

Lublin, 7 września 2015 r.

Prof. dr hab. Aleksandra Badora
Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej
Wydział Agrobioinżynierii
Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie

RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr Eweliny Grabias
pt. „Sorpccja uranu (VI) na glinie czerwonej i bentonicie, wspomagana jonami fosforanowymi”

1. Wprowadzenie

Energetyka jądrowa jest areną sporów na temat wad i zalet tego alternatywnego źródła energii. Bezemisyjna i wysokokaloryczna, stanowi 100-procentowy zamiennik dla źródeł konwencjonalnych, gwarantując niezależność energetyczną kraju. Nic zatem dziwnego, że Rada Ministrów podjęła w Polsce uchwałę pt. „Program polskiej energetyki jądrowej”.

Niestety największą wadą pojawiania się elektrowni atomowych jest problem szkodliwości odpadów radioaktywnych, dlatego konieczne staje się poszukiwania opłacalnych ekonomicznie metod ich utylizacji w ramach wykorzystania naturalnych surowców danego kraju.

W ostatnim czasie coraz większą uwagę zwraca się na różnego rodzaju sorbenty i biosorbenty naturalne, które mają szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach życia człowieka. Okazuje się, że mogą być one również idealnym materiałem sorbującym pierwiastki promieniotwórcze, jak np. izotop ^{235}U , który stanowi podstawę funkcjonowania energetyki jądrowej. Polskie zasoby gliny czerwonej mogą być z powodzeniem wykorzystane do usuwania mobilnych jonów uranowych oraz innych radionuklidów obecnych w odpadach promieniotwórczych.

Efektywność procesów sorpcji/desorpcji pierwiastków na sorbentach jest zależna od różnorodnych czynników, dlatego w celu zwiększenie efektywności tego procesu, ważne jest wyznaczenie najbardziej sprzyjających warunków tego procesu, nie wyłączając metod modyfikacji naturalnych materiałów sorpcyjnych.

Ważkość podejmowania wyżej wymienionych działań wiąże się z tym, że nuklidy radioaktywne, które są skoncentrowane w odpadach w zwiększonych ilościach, nie powinny wchodzić w obieg w przestrzeni środowiska, gdyż jako metale ciężkie są zbędne i toksyczne dla wszystkich ogniw łańcucha troficznego, w tym oczywiście dla ostatniego ogniwa, czyli dla człowieka.

W kontekście zasygnalizowanych powyżej spraw należy pogratulować Autorce niniejszej rozprawy doktorskiej wyboru tematu badań, który od razu budzi zaniepokojenie i przykuwa uwagę Czytelnika. Temat ten jest perspektywiczny, ma walory praktyczne i nie jest do końca rozpoznany.

2. Ocena formalna

Rozprawa doktorska pt. „*Sorpcja uranu (VI) na glinie czerwonej i bentonicie, wspomagana jonami fosforanowymi*” autorstwa Pani mgr Eweliny Grabias jest 226-stronicowym opracowaniem podzielonym na dwie zasadnicze części: „Część literaturową” (3 rozdziały) i o wiele większą „Część doświadczalną” (8 rozdziałów). W pracy znajdują się 44 tabele i 108 rysunków, które są przedstawione starannie, przejrzysto i czytelnie. Bardzo dobrą decyzją Autorki było przeniesienie części dużych, szczegółowych tabel na koniec opracowania do „Załączników”.

Spis literatury, zacytowanej w niniejszej rozprawie doktorskiej, obejmuje 208 pozycji, w tym aż 91% to literatura obcojęzyczna. Dodatkowo Autorka skorzystała w swojej pracy z 5 raportów, także anglojęzycznych oraz przytoczyła 3 akty prawne (2 Ustawy i jedno Rozporządzenie Rady Ministrów), które obowiązują w Polsce, a są związane z tematyką pracy.

