

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Doktoranta 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**

1. PODSTAWA RECENZJI

Recenzję opracowano na podstawie pisma Dziekana Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie prof. dr hab. inż. Jacka Matyszkiewicza, z dnia 5 kwietnia 2018 r. znak WGGIOŚ-dz.0154-89/2018, informującego o powołaniu mnie na recenzenta rozprawy doktorskiej Pana Duong Van Hao. Promotorem rozprawy jest dr hab. inż. Nguyen Dinh Chau, prof. AGH, a promotorem pomocniczym dr inż. Jakub Nowak z Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH. Do pisma dołączony został egzemplarz rozprawy doktorskiej.

2. CHARAKTERYSTYKA PRACY ORAZ UWAGI OGÓLNE

Recenzowany maszynopis składa się ze spisu treści, 7 rozdziałów zawierających treści merytoryczne, zestawienia literatury i źródeł danych, wykazu skrótów, spis rysunków i tabel. Ponadto Doktorant w pracy zamieścił spis publikacji i materiałów konferencyjnych, których jest współautorem oraz wykaz projektów, stypendiów, grantów i certyfikatów szkoleń, które otrzymał, lub w realizację których był zaangażowany. Brak jest natomiast krótkiego streszczenia w języku polskim. W tekście pracy zamieszczono bardzo dużą liczbę rysunków i tabel (15 tabel i 104 rysunki). Zestawienie literatury i źródeł danych liczy łącznie 130 pozycji.

Należy podkreślić, że wykorzystana w pracy literatura jest bardzo bogata. Cytowane pozycje to w większości współczesne publikacje z ostatniej dekady.

Praca liczy łącznie 136 stron. Dzięki bogatemu materiałowi graficznemu (rysunki, wykresy, zdjęcia) pracę dobrze się czyta i łatwiej analizuje niezwykle bogaty i rozległy materiał badawczy i analizę uzyskanych wyników.

Zastrzeżeń nie budzi także dobrze przemyślan struktura pracy. Zaczyna się od wprowadzenia, w którym doktorant uzasadnia podjęcie pracy i formułuje główne jej cele oraz przedstawia zadania, które dodatkowo zrealizował. Następnie w sposób syntetyczny przedstawia informacje na temat światowych zasobów miedzi, wydobycia, cen oraz zapotrzebowania. W drugim rozdziale doktorant przedstawia obszar objęty badaniami realizowanymi w ramach niniejszej dysertacji: tektonikę, stratygrafię oraz informacje dotyczące zasobów i produkcji miedzi. W rozdziale przedstawiono mapę głównych struktur tektonicznych oraz mapę geologiczną obszaru. W kolejnym, krótkim rozdziale nr 3, doktorant przedstawił stosowane dotychczas metody poszukiwawcze. Zarówno w rozdziale 2, jak i 3, doktorant dokonuje przeglądu literatury, opisującej stan wiedzy na temat światowych złóż miedzi i pierwiastków towarzyszących, jak również przywołuje liczne artykuły przedstawiające wyniki dotychczas wykonywanych badań w obszarze złoża, będącego przedmiotem zainteresowania doktoranta.

Kolejne rozdziały można już zaliczyć do badań własnych. Otwierający je rozdział czwarty jest opisem zastosowanych metod badawczych i prac polowych. Przedstawiony na początku rozdziału plan prac polowych i laboratoryjnych z jednej strony ułatwia podążanie za tokiem rozumowania doktoranta, z drugiej uzmysławia jak rozległego zadania podjął się doktorant. W podrozdziałach 4.1.1 - 4.2.12 doktorant opisuje prace i badania terenowe oraz badania laboratoryjne. Prace i badania terenowe wykonano w trakcie 2 kampanii w latach 2014 i 2015. W trakcie pierwszej serii prac terenowych wykonywano badania geologiczne i geofizyczne, pomiary tła promieniowania gamma oraz pobierano próbki materiałów odpadowych z osadników i zwałów oraz odpadów poflotacyjnych. Ponadto, w celu scharakteryzowania potencjalnych źródeł zagrożenia radiacyjnego, wykonywano pomiary stężenia izotopów radonu ^{222}Rn i toronu ^{220}Rn w budynkach i na otwartym powietrzu. Pobierano próbki wód do badań laboratoryjnych. W trakcie drugiej kampanii pomiarowej doktorant pobierał próbki skał, rud oraz wód do badań laboratoryjnych. Wszystkie stosowane metody pomiarowe i badawcze są dobrze opisane, miejsca pomiarów i pobierania próbek do badań laboratoryjnych dobrze udokumentowane i przedstawione na mapach satelitarnych. W drugiej części rozdziału czwartego doktorant opisuje stosowane metody badań

