	0,9	44

† = numer kolejnej podpróbki,

* B = spektrometr LS5000TD (Beckman),

Q = spektrometr Quantulus (Wallac)

Tabela 32b.

Wyniki oznaczeń próbek *IAEA-384* (sedyment z atolu Fangataufa) oraz próbek z powierzchniowej warstwy gleby *Bragin* (okolice Czernobyla) według **procedury 2**. Wyniki odniesione są do daty 01.08.1996 (*IAEA-384*) i 01.05.1986 (*Bragin*).

Próbka	Nr^\dagger	Aparat [*]	²⁴¹ Pu±1σ [Bq·kg ⁻¹]	Błąd pomiaru [%]	²⁴¹ Pu / ^{239,240} Pu	MDA [Bq·kg ⁻¹]	^{239,240} Pu czernobylski [%]
	7	В	236±135	57	2,1	25	
IAEA-384	8	В	53±32	60	0,5	25	
	9	В	<mda< td=""><td>500</td><td>0,1</td><td>27</td><td></td></mda<>	500	0,1	27	
Bragin 0-5	6	В	1087±94	9	60	3,2	86
	7	В	1015±65	6	56	3,2	86

† = numer kolejnej podpróbki,

B = spektrometr LS5000TD (Beckman),

Q = spektrometr Quantulus (Wallac)

Tabela 32c.

Wyniki oznaczeń próbki z powierzchniowej warstwy gleby *Bragin* (okolice Czernobyla) według **procedury 3**. Wyniki odniesione są do daty 01.05.1986.

Próbka	Nr^\dagger	Aparat [*]	241 Pu±1 σ [Bq·kg ⁻¹]	Błąd pomiaru [%]	²⁴¹ Pu / ^{239,240} Pu	MDA [Bq·kg ⁻¹]	^{239,240} Pu czernobylski [%]
	8	В	576±85	15	42	9,6	92
Bragin 0-5	9	В	721±114	16	42	9,5	76
	10	В	802±93	12	54	6,9	70

† = numer kolejnej podpróbki,

B = spektrometr LS5000TD (Beckman),

Przedstawione w tabeli 32a,b,c próbki wybrałem z następujących względów. Próbka IAEA-384 stanowiła jedyny dostępny materiał referencyjny, w którym znana była zawartość ²⁴¹Pu. Wprawdzie wartość ta, wynosząca 66 Bq·kg⁻¹ (przedział ufności 48 - 188 Bq·kg⁻¹),

została określona przez Międzynarodową Agencję Energii Atomowej jedynie jako *informacyjna*, lecz mimo to może być wskaźnikiem przy porównywaniu jakości zastosowanych procedur. Próbkę IAEA-375 stanowi gleba pochodząca z okolic Czernobyla (z region Brjanska), pobrana do 20 cm głębokości. Można więc porównać zawartość w niej ²⁴¹Pu z zawartością tego izotopu w próbkach Bragin (również pochodzących z okolic Czernobyla i pobranych w podobnym czasie). Próbka Bragin 0 - 5 charakteryzuje się wysoką radioaktywnością i, jak wykazałem, stężenie alfa-promieniotwórczych izotopów plutonu wynosi w niej ok. 27 Bq·kg⁻¹ (tabela 20). Biorąc pod uwagę czernobylskie pochodzenie tej próbki zakładałem, że powinna ona zawierać również duże stężenie ²⁴¹Pu. Próbka Bragin 5 - 10 pomimo, że pochodzi z okolic Czernobyla, wykazuje stosunkowo małą zawartość alfa-promieniotwórczych izotopów plutonu, na poziomie niewiele wyższym niż próbki z terenów Lubelszczyzny.

Jak wynika z przedstawionych w tabelach 32a,b,c danych, próbki o wysokiej radioaktywności (np. Bragin 0 - 5) można w zadowalający sposób oznaczać stosując wszystkie trzy procedury. Oznaczona w ten sposób średnia zawartość ²⁴¹Pu w próbce Bragin 0 - 5 wyniosła 1030 \pm 258 Bq·kg⁻¹ (procedura 1), 1051 \pm 114 Bq·kg⁻¹ (procedura 2) i 700 \pm 115 Bq·kg⁻¹ (procedura 3). Obserwowany rozrzut wyników jest spowodowany dodatkowo, oprócz próbki, niepewności pomiarowej, niedoskonałą homogenicznością wynikającą z mechanicznego i elektrostatycznego jej frakcjonowania w trakcie przenoszenia. W próbce można bowiem łatwo wyróżnić części mineralne (piasek) i organiczne (rozdrobniony materiał roślinny). Całkowita wydajność separacji zawierała się w granicach 40% - 100% (średnio 69±21%). Użycie do pomiarów dwu spektrometrów z ciekłym scyntylatorem wykazało dużo większą przydatność aparatu Quantulus do tego typu pomiarów. Świadczy o tym do 10 razy mniejsza niepewność oznaczenia oraz dużo mniejsze wartości limitu oznaczalności, określone przez wartość MDA.

Analiza według procedury 1 próbki IAEA-384 o niższej zawartości ²⁴¹Pu niż omawiana powyżej próbka Bragin prowadzi do otrzymania spójnych wyników (przy średniej całkowitej wydajności radiochemicznej wynoszącej 63%), a średnia zawartość ²⁴¹Pu (wynosząca 59,6±8,0 Bq·kg⁻¹) jest mniejsza tylko o 10% od wartości informacyjnej podanej przez Międzynarodową Agencję Energii Atomowej (66 Bq·kg⁻¹). Wyniki analizy tej próbki otrzymane według procedury 2 obarczone są dużo większym błędem niż według procedury 1 i zawierają się w granicach 12 – 236 Bq·kg⁻¹, podczas, gdy limit oznaczalności wynosi ok. 25 Bq·kg⁻¹. Świadczy to o tym, że zastosowana w przypadku próbki IAEA-384 procedura 2 nie doprowadza do wystarczająco dobrych wyników.

Ponieważ wyniki uzyskane przy zastosowaniu procedury 2 w przypadku powyższej próbki nie były zadowalające, analizując próbkę o jeszcze mniejszej zawartości plutonu (Bragin 5 – 10) użyłem jedynie procedury 1. Wyniki otrzymane przy zastosowaniu aparatu LS5000TD leża na granicy wykrywalności, co świadczy, że dla tego typu próbek standardowy spektrometr z ciekłym scyntylatorem jest przyrządem pomiarowym o niewystarczających możliwościach. Natomiast wyniki obarczone niewielkim błędem (chociaż większym niż w przypadku próbek o wysokiej radioaktywności) i znacznie przewyższające wartość MDA zostały otrzymane przy zastosowaniu spektrometru Quantulus (procedura 1). Jak można zaobserwować w tabeli 32a, wyniki próbki 3 i 4 (Bragin 5 - 10) odbiegają od pozostałych w stronę wyższych wartości, co można wyjaśnić jedynie niehomogenicznością próbki, bowiem błąd oznaczenia jest stosunkowo mały. Wynik oznaczenia ²⁴¹Pu w próbce IAEA-375 pochodzącej również z okolic Czernobyla potwierdza, że bardziej prawdopodobna jest mniejsza wartość wyniku otrzymanego dla próbek Bragin 5 - 10 (która po odrzuceniu wyników 3 i 4 oraz wyniku 1, leżącego poniżej wartości MDA wynosi 6,4 Bq·kg⁻¹). Stężenie ²⁴¹Pu w próbce IAEA-375 wynosi natomiast 6,6 Bq·kg⁻¹. Dodatkowo próbka ta charakteryzuje się takim samym udziałem ^{239,240}Pu czernobylskiego, jak próbka Bragin 5 – 10, a jako materiał referencyjny jest dobrze zhomogenizowana.

Po przeanalizowaniu wyników przedstawionych w tabelach 32a,b,c uznałem, że najlepsze wyniki daje procedura 1, tak dla próbek o małej, jak i dużej zawartości oznaczanego izotopu. Jednakże w niektórych przypadkach można stosować pozostałe dwie procedury. Dotyczy to większych stężeń ²⁴¹Pu, jak również przypadków, gdy ważniejsza jest szybkość oznaczenia w celu oszacowania zawartości ²⁴¹Pu w próbce niż dokładność pomiaru.

Kolejnego sprawdzenia procedury 1 dokonałem biorąc udział w testach sprawnościowych (PT002) organizowanych indywidualnie przez Służbę Kontroli Jakości Wyników (AQCS) Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej (IAEA). Analizując roztwór standardowy zawierający izotopy plutonu, w tym ²⁴¹Pu, otrzymałem wyniki, które zamieszczam w tabeli 33.

Tabela 33.

Wyniki oznaczeń ²⁴¹Pu w roztworze standardowym oraz rzeczywiste zawartości tego izotopu (próbki testu sprawnościowego PT002, **procedura 1**, średnie wyniki z 4 pomiarów, Q - spektrometr Quantulus, B – spektrometr LS5000TD).

Próbka	²⁴¹ Pu [Bq·g⁻¹]	MDA [Ba.g ⁻¹]	Aparat -
1100.00	Wartość rzeczywista Wartość oznaczona			naczynko
Roztwór standardowy		$1,65\pm0,06$	0,04	Q - PE/teflon
	1,37±0,03	1,51±0,06	0,07	Q - szkło
		1,52±0,17	0,22	B - szkło

Przedstawione dane potwierdzają możliwość zastosowania procedury 1 do oznaczeń ²⁴¹Pu. Oznaczenia te charakteryzują się dobrą precyzją i różnią się od wartości rzeczywistej o 10% (w dwu przypadkach) i 20% (w jednym przypadku).

Po przeprowadzeniu analizy opracowanych przeze mnie procedur służących do oznaczania ²⁴¹Pu i określeniu ich przydatności dla pomiarów próbek standardowych i materiałów referencyjnych o różnym składzie i poziomie stężenia ²⁴¹Pu, dla zbadania zawartości ²⁴¹Pu w próbkach gleb wybrałem procedurę 1. Były to próbki gleb pobranych z trawiastych terenów nieuprawnych i gleb leśnych (próbki z głębokości 0-5 cm i z kolejnych warstw profili glebowych). W analizowanych próbkach oznaczyłem wcześniej zawartość alfapromieniotwórczych izotopów plutonu, co przedstawiłem w rozdziale 4. Wyniki oznaczeń ²⁴¹Pu przedstawiam w tabeli 34.

Tabela 34.

Wyniki oznaczeń ²⁴¹Pu w próbkach gleb trawiastych (*GT 1-8*), gleb leśnych (*GL 1-3*) oraz profilach gleb leśnych (oznaczone jako *D* i *C*), przeliczone na datę 01.05.1986 (**procedura 1**).

D (11	*	241 Pu $\pm 1\sigma$	MDA	241 239 240
Próbka	Aparat	$[Bq \cdot kg^{-1}]$	$[Bq \cdot kg^{-1}]$	²⁴ Pu / ^{239,240} Pu
GT 1	В	0,8±0,5	0,48	5,1
GT 2	В	2,0±0,5	0,48	6,4
GT 3	В	1,7±0,8	0,48	5,2
GT 4	В	<mda< td=""><td>0,48</td><td>1,2</td></mda<>	0,48	1,2
GT 5	В	1,8±0,5	0,48	11
GT 6	В	2,2±0,9	0,48	15
GT 7	В	<mda< td=""><td>0,48</td><td>3,2</td></mda<>	0,48	3,2
GT 8	В	2,4±0,4	0,48	7,3
GL 1	В	7,4±0,8	0,75	4,8
GL 2	В	7,0±0,9	0,75	4,6
GL 3	Q	7,3±0,4	0,26	4,1
D 2,5-0	Q	3,7±0,3	0,14	16
D 0-2,5	Q	4,5±0,5	0,15	15
D 2,5-5	Q	2,9±0,2	0,10	5,7
D 5-10	Q	2,5±0,2	0,15	6,8
D 10-15	Q	0,9±0,3	0,16	5,0
D 15-20	Q	0,1±0,02	0,11	1,0
C 0-5	Q	7,9±0,4	0,13	5,6
C 5-10	Q	1,7±0,1	0,18	6,0
C 10-15	Q	0,5±0,05	0,10	6,7
C 15-20	Q	0,4±0,08	0,10	10

* B = spektrometr LS5000TD (Beckman),

Q = spektrometr Quantulus (Wallac)

Wyniki przedstawione w tabeli 34 wskazują, że opracowana i zastosowana przeze mnie metoda oznaczeń pozwala na określenie stężenia ²⁴¹Pu w glebie z dobrą dokładnością, o czym świadczy niewielki błąd pomiarowy oraz fakt, że wszystkie wyniki (poza dwoma) leżą powyżej progu oznaczalności. Wydajność radiochemicznego wydzielenia oznaczanego izotopu zmienia

się w dość szerokim zakresie, co jest wynikiem dużych różnic składu chemicznego próbek i w związku z tym łatwiejszej lub trudniejszej obróbki radiochemicznej. Obserwuje się też stosunkowo małe różnice pomiedzy zawartościa ²⁴¹Pu w próbkach z terenów trawiastych Lubelszczyzny, pomimo dość dużego dystansu między poszczególnymi punktami poboru próbek (rzędu dziesiątek kilometrów). Większe zawartości tego izotopu pojawiają się w leśnych. pod uwagę wcześniej próbkach Biorac oznaczone zawartości alfapromieniotwórczych izotopów plutonu w powyższych próbkach (tabele 8, 17a) obliczyłem stosunek ²⁴¹Pu do ^{239,240}Pu. Wartości tego stosunku są istotne z tego względu, że pozwalają oszacować ilości 241Pu na podstawie oznaczenia ilości 239,240Pu. Analiza ilościowa alfapromieniotwórczych izotopów ^{239,240}Pu jest łatwiejsza i szybsza. Oczywiście, takie oszacowanie jest słuszne, jeśli badany stosunek ma stałą wartość. W miarę stałej wartości można się spodziewać wśród próbek o podobnym rodzaju i składzie, narażonych na opad promieniotwórczy o tym samym pochodzeniu. Poza tym należy uwzględnić zmianę omawianego stosunku izotopowego z czasem, a także możliwość występowania frakcjonowania izotopowego. Wartości stosunku izotopowego 241Pu / 239,240Pu wyznaczone na podstawie bezpośrednich pomiarów zawartości tych izotopów w próbkach pochodzących ze środowiska naturalnego przedstawiam w tabeli 35.

