

Kraków, 14.06.2015

Prof. dr hab. Jerzy W. Mietelski

Instytut Fizyki Jądrowej im. Henryka Niewodniczańskiego PAN

Kraków, Radzikowskiego 152

Recenzja pracy doktorskiej:

„Skażenia radiochemiczne środowiska przyrodniczego wokół hałdy fosfogipsów

Wiślince w pobliżu Gdańska”

przedstawionej przez mgr. Grzegorza Olszewskiego

W przemyśle surowcowym pozyskiwana substancja stanowi na ogół niewielką część przetwarzanej masy minerałów, nadto wprowadzane w procesie technologicznym reagenty bywają agresywne. Skutkuje to powstawaniem znaczących mas substancji nieobojętnych dla środowiska, które muszą być gdzieś składowane. Jednocześnie odpady te zawierają materiały niekiedy na tyle cenne, że składowisko odpadów stanowi rezerwę strategiczną surowców. W szczególności dotyczy to przemysłu chemicznego. Odpady przemysłu chemicznego to materiały dosyć kłopotliwe poprzez swą masę oraz potencjalną toksyczność. Zawierają niewydzielone w zastosowanym procesie technologicznym domieszki. Należą do nich m.in. naturalne substancje radioaktywne należące do szeregów uranowego, torowego i aktywnego. Skala związanych z ich obecnością problemów zależy od wielu czynników, z których decydującym jest skład domieszek w pierwotnym surowcu. Dużo zależy też od form chemicznych, w jakich znajdują się składowane substancje, warunków panujących w składowisku oraz infiltracji przez wody opadowe. W prawidłowo zabezpieczonym składowisku substancje toksyczne, w tym również substancje radioaktywne pozostają uwięzione i nie mają szans się uwolnić. Uwolnienia i oddziaływanie na otoczenie musi podlegać monitorowaniu. Nie inaczej jest w przypadku hałdy fosfogipsów znajdującej się w Wiślince, nieopodal Gdańska. Badaniu wpływu tej hałdy, już po jej zabezpieczeniu, poświęcona jest przedstawiona do oceny praca doktorska przygotowana przez mgr. Grzegorza Olszewskiego.

Praca jest bardzo obszerna, liczy 162 strony. Podzielona jest na 14 zasadniczych rozdziałów i liczne podrozdziały. Rozdział pierwszy to Wprowadzenie zarysowujące temat pracy i jej kontekst. Określeniu celu pracy poświęcony jest krótki rozdział drugi. Zgodnie

z nim podstawowym celem jest „...oznaczenie aktywności radionuklidów ^{210}Po , ^{210}Pb , ^{234}U , ^{238}U w próbkach pokrzywy (...) oraz ^{210}Po , ^{210}Pb , ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U w próbkach wód i gleb powierzchniowych, pobranych w rejonie składowiska fosfogipsów w Wiślince, a następnie ocena stopnia skażenia radiochemicznego poszczególnych komponentów środowiska”. W kilku kolejnych zdaniach Autor rozwija tę myśl dookreślając, jakie analizy wyników i w jakim celu przeprowadził. W rozdziale trzecim scharakteryzowano przedmiot badań – hałdę w Wiślince, przedstawiono historię jej powstania, stan obecny po rekultywacji i historię dotychczasowych badań w tym miejscu. W rozdziale czwartym opisano fosforyty – ich naturalne występowanie, zróżnicowanie złóż, radioaktywność z nimi związaną oraz stosowane procesy przemysłowe. W kolejnym, piątym rozdziale, opisano materiał, z którego zbudowana jest hałda w Wiślince – a więc fosfogips. Zarysowano tu szerokie światowe tło stosowanych praktyk w postępowaniu z analogicznymi hałdami w takich krajach jak USA, Brazylia i Hiszpania. Kolejne trzy rozdziały poświęcono omówieniu podstawowych cech chemicznych i fizycznych polonu, ołowiu i uranu a także historii ich odkryć. Rozdziały 9 i 10 zawierają omówienie występowania w przyrodzie kolejno ^{210}Po i ^{210}Pb oraz ^{234}U i ^{238}U . Po 52 stronach pracy, wraz z początkiem rozdziału 11 Autor przechodzi do omówienia badań własnych. W rozdziale tym opisano metody badań i wykorzystane materiały. Opisany jest pobór próbek gleb powierzchniowych, wody i pokrzywy zwyczajnej (*Urtica dioica*), przygotowanie do pomiaru, wykorzystane analizy radiochemiczne, warunki pomiarów oraz bilans niepewności. Scharakteryzowano tu też wykorzystany aparat statystyczny. Rozdział 12 zawiera uzyskane wyniki oraz ich dyskusję, po kolei dla każdego rodzaju próbek. Pracę kończą rozdziału zatytułowane Podsumowanie oraz Wnioski. Całość uzupełnia spis literatury zawierający 248 pozycji.

