

Prof. dr hab. Urszula Woźnicka

Instytut Fizyki Jądrowej
im. Henryka Niewodniczańskiego
Polskiej Akademii Nauk
urszula.woznicka@ifj.edu.pl

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. inż. Duong Van Hao, pt.:
Rare Earth, Natural Radionuclides and Selected Precious Metals
in the Iron Oxides, Copper and Gold (IOCG) Sin Quyen Deposit, Laocai,
North Vietnam”**

Niniejsza recenzja rozprawy doktorskiej została wykonana na zlecenie Rady Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH, przez którą prowadzony jest przewód doktorski pana mgr. inż. Duong Van Hao. Promotorem w tym przewodzie jest pan dr. hab. inż. Nguyen Dinh Chau, prof. AGH, a promotorem pomocniczym pan dr. inż. Jakub Nowak.

Omówienie rozprawy

Rozprawa doktorska mgr. inż. Duong Van Hao została napisana w języku angielskim. Jej tytuł można przetłumaczyć: „Ziemie rzadkie, naturalne pierwiastki promieniotwórcze i wybrane metale szlachetne w złożu Sin Quyen w Laocai w Wietnamie, zawierającym tlenki żelaza, miedź i złoto”.

We wstępie Autor przedstawia tło i powody wybrania takiej tematyki pracy doktorskiej. Złoże Sin Quyen jest eksploatowane jako największa kopalnia miedzi w Wietnamie. Od 2006 roku funkcjonuje jako kopalnia odkrywkowa obejmując powierzchnię ok. 100 ha, produkując rocznie 12 000 ton miedzi. Takie wydobycie związane jest z powstawaniem hałd powydobywczych w ilościach do 7 mln metrów sześciennych rocznie. Złożom miedzi towarzyszy zwykle obecność ziem rzadkich, srebra i złota, oraz naturalnych pierwiastków promieniotwórczych. Te ostatnie stanowią potencjalne zagrożenie radiologiczne dla środowiska obszaru oddziaływania kopalni.

Doktorant stawia tezę, że jeżeli zostanie stwierdzona korelacja pomiędzy zawartością pierwiastków promieniotwórczych, a innymi pierwiastkami obecnymi w badanym złożu, to można będzie wykorzystać te zależności korelacyjne do budowy przestrzennego modelu złoża oraz obliczenia jego zasobów.

W celu zweryfikowania i udowodnienia tej tezy Doktorant postawił następujące cele swojej pracy:

1. Wykonanie pomiarów radioaktywności oraz pobranie próbek geologicznych w wybranych punktach obszaru złoża Sin Quyen.

2. Przeprowadzenie badań geologicznych w celu rozpoznania struktury i stref depozytu.
3. Wykonanie pomiarów laboratoryjnych składu chemicznego zebranych próbek wraz z analizą na obecność ziem rzadkich i naturalnych pierwiastków promieniotwórczych.
4. Zbadanie korelacji pomiędzy wybranymi zmierzonymi zawartościami pierwiastków charakterystycznych dla występujących w złożu minerałów z zawartościami uranu, toru i ziem rzadkich.
5. Zbudowanie modelu 3D złoża Sin Quyen na podstawie otrzymanych wyników łącznie z wynikami z archiwalnej bazy danych pomiarowych i z wykorzystaniem określonych zależności korelacyjnych. Określenie zasobów Cu, Au, Ag, U i Fe złoża.
6. Wykonanie pomiarów dawek promieniowania *in situ* oraz na próbkach wód i gleby z badanego obszaru w celu określenia poziomu zagrożenia radiologicznego pracowników i okolicznych mieszkańców.