laboratoryjnych pobranych próbek stałych i ciekłych. Spektrometrię promieniowania gamma, wykorzystywano do oznaczenia izotopów gamma promieniotwórczych w próbkach stałych; spektrometrię ciekłoscyntylicyjną z dyskryminacją promieniowania alfa i beta wraz z opisem preparatyk radiochemicznych próbek, do badania próbek ciekłych. W celu oznaczenia zawartości miedzi w próbkach stałych, zastosowana została aktywacja neutronowa, poprzedzająca pomiar na spektrometrze promieniowania gamma. Do analiz składu chemicznego i mineralogicznego próbek, doktorant wykorzystał szeroką gamę precyzyjnych i zaawansowanych metod:

ICP-AES atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (skład chemiczny próbek ciekłych), analiza mikroskopowa, EDS spektrometria dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego i WDS spektrometria dyspersji długości fali promieniowania rentgenowskiego (analiza mineralogiczna próbek rud); ICP-MS spektrometria mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (głównie do oznaczenia oznaczanie metali); pomiar $\delta^{34}\text{S}$ (stosunek izotopów siarki ^{34}S : ^{32}S).

Należy podkreślić, że doktorant wykazał się znajomością szerokiego wachlarza metod laboratoryjnych i potrafił je wykorzystać do jak najpełniejszego opisu pobranych w terenie próbek stałych i ciekłych. Korzystał z laboratoriów i pracowni Akademii Górniczo-Hutniczej, Uniwersytetu Marii Skłodowskiej Curie w Lublinie oraz z laboratoriów zagranicznych - ACME Labs w Kanadzie.

Rozdział piąty służy prezentacji i dyskusji uzyskanych wyników. Podobnie, jak w rozdziale 4, dokonał podziału na podrozdział dotyczący badań terenowych i laboratoryjnych oraz prac studialnych.

Omówienie wyników badań rozpoczyna prezentacja polowych pomiarów promieniowania gamma. W tabeli nr 5.1. zestawiono wyniki pomiarów zawartości potasu (wyrażonej w %), uranu (wyrażonej w ppm) toru (wyrażonej w ppm) oraz mocy dawki promieniowania gamma (wyrażonej w nGy/h), wykonanych w 41 punktach za pomocą przenośnego spektrometru promieniowania gamma GF-5). W niektórych punktach zmierzone koncentracje uranu i toru znacznie przekraczają wartości przyjęte, jako średnie dla skorupy ziemskiej i co za tym idzie, moce dawek są odpowiednio wyższe od wartości średniej. Doktorant dokonał porównań całkowitej zmierzonej dawki promieniowania gamma z dawkami wyliczonymi dla poszczególnych pierwiastków i wykazał, że najważniejszym elementem powodującym zaburzenia naturalnego tła promieniowania gamma jest uran (rys. 5.1.a, 5.1 b, 5.1c). W dalszej części rozdziału w tabeli 5.2 doktorant przedstawia wyniki