Należy podkreślić, że niniejsza rozprawa doktorska zawiera wszystkie niezbędne rozdziały wymagane w takich opracowaniach, a więc wstęp (1,5 strony), przegląd najnowszej literatury (53 strony), szczegółowo sformułowany cel (1 strona), obszerny opis metod eksperymentalnych (13 stron), dyskusję wyników (82 strony), wnioski (3 strony), spis literatury, raporty i akty prawne (11 stron), streszczenie w języku polskim i angielskim (4 strony). Na pozostałych stronach mieszczą się załączniki oraz wykaz opublikowanych przez Autorkę własnych artykułów naukowych (5 pozycji) i komunikatów (28 pozycji). Rozdziały zaprezentowane w pracy występują w odpowiedniej kolejności i proporcjach. Język, którym operuje Autorka jest naukowy, klarowny i bez zbędnej rozlewności, o czym świadczą także zastosowane skróty, których wykaz zajmuje aż dwie strony, a które znacznie ułatwiają czytanie i zwiększają przejrzystość tekstu.

Rozprawa doktorska Pani mgr Eweliny Grabias spełnia zatem wymogi formalne, a Autorka jawi się jako osoba niezwykle pracowita, skrupulatna i dokładna oraz o dużej znajomości literatury światowej związanej z tematem niniejszej pracy. Natomiast opublikowane przez Doktorantkę w renomowanych czasopismach artykuły naukowe świadczą o Jej dużej pasji naukowej. Potwierdzają to także liczne uczestnictwa w konferencjach polskich i zagranicznych, czego dowodem jest niemal 30 komunikatów.

Uwaga Recenzenta od strony formalnej dotyczy tytułu rozdziału 7.: zmieniałabym go na: „Opis wyników i dyskusja”, albo na: „Wyniki badań i dyskusja” zamiast „Dyskusja wyników”, gdyż Autorka w tym rozdziale najpierw przedstawia wyniki, a potem je dyskutuje i porównuje z literaturą światową.

Ponadto w pracy występują w kilku miejscach drobne literówki i powtórzenia wyrazów oraz drobne przeredagowania tekstu, które zaznaczone zostały ołówkiem na marginesie. Występują one na następujących stronach pracy: 9, 16, 80, 93, 179, 180, (81).

3. Ocena merytoryczna

Wstęp do pracy jest logicznym i zwięzłym uzasadnieniem, dlaczego Autorka podjęła się badań nad sorpcją (adsorpcją) uranu (VI) i dlaczego właśnie na wskazanych sorbentach, sygnalizując przy tym, że modyfikacje naturalnych glinokrzemianów służą zwiększaniu skuteczności tego procesu.

Tak, jak wspomniałam już w części formalnej oceny, „**Część literaturowa**” pracy składa się z trzech rozdziałów. Autorka przedstawia w rozdziale pierwszym „Geochemię uranu” z uwzględnieniem jego rozpowszechnienia w przyrodzie, wraz z opisem właściwości fizykochemicznych oraz radioaktywności i specjacji. Opis jest rzeczowy, bogato udokumentowany literaturą, tabelkami i kolorowymi rysunkami. Czytelnik dowiaduje się