W celu realizacji powyższych celów zostały pobrane próbki materiału geologicznego z obszaru złoża, które zostały przewiezione do AGH. Dla całego zestawu próbek został wykonany kompletny zestaw analiz przy zastosowaniu następujących metod pomiarowych:

1. Pomiary radiometryczne *in situ* wykonane terenowym spektrometrem gamma, które służyły do wyznaczenia koncentracji i dawek od naturalnych pierwiastków promieniotwórczych K, U, Th. Wytypowano również ok. 22 lokalizacji w domach mieszkalnych i na zewnątrz budynków, w których umieszczono detektory śladowe do pomiaru stężeń radonu. Odczyty detektorów śladowych zostały wykonane w Wietnamie w Institute of Nuclear Science and Technology.
2. Spektrometria promieniowania gamma przy użyciu detektora HPGe w celu określenia zawartości i aktywności naturalnych pierwiastków promieniotwórczych ^{40}K , ^{226}Ra , ^{238}U i ^{232}Th w próbkach stałych. Pomiary te weryfikowały i potwierdzały wyniki pomiarów terenowych aktywności i dawek od pierwiastków promieniotwórczych, stwierdzających, iż głównym źródłem podwyższonych dawek promieniowania na badanym terenie jest uran.
3. Analizy radiochemiczne połączone ze spektrometrią alfa i beta w celu określenia zawartości izotopów uranu ^{234}U i ^{238}U i radu ^{226}Ra i ^{228}Ra w próbkach wodnych.
4. Neutronowa analiza aktywacyjna dla określenia zawartości miedzi (AGH, WFILS).
5. Atomowa spektrometria emisyjna ICP-AES do pomiarów składu chemicznego próbek wodnych pobranych z różnych lokalizacji (ze strefy zanieczyszczonej, z kopalni, ze zbiorników flotacyjnych, z rzeki, basenów oraz z kranu). AGH WGGiOŚ
6. Atomowa spektrometria emisyjna ze spektrometrią mas ICP-MS w celu określenia składu chemicznego (pierwiastkowego) pobranych próbek stałych (ACME Lab, Kanada).
7. Analiza mineralogiczna z użyciem mikroskopu optycznego do obrazowania szlifów wybranych minerałów (AGH WGGiOŚ).
8. Spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (Energy dispersive spectrometry, EDS) i spektrometria WDS, o znacznie wyższej rozdzielczości,

z wydzieleniem z polichromatycznej wiązki promieniowania rentgenowskiego pojedynczej linii spektralnej (Wave dispersive spectrometry) – do badań mineralogicznych wybranych próbek na zawartość tlenków i ziem rzadkich (AGH WGGiOŚ). Pomiary te pozwoliły na oznaczenie wieku występujących w złożu uraninitów, co pozwoliło na dalsze analizy mineralogiczne i geologiczne złoża Sin Quyen.

9. Spektrometria masowa (CF-IRMS) do pomiaru stosunków izotopowych w celu wyznaczenia wielkości $\delta^{34}\text{S}$ (względnej różnicy stosunków izotopowych siarki ^{32}S i ^{34}S) (pomiar wykonany w Uniwersytecie Marii Skłodowskiej Curie w Lublinie) w celu dalszych analiz mineralogicznych i pochodzenia złoża Sin Quyen.

W wyniku realizacji tak szeroko zakrojonych badań terenowych i laboratoryjnych Doktorant stwierdził szereg korelacji występujących w próbkach pobranych z obszaru złoża o wysokim współczynniku korelacji pomiędzy Cu-U, U-Pb, Cu-Ag, Cu-Au, Cu-Pb, Cu-Bi, Cu-Te. Wykazał również, że głównym naturalnym pierwiastkiem promieniotwórczym obecnym w złożu jest uran, który koreluje się z zawartością miedzi i ołowiu, a także jest głównym czynnikiem podwyższonych poziomów dawek promieniowania w środowisku (woda, gleba, powietrze) objętym oddziaływaniem złoża i kopalni odkrywkowej.

Uzyskane wyniki badań laboratoryjnych pozwoliły następnie Doktorantowi na przeprowadzenie szczegółowych analiz mineralogicznych i wykonanie szczegółowej analizy dynamiki ewolucji geologicznej badanego złoża.