laboratoryjnych pomiarów stężenia promieniotwórczego nuklidów: ^{40}K , ^{226}Ra , ^{238}U i ^{232}Th , wyrażonego w Bq/kg, w próbkach pobranych w terenie. Wylicza moc dawki promieniowania gamma, wyrażoną w nGy/h. Wykazuje, że obecność uranu powoduje, że w badanym rejonie mamy do czynienia z anomalią radiacyjną. Doktorant stwierdził, że maksymalne wartości mocy dawek zmierzonych w terenie są istotnie mniejsze od wyliczonych na podstawie pomiarów laboratoryjnych. Analizując wyniki pomiarów stężeń izotopów należących do łańcucha uranowego, wykonanych z wykorzystaniem spektrometrii promieniowania gamma doktorant stwierdza, że występuje równowaga promieniotwórcza pomiędzy izotopem uranu ^{238}U , a izotopem pochodnym - radem ^{226}Ra . Doktorant sugeruje, że różnica stężeń wyżej wymienionych izotopów, mierzonych w próbkach gleb i zwietrzałych skał, przekraczająca 10%, może oznaczać zaburzenie równowagi promieniotwórczej.

Według mnie, biorąc pod uwagę niepewność pomiaru sięgającą 20%, na podstawie analizy wyników zawartych w tabeli 5.2. nie możemy stwierdzić, że w próbkach gleb i zwietrzałych skał nie występuje równowaga promieniotwórcza pomiędzy uranem ^{238}U , radem ^{226}Ra .

W rozdziale 5.4. doktorant przedstawia wyniki badania chemizmu i promieniotwórczości próbek wód. Stwierdza, że wody powierzchniowe są skażone (*contaminated*) uranem. Jest to w mojej ocenie stwierdzenie nieuprawnione. Zgodnie bowiem z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (wdrażającego dyrektywę Rady 98/83/WE z dnia 3 listopada 1998r.), dopuszczalne stężenie uranu U-238 wynosi 3,0 Bq/l, a uranu U-234 2,8 Bq/l. Sugeruję, aby w przyszłości pisać, że stwierdzono podwyższone (*elevated*) stężenia uranu, w stosunku wartości średnich, mierzonych w wodach przeznaczonych do spożycia.

Rozdział 5.5. prezentuje wyniki pomiarów stężenia radonu i toronu w budynkach i na otwartym powietrzu. W niektórych budynkach i ich sąsiedztwie zmierzone zostały wysokie koncentracje obu nuklidów, w pojedynczych przypadkach stężenia toronu są wyższe, niż radonu. W części recenzji „Uwagi dyskusyjne” proszę doktoranta o komentarz, szczególnie w świetle wcześniejszego stwierdzenia, że głównym źródłem anomalii radiacyjnej jest uran, czyli izotop macierzysty radonu.

W dalszej części rozdziału piątego, (rozdział 5.6.) przedstawiono wyniki analiz chemicznych. W tabeli 5.5. zestawione zostały wyniki pomiarów zawartości wybranych metali w próbkach pobranych ze złożach, ze skał otaczających, koncentratu i odpadów. Co oczywiste, w próbkach pobranych ze złoża, koncentracje niektórych metali wielokrotnie

przekraczają wartości średnie dla skorupy ziemskiej. Szczególną uwagę doktorant poświęca analizie zawartości metali ziem rzadkich REE. W Europie zaliczone one zostały przez Unię Europejską do surowców krytycznych, o znaczeniu strategicznym dla rozwoju nowoczesnych wysoko zawansowanych technologii. Na rynkach światowych rośnie zapotrzebowanie na te pierwiastki, trwają poszukiwania nowych źródeł LRR oraz prowadzone są bardzo liczne badania i projekty poświęcone ich pozyskiwaniu. Doktorant analizuje skład mineralogiczny złoża oraz poszukuje korelacji pomiędzy zawartościami różnych elementów (np. uraninit i REE; chalkopiryt i złoto) w kontekście ich genezy: warunków oraz faz mineralizacji. W dalszej kolejności bada korelację pomiędzy różnymi, oznaczonymi w ramach pracy pierwiastkami. Idea analizowania możliwości współwystępowania różnych, ważnych z punktu widzenia ekonomii, jest ważnym walorem pracy.