Przed rekultywacją oddziaływanie radiologiczne hałdy w Wiślince było przedmiotem troskliwych badań. Są one w pracy przedstawione. Ich wyniki stanowiły silne przesłanki do podjęcia i przeprowadzenia rekultywacji poprzez naniesienie warstwy ochronnej pseudo gleby – osadów z oczyszczalni ścieków komunalnych, stających się z czasem glebą - i stworzenie warunków do okrycia hałdy szatą roślinną. Usunięto w ten sposób najbardziej oczywisty, uciążliwy i widoczny wpływ na otoczenie jakim było pylenie. Jednak ciągle istnieje możliwość wpływu utajonego na otoczenie – poprzez wymywanie toksyn, w tym radionuklidów wraz z wodami infiltracyjnymi. Ponadto emanacja radonu jest zredukowana lecz nie jest całkiem wyeliminowana. Zbadanie tego ukrytego wpływu było celem pracy. Autor osiągnął cel. Zbadał obecny wpływ hałdy w Wiślince na skażenia radioaktywne otoczenia. Badania przeprowadził dla wybranej grupy naturalnych radionuklidów. Wybór

radionuklidów był zasadniczo trafny, izotopy toru z racji ich małej mobilności środowiskowej nie mogłyby wnieść to jakiś zaskakujących wyników. Bardziej niż toru brakuje mi tu uwzględnienia izotopów radu ^{226}Ra i ^{228}Ra . Nie wiem jaki był powód nieuwzględnienia ich w prowadzonych analizach. Być może były to tylko względy czasowe – praca doktorska ma być zrealizowana w okresie 4 lat. Jednocześnie nie spodziewam się, by włączenie do badań izotopów radu bardzo istotnie zmieniłyby osiągnięte wnioski. Obecnie generalna konkluzja pracy jest taka, że aktualnie hałda jest dobrze zabezpieczona i nie stwierdza się istotnego radiologicznego wpływu na otoczenia. Autor prowadził swoje badania bardzo wnikliwie i usilnie starał się zauważyć jakiś wpływ hałdy na otoczenie. Stąd we wnioskach pojawiają się sformułowania o ewentualnym wpływie w przypadku ^{210}Po i ^{210}Pb i ograniczeniu do kilkuset metrów. Wśród przebadanych ponad 100 próbek jedynie kilka mają podwyższone poziomy badanych radionuklidów a i to niekoniecznie w związku z hałdą, jak np. dla uranu w glebie, gdzie największe aktywności znajdowano w sporej odległości od hałdy i raczej bez związku z nią. Jednak zastanawiające jest to, że podwyższone poziomy ^{210}Po i ^{210}Pb pojawiają się w glebie na północnych stokach hałdy. To najciekawsza chyba obserwacja pracy, poza udowodnieniem podstawowej tezy pracy, a więc poza stwierdzeniem, że hałda obecnie nie stanowi zagrożenia. Izotopy ^{210}Po i ^{210}Pb oprócz wymywania z hałdy mogą kumulować się w glebie również na skutek różnic w ekshalacji radonu. Najwidoczniej z racji słabszego nasłonecznienia stoku północnego - implikującego dłuższe utrzymywanie się wilgoci, wolniejsze rozmrażanie się itd. – radon wolniej migruje, dłużej przebywa w warstwie gleby i prowadzi to do bardziej intensywnego powstawania stałych produktów jego rozpadu już w warstwie okrywowej hałdy. Brak korelacji tu pomiędzy uranem a polonem-210 lub ołowiem-210 silnie sugeruje, że nie chodzi o wymywanie właśnie o radon. Analiza Autora przyczyn tego zjawiska zmierza jednak (str. 84) w stronę uznania, że to jest nieznacząca fluktuacja. W mojej ocenie może to być ciekawy kierunek dalszych badań.