Tabela 35.

Średnie wartości stosunku izotopowego 241 Pu / 239,240 Pu w oznaczanych próbkach (na dzień 1.05.1986).

Rodzaj próbek	²⁴¹ Pu / ^{239,240} Pu Średnia±1σ	Liczba wyników
Gleby trawiaste i leśne Lubelszczyzny	6,9±4,2	21
Bragin 0-5 (okolice Czernobyla)	54±10	10
Bragin 5-10 (okolice Czernobyla)	19±15	5
IAEA-375 (Briansk, okolice Czernobyla)	19,3	1
IAEA-384 (atol Fangataufa)	0,75±0,55	8

Średni stosunek izotopowy plutonu wyliczony dla próbek gleb Lubelszczyzny odzwierciedla w zasadzie skład izotopowy opadu światowego. Na podstawie zakresu zmienności tego stosunku można wnosić, że w próbkach występuje też pewien udział opadu czernobylskiego, co powoduje zwiększanie wartości powyższego stosunku.

W tabeli 2 przedstawiłem obliczony szacunkowy opad izotopów plutonu na powierzchnię półkuli północnej. Zakładając, że opad światowy miał miejsce w roku 1963 (w którym wystąpiło maksimum opadu promieniotwórczego) obliczyłem, że początkowo omawiany stosunek izotopowy wynosił 13,4. W roku 1986 katastrofa czernobylska dostarczyła dodatkowych ilości ²⁴¹Pu, jednak było to tylko ok. 12% zawartości istniejącego wciąż w środowisku ²⁴¹Pu. Po uwzględnieniu tych dodatkowych ilości ²⁴¹Pu powyższy stosunek izotopowy wyniósł średnio 4,95. Bez uwzględniania zawartości tego izotopu pochodzenia czernobylskiego wartość ta wynosiłaby 4,4. Wartości te dość dobrze zgadzają się zi wyznaczonymi na podstawie danych doświadczalnych, przedstawionymi w tabeli 35.

W próbkach pochodzących z pobliża Czernobyla (Bragin) można również zauważyć różnice w udziale ²⁴¹Pu w stosunku do ^{239,240}Pu w dwu warstwach gleby. Około dwukrotnie mniejszy stosunek ²⁴¹Pu / ^{239,240}Pu w głębszej warstwie koreluje z około dwukrotnie mniejszą zawartością plutonu czernobylskiego w tej warstwie. Izotop ²⁴¹Pu oznaczony przeze mnie w powyższych próbkach pochodzi w większości z opadu czernobylskiego. Dlatego też w głębszej warstwie gleby (5 – 10 cm), gdzie jest dwukrotnie mniej plutonu czernobylskiego również dwukrotnie mniej jest ²⁴¹Pu.

Próbki materiału referencyjnego (IAEA-384) wykazują przeszło dwukrotnie mniejszą zawartość ²⁴¹Pu niż ^{239,240}Pu. Próbki te pochodzą z atolu Fangataufa, miejsca francuskich prób jądrowych, więc mają inny skład izotopowy niż opad czernobylski.

Aby można było porównać zawartości ²⁴¹Pu w próbkach profili glebowych przeliczyłem je tak, aby uzyskać wielkość opadu promieniotwórczego ²⁴¹Pu odniesionego do 1 cm grubości warstwy gleby [Bq·m⁻²·cm⁻¹]. Opad izotopów plutonu: ²⁴¹Pu i ^{239,240}Pu przypadający na 1 cm grubości poszczególnych warstw profilu glebowego przedstawiam na rysunkach 49 i 50 (w przeliczeniu na datę pomiaru 01.01.2002).



Rysunek 49. Opad izotopów ²⁴¹Pu i ^{239,240}Pu [Bq·m⁻²·cm⁻¹] przypadający na 1 cm grubości warstwy profilu glebowego Dąbrowa-las.



Rysunek 50. Opad izotopów ²⁴¹Pu i ^{239,240}Pu [Bq·m⁻²·cm⁻¹] przypadający na 1 cm grubości warstwy profilu glebowego Czerwonka-las.

Jak widać zmiany ilości ²⁴¹Pu wraz z przechodzeniem do niższych warstw gleby w zasadzie odzwierciedlają przemieszczanie się alfa-promieniotwórczych izotopów ^{239,240}Pu. Całkowita ilość ²⁴¹Pu zawarta w tych dwu profilach (w przeliczeniu na datę pomiaru 01.01.2002) wynosi: 101,8 Bq·m⁻² (profil Dąbrowa-las, *D*) i 121,6 Bq·m⁻² (profil Czerwonka-las, *C*). Natomiast stosunek izotopowy ²⁴¹Pu / ^{239,240}Pu w całym profilu wynosi: 1,9 i 2,0 odpowiednio dla profilu D i C. Odpowiada to wartościom 4,0 i 4,3, jeśli przyjąć 01.05.1986 jako datę odniesienia. Jest to zgodne ze wspomnianą wartością tego stosunku wyznaczonego dla opadu światowego.

Prezentowane dane pomiarowe pozwalają na obliczenie szybkości pionowej migracji ²⁴¹Pu zgodnie z modelem przedziałowym, którego szczegóły przedstawiłem w rozdziale 5. Obliczone szybkości migracji oraz czas połowicznego przebywania ²⁴¹Pu w danej warstwie gleby przedstawia tabela 36. Przyjąłem, że cała zawartość ²⁴¹Pu pochodzi z opadu światowego, ponieważ, jak stwierdziłem powyżej, w badanych profilach leśnych z okolic Lublina udział plutonu czernobylskiego jest bardzo mały (tabela 18).

Tabela 36.

Szybkość pionowej migracji 241Pu i 239,240Pu (v) w poszczególnych warstwach profilu glebowego Dąbrowa-las

(D) i Czerwonka-las (C) oraz czas połowicznego przebywania ²⁴¹Pu w danej warstwie (t), obliczone na podstawie modelu przedziałowego.

Warstwa [cm]	²⁴¹ Pu	L	^{239,240} Pu
warstwa [Chij	τ [rok]	V [cm·rok ⁻¹]	V [cm·rok ⁻¹]
D 2,5-0	5,31	0,43	0,40
D 0-2,5	7,45	0,33	0,40
D 2,5-5	8,94	0,56	0,33
D 5-10	17,2	0,29	0,39
D 10-15	99	0,05	0,36
Średnia arytmetyczna*	9,7±5,2	0,40±0,12	0,38±0,03
Średnia geometryczna [*]	8,8	0,39	0,37
C 0-5	11,2	0,45	0,12
C 5-10	33,7	0,15	0,13
C 10-15	28,1	0,18	0,14
Średnia arytmetyczna	24,3±11,7	0,26±0,16	0,13±0,01
Średnia geometryczna	22,0	0,23	0,13

* - z pominięciem próbki D 10-15, znacznie odbiegającej od pozostałych wartości

Przedstawione w tabeli 36 dane dotyczą tylko dwu profili gleb leśnych. Nie można więc na podstawie tych wyników jednoznacznie wnioskować o szybkości przemieszczania się ²⁴¹Pu w innych profilach. Niemniej, analizując szybkości migracji ²⁴¹Pu i ^{239,240}Pu w poszczególnych warstwach badanych profili stwierdziłem, że ²⁴¹Pu migruje praktycznie z taką samą szybkością jak izotopy alfa-promieniotwórczego plutonu (^{239,240}Pu). Jest to zresztą zrozumiałe i nie wymaga komentarza.

Podsumowując można stwierdzić, że trzy przedstawione procedury analityczne opracowane przeze mnie i przetestowane przy użyciu różnego rodzaju próbek standardowych i materiałów referencyjnych mogą być stosowane do oznaczania ²⁴¹Pu w przypadku wyższych radioaktywności. Najlepsze wyniki można uzyskać stosując procedurę 1, chociaż jest ona najbardziej czasochłonna. W przypadku próbek o niskiej zawartości ²⁴¹Pu, z jakimi najczęściej mamy do czynienia, gdy materiał badawczy pochodzi ze środowiska naturalnego najlepiej jest stosować procedurę 1, dającą wyniki o najlepszej jakości.

Opracowane przeze mnie metody analityczne pozwalają stosunkowo szybko i dokładnie oznaczyć zawartość ²⁴¹Pu. Na wynik końcowy ma duży wpływ zastosowana aparatura pomiarowa. W przypadku tego typu pomiarów należy stosować raczej spektrometry wyposażone w układy do wydajnej eliminacji tła pomiarowego niż aparaty standardowe.

Przedstawione metody analityczne dają możliwość oznaczenia zawartości ²⁴¹Pu w warstwach profili glebowych i tym samym pozwalają na obliczenie szybkości pionowej migracji tego izotopu. Badania takie nie były do tej pory prezentowane w literaturze światowej.

PODSUMOWANIE

Niniejsza praca dotyczy badań jednego z pierwiastków transuranowych - plutonu, a dokładnie problemów związanych z zachowaniem się tego pierwiastka w środowisku naturalnym oraz problemów analitycznych oznaczania plutonu. W pracy szczególny nacisk położyłem na badania nad beta-promieniotwórczym ²⁴¹Pu, występującym obecnie w środowisku naturalnym w kilkakrotnie większych ilościach niż alfa-promieniotwórcze izotopy plutonu i powodującym wiele trudności analitycznych ze względu na niską energię emitowanego promieniowania. Cała ilość plutonu obecna w środowisku jest wynikiem działalności człowieka związanej z produkcją i testowaniem broni jądrowej i, w mniejszym stopniu, z wypadkami jądrowymi.

W pracy przedstawiam wiele aspektów analitycznych związanych z oznaczaniem plutonu i jego fizykochemicznym zachowaniem się w środowisku. Postawione cele pracy obejmują dwa rodzaje zagadnień. Jednym z nich jest opracowanie optymalnych metod analitycznych dla oznaczania alfa-promieniotwórczych izotopów plutonu w pochodzących z naturalnego środowiska próbkach o różnym składzie chemicznym, jak również opracowanie nowych metod analitycznych służących do oznaczania beta-promieniotwórczego ²⁴¹Pu. Drugim jest określenie mechanizmu wiązania tego pierwiastka w glebach, jego pionowego i poziomego przemieszczania się w środowisku oraz przechodzenia do przyziemnej warstwy atmosfery.

Cele powyższe realizowałem wykorzystując metody separacji radiochemicznej, obejmujące m. in. współstrącanie, wymianę jonową i ekstrakcję cieczową. Pomiary radioaktywności prowadziłem metodami spektrometrycznymi przy zastosowaniu spektrometru promieniowania alfa z detektorem krzemowym (firmy Canberra) i spektrometrów promieniowania z ciekłym scyntylatorem: ultraniskotłowego (Quantulus firmy Wallac) oraz standardowego (firmy Beckman).

Wysoką jakość prowadzonych przeze mnie pomiarów radiometrycznych zapewniało użycie znacznika izotopowego, który stanowił standardowy roztwór ²⁴²Pu, i odpowiedniej kalibracji spektrometrów. W celu weryfikacji prawidłowości wykonywania oznaczeń przy pomocy opracowanych przeze mnie metod stosowałem materiały referencyjne, a także uczestniczyłem w międzynarodowych badaniach międzylaboratoryjnych i teście sprawnościowym (Proficiency test) organizowanym przez Międzynarodową Agencję Energii Atomowej.

We wstępnej części pracy przedstawiłem znane izotopy plutonu i ich charakterystykę, a także właściwości fizyczne i chemiczne plutonu, zwracając uwagę na tworzenie związków kompleksowych plutonu na różnych stopniach utlenienia, zwłaszcza z ligandami występującymi najczęściej w środowisku naturalnym. Opisałem również specyficzne, właściwe temu pierwiastkowi cechy, takie jak możliwość jednoczesnego występowania na kilku stopniach utlenienia oraz tworzenie związków polimerycznych.

W dalszej części pracy przedstawiłem źródła plutonu i jego ilości wprowadzone do środowiska naturalnego, a także obliczone stężenie tego pierwiastka w różnych elementach środowiska. Szczególną uwagę zwróciłem na obecność beta-promieniotwórczego ²⁴¹Pu podając dostępne dane literaturowe dotyczące oznaczania tego izotopu w środowisku.

W rozdziale 4 przedstawiłem wyniki moich badań nad problemami analitycznymi związanymi z oznaczaniem alfa-promieniotwórczych izotopów plutonu w środowisku. Opierając się na danych literaturowych oraz własnych badaniach opracowałem procedurę analityczną separacji plutonu z próbek gleby i roślin charakteryzującą się dobrą wydajnością, pozwalającą na wykonywanie pomiarów alfa-spektrometrycznych. Procedura ta wykorzystuje operacje ługowania próbki kwasem solnym, kolejnego współstrącania plutonu z wodorotlenkami metali ciężkich, szczawianem wapnia i wodorotlenkiem żelaza, a następnie separacji jonowymiennej i elektrolitycznego osadzania wydzielonego plutonu.

Zwróciłem uwagę na problemy, jakie stwarza obecność związków tytanu w próbkach gleby. Przechodzenie tego pierwiastka do roztworu w trakcie ługowania próbki (w ilościach wzrastających ze wzrostem czasu kontaktu próbki z roztworem kwasu oraz ze wzrostem stężenia tytanu w próbce) wpływa na obniżenie wydajności separacji radiochemicznej plutonu. Problem tytanu nie był dotychczas poruszany w literaturze światowej dotyczącej oznaczania plutonu, a pierwiastek ten może być odpowiedzialny za występujące niekiedy niskie uzyski radiochemiczne plutonu w trakcie oznaczania w próbkach glebowych.