W rozdziale szóstym doktorant przedstawił wyniki modelowania 3D, będącego zadaniem zrealizowanym poza głównymi celami pracy.

Do modelowania wykorzystane zostały wyniki analiz próbek pobranych w trakcie kampanii pomiarowych prowadzonych w roku 2014 i 2015. Ponadto doktorant uzyskał stosowne zezwolenie właściwego urzędu (General Department of Geology and Minerals) w Wietnamie na wykorzystanie archiwalnych danych pomiarowych ponad 8000 próbek. Dane archiwalne, co jest godne podkreślenia, zostały szczegółowo przeanalizowane i jeśli było to potrzebne, skalibrowane i uzupełnione w taki sposób, by mogły stanowić wartościowe dane wejściowe. Doktorat wykorzystał program "MineScape 5.12TM". Głównymi celami modelowania było przedstawienie rozkładu przestrzennego i geometrii złoża rud, z uwzględnieniem różnych zawartości miedzi, uranu i innych wybranych elementów oraz oszacowanie zasobów miedzi, srebra, złota, żelaza i uranu. Główne etapy modelowania doktorant przedstawił na schemacie blokowym (rys. 6.2. i 6.3.), co ułatwia zrozumienie procesu prowadzącego do wizualizacji złoża, ze szczególnym uwzględnieniem wybranych elementów.

Wyniki modelowania są znaczącym walorem pracy. Biorąc pod uwagę fakt, że doktorant wykorzystał wyniki analiz próbek badanych w ramach realizacji niniejszej dysertacji oraz dodatkowo wykorzystał bogate zasoby archiwalne, uzyskał wiarygodne, wielowymiarowe projekcje złoża wraz z szacunkiem zasobów najistotniejszych pierwiastków.

Pracę kończą wnioski w rozdziale 7.

Rozdział siódmy dysertacji zawiera szczegółowe podsumowanie. Doktorat syntetycznie przedstawia wyniki szacowania zawartości najważniejszych pierwiastków,

śluszenie podkreślając fakt stwierdzenia podwyższonych koncentracji niektórych (Ce i La) metali ziem rzadkich. Ważnym wnioskiem dotyczy pozytywnej korelacji pomiędzy koncentracjami różnych metali, w tym uranu, toru oraz metali ziem rzadkich.

Doktorant podsumowuje wyniki badania zaburzeń naturalnego tła promieniotwórczego obszaru objętego badaniami. Stwierdza występowanie anomalii radiacyjnej. Szkoda, że nie wskazał, w jakim stopniu zaburzenia tła radiacyjnego wynikają z obecności anomalii (podwyższona zawartość naturalnych pierwiastków promieniotwórczych w skałach), a w jakim stopniu są efektem wydobywania surowców mineralnych, wzbogacania i składowania odpadów.

Wydaje się, że najważniejszym wnioskiem z pracy jest wskazanie, że badania, modelowania i szacunki zasobów wykonane przez doktoranta są porównywalne z wynikami opracowań wykonanych przez inne grupy specjalistów. Nowość stanowi równoczesne wykorzystanie tradycyjnych metod pomiarowych terenowych i laboratoryjnych oraz nowoczesnych metod analitycznych, krytycznego wykorzystywania danych archiwalnych i nowoczesnych programów do wizualizacji przestrzennego rozmieszczenia zawartości wybranych pierwiastków.