m.in. jak kształtują się polskie zasoby uranu na tle światowych i które skały są bogate w związki tego pierwiastka. Następnie przedstawiona jest krótka historia jego odkrycia oraz najważniejsze właściwości związane z jego położeniem w układzie okresowym pierwiastków. Właściwości te pozwalają badać ten pierwiastek z punktu widzenia jego przydatności jako paliwo jądrowe w samopodtrzymującej się łańcuchowej reakcji rozszczepienia. Autorka przedstawiła tu także zastosowanie w przemyśle innych, uboższych w promieniotwórczość, izotopów uranu, gdyż tylko najbardziej reaktywny ^{235}U jest wykorzystywany w energetyce jądrowej, a tzw. uran zubożony do innych celów. **Specjacja uranu (podrozdział 1.4.) stanowi moim zdaniem bardzo dobre przygotowanie do części eksperymentalnej niniejszej pracy doktorskiej.** Czytelnik dowiaduje się tutaj jakie formy kompleksowe tworzą związki uranu w zależności od pH, potencjału redoks oraz obecności materii organicznej, a także o mobilności i rozpuszczalności tych kompleksów i ich „powinowactwie sorpcyjnym” do różnych materiałów, zarówno w wodach, jak i w glebach. Moim zdaniem wiadomości te mają bezpośrednie przełożenie na warunki przyrodnicze panujące w Polsce, gdzie gleby są w ponad 60% kwaśne i bardzo kwaśne, a wody posiadają zdecydowanie wyższe pH (w odróżnieniu np. od Skandynawii). Dowiadujemy się bowiem, że w warunkach bardzo kwaśnych sorpcja jonów uranowych jest utrudniona, natomiast obecność węglanów czy fosforanów znacznie wspomaga sorbowanie tego jonu. Również kwasy fulowe, obecne w przewadze w glebach kwaśnych, dobrze kompleksują te jony. **Rozdział jest bardzo ciekawy, udokumentowany odpowiednimi rysunkami. Myślę, że treści tam zawarte ukierunkowały Autorkę na odpowiednią metodologię w mniejszej pracy doktorskiej.**

Następny rozdział „Części literaturowej” przedstawia m.in. źródła i podział odpadów radioaktywnych oraz problemy bezpiecznego ich składowania ze szczególnym zwróceniem uwagi na odpowiednie, nieprzepuszczalne podłoża skalne, które powinny być występować na składowiskach podziemnych czy powierzchniowych, jeśli uwzględnimy „Prawo atomowe” oraz klasyfikację Międzynarodowej Agencji Energetyki Atomowej w Wiedniu (IAEA). Autorka kładzie nacisk na to, że żadna koncepcja podziemnego składowania odpadów promieniotwórczych, nawet po prawie 50 latach, nie została obalona. W związku z tym w środowisku istnieje wiele odpowiedników-analogów, np. międzykrystaliczne kieszenie, nienaruszone pokłady soli kamiennej itp., a przyroda sama funduje człowiekowi naturalne reaktory jądrowe (np. w Oklo w Gabon - Afryka). Następnie dowiadujemy się jak są zbudowane podziemne składowiska odpadów promieniotwórczych oraz jakie czynniki wykluczają przydatność obszaru na takie składowisko, gdyż głównym celem składowania odpadów promieniotwórczych jest efektywne odseparowanie ich od środowiska naturalnego. Wiadomości te płynnie przechodzą w informacje na temat barier zabezpieczających. Na ciekawych rysunkach i w tabelkach Autorka pracy udowadnia, że m.in. gliny mogą być buforami, które zabezpieczają odpady promieniotwórcze dwukierunkowo: przed wpływem czynników zewnętrznych i biosferę przed działaniem odpadów. Takie bufor naturalne lub wytworzone sztucznie służą właśnie do izolacji pojemnika z odpadami promieniotwórczymi. Bariery te mogą także oddziaływać z podłożem skalnym już po zamknięciu składowiska. Na zakończenie niniejszego rozdziału Pani mgr Ewelina Grabias przybliżyła nam sposoby składowania odpadów w krajach, w których istnieją elektrownie atomowe jako źródła energii, gdzie właśnie m.in. gliny mają duże zastosowanie. Zostało także przedstawione krajowe składowisko odpadów w Róźnie. **Rozdział ten ma przekonać Czytelnika, że głęboka, geologiczna izolacja jest skuteczna, bezpieczna i zgodna z odpowiedzialnym zarządzaniem środowiskiem i że badania podjęte przez Autorkę pracy są celowe i potrzebne.**

