



Em. prof. dr hab. inż. Henryk Bem

Łódź, 12.06.2015

Tel. 604469346, e-mail: henrybem@p.lodz.pl

Politechnika Łódzka

Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej

Recenzja pracy doktorskiej mgr Grzegorza Olszewskiego pt. „Skażenie radiochemiczne środowiska przyrodniczego wokół hałdy fosfogipsów w Wiślinie w pobliżu Gdańska”

Przedstawiona do recenzji praca doktorska została wykonana w Pracowni Analityki i Radiochemii Środowiska Katedry Chemii i Radiochemii Wydziału Chemii UG pod kierunkiem prof. dr hab. Bogdana Skwarca zajmującego się od kilku lat m.in. badaniem wpływu składowanego fosfogipsu w Wiślinie na poziom naturalnych radionuklidów w jej najbliższym otoczeniu przyrodniczym.

Przerób skał fosforytowych wykorzystywanych do produkcji kwasu fosforowego, a następnie nawozów sztucznych, jest poważnym źródłem zwiększonej naturalnej radioaktywności. W osadowych skałach fosforytowych, których głównym składnikiem jest apatyt $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, znajdują się prawie zawsze radionuklidy uranu i będące z nimi w równowadze radionuklidy radu o aktywnościach dochodzących do 5000 Bq/kg.

W najpopularniejszej tzw. mokrej metodzie otrzymywania kwasu fosforowego około 86 % aktywności radionuklidów uranu i około 70 % toru zawartych w wyjściowym surowcu przechodzi do fazy kwasu fosforowego, natomiast około 85 % aktywności ^{226}Ra , ^{210}Po i ^{210}Pb pozostaje w odpadowym materiale $\text{CaSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ zwanym fosfogipsem. Ze względu na podwyższone aktywności, przede wszystkim ^{226}Ra (od 200 do 1500 Bq/kg), *nota bene* znacznie większe niż w elektrowniach popiołach lotnych oraz wydzielający się radon, fosfogips niestety nie znalazł dotąd szerszego zastosowania. Prawie połowa europejskiego odpadowego fosfogipsu i praktycznie cała ilość fosfogipsu w Stanach Zjednoczonych jest składowana w postaci hałd, co może stwarzać poważne problemy radioekologiczne. Ogromne hałdy fosfogipsu (~ 1 mld ton), składowane u wybrzeży Florydy na powierzchni 26 km², są jednym z niewielu obiektów stworzonych przez człowieka, łatwo widocznych gołym okiem przez astronautów.

Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej
93-590 Łódź, ul. Wróblewskiego 15, budynek C2
tel. 42 631 31 88, 42 631 31 05, fax 42 631 30 87, www.mitr.p.lodz.pl
e-mail mitr@mitr.p.lodz.pl



DZIEKANAT
Wydziału Chemii UG

Wpłynęło dn. 15.06.2015
L.dz. 8010-WCH/18-978/15



W Polsce do największych producentów odpadowego fosfogipsu należą zakłady nawozów: Zakłady Chemiczne „POLICE” (blisko połowa całej produkcji) i do 2010 roku Gdańskie Zakłady Nawozów Fosforowych „Fosfory”. Narażenie radiologiczne osób pracujących w ZCh „POLICE” oraz w czterech innych zakładach produkcji nawozów fosforowych zostało szczegółowo ocenione i w zasadzie nie przekraczało granicznych dopuszczalnych wartości.