Korzystając z obszernej bazy danych pomiarowych geologicznych, geofizycznych, radiometrycznych oraz własnych wyników, w tym uzyskanych pozytywnych korelacji pomiędzy obecnością istotnych pierwiastków obecnych w złożu, Doktorant zbudował trójwymiarowy model złoża oraz określił jego zasoby dla miedzi, uranu, srebra, złota i żelaza.

Redakcja rozprawy

Rozprawa doktorska mgr inż. Duong Van Hao liczy 136 stron łącznie z załącznikami, które stanowią wykaz publikacji i wystąpień konferencyjnych Doktoranta oraz jego innych osiągnięć i realizowanych projektów.

Rozprawa podzielona jest na 7 rozdziałów, które w sposób logiczny i konsekwentny przedstawiają realizację postawionego przez Doktoranta zadania. Po przedstawieniu tezy i celów pracy (Rozdział 1), Autor opisuje region swoich badań – geologię złoża Sin Quyen, dokumentując opisy danymi literaturowymi (Rozdział 2). W rozdziale 4 Autor przedstawia w bardzo czytelny sposób, w postaci schematu graficznego, zastosowane metody badawcze i ich wykorzystanie do realizacji końcowego rezultatu, jakim są: charakterystyka radiometryczna obszaru złoża, wykonanie modelu 3D oraz wyznaczenie zasobów złoża, a także

ewolucja geologiczna złoża. W kolejnych podpunktach tego rozdziału Autor prezentuje zastosowane metody pomiarowe wraz z opisem zastosowanej aparatury i jej lokalizacją. Większa część aparatury należy do laboratoriów AGH – WGGiOŚ oraz WFiLS. Inne laboratoria to Institute of Nuclear Science and Technology w Wietnamie, Uniwersytet Marii Skłodowskiej Curie w Lublinie i ACME Lab w Kanadzie. Rozdział 5 zawiera zestawienie wszystkich wyników pomiarowych wraz z ich dogłębną analizą. Rozdział 6 opisuje metodę i sposób wykonania modelu 3D złoża Sin Quyen, z omówieniem zastosowanych metod numerycznych i staranną prezentacją graficzną uzyskanych wyników. Rozdział 7 jest dobrze napisanym, zwięzłym podsumowaniem całej pracy. Praca zawiera 104 rysunki, 15 tabel, spis literatury liczy 130 pozycji.

Ocena pracy

Praca zawiera bardzo obszerny materiał badawczy i jest zarówno od strony merytorycznej, jak i redakcyjnej bardzo dobrze napisana. Kolejne zagadnienia – opis geologiczny, opis metod badawczych, prezentacja wyników pomiarowych i obliczeniowych, ich analiza są przedstawione jasno i czytelnie i świadczą o dobrym przygotowaniu naukowym Doktoranta.

Należy docenić rozwój naukowy Doktoranta, który, sądząc po zawartości rozprawy, uczestniczył w kompletnym procesie badawczym, począwszy od poboru próbek geologicznych, poprzez pomiary terenowe, wybór i realizację licznych laboratoryjnych metod pomiarowych, aż po wykonanie właściwej analizy geologicznej uzyskanych wyników.

Nie jest dla mnie w pełni jasne, czy Doktorant osobiście wykonywał wszystkie prace przedstawione w rozprawie (np. badania radonowe, analizy chemiczne, pomiary spektrometryczne, etc.). Chciałabym uzyskać w czasie obrony pracy wyjaśnienia w tym zakresie. Niezależnie od osobistego zaangażowania Doktoranta w prace eksperymentalne, pozytywnym elementem rozprawy są zamieszczone opisy zastosowanej aparatury pomiarowej, w pewnych przypadkach może nawet zbyt szczegółowe (np. szczegóły konstrukcyjne detektora CR-39 uważam za zbędne). W tej części pracy Autor prezentuje m.in. neutronową analizę aktywacyjną (NAA), wraz z podaniem szczegółów procedury pomiarowej i krzywą kalibracyjną dla oznaczania zawartości miedzi w próbkach (Rozdział 4.2.5). Natomiast podane w dalszej części pracy wyniki oznaczeń dla miedzi pochodzą tylko z pomiarów wykonanych przez ACME Lab z Kanady (Tabela 5.5a). Jeżeli zostały wykonane pomiary metodą NAA, to Autor powinien odnieść się do tych wyników. Jeśli takie wyniki nie były brane pod uwagę, to podrozdział dot. NAA jest niepotrzebny.