Ostatni rozdział w „Części literaturowej” dotyczy zjawiska sorpcji uranu na różnych sorbentach i biosorbentach. Autorka niniejszej pracy prezentuje obszerną tabelę 11, w której przedstawia różne rodzaje adsorbentów U(VI) i parametry sorpcji im odpowiadające. Każda

pozycja jest udokumentowana źródłem literaturowym. Pod tą tabelką Pani mgr Ewelina Grabias przybliżyła bardziej szczegółowo niektóre wyniki z wymienionych w tabelce pozycji. **Moim zdaniem jest to bardzo ciekawa inwencja twórcza Autorki, która świadczy o tym, że Doktorantka rzeczywiście głęboko i rzetelnie prześledziła literaturę na temat szczegółów sorpcji U(VI).** Również bardzo dokładnie w literaturze została przeanalizowana przez Autorkę sorpcja uranu na wybranych minerałach wspomagana fosforanami, ale także węglanami, czy siarczanami.

Reasumując ocenę „Części literaturowej” niniejszej pracy doktorskiej należy stwierdzić, że Pani mgr Ewelina Grabias posiada rozległą ogólną i szczegółową wiedzę teoretyczną związaną z Jej tematyką badań, czego potwierdzeniem są przemyślane rozdziały, opisane w odpowiedniej kolejności, wynikające jeden z drugiego, a każdy fragment jest niezbędny. Część literaturowa pozwala zrozumieć głębiej sens wyboru przez Doktorantkę tematyki badawczej.

Cel pracy został sformułowany jasno i klarownie. Wyjaśnia on i uszczegóławia temat niniejszej rozprawy doktorskiej. Wybór celu przez Doktorantkę był słusznie podyktowany brakiem danych literaturowych na temat mechanizmów sorpcji uranu (VI), a tym bardziej współsorpcji U(VI) i fosforanów (V). Natomiast wybór sorbentów był podyktowany poszukiwaniem nowych sorbentów do unieruchomiania produktów rozpadu jądrowego w podziemnym składowaniu odpadów. Może to mieć praktyczne zastosowanie w związku z planami budowy elektrowni jądrowej w naszym kraju.

Opis „Metodyki eksperymentalnej” został poprzedzony wykazem odczynników i aparatury użytych w badaniach, a sama metodyka badań została opracowana zgodnie z założonymi celami szczegółowymi. Wyznaczono m.in. pojemność jonowymienną (CEC) badanych sorbentów, a następnie je zmodyfikowano chemicznie i fizycznie. Analizę elementarną przeprowadzono w czterech układach, zgodnie z założeniami przewidzianymi w celu pracy. Opisano także szczegółowo metodykę badania wpływu masy sorbentu oraz czasu na proces sorpcji, a także stężenia U(VI) oraz fosforanów (V) oddzielnie i razem na efektywność adsorpcji oraz wskaźnika pH na adsorpcję w wyżej wymienionych układach. Ponadto opisano sposób wyznaczania izoterm desorpcji U(VI) z badanych form gliny i w jaki sposób oszacowano stechiometrię tworzących się kompleksów uranylowo-fosforanowych. Dokonano także dodatkowej charakterystyki badanych sorbentów oraz produktów adsorpcji U(VI) poprzez wyznaczenie izoterm adsorpcji azotu, widm rentgenowskich (XRD), widm spektroskopii fotoelektronów (XPS) oraz widm spektroskopii w podczerwieni (FTIR). **Według mojej opinii założenia metodyczne niniejszej pracy i opisy procedur badawczych są prawidłowe i wystarczające.**

Rozdział 7. „Dyskusja wyników” powinien być zatytułowany zgodnie z moją wcześniejszą sugestią: „Wyniki badań i dyskusja”. Również moim zdaniem podrozdział 7.1. powinien się mieścić jeszcze w rozdziale „Metodyka eksperymentalna”, gdyż opisuje sposoby wyliczania współczynników statystycznych i sposób „fitowania” danych. Natomiast podrozdziały 7.1.1. i 7.1.2. powinny być jednym podrozdziałem 7.1., gdyż obydwa pokazują tabele z wyliczonymi wartościami współczynników statystycznych, a Doktorantka komentuje je podobnie i bardzo krótko.

