

Recenzja

pracy doktorskiej mgr Iwony Bartosiewicz pt. „*Biogeochemiczne zachowania uranu i pierwiastków towarzyszących na terenach poeksploatacyjnych rud uranu w bloku karkonosko-izerskim*” wykonanej w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie

Eksploatacja i przetwarzanie rud metali powodują powstawanie hałd zdeponowanych odpadów, które z kolei są przyczyną wieloczynnikowej degradacji środowiska. Powstają zagrożenia związane z migracją zanieczyszczeń, w tym metali ciężkich, w środowisku gruntowo-wodnym oraz w łańcuchu troficznym. W przypadku wydobywania rud uranu, dodatkowym czynnikiem jest możliwość oddziaływania promieniowania jonizującego na organizmy żywe.

Na terenach przemysłowych ujawniają się ogromnie siły przyrody. Rośliny radzą sobie w ekstremalnych warunkach, wykazują ogromne możliwości adaptacyjne, zasiedlając hałdy i zwały.

Konieczność oznaczania szeregu pierwiastków w ilościach śladowych w trudnych pod względem analitycznym próbkach środowiskowych, stymuluje badania dotyczące opracowania wiarygodnych procedur analitycznych. Chcę podkreślić, że analityka uranu i towarzyszących mu pierwiastków w różnorodnych matrycach pochodzenia naturalnego (gleby, rudy, odpady, rośliny, wody) stanowi wyzwanie dla współczesnej chemii analitycznej.

Rozprawa doktorska Pani mgr Iwony Bartosiewicz podejmująca tę tematykę znajduje się z pewnością w nurcie bieżących zagadnień badawczych.

Doktorantka przedstawiła swoją pracę na 228 stronach, dzieląc ją na „Część literaturową” – 55 stron, „Część doświadczalną” – 5 stron, „Wyniki i dyskusja” – 138 stron. Całość poprzedza „Wstęp i cel pracy”, a kończą „Podsumowanie” oraz „Literatura”, która zawiera 219 cytowanych pozycji. Praca ma tradycyjny układ, chociaż dziwi fakt umieszczenia

„Celu pracy” przed „Częścią literaturową”. Według mojej opinii cel pracy i zakres wykonywanych badań wynika ze stanu wiedzy nt. realizowanej tematyki, przedstawionej w części literaturowej – dlatego powinien być po tej części.

We wstępie Autorka zwróciła uwagę na obiekty swoich badań – pozostałości po kopalnictwie i przerobie rudy uranowej w Sudetach i konieczności badań biogeochemicznego zachowania uranu i pierwiastków towarzyszących na obszarach poeksploatacyjnych.

Jasno sprecyzowano cel pracy dotyczący:

- opracowania i optymalizacji procedur analizy na zawartość uranu i metali towarzyszących minerałom geologicznym, odpadom przemysłowym i materiałom roślinnym porastającym zwałowiska w bloku karkonosko-izerskim
- wytypowanie roślin zdolnych do akumulacji badanych pierwiastków na podstawie wyznaczonych współczynników akumulacji
- przeprowadzenie frakcjonowania gleb z hałd za pomocą ekstrakcji sekwencyjnej i ekstrakcji pojedynczych, w celu określenia mobilności badanych metali i zagrożenia środowiska przyrodniczego.

Są to założenia ambitne i z góry warunkowały bardzo duży nakład pracy eksperymentalnej.

Przegląd literaturowy dotyczy właściwości fizyko-chemicznych uranu i jego pozyskiwania w Sudetach, geochemii uranu oraz metod jego oznaczania. W tej części pracy przedstawiono w sposób wyczerpujący i bogato udokumentowany zagadnienia bezpośrednio związane z treścią pracy.

Autorka nie ustrzegła się jednak nielicznych przykładów żargonu analitycznego np. rozpuszczanie ultradźwiękowe, rozpuszczanie mikrofalowe, mineralizacja UV, czy nieprawidłowych terminów: spektrometria masowa (zamiast spektrometria mas) lub fluorescencja rentgenowska (zamiast fluorescencyjna spektrometria rentgenowska).

W części doświadczalnej opisano starannie pobieranie i przygotowanie do analiz próbek materiałów mineralnych, roślin i próbek wód, procedury analiz technikami ICP-MS, INAA oraz schematy ekstrakcji sekwencyjnej i ekstrakcji pojedynczych. W tym miejscu nasuwa się pytanie, czy zastąpienie łopatek ze stali nierdzewnej narzędziami z materiałów ceramicznych lub plastikowych podczas pobierania próbek nie dawałoby większej pewności braku kontaminacji?

Obszerny rozdział pracy dotyczy omówienia wyników badań i ich dyskusji. W tej części pracy widać duże doświadczenie eksperymentatorskie i bardzo dobre przygotowanie teoretyczne, bez których realizacja tych szerokich planów nie byłaby możliwa.

W tych imponujących badaniach widoczne jest wsparcie promotora pracy Pani prof. Haliny Polkowskiej-Motrenko, niekwestionowanej specjalistki w analizie śladowej ze szczególnym uwzględnieniem zapewnienia jakości w chemii analitycznej.

O ogromie wykonywanej pracy świadczą wyniki zamieszczone w 145 tabelach i na 40 rysunkach, które otrzymano podczas analizy 27 próbek gleb pobranych z hałd oraz 30 próbek roślin porastających odpady przemysłowe.