Opracowaną przeze mnie procedurę zastosowałem między innymi do oznaczenia zawartości plutonu w próbkach różnych typów gleb pochodzących z terenu Lubelszczyzny i w próbkach osadów dennych trzech rzek Lublina, różniących się znacznie szybkością przepływu i ilością przenoszonego materiału. Dzięki tym badaniom określiłem, oprócz stwierdzenia wielkości skażeń plutonem, udział frakcji ^{239,240}Pu pochodzenia czernobylskiego oraz korelacje pomiędzy radioaktywnością plutonu a zawartością niektórych metali - składników gleby, takich jak wapń, żelazo, tytan oraz substancjami organicznymi.

Wykorzystując opracowaną procedurę przebadałem również próbki z trzech dolin rzecznych: Wieprza, Bugu i kanału Wieprz-Krzna (ten ostatni stanowi sztuczny ciek wodny utworzony w 1961 r) w celu określenia przemieszczania się plutonu wzdłuż biegu rzek oraz jego przechodzenia do osadów dennych. Wyniki te porównałem z pomiarami dotyczącymi wód stojących - dwu jezior Pojezierza Łęczyńsko-Włodawskiego. Generalnym wnioskiem wypływającym z tych badań jest stwierdzenie, że w osadach dennych jezior następuje kumulacja izotopów plutonu (zawartość plutonu w osadach przekracza 10-krotnie zawartość w glebie), odmiennie natomiast w osadach dennych rzek (Wieprza i Bugu) zawartość plutonu jest od 3 do 4 razy mniejsza niż w glebie. Zależności takiej nie da się stwierdzić w przypadku sztucznego cieku wodnego, jakim jest kanał Wieprz-Krzna: stężenie plutonu w glebie i osadzie dennym jest podobne. Interesujące jest również stwierdzenie, że udział plutonu ^{239,240}Pu pochodzenia czernobylskiego jest różny w przypadku tych trzech dolin rzecznych i wynosi średnio 8% w glebach i osadach dennych Wieprza, 14% w przypadku kanału Wieprz-Krzna, a 35% w przypadku próbek z Bugu. Świadczy to, że tereny położone wzdłuż Bugu były narażone na większy opad czernobylski. Aby zweryfikować ten wniosek przeprowadziłem badania porównawcze skażeń plutonem terenów położonych w różnych odległościach od Czernobyla. Zbadałem, więc, próbki gleb z okolic Bornego Sulinowa, położonego ok. 1000 km od Czernobyla i porównałem z danymi z poprzednich badań. Okazało się, że średnia zawartość plutonu czernobylskiego w próbkach z tych okolic była stosunkowo mała (ok. 4,5%). Natomiast korelacja wszystkich wyników zawartości plutonu w próbkach gleby i odległości od Czernobyla jest wysoka.

Dalsze moje badania koncentrowały się na opracowaniu optymalnej metody analitycznej dla określenia zawartości plutonu w przyziemnej warstwie atmosfery wykorzystującej próbki pyłów i aerozoli zebrane z powietrza na filtrze Petrianowa. Problemy analityczne związane z oznaczaniem plutonu polegały w tym przypadku na bardzo małej jego zawartości w poszczególnych próbkach zebranych na filtrach oraz na bardzo trudnej pod względem analitycznym matrycy, jaką stanowi materiał filtra. Wymagało to badań dotyczących mineralizacji próbek, aby wyeliminować suchą mineralizację termiczną, powodującą emisję agresywnego chemicznie gazowego chlorowodoru. Problem stanowiła też duża w stosunku do zawartości plutonu radioaktywność izotopu polonu (²¹⁰Po), produktu rozpadu radonu. Opracowana i zastosowana przeze mnie procedura pozwoliła na skuteczną eliminację ²¹⁰Po (zmniejszając jego stężenie ok. 40.000-krotnie) oraz na wydzielenie plutonu z wysoką wydajnością. Stwierdziłem, że oznaczenie plutonu w próbkach pyłu zebranych na omawianych

PODSUMOWANIE

filtrach wymaga połączenia kilku (co najmniej czterech) pojedynczych próbek filtrów z zawartym pyłem, aby otrzymane wyniki przekraczały wartość limitu detekcji półprzewodnikowego spektrometru promieniowania alfa. W ten sposób oznaczyłem stężenia plutonu (239,240 Pu) w przyziemnej warstwie powietrza w Lublinie w roku 1998 i 1999. Stężenia te zawierają się w granicach 1 - 87 nBq·m⁻³ (średnie arytmetyczne wartości wynoszą 10 nBq·m⁻³ w roku 1998 i 31 nBq·m⁻³ w roku 1999).

W rozdziale 5 przedstawiłem wyniki badań nad pionową migracją izotopów plutonu w wybranych profilach glebowych, a także znane modele stosowane do opisu pionowego transportu radioizotopów w glebach. Do badań wybrałem próbki gleb leśnych bielicowych o dużej zawartości substancji organicznych oraz gleb napływowych z dolin rzecznych Bugu i Wieprza. Analizując 2,5-cm i 5-cm warstwy gleb określiłem wielkość promieniotwórczego opadu plutonu przypadającego na cały profil (średnie wartości dla wszystkich próbek wynosiły ok. 42 Bq·m⁻² ^{239,240}Pu i ok. 3,4 Bq·m⁻² ²³⁸Pu) i na poszczególne warstwy gleby z wyróżnieniem frakcji opadu światowego i czernobylskiego. Pozwoliło to, przy zastosowaniu matematycznego przedziałowego modelu migracji, na obliczenie połowicznego czasu przebywania izotopów w danej warstwie gleby i szybkości ich pionowej migracji (osobno frakcji opadu światowego i czernobylskiego).

Wykazałem w ten sposób, że - po pierwsze - szybkość migracji pionowej plutonu w glebach o dużej zawartości substancji organicznych jest 2 -2,5 razy mniejsza w porównaniu z glebami napływowymi. Po drugie - pluton pochodzenia czernobylskiego przemieszcza się w profilu glebowym średnio 3 razy szybciej niż pluton pochodzący z opadu światowego. Średnia szybkość pionowej migracji plutonu czernobylskiego wynosiła 1,65 cm·rok⁻¹, a pochodzącego z opadu światowego 0,55 cm·rok⁻¹. Przeprowadzone przeze mnie badania nad tym zagadnieniem nie były prowadzone dotychczas w Polsce, a dane dotyczące migracji plutonu czernobylskiego są bardzo rzadko spotykane w literaturze światowej.

W rozdziale 6 niniejszej pracy przedstawiłem badania, które wnoszą wkład do poznania mechanizmu wiązania plutonu w glebach. Metodą, którą do tego celu zastosowałem była sekwencyjna ekstrakcja określonych frakcji geochemicznych gleby przy użyciu odpowiednio dobranych odczynników. Analiza zawartości izotopów plutonu w poszczególnych, wyekstrahowanych frakcjach umożliwiła określenie, z którą z nich i w jakich ilościach wiążą się izotopy plutonu. Na podstawie danych literaturowych oraz własnych pomiarów z użyciem roztworów standardowych opracowałem metodę ekstrakcji sekwencyjnej, a następnie dalszą

PODSUMOWANIE

procedurę analizy poszczególnych frakcji geochemicznych w celu oznaczenia w nich zawartości plutonu. Zastosowałem dwie procedury ekstrakcyjne różniące się rodzajem odczynników stosowanych do separacji frakcji, wydzielając w obu przypadkach następujące frakcje geochemiczne: łatwo dostępną (wymienialną), węglanową, tlenków żelaza i manganu, organiczną i nierozpuszczalną. Stosując powyższe procedury ekstrakcyjne i odpowiadające im metody separacji radiochemicznej w celu oznaczenia plutonu, poddałem badaniu próbki gleb z Bornego Sulinowa, doliny Wieprza, gleb leśnych okolic Lublina oraz gleby z okolic Czernobyla.

Stwierdziłem, że największe ilości plutonu zawartego w badanych glebach są najczęściej związane z frakcją organiczną oraz tlenków żelaza i manganu, stanowiąc zwykle ponad 50% całej ilości plutonu, niekiedy sięgając nawet 90%. Ilości plutonu związane z frakcjami: łatwo dostępną (wymienialną) i węglanową (która w odpowiednich warunkach pH również może stać się dostępną) są zmienne. W badanych próbkach zawierały się w granicach 12 - 40%. Występowanie plutonu w tych dwu frakcjach ma duże znaczenie dla jego mobilności w środowisku, a więc migracji i pobierania przez rośliny.

W profilach glebowych zaobserwowałem również pewne prawidłowości przy przechodzeniu w głąb profilu. Stwierdziłem więc zmniejszanie się udziału plutonu związanego z frakcją organiczną z jednoczesnym wzrostem jego udziału we frakcji tlenków żelaza i manganu. Jest to skorelowane ze zmniejszaniem się zawartości substancji organicznych w poszczególnych warstwach i wzrostem stężenia powyższych tlenków. Wraz z głębokością zmienia się również udział plutonu we frakcji łatwo dostępnej, co decyduje o ilości plutonu przechodzącej do roślin obejmujących swoim systemem korzeniowym daną warstwę gleby.

Przedstawione powyżej badania nie były dotychczas prowadzone w żadnym ośrodku naukowym w Polsce, a zainteresowanie nimi na świecie wzrasta.

Rozdział 7 poświęcony jest badaniom nad nowymi metodami analitycznymi umożliwiającymi bezpośrednie oznaczanie beta-promieniotwórczego ²⁴¹Pu w środowisku naturalnym, izotopu występującego w ilościach kilkakrotnie przewyższających zawartość alfapromieniotwórczych izotopów tego pierwiastka. Na początku przedstawiam całą, dostępną w literaturze światowej wiedzę dotyczącą analityki ²⁴¹Pu, która obejmuje 23 prace opublikowane w ciągu ostatnich 20 lat. Informacje w nich zawarte podaję w sposób usystematyzowany pod względem rodzaju użytych metod pomiarowych i procedur analitycznych.

Problemy analityczne oznaczania ²⁴¹Pu związane są z niską energią emitowanego przez ten izotop promieniowania beta oraz koniecznością stosowania separacji radiochemicznej

plutonu od matrycy tworzącej analizowaną próbkę. Dopiero pojawienie się przed kilku laty odpowiedniej aparatury pomiarowej - nowoczesnych spektrometrów z ciekłym scyntylatorem - umożliwiło bezpośredni pomiar promieniowania beta ²⁴¹Pu oraz rozwój i doskonalenie metod analitycznych. Pomiary takie muszą być jednak uzupełnione o spektrometryczne pomiary izotopów alfa-promieniotwórczych z użyciem znacznika izotopowego w celu określenia efektywności wydzielenia plutonu z próbki.

Celem moich badań w tym zakresie było opracowanie odpowiednich procedur analitycznych dla oznaczania ²⁴¹Pu w próbkach pochodzących ze środowiska naturalnego, optymalnych pod względem jakości i szybkości oznaczania. Wszystkie metody oparłem na pomiarach spektrometrycznych z użyciem detektora półprzewodnikowego (pomiar promieniowania alfa) i ciekłego scyntylatora (pomiar promieniowania beta i alfa).

Badania z użyciem roztworów standardowych pozwoliły na wybór odpowiedniego scyntylatora i naczynka pomiarowego oraz roztworu stosowanego do ekstrakcji plutonu z próbki. Najlepsze warunki pomiarowe zapewniał scyntylator Permablend III w roztworze toluenowym oraz naczynko polietylenowe teflonowane, charakteryzujące się najmniejszym tłem pomiarowym. W przypadku konieczności dłuższego przechowywania próbek najlepsze warunki zapewniało naczynko szklane o niskiej zawartości potasu. W trakcie ustalania warunków pomiarowych wykazałem, że próbka przed pomiarem wymaga stabilizacji przez ok. 24 godziny w celu zminimalizowania udziału koincydencji przypadkowych wywołanych chemiluminescencją.

Dzięki dalszym badaniom opracowałem i przetestowałem trzy procedury analityczne oparte na metodzie ekstrakcyjnej z użyciem TOPO oraz wykorzystujące typowe operacje radiochemiczne z etapami separacji i pomiaru alfa-spektrometrycznego. Procedura 1 obejmowała całkowitą separację plutonu, wykonanie pomiaru alfa-spektrometrycznego, przeprowadzenie plutonu do roztworu, ekstrakcję z użyciem TOPO i pomiar spektrometryczny z ciekłym scyntylatorem. W procedurze 2 pominąłem etap pomiaru alfaspektrometrycznego, wykorzystując metody ługowania, kolejnego współstrącania i dwukrotnej ekstrakcji połączonej z wymywaniem plutonu do fazy wodnej. Z kolei procedura 3 polegała na podziale próbki po ługowaniu na dwie frakcje przygotowywane w następnym etapie niezależnie do oddzielnych pomiarów z użyciem spektrometru z ciekłym scyntylatorem i spektrometru promieniowania alfa.

W przypadku każdej z trzech procedur analitycznych opracowałem równania pozwalające na obliczenie radioaktywności właściwej ²⁴¹Pu w analizowanych próbkach.

Opracowane przeze mnie procedury analityczne wykorzystałem do oznaczeń ²⁴¹Pu w materiałach referencyjnych, a także biorąc udział w testach sprawnościowych organizowanych przez Międzynarodową Agencję Energii Atomowej. Wykazałem w ten sposób przydatność wszystkich trzech procedur do oznaczania ²⁴¹Pu, szczególnie w próbkach o większej zawartości tego izotopu. Najlepsze wyniki, zwłaszcza przy niskich radioaktywnościach, otrzymałem w przypadku procedury 1. Procedurę tę wykorzystałem do zbadania zawartości ²⁴¹Pu w próbkach gleb z obszarów leśnych i trawiastych okolic Lublina. Jak stwierdziłem, zawartość ²⁴¹Pu w tych próbkach zawierała się w granicach od 0,5 do 7,9 Bq·kg⁻¹, a stosunek izotopowy ²⁴¹Pu / ^{239,240}Pu wynosił średnio 6,9. Wartość ta odpowiada w zasadzie stosunkowi izotopowemu w opadzie światowym.

Określając zawartości ²⁴¹Pu w dwu profilach glebowych mogłem obliczyć szybkość pionowej migracji tego izotopu, która okazała się zbliżona do wartości otrzymanych w przypadku migracji izotopów ^{239,240}Pu w tych samych profilach.