W wydanej w 2005 roku przez PAN monografii „Radioaktywność w środowisku naturalnym” pisałem: „Niestety, dotąd nie zbadano wpływu tych zakładów na radioaktywność środowiska w otoczeniu, w szczególności na aktywność ^{226}Ra i ^{210}Po w powietrzu i wodach gruntowych, podobnie jak zakładu w Gdańsku, co jest przyczyną poważnego zaniepokojenia okolicznej ludności.” Dlatego z zainteresowaniem obserwowałem aktywne podjęcie tej tematyki przez zespół prof. B. Skwarca, które zaowocowało serią prac zamieszczonych w dobrych czasopismach. Mgr Grzegorz Olszewski jest współautorem sześciu opublikowanych artykułów i dwóch w druku na ten temat.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska jest zbiorczym ujęciem problemu oddziaływania hałdy w Wiślince na najbliższe jej otoczenie przyrodnicze.

Celem pracy było oznaczenie aktywności radionuklidów ^{210}Pb , ^{210}Po oraz ^{238}U i ^{234}U w próbkach gleby, wód i roślin pobranych w pobliżu składowiska. Pierwsze dwa radionuklidy w fosfogipsie pochodzą z kolejnych rozpadów, znajdującego się w nim w dużych aktywnościach, ^{226}Ra do gazowego ^{222}Rn . Radionuklid ten, ze względu na wystarczająco długi okres połowicznego zaniku, wynoszący 3,8 dnia, może przed rozpadem łatwo przenikać warstwę ochronną nałożonych na hałdę osadów rekultywacyjnych i przedostawać się do otaczającego powietrza, gdzie jest źródłem m.in. radionuklidów polonu. Dwa pozostałe izotopy uranu znajdujące się w hałdzie także w znacznie większych aktywnościach niż w typowych glebach, mogą być wskaźnikami transportu zanieczyszczeń do jej podłoża i otaczających ją wód powierzchniowych. Trafny wybór radionuklidów i obiektów badań pozwalał na prześledzenie migracji składników hałdy do najbliższego jej sąsiedztwa.

Doktorant do analizy pobrał oprócz próbki składowanego fosfogipsu: 71 próbek gleby powierzchniowej, 6 próbek wody z Martwej Wisły, 10 próbek pokrzywy zwyczajnej oraz dla celów porównawczych 8 próbek gleby z różnych miejsc województwa pomorskiego. Zważywszy na konieczność uciążliwej mineralizacji wszystkich próbek, następnie separacji radionuklidów i starannego przygotowania próbek drogą elektrodepozycji przed ich pomiarem metodą spektrometrii α , chciałbym podkreślić niezwykle obszerny eksperymentalny zakres tej pracy.

Miałem już przyjemność podkreślić w uprzednich recenzjach dla Rady Wydziału, że cała eksperymentalna część pracy świadczy o bardzo dobrej radiochemicznej szkole, w jakiej dojrzewają współpracownicy prof. B. Skwarca. Każdemu oznaczeniu radiochemicznemu towarzyszyło badanie odzysku chemicznego za pomocą dodanych odpowiednich wskaźników promieniotwórczych i

staranna analiza dokładności pomiarów. Tym razem doktorant dodatkowo wykazał się świetną znajomością metod chemometrycznych, w szczególności opracowaniem statystycznym z wykresami map rozkładu aktywności oznaczanych radionuklidów w pobliżu składowiska w Wiślince. W oparciu o otrzymane wyniki dla różnych części modelowej rośliny rosnącej na hałdzie i w jej otoczeniu, tj. pokrzywy, doktorant dodatkowo wyznaczył ważne dla radioekologii parametry: translokacji – TF i biokoncentracji - BCF radionuklidów ^{210}Pb i ^{210}Po oraz uranu całkowitego.

W przypadku radionuklidów ^{210}Pb i ^{210}Po doktorant znalazł odwrotną korelację współczynnika $\text{BCF}_{\text{roślina /gleba}}$ względem ich zawartości w glebie, co świadczy jego zdaniem o dużym wpływie suchego i mokrego opadu atmosferycznego na zawartość tych radionuklidów w części zielonej tej rośliny. W tym wypadku całkowicie zgadzam się z doktorantem.