Końcowym rezultatem pracy Doktoranta jest m.in. wyznaczenie wybranych zasobów złoża Sin Quyen (miedzi, uranu srebra, złota i żelaza). Autor pisze, że wyniki jego obliczeń są zgodne z wcześniejszymi danymi z 1975 roku (Ta et al. 1975). Wyniki te przedstawione są w Tabeli 6.2. Analiza danych tej tabeli nasuwa szereg pytań:

Brakuje w Tabeli informacji o choćby szacunkowych ocenach dokładności, czy błędów oznaczeń zasobów. Czy Doktorant ma możliwość oszacowania takich wielkości?

Jaką rolę w kompleksowej analizie zasobów i konstrukcji modelu złożyła odegrały stwierdzone pozytywne korelacje szeregu par pierwiastków? Czy porównanie wyników obliczeń zasobów wg Doktoranta i obliczonych w 1975 roku jest jednoznacznym porównaniem obliczeń z użyciem korelacji i bez ich uwzględnienia?

Czy wykazane w Tabeli 6.2 zasoby uranu są efektem stwierdzonych korelacji?

Odnosząc się do diagramu obliczeniowego (Rys 6.3a) – czy można choćby z grubsza oszacować, na ile różniłyby się wyniki końcowe przedstawione w Tabeli 6.2, gdyby usunąć z procedury obliczeniowej blok „Correlation between elements”?

Powyższe pytania, wynikają głównie z zainteresowania recenzentki przedstawionymi badaniami, i nie stanowią zarzutów w stosunku do wartości rozprawy. Spodziewam się, że w czasie publicznej obrony postawione przez mnie pytania będą przedmiotem dyskusji.

Uwagi redakcyjne, które uważam za istotne, są następujące:

W tytule pracy powinno być Rare Earths, a nie liczba pojedyncza: Rare Earth.

W spisie literatury i w spisie publikacji Doktoranta pojawiają się błędy w wykazach nazwisk współautorów, np.:

Str. 128, poz. 5 od dołu strony

Jest:

Nguyen Q.C., Antoni K., Tokarski., Anna S., Witold A. Z., Nguyen T.Y.

Powinno być

Nguyen Quoc Cuong, Antoni K. Tokarski, **Anna Świerczewska, Witold A. Zuchiewicz**, Nguyen Trong Yem

Str. 133, poz. 1 od góry strony

Jest:

Nguyen D.C., Lucyna R., Hao D.V. and Jakub N,

Powinno być:

Chau Nguyen Dinh, **Lucyna Rajchel**, Hao Duong Van and **Jakub Nowak**

Str. 133, poz. 5 od góry strony

Jest:

Jadwiga P., J., Adam P., Nguyen D.C., Le K.P., Hao, D.V.

Powinno być:

Pieczonka J., Piestrzynski A., Nguyen D.C., Le K.P. and Hao D.V.

Podsumowanie

Przedstawioną do recenzji rozprawę doktorską uważam za samodzielny i wartościowy dorobek naukowy pana mgr inż. Duong Van Hao, stanowiący oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Cel pracy został osiągnięty, a całość rozprawy jest konsekwentną realizacją postawionej we wstępie tezy. Redakcja pracy jest staranna, strona graficzna (rysunki, wykresy, tabele) jest dobrze przygotowana i czytelna.

Stwierdzam, że recenzowana praca spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z ustawą z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (z późniejszymi zmianami, por. Dz. U. z 2011 r. Nr 84, poz. 455, Nr 112, poz. 654, z 2012 r. poz. 1544) i **wnoszę do Rady Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH o dopuszczenie Doktoranta, pana mgr inż. Duong Van Hao, do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.**

Kraków, 12 czerwca 2018