Opracowane przeze mnie procedury pozwalają na stosunkowo szybkie i dokładne oznaczenie zawartości ²⁴¹Pu w próbkach gleb różnego pochodzenia. Na jakość wyników ma jednak istotny wpływ rodzaj użytego aparatu pomiarowego wykorzystującego ciekły scyntylator. Badania nad oznaczaniem ²⁴¹Pu są na świecie na etapie rozwoju, a w Polsce tylko jeden inny ośrodek naukowy zajmuje się tym zagadnieniem. Zaś badania nad pionową migracją tego izotopu nie były dotychczas znane w polskiej literaturze przedmiotu.

W aneksach do pracy przedstawiam sposoby wykorzystania przeze mnie próbek materiałów referencyjnych oraz innych, będących przedmiotem badań międzylaboratoryjnych, w których uczestniczyłem, dla określenia jakości wyników pomiarowych (aneks 1).

W aneksie 2 prezentuję opracowaną i zastosowaną przeze mnie procedurę oznaczania ²³⁸Pu i ^{239,240}Pu w próbkach pochodzących ze środowiska naturalnego, a w aneksie 3 trzy procedury dotyczące oznaczania ²⁴¹Pu.

LITERATURA

Agapkina G. I., Tikhomirov F. A., Shcheglov A. I., 1995. Association of Chernobyl-derived ²³⁹⁺²⁴⁰Pu, ²⁴¹Am, ⁹⁰Sr and ¹³⁷Cs with organic matter in the soil solution. J. Environ. Radioactivity 29, 257-269.

Alfasi Z. B., 2002. On the complex of humic acid – Am³⁺. J. Radioanal. Nuclear Chem. 251, 307-309.

Amano H., Watanabe M., Onuma Y., Ueno T., Matsunaga T., Kuchma N. D., 1997. Speciation of Cs, Sr and transuranic elements in natural organic substances of surface soil layers. The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection. Drozd J., Gonet S. S., Senesi N., Weber J. (Eds), Polish Soc. Humic Substances, Wrocław, 709-716.

Antón M. P., Gascó C., Sanchez-Cabeza J. A., Pujol Ll., 1994. Geochemical association of plutonium in marine sediments from Palomares (Spain). Radiochim. Acta 66/67, 443-446.

Attrep M. Jr., Roensch F. R., Aguilar R., Fabryka-Martin J., 1992. Separation and purification of plutonium in uranium ores for mass spectrometric measurement. Radiochim. Acta 57, 15-20.

Aupiais J., Dacheux N., 2000. Understanding the peak asymmetry in alpha liquid scintillation with β/γ discrimination. Radiochim. Acta 88, 391-398.

Baba Y., 1983. Determination of plutonium by solvent extraction - liquid scintillation method. J. Radioanal. Chem. 79, 83-92.

Baskaran M., Asbill S., Santschi P., Davis T., Brooks J., Champ M., Makeyev V., Khlebovich V., 1995. Distribution of ^{239,240}Pu and ²³⁸Pu concentrations in sediments from the Ob and Yenisey rivers and the Kara Sea. Appl. Radiat. Isot. 46, 1109-1119.

Baskaran M., Asbill S., Santschi P., Brooks J., Champ M., Adkinson D., Colmer M. R., Makeyev V., 1996. Pu, ¹³⁷Cs and excess ²¹⁰Pb in russian arctic sediments. Earth Planet. Sci. Lett. 140, 243-257.

Boecker B., Hall R., Inn K., Lawrence J., Ziemer P., Eisele G., Wachholz B., Burr W. Jr., 1991. Current status of bioassay procedures to detect and quantify previous exposures to radioactive materials. Health Phys. 60, Sup. 1, 45-100.

Bourlat Y., Millies-Lacroix J. C., Nazard R., 1995. Determination of plutonium radioactivity in Mururoa Lagoon water. J. Radioanal. Nuclear Chem. 197, 387-408.

Brown E., Firestone R. B., 1986. Table of Radioactive Isotopes. John Wiley & Sons, New York.

Bundt M., Albrecht A., Froideveaux P., Blaser P., Flühler H., 2000. Impact of preferential flow on radionuclide distribution in soil. Environ. Sci. Technol. 34, 3895-3899.

Bunzl K., Kracke W., Schimmack W., 1992. Vertical migration of plutonium-239 + -240, americium-241 and caesium-137 fallout in a forest soil under spruce. Analyst 117, 469-474.

Bunzl K., Kracke W., 1994. Fate of fall-out plutonium and americium in the environment: selected examples. J. Alloys Compounds 213/214, 212-218.

Bunzl K., Förster H., Kracke W., Schimmack W., 1994. Residence times of fallout ²³⁹⁺²⁴⁰Pu, ²³⁸Pu, ²⁴¹Am and ¹³⁷Cs in the upper horizons of an undisturbed grassland soil. J. Environ. Radioactivity 22, 11-27.

Bunzl K., Kofuji H., Schimmack W., Tsumura A., Ueno K., Yamamoto M., 1995a. Residence times of global weapons testing fallout ²³⁷Np in a grassland soil compared to ²³⁹⁺²⁴⁰Pu, ²⁴¹Am, and ¹³⁷Cs. Health Phys. 68, 89-93.

Bunzl K., Flessa H., Kracke W., Schimmack W., 1995b. Association of fallout ²³⁹⁺²⁴⁰Pu and ²⁴¹Am with various soil components in successive layers of a grassland soil. Environ. Sci. Technol. 29, 2513-2518.

Buzinny M., Los' I., Tsigankov N., Soroka S., 1996. Monitoring ²⁴¹Pu in Ukrainian soil. Liquid Scintillation Spectrometry 1994, Cook G. T., Harkness D. D., MacKenzie A. B., Miller B. F., Scott E. M. (Eds). Radiocarbon, 97-102.

Byrne A. R., Komosa A., 1993. Possibilities for determination of ²⁴¹Am in environmental samples by gamma counting, with and without radiochemistry. Sci. Total Environ. 130/131, 197-206.

Chernobyl Ten Years On Radiological and Health Impact, 1995. OECD Nuclear Energy Agency. www.nea.fr

Chibowski St., Solecki J., Szczypa J., 1997a. Radiochemical contamination of bottom sediments of some natural and artificial lakes of Middle East Poland. J. Radioanal. Nuclear Chem. 220, 183-190.

Chibowski St., Solecki J., Szczypa J., Suprynowicz R., 1997b. Badania nad stanem radiologicznym terenu poligonu i miasta Borne Sulinowo. Rozdział 10. Studia nad środowiskiem geograficznym Bornego Sulinowa. Bukowska-Jania E., Pulina M. (red.). Wyd. Nauk. PWN, Warszawa, 175-187.

Chibowski St., Komosa A., Reszka M., Solecki J., Zygmunt J., 2000. Study on the horizontal transport of some radionuclides in the Wieprz river valley. J. Radioanal. Nuclear Chem. 246, 199-206.

Chibowski St., Komosa A., Reszka M., Solecki J., Zygmunt J., 2001. Migration of radionuclides in soils and their accumulation in sediments of superficial waters. Final Report, IAEA Research Contract, 20pp.

Chibowski St., Komosa A., Reszka M., Solecki J., Zygmunt J., 2002. Migration of radionuclides in soils and their accumulation in sediments of superficial waters. IAEA-TECDOC-1314. Radionuclide transport dynamics in freshwater resources, IAEA Vienna, 105-126.

Choppin G. R., Stout B. E., 1989. Actinide behaviour in natural waters. Sci. Total Environm. 83, 203-216.

Choppin G. R., Rydberg J., Liljenzin J. O., 1995. Radiochemistry and Nuclear Chemistry. 2nd edn., Butterworth-Heinemann, Oxford.

Choppin G. R., Bond A. H., Hromadka P. M., 1997. Redox speciation of plutonium. J. Radioanal. Nuclear Chem. 219, 203-210.

Choppin G. R., Wong P. J., 1998. The chemistry of actinide behavior in marine systems. Aquatic Geochem. 4, 77-101.

Condren O. M., Vintró L. L., Mitchell P. I., Ryan T. P., 1996. A new approach to quench correction when measuring 241 Pu in the presence of Pu- α by supported-disc liquid scintillation spectrometry. Appl. Radiat. Isot. 47, 875-878.

Cook G. T., Baxter M. S., Duncan H. J., Toole J., Malcolmson R., 1984. Geochemical association of plutonium in the Caithness environment. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 223, 517-522.

Cook G. T., MacKenzie A. B., McDonald P., Jones S. R., 1997. Remobilization of Sellafield-derived radionuclides and transport from the north-east Irish sea. J. Environ. Radioactivity 35, 227-241.

Currie L. A., 1968. Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry. Anal. Chem. 40, 586-593.

Czermiński J. B., Iwasiewicz A., Paszek Z., Sikorski A., 1986. Metody statystyczne dla chemików. PWN Warszawa.

Dazhu Yang, Yongjun Zhu, Möbius S., 1991. Rapid method for alpha counting with extractive scintillator and pulse shape analysis. J. Radioanal. Nuclear Chem., Articles 147, 177-189.

Denk H.-J., Felsman M., 1989. Measurements and evaluation of a multicompartment model for estimating future activity profiles of radiocesium in undisturbed soil of pasture-land in North Rhine-Westphalia, The Radioecology of Natural and Artificial Radionuclides. Feldt W. (Ed.), Proc. XVth Regional Congress of IRPA, Visby. Verlag TÜV Rheinland, Köln, 182-187.

Dixon P., Curtis D. B., Musgrave J., Roensch F., Roach J., Rokop D., 1997. Analysis of naturally produced technetium and plutonium in geologic materials. Anal. Chem. 69, 1692-1699.

Eisenbud M., Gesell T., 1997. Environmental Radioactivity from Natural, Industrial, and Military Sources. 4th edn., Academic Press, London.

EML Procedures Manual, 1983. Volchok H. L., de Planque G. (Eds), Environmental Measurement Laboratory, U.S. Department of Energy, New York, 26th edn.

Fresquez P. R., Armstrong D. R., Mullen M. A., Narajo L. Jr., 1998. The uptake of radionuclides by beans, squash, and corn growing in contaminated alluvial soils at Los Alamos National Laboratory. J. Environ. Sci. Health B33, 99-122.

Fujiwara K., Yamana H., Fuji T., Moriyama H., 2001. Solubility product of plutonium hydrous oxide. J. Nucl. Fuel Cycle Environ. 7, 17-23.

Garner C. S., Bonner N. A., Seaborg G. T., 1948. Search for element 94 and 93 in nature. Presence of 94²³⁹ in carnotite. J. Am. Chem. Soc. 70, 3453-3454.

Gascó C., Antón M. P., Espinosa A., Aragón A., Alvárez A., Navarro N., García-Toraño E., 1997. Procedures to define Pu isotopic ratios characterizing a contaminated area in Palomares (Spain). J. Radioanal. Nuclear Chem. 222, 81-86.

Gascón J. L., Aceńa M. L., Suárez J. A., Rodríguez M., 1994. Radiochemical methods for the determination of plutonium, americium and curium in typical waste streams. J. Alloys Compounds 213/214, 557-559.

Godoy J. M., Schüttelkopf H., Pimpl M., 1983a. Die Bestimmung von Pu-241 durch Flüssigszintillationsspektrometrie im Abwasser des Kernforschungszentrums Karlsruhe. KfK 3530, Karlsruhe.

Godoy J. M., Schüttelkopf H., Pimpl M., 1983b. Die Bestimmung von Pu-241 durch Flüssigszintillationsspektrometrie in der Umgebung des Kernforschungszentrums Karlsruhe. KfK 3531, Karlsruhe.

Green N., Wilkins B. T., 1995. Transfer of radionuclides to vegetable and other crops grown on land reclaimed from the sea. Sci. Total Environ. 173/174, 385-392.

Green N., Wilkins B. T., Hammond D. J., Davidson M. F., 1996. Transfer of radionuclides to crops in an area of land reclaimed from the sea. J. Environ. Radiactivity 31, 171-187.

Gudiksen P. H., Harvey T. F., Lange R., 1989. Chernobyl source term, atmospheric dispersion and dose estimation. Health Phys. 57, 697-706.

Günter E., 2001. Kernfoschungszentrum Karlsruhe. Informacja prywatna.

Hakanen M., Jaakkola T., Korpela H., 1984. Simultaneous determination of ²⁴¹Pu, ²³⁸Pu and ^{239,240}Pu in low activity environmental samples. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 223, 382-385.

Hall G. E. M., 1998. Analytical perspective on trace element species of interest in exploration. J. Geochem. Explor. 61, 1-19.

Hampson B. L., Tennant D., 1973. Simultaneous determination of actinide nuclides in environmental materials by solvent extraction and alpha spectrometry. Analyst 98, 873-885.

Handbook of Radioactivity Analysis, 1998. L'Annunziata M. F. (Ed.), Academic Press, San Diego.

Haque M. A., Nakanishi T., 1999. Host phase of ^{239,240}Pu and ²⁴¹Am in deep sea sediment. J. Radioanal. Nuclear Chem. 239, 565-569.

Hardy E. P., Krey P. W., Volchok H. L., 1973. Global inventory and distribution of fallout plutonium. Nature 241, 444-445.

Hirose K., Takatani S., Aoyama M., 1994. Deposition of ⁹⁰Sr and plutonium isotopes derived from the Chernobyl accident in Japan. J. Radioanal. Nuclear Chem., Articles 182, 349-358.

Hirose K., 1995. Geochemical studies on the Chernobyl radioactivity in environmental samples. J. Radioanal. Nuclear Chem., Articles 197, 331-342.

Hölgye Z., Bečková V., Filgas R., 1992. The concentration of ⁹⁰Sr, ^{239,240}Pu and ²³⁸Pu in the surface air of Prague in 1989 and 1990. Jaderná energie 38, 70-71.

Hölgye Z., Filgas R., 1996. Concentrations of ^{239,240}Pu and ²³⁸Pu in the surface air of Prague in 1993, 1994 and 1995. J. Radioanal. Nuclear Chem., Letters 214, 303-308.