Należy docenić wielką dbałość Autora o jakość wykonywanych analiz. Na szczególne uznanie zasługuje część pracy poświęcona analizie niepewności pomiarowych i walidacji metod pomiarowych. Bardzo cenne jest też, że Autor stara się przeprowadzić dogłębną analizę statystyczną uzyskanych wyników. W przytoczonych analizach statystycznych zastanawia mnie jednak użycie metody badań korelacji Spearmana. Jest to metoda stosowana raczej do badania związków pomiędzy wynikami, które podlegają uszeregowaniu od najmniejszego do największego a nie są po prostu liczbami. Bardziej adekwatna wydaje mi się tu, dla wyników liczbowych, metoda Pearsona. Nie znalazłem w pracy uzasadnienia do zastosowania metody Spearmana. Oczywiście jej zastosowanie nie jest niewłaściwe: korelacje

w ujęciu Spearmana są w dalszym ciągu uznana metodą badawczą również i w przypadków wyników liczbowych a nie tylko w przypadku nadawanych wyników tzw. rang. Druga moja wątpliwość metodyczna dotyczy dopasowywanych krzywych przy badaniu korelacji nieliniowych (rys. 38-44). Dopasowywana krzywa to prawdopodobnie wielomiany wyższego rzędu. Często pojawiają się ekstrema (maksima lub minima). Jak jest fizyczna interpretacja takiego ekstremum? Wydaje mi się, że nie ma takiej interpretacji i że dopasowywana krzywa powinna być przynajmniej monotoniczna. Ponadto na tych rysunkach nie ma zaznaczonych niepewności pomiarowych, co powoduje, że nie wiemy na ile istotny jest rozrzut w obserwowanej „chmurce”, jaką tworzą punkty pomiarowe. Na rys. 22 (str.90) – znakomita większość wyników koncentruje się wokół prostej typu $y=x$. Wobec trzech punktów o znacznej przewodzie ^{210}Po , które zmieniają nachylenie, być może należy spróbować funkcji nieliniowej, przechodzącej w prostą w pobliżu zera. Przeciwnie, w mojej ocenie dziwne jest poszukiwanie nieliniowej korelacji pomiędzy ^{238}U a ^{235}U w wodach Martwej Wisły (rys. 35, str. 117). Nie ma żadnego fizycznego powodu dla poszukiwań takiej relacji a rozrzut, którym chyba sugeruje się Autor, wynika zapewne relatywnie dużych niepewności oznaczenia ^{235}U , które nawiasem mówiąc nie są pokazane na rysunku.

Wielką zaletą pracy jest to, że napisana jest bardzo ładną polszczyzną, dobrze się ją czyta. Zwraca uwagę ogromna staranność Autora w doborze literatury i wręcz pedantyczna w mojej ocenie skrupulatność w dyskusji wyników. Mam jednak pewne uwagi natury terminologicznej. Autor posługuje się terminem „współczynnik translokacji” jako polskim odpowiednikiem angielskiego „transfer factor”. W literaturze polskojęzycznej funkcjonuje też w tej roli termin „współczynnik przenikania”. Oba terminy funkcjonują równolegle, wydaje się, że w chwili obecnej są one stosowane wymiennie. Wymaga to jakiegoś uregulowania. Jest to więc uwaga nie skierowana do Autora a raczej refleksja recenzenta nad problemem wymagającym dyskusji specjalistów. Poważniejszym terminologicznym problemem związanym z ocenianą pracą jest określanie badanej rośliny (pokrzywy zwyczajnej) mianem „bioindykatora”. Bioindykatorem nazywamy organizm, którego proste cechy, choćby morfologiczne (np. samo występowanie, rozmiar, kolor itd.) jest skorelowany z poziomem jakiejś toksyny środowiskowej, przez co bez wykonywania zasadniczego pomiaru można oceniać stan skażeń. W tym sensie jest to „indykacja” za pomocą „bio”. Adekwatnym dla opisu roli, jaką pełni w pracy pokrzywa zwyczajna, jest termin „biomonitor”. Albo „roślina wskaźnikowa”. W dziedzinie radioekologii sprawy terminologiczne są słabo jeszcze ugruntowane i tym większa ta odpowiedzialność, również recenzenta, za pewien rygorizm i podnoszenie problemów. Terminologiczna uwaga dotyczy też opisu aparatury. Na str. 60