Aby móc zrealizować tematykę rozprawy, tj. biogeochemiczne zachowania uranu i pierwiastków towarzyszących na terenach poeksploatacyjnych rud uranu konieczne było dysponowanie procedurami, które gwarantują prawidłowe wyniki analiz. Z reguły w podobnych badaniach dotyczących różnych metali ciężkich w próbkach środowiskowych autorzy stosują standardowe metody ekstrakcji sekwencyjnej oraz podobne metody roztwarzania próbek.

Biorąc pod uwagę specyficzność badanych zanieczyszczeń środowiska, szczególnie ze względu na obecność uranu oraz znikomą ilość prac w literaturze światowej o podobnym charakterze badań Pani mgr Iwona Bartosiewicz opracowała:

- wiarygodne procedury roztwarzania materiałów mineralnych o bardzo zróżnicowanej matrycy oraz procedury mineralizacji materiałów roślinnych
- opracowała i zoptymalizowała procedurę oznaczania uranu i 28 pierwiastków towarzyszących w próbkach z hałd techniką ICP-MS, a dokładność wyników potwierdzono poprzez analizę CRM oraz drugą techniką INAA
- zoptymalizowała w odniesieniu do badanych materiałów procedurę ekstrakcji sekwencyjnej BCR oraz wykazała również przydatność wybranych ekstraktów pojedynczych do określania biodostępności badanych zanieczyszczeń
- do oceny sposobu pobierania metali przez rośliny i ich potencjału do fitostabilizacji wyznaczyła w oparciu o wyniki analiz współczynniki BAC i BCF (akumulację metali w liściach i w częściach podziemnych roślin).

Chciałam zwrócić w tym miejscu uwagę na systematyczne, na każdym etapie procedur (roztwarzania, oznaczania, ekstrakcji) oszacowanie niepewności wyników. Konstrukcja budżetu niepewności obejmowała potencjalne źródła niepewności pojedynczych etapów postępowania analitycznego, ze wskazaniem dominującego parametru mającego wpływ na

wartość niepewności. Tak staranne i wyczerpujące opracowanie wyników spotyka się niezwykle rzadko w pracach doktorskich. Imponująca jest również ilość stosowanych certyfikowanych materiałów odniesienia, starannie dobranych pod kątem wymagań danych procedur.

Przeprowadzone nowatorskie badania mają bardzo duże znaczenie zarówno poznawcze (opracowanie metod analizy i dokumentacji wyników), jak i praktyczne (wskazówki do zabiegów rekultywacji i rewitalizacji terenów przemysłowych).

Rozprawa doktorska będąca przedmiotem oceny stanowi piękny przykład pracy naukowej. Jednak nawet w bardzo dobrych pracach zdarzają się drobne niedociągnięcia lub zagadnienia do dyskusji, które z obowiązku recenzenta przytoczę.

- Tabela 61 (na stronie 137) jest identyczna z Tabelą 13 (strona 71) – wystarczyło więc ją zacytować. Podobnie powtarzane jest równanie opisujące budżet niepewności wraz z objaśnieniami poszczególnych czynników.
- Szkoda, że na wykresach słupkowych (Rys. 28–31) przedstawiających wartości współczynników zagrożenia środowiska (RCA), dla tych samych metali zastosowano różne barwy słupków, co utrudnia porównanie wartości.
- W tabeli 17 dziwi wartość informacyjna dotycząca zawartości żelaza w CRM.
- Dlaczego liniowość w metodach analitycznych badano od 0 $\mu\text{g/mL}$, czyli poniżej LOD i LOQ?
- Drobna uwaga edytorka – zwykle podpisy tabel umieszcza się nad tabelami, tak jak w recenzowanej pracy, natomiast podpisy rysunków pod rysunkami (czasami z boku rysunku), a nie nad rysunkami.
- Mam jeszcze pytanie do Doktorantki: Czy wyższa zawartość metali w strefie korzeniowej wynika jedynie z przechodzenia metali w korzeniach w formy trudnodostępne, jak wynika z danych literaturowych, czy również (a może głównie) z tego, że badane rośliny są bylinami, których korzenie pozostają często latami w glebie i kumulują zanieczyszczenia, a odnawiają się tylko części naziemne?

Podsumowując stwierdzam, że praca wnosi istotne elementy nowości naukowej, nie podlega więc dyskusji celowości realizowanej rozprawy.

Pani mgr Iwona Bartosiewicz wykazała się dobrym poziomem wiedzy teoretycznej, zaprezentowała się jako analityk o dużej odpowiedzialności za prezentowane wyniki, starała się każdy etap badań przedyskutować i ocenić.

Na podstawie wyników badań przedstawiła biogeochemiczne zachowanie uranu i szeregu innych pierwiastków na terenach poeksploatacyjnych rud uranu. Określiła stopnie mobilności badanych pierwiastków, związki pomiędzy sposobem wiązania metalu w glebach, a ilością tego pierwiastka pobranego przez rośliny, co posłużyło do określenia biodostępności.

Wiadomo, że spontaniczna szata roślinna terenów przemysłowych zdominowana jest przez rodzime ekspansywne gatunki roślin. Wyniki badań Doktorantki wskazują, że lokalne, badane przez nią zasoby roślin, właściwie wykorzystane mogą dać najtrwalsze i najlepsze efekty fitostabilizacji siedlisk zdegenerowanych.

Wysoko oceniam wartość merytoryczną pracy, stwierdzam, że w świetle obowiązujących przepisów (Ustawa z dnia 14 marca 2003 r. (Art. 13) o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki, Dz. U. z 2003 r., nr 65 poz. 595 z późniejszymi zmianami) przedstawiona rozprawa spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie Panią mgr Iwonę Bartosiewicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