Hölgye Z., Malý M., 2000. Sources, vertical distribution, and migration rates of ^{239,240}Pu, ²³⁸Pu, and ¹³⁷Cs in grassland soil in three localities of central Bohemia. J. Environ. Radioactivity 47, 135-147.

Hrynkiewicz A. Z. (red.), 2001. Człowiek i promieniowanie jonizujące. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa.

IAEA, 1989. Measurement of radionuclides in food and the environment. A gidebook. Tech. Rep. Series 295. Vienna.

Iggy Litaor M., Ibrahim S. A., 1996. Plutonium association with selected solid phases in soils of Rocky Flats, Colorado, using sequential extraction technique. J. Environ. Qual. 25, 1144-1152.

Ikäheimonen T. K., 2000. Measurement of ²⁴¹Pu in environmental samples. J. Radioanal. Nuclear Chem. 243, 535-541.

Inczédy J., 1979. Równowagi kompleksowania w chemii analitycznej. PWN Warszawa.

International Basic Safety Standards for Protection against Ionizing Radiation and for the Safety of Radiation Sources, 1996. Safety Series 115. IAEA, Vienna.

Ivanov J. A., Kashparov W. A., Levchuk S. E., Zvarich S. I., 1996. Vertikalnyj perenos radionuklidov vibrosa ChAES v potschvakh. Radiokhimia 38, 264-271.

Jeżowska-Trzebiatowska B., Kopacz S., Mikulski T., 1976. Pierwiastki rzadkie, cz. I. Występowanie i technologia. PWN Warszawa.

Kabata-Pendias A., Adriano D. C., 1995. Soil amendments and environmental quality. Chapter 4. Trace Metals, J. E. Rechcigl (Ed.), CRC Press Inc. Lewis Publisher, New York, 139-167.

Kaihola L., 2000. Radionuclide identification in liquid scintillation alpha-spectroscopy. J. Radioanal. Nuclear Chem. 243, 313-317.

Katz J. J., Seaborg G. T., 1963. Chemia aktynowców. PWN Warszawa.

Keller C., 1971. The chemistry of the transuranium elements. Verlag Chemie, Weinheim.

Kershaw P. J., Woodhead D. S., Lovett M. B., Leonard K. S., 1995. Plutonium from european reprocessing operations - its behaviour in the marine environment. Appl. Radiat. Isot. 46, 1121-1134.

Kershaw P., Baxter A., 1995. The transfer of reprocessing wastes from north-west Europe to the Arctic. Deep-Sea Research II, 42, 1413-1448.

Kim J. I., 1986. Chemical behaviour of transuranic elements in natural aquatic systems. Chapter 8. Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides. vol. 4, Freeman A. J., Keller C. (Eds), Elsevier, Amsterdam, 413-455.

Kirchner G., 1998. Applicability of compartmental models for simulating the transport of radionuclides in soil. J. Environ. Radioactivity 38, 339-352.

Kirchner G., Baumgartner D., 1992. Migration rates of radionuclides deposited after the Chernobyl accident in various North German soils. Analyst 117, 475-479.

Koelzer W., 1989. Plutonium. Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 4516, Karlsruhe.

Komosa A., Byrne A. R., 1991. Determination of ²⁴¹Am by gamma and alpha spectrometry. Report of Jožef Stefan Institute, IJS-DP-6253, 42 pp.

Komosa A., Szymula M., Szczypa J., 1994. Preliminary study on determination of alpha emitting radioisotopes in the Barents Sea region. Proceedings of the International Conference "Wyprawy geograficzne na Spitsbergen", UMCS Lublin, 191-202.

Komosa A., 1996a. Study on determination of plutonium isotopes in soils from Lublin region (Poland). Proceedings of International Symposium on Radiation Protection in Neighbouring Countries in Central Europe – Portorož, 1995, D. Glavič-Cindro (Ed.), 252-254.

Komosa A., 1996b. Study on plutonium isotopes determination in soils from the region of Lublin (Poland). Sci. Total Environm. 188, 59-62.

Komosa A., 1999a. River sediment contamination with plutonium isotopes and heavy metals in Lublin agglomeratuion (Poland). Polish J. Environm. Studies, 8, 155-160.

Komosa A., 1999b. Migration of plutonium isotopes in forest soil profiles in Lublin region (Eastern Poland). J. Radioanal. Nuclear Chem. 240, 19-24.

Komosa A., 1998. Studies of contamination of Borne-Sulinowo region (Poland) with plutonium isotopes and heavy metals. Polish J. Environm. Studies 7, 89-93.

Komosa A., Chibowski St., Orzel J., 2001. Study on analytical procedure of plutonium separation from air aerosols collected on Petrianov filter. Nukleonika 46, 151-155.

Komosa A., Chibowski St., 2002. Determination of plutonium in ground-level air aerosols collected on Petrianov filters. J. Radioanal. Nuclear Chem. 251, 113-117.

Komosa A., Chibowski St., Orzeł J., 2002. Some problems connected with plutonium isotope determination in ground-level air aerosols collected on Petrianov filter. Proceedings of the Third International Meeting on Low-Level Air Radioactivity Monitoring, Dąbrówno. K. Isajenko, P. Lipiński (eds.), CLOR, Warszawa, 10pp.

Komosa A., 2002a. Study on geochemical association of plutonium in soil using sequential extraction procedure. J. Radioanal. Nuclear Chem. 252, 121-128.

Komosa A., 2002b. Study on the method of determining ²⁴¹Pu in environmental samples. Radiocarbon, 9pp.

Kownacka L., 2000. Centralne Laboratorium Ochrony Radiologicznej. Informacja prywatna.

Kownacka L., Jaworowski Z., 1995. Vertical distribution of natural and artificial radionuclides in the atmosphere. Proc. Int. Symp. Environmental Impact of Radioactive Releases. IAEA, Vienna, 69-77.

Lee M. H., Lee C. W., 1999a. Determination of ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr and fallout Pu in the volcanic soil of Korea. J. Radioanal. Nuclear Chem. 239, 471-476.

Lee M. H., Lee C. W., 1999b. Determination of low level ²⁴¹Pu in environmental samples by liquid scintillation counting. Radiochim. Acta 84, 177-181.

Lee S. H., Gastaud J., La Rosa J. J., Liong Wee Kwong L., Povinec P. P., Wyse E., Filfield L. K., Hausladen P. A., Di Tada L. M., Santos G. M., 2001. Analysis of plutonium isotopes in marine samples by radiometric, ICP-MS and AMS techniques. J. Radioanal. Nuclear Chem. 248, 757-764.

Levine C. A., Seaborg G. T., 1951. The occurence of plutonium in nature. J. Am. Chem. Soc. 73, 3278-3283.

Linke W. F., 1965. Solubilities. Inorganic and metal-organic compounds. 4th edn., vol. 2. American Chem. Soc., Washington.

Liong Wee Kwong L., La Rosa J. J., Lee S. H., Povinec P. P., 2001. Liquid scintillation spectrometry of beta-emitters in marine samples. J. Radioanal. Nuclear Chem. 248, 751-755.

Los Arcos J. M., Barquero L. R., 1996a. Background and low-level activity determination: an improved procedure for LSC. Liquid Scintillation Spectrometry 1994. Cook G. T., Harkness D. D., MacKenzie A. B., Miller B. F., Scott E. M. (Eds), Radiocarbon, 3-13.

Los Arcos J. M., Barquero L., 1996b. Low-level assay of ³H and ¹⁴C MDA limits with conventional liquid scintillation counters using the 'LOLES' procedure. Appl. Radiat. Isot. 47, 879-883.

Lu N., Cotter C. R., Kitten H. D., Bentley J., Triay I. R., 1998. Reversibility of sorption of plutonium-239 onto hematite and goethite colloids. Radiochim. Acta 83, 167-173.

Luskus C. A., 1998. Electroplating versus microprecipitation of the actinides in alpha-spectroscopic analysis. J. Radioanal. Nuclear Chem. 234, 287-292.

Mahara Y., Kudo A., 1995. Plutonium released by the Nagasaki A-bomb: mobility in the environment. Appl. Radiat. Isot. 46, 1191-1201.

Martin J. E., 1986. Determination of ²⁴¹Pu in low-level radioactive wastes from reactors. Health Phys. 51, 621-631.

McDowell J. W., McDowell B. L., 1991. Liquid scintillation alpha spectrometry: a method for today and tomorrow. Chapter 10. Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators, Ross H., Noakes J. E., Spaulding J. D. (Eds), Lewis Publishers, Chelsea, 105-122.

Ménard O., Advocat T., Ambrosi J. P., Michard A., 1998. Behaviour of actinides (Th, U, Np and Pu) and rare earths (La, Ce and Nd) during aqueous leaching of a nuclear glass under geological disposal conditions. Appl. Geochem. 13, 105-126.

Merino J., Sanchez-Cabeza J. A., Pujol L., Leonard K., McCubbin D., 2000. Plutonium activity ratios in plankton: new evidence of hold-up time in Irish Sea sediments. J. Radioanal. Nuclear Chem. 243, 517-524.

Mietelski J. W., LaRossa J., Ghods A., 1993. ⁹⁰Sr and ²³⁹⁺²⁴⁰Pu ²³⁸Pu ²⁴¹Am in some samples of mushrooms and forest soil from Poland. J. Radioanal. Nuclear Chem., Articles 170, 243-258.

Mietelski J. W., Was B., 1995. Plutonium from Chernobyl in Poland. Appl. Radiat. Isot. 46, 1203-1211.

Mietelski J. W., Kozak K., Wąs B., Jasińska M., Krupa J. O., 1999a. Plutonium isotopes concentration in the ground level air and rain samples from Kraków. Czech. J. Phys. 49, Suppl. S1, 115-118.

Mietelski J. W., Dorda J., Wąs B., 1999b. Pu-241 in samples of forest soil from Poland. Appl. Radiat. Isot. 51, 435-447.

Mietelski J. W., 2001. Plutonium in the environment of Poland (a review). Proc. Second Invited Int. Symp. Plutonium in the Environment. Kudo A. (Ed.), Osaka 1999, 401-412.

Mizerski W., Żukowski J. (red.), 1998. Tablice geograficzne, wyd. 6, Adamantan, Warszawa.

Moreno J., LaRosa J. J., Danesi P. R., Burns K., DeRegge P., Vajda N., Sinojmeri M., 1998. Determination of ²⁴¹Pu by liquid-scintillation counting in the combined procedure for Pu radionuclides, ²⁴¹Am and ⁹⁰Sr analysis in environmental samples. Radioactivity & Radiochemistry 9, 35-44.

Myasoedov B. F., Pavlotskaya F. I., 1989. Measurement of radioactive nuclides in the environment. Analyst 114, 255-263.

Myasoedov B. F., Novikov A. P., 1998. Main sources of radioactive contamination in Russia and methods for their determination and speciation. J. Radioanal. Nuclear Chem. 229, 33-38.

Myers W. A., Lindner M., 1971. Precise determination of the natural abundance of ²³⁷Np and ²³⁹Pu in Katanga pitchblende. J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 3233-3238.

Nagao S., Matsunaga T., Muraoka S., 1999. Geochemical association of ¹³⁷Cs and ^{239,240}Pu in the oligotrophic and mesotrophic lake sediments. J. Radioanal. Nuclear Chem. 239, 555-559.

Niesmiejanow A. N., 1975. Radiochemia. PWN, Warszawa.

Nitsche H., Silva R. T., 1996. Investigation of the carbonate complexation of Pu(IV) in aqueous solution. Radiochim. Acta 72, 65-72.

Paatero J., Jaakkola T., 1994. Determination of the ²⁴¹Pu deposition in Finland after the Chernobyl accident. Radiochim. Acta 64, 139-144.

Pavlotskaya F. I., Kazinskaya I. Y., Korobova E. M., Myasoedov B. F., Emelyanov V. V., 1991a. Migration of Chernobyl plutonium in soils. J. Radioanal. Nuclear Chem. 147, 159-164.

Pavlotskaya F. I., Goryachenkova T. A., Myasoedov B. F., 1991b. Behaviour of transuranium elements in the environment. J. Radioanal. Nuclear Chem. 147, 133-140.

Pietruszewski A., Bojanowski R., 1990. Plutonium in air at Warsaw after Chernobyl accident. Proc. Int. Symp. on Post-Chernobyl Environmental Radioactivity Studies in East-European Countries, Kazimierz, 118-126.

Pimpl M., 1992. Increasing the sensitivity of ²⁴¹Pu determination for emission and immission control of nuclear installations by aid of liquid scintillation counting. J. Radioanal. Nuclear Chem., Articles 161, 429-436.

Poradnik Fizykochemiczny, 1974. Pr. zbior., wyd. 2, Wyd. Nauk.-Techn., Warszawa.

Povinec P. P., Pham M. K., 2000. Report on the intercomparison run IAEA-384: radionuclides in Fangataufa lagoon sediment. IAEA/AL/126, IAEA/MEL/68, Vienna.

Povinec P. P., Baxter M. S., Gastaud J., Liong Wee Kwong L., Oregioni B., 1996. Low-level liquid scintillation spectrometry of soft beta emitters. Liquid Scintillation Spectrometry 1994, Cook G. T., Harkness D. D., MacKenzie A. B., Miller B. F., Scott E. M. (Eds). Radiocarbon, 149-155.

Prawo atomowe, 2000. Ustawa z dnia 29 listopada 2000. Dz. U. Nr. 3, poz. 18, z 2001.

Puhakainen M., Riekkinen I., Heikkinen T., Jaakkola T., Steinnes E., Rissanen K., Suomela M., Thorring H., 2001. Effect of chemical pollution on forms of ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr nad ^{239,240}Pu in Arctic soil studied by sequential extraction. J. Environ. Radioactivity 52, 17-29.

Pujol Ll., Sanchez-Cabeza J. A., 1999. Optimization of liquid scintillation counting conditions for rapid tritium determination in aqueous samples. J. Radioanal. Nuclear Chem. 242, 391-398.

Puphal K. W., Olsen D. R., 1972. Electrodeposition of alpha-emitting nuclides from a mixed oxalate-chloride electrolyte. Anal. Chem. 44, 284-289.