„konwerter analogowo-cyfrowy” (ang. ADC) określono dosyć nieszczęśliwie mianem „generator sygnału analogowego na cyfrowy”. Jeśli już, to polska gramatyka wymagałaby „generator sygnału cyfrowego” a nie „na cyfrowy”. Jednak słowo „generator” jest tu o tyle niewłaściwe, że zawiera w sobie sugestię powstawania w nim ex-nihilo („generację”) sygnału cyfrowego, podczas, gdy chodzi o przetworzenie (skonwertowanie) sygnału analogowego na cyfrowy – a więc raczej „konwerter” lub „przetwornik”.

Generalnie jednak praca jest bardzo starannie zredagowana i bez wątpienia przeglądnięta pod kątem eliminacji błędów literowych czy też innych, podobnych. Zauważyłem tu jedynie kilka drobnych niedociągnięć:

- Np. na str. 20 powinno być „Y=F” a jest „X=F” (X występuje w tym akapicie w innym znaczeniu, jako składnik anionu XO_4).
- Na stronie 24, dla jednostki simens przyjęto oznaczenie „s” a nie „S”, co tworzy konfuzję z sekundą.
- Jednostką ciężaru objętościowego (str. 25) jest zasadniczo N/m^3 , dopuszczalne jest „ G/cm^3 ” ale na pewno nie „ g/cm^3 ” – nawiasem mówiąc brakuje mi tu wyjaśnienia czemu parametr ten jest użyty do charakterystyki obok gęstości i dlaczego wartości liczbowe są całkiem inne niż dla gęstości.
- Czasem pojawia się kropka dziesiętna zamiast przecinka. Osobiście jestem zwolennikiem przyjęcia w Polsce takiej pisowni liczby, jednak ciągle obowiązuje nas przecinek (np. na stronie 26 dwukrotnie pojawia się kropka dziesiętna a nie przecinek - w niepewnościach podawanych wyników, o tyle ciekawe, że same wyniki mają przecinki).
- Na stronie 28 przy przeliczaniu wyniku 28 pCi/g z cytowanej pracy na jednostki SI zmienia się drastycznie liczba cyfr znaczących (z dwóch do czterech). Przy takich przeliczeniach powinno się wynik utrzymywać z tą samą liczbą cyfr znaczących.
- Na stronie 38 podano 166000 GBq – czy nie lepiej podać 166 TBq?
- Na rys. 10 oraz na str. 52 pominięto fakt metastabilności ^{234m}Pa w szeregu U (podano ^{234}Pa). Izomery protaktynu ^{234m}Pa i ^{234}Pa mają różne czasy połowicznego zaniku.
- Na str. 47 Autor przytacza, że radon emitowany jest z około 76% „powierzchni globu”. Następne zdanie sugeruje, że chodziło raczej o „powierzchnie lądów”?
- Na str. 50 zasugerowane jest, że gęstość uranu jest dwukrotnie większa niż ołowiu – powinno być „prawie dwukrotnie” .

- Na str. 61 – jest „masa lub objętość próbki (g)”. Objętości nie wyraża się w gramach, więc powinno się dodać „lub (L)”.
- W tabeli 5 (str. 74-75) przytoczono kilka wyników (nr. 6,7,8, 9,68, 69, 70), które powinny być bardziej zaokrąglone (niepewności podawane są z trzema cyframi znaczącymi a to jest wbrew regułom).

Tych kilka uwag krytycznych powyżej przytoczonych nie wpływa istotnie na moją bardzo wysoką ocenę całej rozprawy doktorskiej będącej przedmiotem mojej recenzji. Jestem przekonany, że przedstawiona przez pana mgr Grzegorza Olszewskiego praca doktorska spełnia wszelkie wymogi stawiane pracom doktorskim przez obecną Ustawę o Stopniach i Tytułach Naukowych oraz Stopniach i Tytułach w Zakresie Sztuki i stąd wnoszę o dopuszczenie pana Grzegorza Olszewskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

KIEROWNIK
Zakładu Fizykochemii Jądrowej
IFJ PAN


prof. dr hab. Jerzy W. Mietelski

J.W.Mietelski