Przeprowadzone bowiem przez nas badania zawartości ^{210}Pb w powierzchniowej warstwie gleby (2,5 cm) zrekultywowanego składowiska popiołów elektrownianych wykazały, że zawartość tego radionuklidu jest w tej warstwie 5-krotnie większa od równowagowej aktywności z ^{226}Ra w warstwie na głębokości 20 cm. Świadczyło to również o decydującym wpływie opadu suchego i mokrego na zawartość tego radionuklidu w powierzchniowych warstwach badanej przez nas gleby. Natomiast w częściach korzeniowych pokrzywy zebranej na zboczu hałdy i w odległości do 300 m od niej zawartości obu radionuklidów są wyraźnie wyższe w stosunku do roślin kontrolnych.

Jak już wspomniałem, analiza i interpretacja wszystkich wyników doświadczalnych przeprowadzona została przez doktoranta starannie z uwzględnieniem najnowszych prac poświęconych podobnym zagadnieniom. Pozwoliło to doktorantowi na rzetelne opisanie obecnego wpływu hałdy, po zaprzestaniu składowania fosfogipsu, na stan radioaktywności naturalnej w jej otoczeniu. Trudno nie zgodzić się więc z wnioskami, w zasadzie optymistycznymi, jakie doktorant przedstawił w zakończeniu swojej rozprawy.

Hałda ma obecnie nieznaczny wpływ na poziom badanych radionuklidów w jej otoczeniu do 300 m, przy czym w przypadku gleb w jej pobliżu na te poziomy może wpływać, jak w całym świecie, stopień ich nawożenia preparatami zawierającymi fosforany.

Hałda ma również znikomy wpływ na poziom radionuklidów w wodach Martwej Wisły. Dużym osiągnięciem tej pracy było również wykazanie, że pokrzywa zwyczajna, a w szczególności jej część korzenna, może być wykorzystana jako bioindykator mobilności radionuklidów glebie. Natomiast na zawartość radionuklidów ^{210}Pb i ^{210}Po w zielonej, naziemnej jej części zasadniczy wpływ ma stały i mokry opad tych radionuklidów. Przy czym, nawet po niefortunnym zrekultywowaniu powierzchni hałdy stałymi odpadami z oczyszczalni miejskiej, na wielkość tego opadu obecnie nie ma ona żadnego wpływu.

Cała praca napisana jest dobrym językiem i wyróżnia się staranną edycją. Jednak z obowiązku recenzenta muszę zwrócić uwagę na pewne drobne nieścisłości i dyskusyjne sformułowania.

- Na wstępie chciałbym wnieść pewne zastrzeżenie do samego tytułu tej pracy, sugerującego istnienie skażenia radiochemicznego co, nie tylko dla laików, może brzmieć groźnie i ma niesłychanie negatywny wydźwięk społeczny. W przypadku naturalnych radionuklidów obecnych w naszym środowisku pojęciem skażenia należy operować bardzo ostrożnie. Lepiej brzmi i oddaje prawdę dosłowne tłumaczenie powszechnie używanego angielskiego określenia „technologically enhanced natural occurring radioactive materials (TENORM)”, czyli „zwiększone poziomy naturalnych radionuklidów”. Od razu chciałbym zilustrować to przykładami z tej rozprawy. Wyznaczone stężenia aktywności ^{210}Po i ^{210}Pb w wodzie Martwej Wisły w pobliżu hałdy w Wiślinie wynosiły około 1 mBq/dm^3 . Dla porównania: stężenia tych samych radionuklidów w 24 różnych handlowych wodach mineralnych w Austrii wahały się od 0,5 do 130 mBq/dm^3 i tylko w trzech zawartość tych radionuklidów była niższa od 1 mBq/dm^3 . Podobnie w przypadku radionuklidów uranu takie same stężenia ($\sim 10 \text{ mBq/dm}^3$) jak w wodach Martwej Wisły występują m.in. w szeroko reklamowanej naszej wodzie mineralnej „Ustronianka”. Czy można w takich przypadkach mówić o skażeniu tych wód? Również w przypadku gleby w okolicach hałdy na zawartość radionuklidów uranu decydujący wpływ mógł mieć stopień nawożenia ich preparatami fosforanowymi. Na szczęście doktorant doskonale z tymi „pułapkami interpretacyjnymi” sobie poradził, wykazując przy tym bardzo dobrą znajomość literatury dotyczącej radiochemii i radioekologii składowanego fosfogipsu.