Radionuclide transport dynamics in freshwater resources., 2002. IAEA-TECDOC-1314, IAEA Vienna.

Raport o stanie środowiska województwa lubelskiego a rok 1995., 1996. Żelazny L., Strycharz Z. (Wyd.), Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska, Warszawa.

Rauret G., 1998. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. Talanta 46, 449-455.

Rodríguez M., Gascón J. L., Suárez J. A., 1997. Study of the interferences in the determination of Pu, Am and Cm in radioactive waste by extraction chromatography. Talanta 45, 181-187.

Rosner G., Hötzl H., Winkler R., 1992. Determination of ²⁴¹Pu by low level β -proportional counting. Application to Chernobyl fallout samples and comparison with the ²⁴¹Am build-up method. J. Radioanal. Nuclear Chem. 163, 225-233.

Rubio R., Vidal M., 1995. Quality assurance of sampling and sample pretretment for trace metal determination. Chapter 7. Quality Assurance in Environmental Monitoring. Quevauviller P. (Ed.), VCH Weinheim, 157-178.

Runde W., Conradson S. D., Efurd D. W., Lu N., VanPelt C. E., Tait C. D., 2002. Solubility and sorption of redox-sensitive radionuclides (Np., Pu) in J-13 water from the Yucca Mountain site: comparison between experiment and theory. Appl. Geochem. 17, 837-853.

Ryan J. N., Elimelech M., 1996. Colloid mobilization and transport in groundwater. Colloid Surfaces A 107, 1-56.

Saito N., 1984. Selected data on ion exchange separations in radioanalytical chemistry. Pure & Appl. Chem. 56, 523-539.

Salaymeh S., Lee S. C., Kuroda P. K., 1987. Plutonium fallout from the nuclear-powered satellite Cosmos-1402. J. Radioanal. Nuclear Chem. 111, 147-155.

Sanchez-Cabeza J. A., Pujol Ll., 1995. A rapid method for the simultaneous determination of gross alpha and beta activities in water samples using a low background liquid scintillation counter. Health Phys. 68, 674-682.

Schultz M. K., Burnett W., Inn K. G. W., Smith G., 1998. Geochemical partitioning of actinides using sequential chemical extractions: comparison to stable elements. J. Radioanal. Nuclear Chem. 234, 251-256.

Seaborg G. T., Perlman M. L., 1948. Search for element 94 and 93 in nature: presence of 94²³⁹ in pitchblende. J. Am. Chem. Soc. 70, 1571-1573.

Settle F. A., 2002. Analytical chemistry and the Manhattan Project. Anal. Chem. 74, 36A-43A.

Shcheglov A. I., Tsvetnova O. B., Klyashtorin A. L., 2001. Biogeochemical migration of technogenic radionuclides in forest ecosystems. Wyd. Nauka, Moskwa.

Shuzhong Zhu, Yang Dating, Long Shaoxian, Xiao Zhenhong, 1994. An improved method for the determination of Pu in the environment. Radiochim. Acta 65, 59-61.

Silva R. J., Nitsche H., 1995. Actinide environmental chemistry. Radiochim. Acta 70/71, 377-396.

Skwarzec B., 1995. Polon, uran i pluton w ekosystemie południowego Bałtyku. Rozprawy i monografie IOPAN 6.

Skwarzec B., 1997a. Radiochemical methods for the determination of polonium, radiolead, uranium and plutonium in environmental samples. Chem. Anal. (Warsaw) 42, 107-115.

Skwarzec B., 1997b. Polonium, uranium and plutonium in the southern Baltic Sea. Ambio 26, 113-117.

Smith L. J., Crain J. S., Yaeger J. S., Horwitz E. P., Diamond H., Chiarizia R., 1995. Improved separation method for determining actinides in soil samples. J. Radioanal. Nuclear Chem., Articles 194, 151-156.

Steelink C., 2002. Investigating humic acids in soils. Anal. Chem. 74, 327A-333A.

Strachnov V., Larosa J., Dekner R., Fajgelj A., Zeisler R., 1996. Report on the intercomparison run IAEA-373: determination of radionuclides in grass sample. IAEA/AL/073, Vienna.

Strachnov V., Larosa J., Dekner R., Zeisler R., Fajgelj A, 1996a. Report on the intercomparison run IAEA-375: determination of radionuclides in soil sample. IAEA/AL/075, Vienna.

Tack F. M., Verloo M. G., 1995. Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis: a review. Intern. J. Environ. Anal. Chem. 59, 225-238.

Taube M., 1974. Plutonium - a general survey. Verlag Chemie, Weinheim.

Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem. 51, 844-851.

Testa C., Desideri D., Guerra F., Meli M. A., Roselli C., Jia G., 1998. The importance of separation chemistry for the determination of radionuclides in environmental samples. J. Radioanal. Nuclear Chem. 229, 23-31.

Thiessen K. M., Thorne M. C., Maul P. R., Pröhl G., Wheater H. S., 1999. Modelling radionuclide distribution and transport in the environment. Environmental Pollution 100, 151-177.

Thompson M., Wood R., 1993. The international harmonised protocol for the proficiency testing of chemical analytical laboratories. IUPAC/ISO/AOAC. J. Pure Appl. Chem. 65, 2123-2144.
Toso J. P., Velasco R. H., 2001. Describing the observed vertical transport of radiocesium in specific soils with three time-dependent models. J. Environ. Radioactivity 53, 133-144.

UNSCEAR 1982. United Nation Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation Report to the General Assembly of the United Nations. UN, New York.

Ure A. M., Davidson C. M., Thomas R. P., 1995. Single and sequential extraction schemes for trace metal speciation in soil and sediment. Chapter 20. Quality Assurance for Environmental Analysis. Quevauviller P., Maier E. A., Griepink B. (Eds), Elsevier, 505-523.

Warwick P. E., Croudace I. W., Carpenter R., 1996. Review of analytical techniques for the determination of americium-241 in soils and sediments. Appl. Radiat. Isot. 47, 627-642.

Wiechen A., Tait D., Haase G., 1999. Die alphaspektrometrische Bestimmung von Plutoniumisotopen in Boden aus Deutschland. Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsberichte 51, 225-236.

Woodhouse J., Shaw I., 1996. Plutonium - an element of our times. TEN 3, 36-42.

Xiongxin Dai, Zuyi Tao, 1999. Effect of carbonates on sorption and migration of strontium in calcareous soil. J. Radioanal. Nuclear Chem. 242, 727-730.

Yamamoto M., Igarashi S., Chatani K., Komura K., Ueno K., 1990. Determination of ²³⁷Np and ²⁴¹Pu in environmental samples: in soil and sediment. J. Radioanal. Nuclear Chem. 138, 365-376.

Yamato A., 1982. An anion exchange method for the determination of americium-241 and plutonium in environmental and biological samples. J. Radioanal. Nuclear Chem., Articles 75, 265-273.

Yu-fu Yu, Bjornstad H. E., Salbu B., 1992. Determination of plutonium-239 + plutonium-240 and plutonium-241 in environmental samples using low-level liquid scintillation spectrometry. Analyst 117, 439-442.

Yu-fu Yu, Salbu B., Bjornstad H. E., 1991. Recent advances in the determination of low level plutonium in environmental and biological materials. J. Radioanal. Nuclear Chem. 148, 163-174.

Ziemia, 1997. Encyklopedia geograficzna świata t. IX, Wyd. OPRES Kraków.

Zygmunt J., 2000. Badania nad mechanizmem sorpcji oraz szybkością migracji izotopów cezu w kilku typach gleb. Praca doktorska, UMCS, Lublin.

ANEKS 1. BADANIE JAKOŚCI WYNIKÓW POMIAROWYCH

W analityce chemicznej, zwłaszcza tam, gdzie oznaczane ilości są bardzo małe, niewiele przekraczające granicę wykrywalności, duże znaczenie ma zapewnienie odpowiedniej jakości wyników pomiarowych. Ma to szczególne znaczenie w przypadku pomiarów radiometrycznych próbek pochodzących ze środowiska naturalnego. Wobec braku nowych źródeł skażeń stężenie radionuklidów występujących w środowisku zmniejsza się systematycznie, co jest wynikiem ich migracji i rozcieńczania w elementach środowiska. Mierzone radioaktywności zbliżają się więc do naturalnego tła promieniowania. Wymaga to odpowiedniej dbałości o jakość wyników pomiarowych.

Standaryzacją i upowszechnianiem nowych procedur i metod analitycznych, zapewniających odpowiedni poziom jakości otrzymywanych wyników zajmują się wyspecjalizowane instytucje międzynarodowe. Jedną z nich jest Międzynarodowa Agencja Energii Atomowej (IAEA) i powołane przez nią Służby Kontroli Jakości Analitycznej (AQCS). Organizują one pomiary międzylaboratoryjne, przygotowując w tym celu odpowiednie próbki, rozsyłając je do zainteresowanych laboratoriów badawczych, zbierając i opracowując statystycznie wyniki pomiarów, a także dystrybuują próbki różnych materiałów zawierających między innymi określone stężenia radioizotopów (Reference Materials). Okresowo są też organizowane testy doskonalenia umiejętności analitycznych (Proficiency Tests), w których, na indywidualne zgłoszenia, przygotowywane są próbki rożtworów standardowych oraz materiałów środowiskowych znaczonych radioizotopami o różnym poziomie radioaktywności. Przesłane wyniki są oceniane według odpowiednich kryteriów.

Prowadząc oznaczenia radioizotopów w próbkach środowiskowych trzeba mieć na uwadze, że oprócz stosowania odpowiednio skalibrowanej aparatury z użyciem źródeł standardowych o określonej geometrii i składzie, znaczników izotopowych, umożliwiających określenie wydajności obróbki radiochemicznej (jeśli jest stosowana), niezbędna jest niezależna weryfikacja otrzymanych rezultatów. Można tego dokonać uczestnicząc we wspomnianych wyżej pomiarach międzylaboratoryjnych i testach sprawnościowych oraz prowadząc analizy z użyciem materiałów referencyjnych.

W trakcie prac nad analityką alfa i beta-promieniotwórczego plutonu uczestniczyłem w kilku badaniach międzylaboratoryjnych i teście sprawnościowym. Te działania umożliwiły sprawdzenie procedur analitycznych stosowanych przeze mnie dla oznaczania alfapromieniotwórczych izotopów plutonu, jak również pozostałych czynników mających wpływ na wyniki analizy. Prowadzenie takich badań było niezbędne dla określania przydatności metod analitycznych użytych przeze mnie do oznaczania ²⁴¹Pu, co przedstawiłem w rozdziale 7 niniejszej pracy.

Biorąc udział w badaniach międzylaboratoryjnych oznaczyłem zawartość alfapromieniotwórczych izotopów plutonu w próbkach: IAEA-373, IAEA-375 i IAEA-384, a także w materiale referencyjnym IAEA Soil-6. Dwie pierwsze próbki zawierały materiał skażony opadem czernobylskim. Były to: trawa pobrana z łąk w powiecie Poleskoje w regionie kijowskim w roku 1990 (IAEA-373) oraz gleba pobrana z warstwy do głębokości 20 cm w powiecie Nowozybkow regionu Briansk w roku 1990. Próbkę IAEA-384 stanowił osad denny z atolu Fangataufa Polinezji Francuskiej pobrany w 1996 r. Próbka IAEA Soil-6 to próbka powierzchniowej warstwy gleby do głębokości 10 cm pobrana w pobliżu jeziora Ebensee w Górnej Austrii na wysokości 1100 m n.p.m. w roku 1983.

W tabeli 37a przedstawiam średnie wyniki zawartości ²³⁸Pu według moich oznaczeń oraz wartości podane przez Międzynarodową Agencję Energii Atomowej w sprawozdaniu z badań międzylaboratoryjnych [Strachnov i in., 1996, 1996a; Povinec i Pham, 2000]. W tabeli 37b natomiast wyniki oznaczenia w tych samych próbkach zawartości ^{239,240}Pu.

Tabela 37a.

Wyniki oznaczeń ²³⁸Pu w próbkach *IAEA-373*, *IAEA-375* i *IAEA-384* (badania międzylaboratoryjne) oraz w materiale referencyjnym *IAEA Soil-6*.

Próbka	Oznaczenia własne			Dane IAEA			
	²³⁸ Pu±1σ [mBq·kg ⁻¹]	MDA ²³⁸ Pu [mBq·kg ⁻¹]	Liczba oznaczeń	²³⁸ Pu±1σ [mBq·kg ⁻¹]	Przedział ufności [mBq·kg ⁻¹]	Liczba oznaczeń	Współczynnik u
IAEA-373	15±14	10	6	16,5±14	1,5 - 31,5	6	0,02
IAEA-375	62±27	10	7	71±21	56 - 85	10	0,7
IAEA-384	40,2±4,7*	$0,8^*$	9	39*	38,1 - 40,1*	35	-
IAEA Soil-6	55±11	12	6	-	-	1	-

* - wartości w Bq/kg

Tabela 37b.

Wyniki oznaczeń ^{239,240}Pu w próbkach *IAEA-373*, *IAEA-375* i *IAEA-384* (badania międzylaboratoryjne) oraz w materiale referencyjnym *IAEA Soil-6*.

Próbka	Oznaczenia własne			Dane IAEA			
	^{239,240} Pu±1σ [mBq·kg ⁻¹]	MDA ^{239,240} Pu [mBq·kg ⁻¹]	Liczba oznaczeń	^{239,240} Pu±1σ [mBq·kg ⁻¹]	Przedział ufności [mBq·kg ⁻¹]	Liczba oznaczeń	Współczynnik u
IAEA-373	186±60	18	6	21±12	14 - 28	13	6,7
IAEA-375	394±46	18	7	300±86	260 - 340	20	3,6
IAEA-384	111±13*	1,6*	9	108*	105 - 110*	41	-
IAEA Soil-6	1065±131	20	6	1036±74	962 - 1110	1	0,3

* - wartości w Bq/kg

Wyniki wykonanych przeze mnie oznaczeń wszystkich próbek (z wyjątkiem oznaczenia w próbce IAEA-373) mieszczą się w podanym przez IAEA przedziale ufności. Prawie 10krotnie wyższa zawartość ^{239,240}Pu oznaczona przeze mnie w próbce IAEA-373 jest średnią z sześciu pomiarów, a błąd oznaczenia zawiera się w granicach 30%. W raporcie IAEA AQCS opisującym rezultaty badań międzylaboratoryjnych powyższej próbki stwierdza się, że może ona zawierać tzw. gorące cząstki pochodzenia czernobylskiego [Strachnov i in., 1996]. Może to powodować nierównomierny rozkład transuranowców w próbkach dostarczonych do poszczególnych laboratoriów. Niespodziewanie wysoki wynik moich oznaczeń można, jak się wydaje, wiązać właśnie z tym faktem.