Dopiero od podrozdziału 7.2. mamy rzetelną i głęboką dyskusję wyników badań adsorpcji jonów uranylowych i fosforanowych, razem i oddzielnie na obydwu badanych sorbentach (gлина czerwona i bentonit), popartą cytowaną literaturą. Wyniki badań Doktorantka przedstawiła starannie na rysunkach i częściowo w tabelach w tekście i w tabelach w załącznikach. Szczególnie drobiazgowo opisane i przedyskutowane są izoterm adsorpcji U(VI) na glinie i bentonicie, a także wpływ zmiany stężenia U(VI) i P(V) na ich adsorpcje, wpływ pH na adsorpcję U(VI) oraz analizy widm w podczerwieni i widm spektroskopii fotoelektronów modyfikowanej gliny i bentonitu. Zdecydowanie mniej miejsca

poświęciła Doktorantka na dyskusję na temat ługowania U(VI) z powierzchni gliny i z bentonitu oraz na analizę widm rentgenowskich obydwu sorbentów.

Podsumowując ocenę wyników badań i ich dyskusję, uważam, że Pani mgr Ewelina Grabias przedstawiła ogromną ilość ciekawych wyników i zaproponowała oryginalny sposób zbadania i zinterpretowania założonych celów naukowych, związanych z adsorpcją U(VI) na glinie czerwonej i bentonicie w nieobecności i w obecności jonów fosforanowych. Doktorantka, poprzez drobiazgową analizę laboratoryjną wskazuje użyteczność tych badań dla celów praktycznych, zarówno lokalnych, jak i globalnych.

Rozprawę doktorską Pani mgr Eweliny Grabias **podsumowuje 8 obszernych wniosków. Moim zdaniem niektóre wnioski należy podzielić na odrębne wnioski np. wniosek 2 i wniosek 3. Tym sposobem liczba wniosków zwiększa się do 10 i bardziej uwypukla ważne informacje otrzymane z wynikami badań. W tekście rozprawy zaproponowałam podział i przenumeroowanie wniosków.**

4. Podsumowanie

Rozprawa doktorska Pani mgr Eweliny Grabias nt. *„Sorption uranu (VI) na glinie czerwonej i bentonicie, wspomagana jonami fosforanowymi”* stanowi: (i) oryginalne rozwiązanie problemu naukowego z elementami nowatorskimi włącznie, (ii) udowadnia szeroką wiedzę Doktorantki w prezentowanej przez nią dziedzinie naukowej. Wielkość wyników sprawnie i przejrzysto zaprezentowana i zinterpretowana oraz ponadprzeciętna ilość pozycji anglojęzycznej literatury świadczą o umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Panią mgr Ewelinę Grabias. Jej zaangażowanie w sferę nauki potwierdzają dodatkowo liczne komunikaty (28) opublikowane na konferencjach polskich i zagranicznych oraz 5 oryginalnych artykułów opublikowanych w cenionych i cytowanych czasopismach naukowych.

Należy dodatkowo podkreślić, że wysoki poziom niniejszej pracy doktorskiej w zakresie wiedzy teoretyczno-laboratoryjnej znakomicie przekłada się na krajowe, a nawet globalne znaczenie praktyczne otrzymanych wyników badań. Praca spełnia ponadto wszelkie wymogi formalne stawiane rozprawom doktorskim i nie zmieniają tego moje uwagi poczynione w trakcie jej recenzji.

Wnioskuje zatem do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie o dopuszczenie Panią mgr Ewelinę Grabias do dalszych czynności związanych z przewodem doktorskim i proponuję jednocześnie wyróżnienie niniejszej pracy i jej Autorki stosowną nagrodą.

Lublin, 7 września 2015 r.

Prof. dr hab. Aleksandra Badora