- na str. 6 doktorant pisze „Do najbardziej radiotoksycznych pierwiastków należą naturalne izotopy polonu - ^{210}Po i uranu...” Wydaje się, że zamiast słowa „pierwiastków” należy użyć *radionuklidów*

- na str. 12 jest podany maksymalny limit stężeń ($0,5 \text{ Bq/l}$) α promieniotwórczych radionuklidów w wodach pitnych (WHO). Obecnie w całej UE obowiązuje DYREKTYWA RADY 2013/51/EURATOM z dnia 22 października 2013 r., wg. której zalecany poziom kontroli dla aktywności całkowitej α wynosi $0,1 \text{ Bq/l}$.

- na str. 38 jest: ” W roku 1898 w pracowni Becquerela, Maria Skłodowska –Curie wraz z mężem prowadziła badania.” Maria Curie była rzeczywiście formalnie doktorantką Becquerela, ale w tym roku prowadziła badania samodzielnie w słynnej szopie, która nie była pracownią znanego celebryty, jakim był Becquerel. Zresztą Becquerel nie był współautorem komunikatu o odkryciu polonu przedstawionego Francuskiej Akademii Nauk w tym samym roku.

- na str. 48. jest: „W powietrzu atmosferycznym stwierdza się brak równowagi promieniotwórczej pomiędzy radioizotopami ^{210}Pb i ^{210}Po . Jest to związane z tym, że ^{210}Pb wykazuje większe powinowactwo do pyłów niż ^{210}Po (Koide i in., 1972)”. To wyjaśnienie jest błędne. Brak równowagi promieniotwórczej między tymi radionuklidami w powietrzu wynika z ograniczonego czasu przebywania stałych cząstek aerozolu w powietrzu (tzw. residence time). Ten czas w zależności od tzw. średnicy aerodynamicznej cząstek i warunków atmosferycznych waha się od kilku do kilkudziesięciu dni, a do ustalenia się równowagi między tymi radionuklidami potrzeba około 2 lat. Zresztą na podstawie stosunku aktywności tych radionuklidów w powietrzu oraz stosunku $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Bi}$ oblicza się właśnie czas „życia” (residence time) aerozoli.

Reasumując, chciałbym podkreślić, że część moich uwag ma charakter dyskusyjny i nie wpływają one na pozytywną ocenę całości pracy. Doktorant uzyskał szereg wartościowych rezultatów pozwalających na aktualną ocenę wpływu hałdy fosfogipsu w Wiślince na jej otoczenie. Wyniki pomiarów radiometrycznych mogą być wskazówką również odnośnie transportu z niej innych chemicznych zanieczyszczeń do środowiska.

Biorąc pod uwagę kunszt analityczny jaki wykazał doktorant w pomiarach tak trudnych matryc oraz doskonale opracowanie statystyczne otrzymanych wyników uważam, że praca zasługuje na wyróżnienie.

W moim przekonaniu praca spełnia więc warunki określone w Rozporządzeniu Ministra Edukacji Narodowej i Sportu z dn. 15 stycznia 2004 r. w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskich i wnioskuję o dopuszczenie tej rozprawy przez Radę Wydziału Chemii UG do dalszych etapów postępowania związanego z nadaniem mgr Grzegorzowi Olszewskiemu stopnia doktora nauk chemicznych.

Prof. dr hab. inż. Henryk Bem

Łódź dn. 12.06. 2015 r.