Dodatkowo w tabelach podaję wyznaczony parametr *u* opisujący dokładność oznaczenia, czyli określający na ile otrzymany wynik odbiega od podanego przez IAEA (test istotności dla dwu średnich). Można go wyznaczyć z równania [Czermiński i in., 1986; Thompson i Wood, 1993]:

$$u = \frac{\left|X_{i} - X_{a}\right|}{\sqrt{\frac{\sigma_{i}^{2}}{n_{i}} + \frac{\sigma_{a}^{2}}{n_{a}}}}$$
(28)

gdzie: X_i = średnia wartość wykonanych oznaczeń,

 $\mathbf{X}_{\mathbf{a}}$ = średnia wartość oznaczeń uznanych za dokładne (dane IAEA),

 σ_i , σ_a = odpowiednie odchylenia standardowe wyników,

 $\mathbf{n}_{i}, \mathbf{n}_{a} = \text{liczba oznaczeń.}$

Dla 5% poziomu istotności wartość krytyczna *u* zgodnie z rozkładem Studenta wynosi 1,96. Zależnie od przyjętych kryteriów odrzuceniu podlegają wyniki, dla których wartość $u \ge$ 2·1,96 lub 3·1,96. Przyjmując więc najczęściej stosowaną wartość krytyczną parametru *u* wynoszącą 3,92 stwierdzam, że wyniki moich oznaczeń przedstawione w tabeli 37a i 37b nie przekraczają wartości tego parametru, z wyjątkiem oznaczeń ^{239,240}Pu w próbce IAEA-373, a więc można uznać je za dokładne, tzn. zgodne z podanymi przez IAEA wartościami średnimi.

Uczestnictwo w teście sprawnościowym PT002, organizowanym przez IAEA pozwoliło, oprócz umożliwienia sprawdzenia procedury analitycznej wybranej dla oznaczania ²⁴¹Pu w próbkach środowiskowych, również na stwierdzenie poprawności stosowanej metody analizy alfa-promieniotwórczych izotopów plutonu i ameryku. Wyniki oznaczeń ^{239,240}Pu podaję w tabeli 38 (w tabeli 33 przedstawiłem wyniki oznaczeń ²⁴¹Pu). Próbki dostarczone dla przeprowadzenia pomiarów testowych zawierały mieszaninę izotopów ²⁴¹Pu, ^{239,240}Pu i ²⁴¹Am. Zostały one przygotowane w postaci roztworu standardowego oraz trzech próbek pyłu dymnicowego znaczonego mieszaniną powyższych izotopów. Wyniki moich oznaczeń wraz z wartościami rzeczywistymi podaję w tabeli 38.

Tabela 38.

Wyniki oznaczeń zawartości ^{239,240}Pu w pyle dymnicowym znaczonym radioizotopami oraz w roztworze standardowym (test sprawnościowy IAEA PT002).

Próbka		Oznaczenia własne	Wartości rzeczywiste		
	^{239,240} Pu±1σ MDA Liozha ozn		Liozho oznaczań	^{239,240} Pu±1σ	Wanálozumniku
	$[mBq \cdot g^{-1}]$	$[mBq \cdot g^{-1}]$	Liczba oznaczen	$[mBq \cdot g^{-1}]$	w sporezymmk u
Roztwór std.	210±7	0,5	5	191±3,8	3,8
Pył 1	10,6±0,3	0,13	2	10,2±0,2	1,4
Pył 2	1,7±0,07	0,14	2	1,93±0,04	3,6
Pył 3	0,70±0,03	0,07	2	0,369±0,007	14,8

Wyniki oznaczeń wykazują dobrą zgodność z wartościami rzeczywistymi podanymi przez IAEA. Miarą ich jest obliczona wartość *u* nieprzekraczająca wartości 3,92 (przyjętej za krytyczną dla omawianego testu). Jedynie w przypadku próbki pyłu 3 rozbieżność wyników wynosi ok. 47%. Jest to spowodowane stosunkowo niskim stężeniem izotopu w próbce oraz trudną pod względem separacji radiochemicznej matrycą mineralną, jaką stanowi pył dymnicowy. Zawiera on w swym składzie wiele pierwiastków śladowych, w tym promieniotwórczych, oraz krzemionkę i tlenki żelaza.

ANEKS 2. PROCEDURA ANALITYCZNA PROPONOWANA DLA OZNACZANIA ²³⁸Pu I ^{239,240}Pu W PRÓBKACH ZE ŚRODOWISKA NATURALNEGO

Oznaczanie alfa promieniotwórczych izotopów plutonu polega na wydzieleniu ich z roztworu otrzymanego przez ługowanie zmineralizowanej próbki (1g - 200g) metodami współstrącania, separacji jonowymiennej i elektrodepozycji. Pomiar wykonuje się metodą spektrometrii promieniowania alfa z detektorem półprzewodnikowym, stosując znacznik izotopowy ²⁴²Pu.

Odczynniki:

- 1. Roztwór standardowy znacznika ²⁴²Pu o aktywności 0,7 Bq/g,
- 2. 6M roztwór HCl,
- 3. 25% roztwór NH₄OH,
- 4. Kwas szczawiowy, azotan wapniowy, chlorek żelaza (III), NaNO₂,
- 5. Anionit Dowex 1x8, 50-100 mesh,
- 6. 8M roztwór HNO₃,
- 7. 8M roztwór HCl,
- 8. 12M roztwór HCl,
- 9. 0,1M roztwór NH₄I w 12 M HCl,
- 10. 0,4M roztwór szczawianu amonowego w 0,3M HCl.

Przebieg oznaczenia:

- 1. Do zlewki o objętości 250 cm³ odważyć określoną ilość wysuszonej próbki, zmineralizować na sucho przez 24 h w temperaturze ok. 500°C.
- Do roztworu dodać określoną ilość znacznika ²⁴²Pu, odważając odpowiednią masę roztworu standardowego.
- Do zlewki dodać 100 150 cm³ 6M HCl, ogrzewać do wrzenia na łaźni piaskowej nie dłużej niż przez 1 h, mieszając co jakiś czas (w przypadku filtrów można stosować również ługowanie 50 cm³ H₂SO₄ z sukcesywnym dodatkiem po kilka cm³ stężonego HNO₃).
- Po ostygnięciu zawiesinę przesączyć, oddzielając roztwór, osad na sączku przemyć kilkakrotnie rozcieńczonym HCl (do chwili, gdy roztwór nie będzie żółty), osad odrzucić.

- 6. Po zsedymentowaniu odfiltrować lub odwirować osad (zależnie od jego ilości), przemywając kilkakrotnie zalkalizowaną amoniakiem wodą. Roztwór odrzucić.
- 7. Osad rozpuścić w niewielkiej ilości 6M HCl, dodać nośnika wapniowego (ok. 0,1 g Ca⁺² tj. 0,5g uwodnionego azotanu wapniowego) dodać stałego kwasu szczawiowego do stężenia ok. 3%, wprowadzać porcjami 25% NH₄OH do pH ok. 2, aby nastąpiło wytrącenie białego szczawianu wapniowego. Zlewkę zostawić na kilka godzin.
- Roztwór zdekantować, osad przenieść do probówek wirówkowych, odwirować przemywając kilkakrotnie wodą, następnie przenieść niewielką ilością wody do zlewki o objętości 250 cm³. Wysuszyć przy pomocy promiennika podczerwieni.
- Suchy osad umieścić na kilka godzin w piecu w temperaturze 450° 500°C w celu rozłożenia szczawianów.
- Po ostygnięciu zlewki osad rozpuścić w 8M HNO₃, dodać 0,05g stałego chlorku żelaza (III), a następnie wkraplać amoniak do całkowitego wytrącenia Fe(OH)₃.
- Osad odwirować, przemyć, rozpuścić w 50 cm³ 8M HNO₃, dodać szczyptę stałego NaNO₂ i gotować do usunięcia tlenków azotu.
- Przygotować kolumnę o średnicy ok. 1 cm i wysokości ok. 10 cm, wypełnioną anionitem Dowex 1x8 50-100 mesh, przeprowadzić jonit w formę azotanową przepuszczając przez kolumnę 80 cm³ 8M HNO₃ z szybkością ok. 1 cm³/min.
- Na kolumnę wprowadzać kolejno próbkę (ok. 50 cm³ w roztworze 8M HNO₃), 80 cm³
 8M HNO₃, 30 cm³ 8M HCl i 50 cm³ 12M HCl. Przesącz odrzucić lub zachować dla dalszego oznaczania Am.
- Eluować z kolumny pluton przepuszczając 80 cm³ 0,1M roztworu NH₄I w 12M HCl z szybkością 1 cm³/min. Przesącz zatrzymać.
- Roztwór odparować do sucha z dodatkiem HCl i HNO₃, przenosząc na koniec do zlewki o objętości 50 cm³.
- 16. Do zlewki dodać 1 cm³ 12M HCl, odparować do zmniejszenia objętości do połowy.
- 17. Przenieść roztwór do celi elektrolitycznej przy pomocy trzech 1-cm³ porcji 0,4M roztworu szczawianu amonowego w 0,3M HCl, dodać kroplę amoniaku (do pH ok. 2).
- Prowadzić elektrolizę osadzając pluton na katodzie krążku stalowym przez 2 h, przy stałym prądzie 0,5A (napięcie 10V - 15V).

- 19. Przed zakończeniem elektrolizy dodać do naczynka 1 cm³ amoniaku.
- 20. Rozmontować naczynko, katodę przemyć wodą i alkoholem z dodatkiem amoniaku, zagrzać do ciemnej czerwieni przy użyciu palnika.
- 21. Wykonać pomiar spektrometryczny promieniowania alfa przy użyciu detektora krzemowego.

ANEKS 3. PROCEDURY ANALITYCZNE PROPONOWANE DLA OZNACZANIA ²⁴¹Pu W PRÓBKACH ZE ŚRODOWISKA NATURALNEGO

PROCEDURA 1.

Procedura dotyczy oznaczania ²⁴¹Pu w materiale osadzonym elektrolitycznie na powierzchni stalowego krążka. Materiał zawiera izotopy plutonu (w tym znacznik ²⁴²Pu) wyizolowane metodą podaną w aneksie 2. Osadzony materiał jest poddawany ługowaniu kwasem azotowym, a następnie ekstrakcji roztworem TOPO. Faza organiczna jest wprowadzana do ciekłego scyntylatora i poddawana pomiarowi spektrometrycznemu.

Odczynniki:

- 1. 8M roztwór HNO₃,
- 2. 4M roztwór HNO₃,
- 3. NaNO₂,
- 4. 0,2M roztwór tlenku trioktylofosfinowego w cykloheksanie,
- 5. 0,4M roztwór octanu amonowego
- Koktajl scyntylacyjny roztwór Permablend III (Packard) w toluenie do scyntylatorów, 7g/dm³.

Przebieg oznaczenia:

- Określić metodą spektrometryczną szybkość zliczania promieniowania alfa emitowanego z krążka stalowego.
- Krążek umieścić w zlewce o objętości 25 cm³, opierając na kawałku teflonu, aby uniknąć przegrzania roztworu pod krążkiem.
- 3. Wprowadzić do zlewki 10 cm³ 8M HNO₃ i gotować przez 10 min.
- Roztwór zdekantować znad krążka do zlewki o objętości 100 cm³, ponownie dodać świeżego roztworu HNO₃, gotować 10 min. Czynność powtórzyć.
- 5. Otrzymane roztwory połączyć i odparować do sucha.
- Po ostygnięciu zlewki osad rozpuścić w 15 cm³ 4M HNO₃, dodać szczyptę stałego NaNO₂ i gotować do usunięcia tlenków azotu.
- Roztwór po ostygnięciu przenieść do rozdzielacza, dodać 6 cm³ roztworu TOPO, wstrząsać przez 3 min.

- 8. Fazę wodną usunąć, do rozdzielacza wprowadzić 7,5 cm³ roztworu octanu amonowego, wstrząsać przez 3 min.
- Fazę wodną odrzucić, a z fazy organicznej pobrać pipetą 5 cm³ roztworu i wprowadzić do standardowego naczynka scyntylacyjnego.
- Do naczynka dodać pipetą 10 cm³ koktajlu scyntylacyjnego, pozostawić na dobę w ciemności.
- 11. Dokonać pomiaru promieniowania beta i alfa w czasie 600 min przy użyciu spektrometru z ciekłym scyntylatorem.
- 12. Krążek stalowy opłukać wodą i alkoholem, wykonać pomiar spektrometryczny szybkości zliczania promieniowania alfa pozostałego na krążku.

PROCEDURA 2.

Procedura dotyczy oznaczania ²⁴¹Pu w próbkach środowiskowych (5g - 50g). Polega na ługowaniu zmineralizowanej próbki kwasem, częściowym oczyszczaniu od matrycy poprzez współstrącanie, przeprowadzeniu plutonu do fazy organicznej metodą ekstrakcji, oczyszczeniu fazy organicznej przez przemywanie kwasami, wymyciu plutonu do fazy wodnej, a następnie ponownej ekstrakcji. Fazę organiczną wprowadza się do ciekłego scyntylatora i wykonuje pomiar spektrometryczny.

Odczynniki:

- 1. 6M roztwór HCl,
- 2. 4M roztwór HNO₃
- 3. 0,1M roztwór NH_4I w 6M HCl,
- 4. 0,2M roztwór tlenku trioktylofosfinowego w cykloheksanie,
- 5. 0,4M roztwór octanu amonowego
- 6. 25% roztwór NH₄OH,
- 7. Kwas szczawiowy, azotan wapniowy, NaNO₂
- Koktajl scyntylacyjny roztwór Permablend III (Packard) w toluenie do scyntylatorów, 7g/dm³.

Przebieg oznaczenia:

 Odważyć wysuszoną próbkę gleby do zlewki szklanej o objętości 250 cm³, zmineralizować na sucho przez 24 h w temperaturze ok. 500°C.

- Dodać 100 150 cm³ 6M HCl, ogrzewać do wrzenia na łaźni piaskowej nie dłużej niż przez 1 h, mieszając co jakiś czas.
- Po ostygnięciu zawiesinę przesączyć, oddzielając roztwór, osad na sączku przemyć kilkakrotnie rozcieńczonym HCl (do chwili, gdy roztwór nie będzie żółty), osad odrzucić.
- 4. Do przesączu dodać odpowiednią ilość 25% NH₄OH, aby całkowicie wytrącić osad.
- 5. Po zsedymentowaniu odfiltrować lub odwirować osad (zależnie od jego ilości), przemywając kilkakrotnie zalkalizowaną amoniakiem wodą. Roztwór odrzucić.
- 6. Osad rozpuścić w niewielkiej ilości 6M HCl, dodać kwasu szczawiowego do stężenia ok. 3%, dodać nośnika wapniowego (ok. 0,1 g Ca⁺²), wprowadzać porcjami 25% NH₄OH do pH ok. 2, aby nastąpiło wytrącenie białego szczawianu wapniowego. Zlewkę zostawić na kilka godzin.
- Roztwór znad osadu zdekantować, osad przenieść do probówek wirówkowych, odwirować i przemyć kilkakrotnie wodą, następnie przenieść niewielką ilością wody do zlewki o objętości 250 cm³. Wysuszyć przy pomocy lampy na podczerwień.
- Suchy osad wstawić na kilka godzin do pieca w celu rozłożenia szczawianów (ok. 500°C).
- Po ostygnięciu zlewki osad rozpuścić w 15 cm³ 4M HNO₃, dodać szczyptę stałego NaNO₂ i gotować do usunięcia tlenków azotu.
- Roztwór po ochłodzeniu przenieść do rozdzielacza, dodać 6 cm³ roztworu TOPO, wstrząsać przez 3 min.
- Oddzielić fazę wodną, fazę organiczną przemyć dwukrotnie 4M HNO₃ i dwukrotnie
 6M HCl wstrząsając za każdym razem 3 min i usuwając fazę wodną.
- Przemywać fazę organiczną dwukrotnie roztworem 0,1M NH₄I/6M HCl wstrząsając za każdym razem po 3 min i zbierając fazę wodną. Fazę organiczną odrzucić.
- 13. Fazę wodną odparować do sucha z dodatkiem HNO₃/HCl.
- 14. Dalej postępować tak jak w procedurze 1, realizując punkty 6 11.

PROCEDURA 3.

Procedura dotyczy oznaczania ²⁴¹Pu w próbkach środowiskowych i polega na podziale roztworu otrzymanego w wyniku ługowania zmineralizowanej próbki na dwie nierówne frakcje. Jedną frakcję poddaje się ekstrakcji i pomiarowi spektrometrycznemu z wykorzystaniem ciekłego scyntylatora. Drugą separuje metodą współstrąceniową i jonowymienną w celu otrzymania próbki, którą po elektrodepozycji poddaje się spektrometrycznemu pomiarowi promieniowania alfa z użyciem detektora krzemowego.

Odczynniki:

Wszystkie odczynniki stosowane w procedurze 2 oraz

- 1. Roztwór standardowy ²⁴²Pu o aktywności 0,7 Bq/g,
- 2. Anionit Dowex 1x8, 50-100 mesh.

Przebieg oznaczenia:

- Do zlewki o objętości 250 cm³ odważyć określoną ilość wysuszonej próbki (5g 50g), zmineralizować na sucho przez 24 h w temperaturze ok. 500°C.
- Dodać 100 150 cm³ 6M HCl, ogrzewać do wrzenia na łaźni piaskowej nie dłużej niż przez 1 h, mieszając co jakiś czas.
- Po ostygnięciu zawiesinę przesączyć, oddzielając roztwór, osad na sączku przemyć kilkakrotnie rozcieńczonym HCl (do chwili, gdy roztwór nie będzie żółty), osad odrzucić.
- 4. Do roztworu dodać określoną ilość znacznika ²⁴²Pu.
- 5. Podzielić roztwór w stosunku 1:3, umieszczając w dwu zlewkach o objętości 300 cm³.
- 6. Z próbką o mniejszej objętości postępować zgodnie z procedurą podaną w Aneksie 2.
- Próbkę o większej objętości poddać analizie według procedury 2, realizując punkty 4 -14.

OZNACZANIE Pu-241 PROCEDURA OZNACZANIA BETA–PROMIENIOTWÓRCZEGO IZOTOPU PLUTONU W PRÓBKACH GLEBY

(wersja poprawiona)

Metoda ta polega na analizie spektrometrycznej promieniowania alfa próbki przygotowanej w postaci osadzonych elektrolitycznie izotopów plutonu na krążkach stalowych, a następnie na kilkakrotnym poddaniu krążka działaniu wrzącego 8M kwasu azotowego w celu przeprowadzeniu osadu do roztworu. Otrzymany roztwór, po odparowaniu, ponownym rozpuszczeniu w 4M HCl i przeprowadzeniu w formę Pu(IV) dzięki reakcji z NaNO₂ poddawany jest ekstrakcji roztworem TOPO (0,2M roztwór tlenku trioktylofosfinowego w cykloheksanie). Następnie, po przemyciu 0,5M octanem amonowym (w celu zobojętnienia pozostałości kwasu), faza organiczna wprowadzana jest do koktajlu scyntylacyjnego. Po odpowiednim czasie stabilizacji w ciemności, próbkę poddaje się pomiarowi w czasie 600 minut w niskotłowym spektrometrze promieniowania beta.

Aby określić bezwzględną aktywność ²⁴¹Pu w analizowanej próbce należy znać wydajność pomiaru spektrometru z ciekłym scyntylatorem i wydajność pomiaru spektrometru z detektorem półprzewodnikowym (aktywność promieniowania alfa emitowanego przez izotopy plutonu jest miernikiem wydajności radiochemicznej wszystkich etapów wydzielania i oczyszczania plutonu z próbki), wydajność ekstrakcji oraz efektywność przeprowadzenia plutonu ze stalowego krążka do roztworu. Można też wyznaczyć całkowitą wydajność w odniesieniu do znacznika Pu-242 wprowadzanego do próbki.

W trakcie pracy analitycznej stwierdzono, że wydajność zliczania promieniowania alfa plutonu detektorem półprzewodnikowym wynosiła $(35 \pm 3)\%$. Wydajność pomiaru promieniowania alfa metodą ciekłoscyntylacyjną natomiast wynosiła 100%. Wydajność pomiaru promieniowania beta ²⁴¹Pu określana jest na podstawie krzywej gaszenia trytu (jako łatwiej dostępnego źródła standardowego) i wynosiła ok. 47%. Wydajność etapu radiochemicznej separacji plutonu w celu spektrometrycznego pomiaru promieniowania alfa detektorem półprzewodnikowym wyznaczona została przy pomocy znacznika ²⁴²Pu. Został on wprowadzony w określonej ilości do próbki gleby przed jej separacją radiochemiczną i zmierzony po osadzeniu elektrolitycznym na krążku stalowym.



Schemat przebiegu poszczególnych etapów separacji plutonu i pomiaru z użyciem ciekłego scyntylatora przedstawia:

Wyniki pomiarowe otrzymane a pomiarów alfa spektrometrycznych oraz z pomiarów z ciekłym scyntylatorem wstawiamy do równania, które pozwala obliczyć stężenie ²⁴¹Pu w próbce w postaci aktywności właściwej

 $A_{Pu-241}[Bq \cdot kg^{-1}]:$

$$A_{Pu-241} = \frac{N_{LSC\beta} \cdot N_{SP\alpha} \cdot A_{242}}{N_{LSC\alpha} \cdot m \cdot E_{LSC} \cdot N_{242SP\alpha}}$$

Gdzie:

 $N_{LSC\beta}$ = szybkość zliczania promieniowania beta emitowanego przez ²⁴¹Pu przy użyciu spektrometru z ciekłym scyntylatorem w zakresie kanałow 2- 265 [cpm];

 $N_{LSC\alpha}$ = szybkość zliczania promieniowania alfa przy użyciu spektrometru z ciekłym scyntylatorem w zakresie kanałów 600 – 805 [cpm];

 $N_{SP\alpha}$ = całkowita szybkość zliczania promieniowania alfa wyznaczona metodą spektrometryczną z detektorem półprzewodnikowym [**cps**];

 E_{LSC} = wydajność zliczania radioaktywności ²⁴¹Pu przy pomocy spektrometru z ciekłym scyntylatorem obliczona w oparciu o pomiar trytowego źródła standardowego o podobnym stopniu gaszenia i wydajności = 47%;

 $N_{242SP\alpha}$ = szybkość zliczania promieniowania alfa znacznika ²⁴²Pu przez spektrometr półprzewodnikowy [**cps**];

m = masa analizowanej próbki [**kg**];

 A_{242} = aktywność dodanego znacznika ²⁴²Pu [**Bq**].

Wszystkie występujące w równaniu wartości pomiarowe szybkości zliczania (N) zostały pomniejszone o tło pomiarowe. Założono, że wydajność pomiaru promieniowania alfa metodą LSC była równa 100%, a ilość plutonu pozostająca na blaszce stalowej po usunięciu kwasem była zaniedbywalna.

Wskaźnikiem wydajności oznaczenia ²⁴¹Pu z użyciem koktajlu scyntylacyjnego jest zmierzona szybkość zliczania promieniowania alfa odniesiona do radioaktywności wyznaczonej przez pomiar spektrometryczny detektorem półprzewodnikowym. Natomiast wydajność oznaczenia alfa-promieniotwórczych izotopów określa się na podstawie pomiarów znacznika (²⁴²Pu).

Całkowita wydajność oznaczania jest iloczynem wydajności etapu separacji radiochemicznej przed pomiarem alfa-spektrometrycznym i ciekłoscyntylacyjnym. Wydajność pomiaru ciekłoscyntylacyjnego Y_{LSC} w odniesieniu do pomiaru spektrometrycznego promieniowania alfa (uwzględniając zmianę objętości z 6 na 5 cm³) podaje równanie:

$$Y_{LSC} = \frac{N_{LSC\alpha} \cdot E_{SP\alpha} \cdot Y_{\alpha} \cdot 6}{N_{SP\alpha} \cdot 5}$$

gdzie:

 $\mathbf{\bar{E}}_{SP\alpha}$ = wydajność pomiaru spektrometru alfa = 35% \mathbf{Y}_{α} = wydajność separacji radiochemicznej

Wydajność separacji radiochemicznej określa równanie:

$$Y_{\alpha} = \frac{N_{242SP\alpha}}{60 \cdot E_{SP\alpha} \cdot A_{242}}$$

Podstawiając wyrażenie powyższe do poprzedniego równania otrzymujemy:

$$Y = \frac{N_{LSC\alpha} \cdot N_{242SP\alpha} \cdot 6}{N_{SP\alpha} \cdot A_{242} \cdot 5 \cdot 60}$$

Odczynniki stosowane do oznaczania:

- \checkmark 8M HNO₃
- \checkmark 4M HNO₃
- ✓ TOPO (0,2 M roztwór tlenku trioktylofosfinowego w cykloheksanie)
- ✓ 0,5M octan amonu
- ✓ NaNO₂
- ✓ Koktajl scyntylacyjny Permablend (Packard) zawierający rozpuszczony PPO i bis-MSB (o stężeniu 7g/dm³) w toluenie (czysty do scyntylatorów, firmy Merck)

W celu oznaczenia²⁴¹Pu należy postępowa zgodnie z poniższą procedurą:

- ✓ Izotopy osadzone elektrolitycznie na płytce stalowej zmywamy z powierzchni przy pomocy 10cm³ 8M HNO₃ na gorąco (gotować płytkę w HNO₃ przez kilka minut z teflonową podkładką zapobiegającą przegrzewaniu próbki).
- Roztwór znad płytki zlewamy do oddzielnej zlewki, uważając przy tym, aby płytka nie wypadła ze zlewki.
- ✓ Operację powtarzamy 2 razy.
- ✓ Roztwór znad płytki ponownie zlałam do tej samej zlewki, uważając przy tym, aby płytka nie wypadła ze zlewki.
- ✓ Połączone roztwory odparowujemy prawie do sucha, do zlewki dolewamy 15 cm³ 4M HNO₃, a po zagotowaniu szczyptę NaNO₂ w niewielkiej ilości wody wprowadzamy do roztworu, pozostawiając go w stanie wrzenia na siatce azbestowej przez ok. 3 minuty w celu usunięcia tlenków azotu (dopóki przestaną się wydzielać brunatne pary tlenków).
- ✓ Po ostygnięciu roztwór przenosimy do rozdzielacza i ekstrahujemy 6 cm³ roztworu TOPO energicznie wstrząsając przez 3 minuty.
- ✓ Fazę wodną (dolną) usuwamy, roztwór zobojętniamy dodatkiem 7,5 cm³ 0,5M octanu amonu energicznie wstrząsając przez 3 minuty.
- ✓ Po rozdzieleniu faz z górnej fazy (organicznej) pobieramy pipetą 5 cm³ roztworu i przenosimy go do teflonowanego naczynka polietylenowego służącego do pomiarów z ciekłym scyntylatorem, do którego dodajemy również 10 cm³ koktajlu scyntylacyjnego.
- ✓ Roztwór pozostawiamy w ciemnym miejscu (w komorze niskotłowego spektrometru promieniowania beta "Quantulus" firmy Wallac-Perkin-Elmer,) na ok. 24 godziny, a następnie prowadzimy pomiar w czasie 10 godzin.