3. UWAGI DYSKUSYJNE

Poniżej przedstawiam uwagi dyskusyjne, na które oczekuję odpowiedzi w czasie publicznej obrony rozprawy doktorskiej:

- Doktorant dokonał porównań całkowitej zmierzonej dawki promieniowania gamma z dawkami wyliczonymi dla poszczególnych nuklidów promieniotwórczych i wykazał, że najważniejszym elementem powodującym zaburzenia naturalnego tła promieniowania gamma jest uran (rys. 5.1.a, 5.1 b, 5.1c). Moje pytanie brzmi: dla jakich zawartości uranu, wkład dawki od potasu i toru jest do pominięcia?
- Doktorant stwierdził, że maksymalne wartości mocy dawek zmierzonych w terenie są istotnie mniejsze od wyliczonych na podstawie pomiarów laboratoryjnych. Proszę o komentarz, jakie mogą być przyczyny występowania takiego rozrzutu wartości.
- Według doktoranta najważniejszym pierwiastkiem promieniotwórczym jest uran. W budynkach i w powietrzu atmosferycznym doktorant badał stężenie radonu ^{222}Rn z szeregu uranowego oraz toronu ^{220}Rn z szeregu torowego. W kilku przypadkach stężenie toronu było wyższe, niż radonu - dlaczego?. Proszę również o komentarz,

dotyczący wysokich stężeń obu (czyli również toronu) nuklidów w powietrzu atmosferycznym. Co jest źródłem mierzonego przez doktoranta toronu?

- Proszę o wyjaśnienie, czy według doktoranta, jego badania pozwalają na stwierdzenie, że istnieje równowaga promieniotwórcza pomiędzy uranem ^{238}U , a izotopem pochodnym - radem ^{226}Ra we wszystkich badanych grupach próbek, czy równowaga ta jest zaburzona w próbkach gleb i zwietrzałych skał. Jeśli istnieje zaburzenie, to jakie procesy go spowodowały?

Uwagi o charakterze edytorskim.

Doktorant nie ustrzegł się błędów redakcyjnych, które oczywiście nie wpływają na ogólną wysoką ocenę pracy. Przed publikacją pracy sugeruję zwrócić uwagę na poniższe kwestie:

Równanie 4.1. i 4.2 ze strony 16 dotyczące liczenia dawki od radonu i toronu wewnątrz i na zewnątrz budynków należałoby rozwinąć lub przedstawić wartości liczbowe współczynników opisanych słownie poniżej tych równań.

Na rysunku 4.4b. wkradł się błąd w opisie osi poziomej: $^{222}\text{Rn}[\text{kBqhm}^2]$ zamiast $^{222}\text{Rn}[\text{kBqhm}^3]$.

W tabeli 5.2. niektóre wartości mocy dawek są źle wpisane w wyniku np. formatowania tekstu (lub błędnie wyliczone). Na przykład punkt 18, 12, 9. Proszę doktoranta o sprawdzenie, ewentualnie przeliczenie wszystkich wartości przed przygotowaniem materiału do ewentualnej publikacji.

W tabeli 5.4. próbka nr 22 - prawdopodobnie przesunięto w kolumnach stężenie radonu i toronu. Sugeruję sprawdzenie wszystkich wartości wpisanych w poszczególnych kolumnach.

4. WARTOŚCI POZNAWCZE PRACY

Do wartości naukowych i aplikacyjnych pracy zaliczam przede wszystkim wykorzystanie szerokiego wachlarza metod pomiarowych i badawczych, wykorzystanych do zbadania złoża Sin Quyen, Laocai, w Północnym Wietnamie. Doktorant wykorzystał możliwości, jakie daje praca w terenie – pomiary terenowe, opróbowanie złoża wykonane w kopalni, na powierzchni, opróbowanie materiałów odpadowych. Pobrane w terenie próbki poddane zostały szczegółowym badaniom chemicznym, mineralogicznym i radiochemicznym. Wykorzystane zostały nowoczesne metody analityczne. Doktorant korzystał z laboratoriów

polskich i zagranicznych. Dodatkową wartością pracy jest umiejętne wykorzystanie pozyskanych danych archiwalnych. Doktorant poddał wszystkie uzyskane informacje krytycznej ocenie, tam, gdzie to było konieczne kalibracji i aktualizacji. Uzyskane w ten sposób dane stanowiły podstawę modelowania przestrzennego złoża: geometrii, zakresu występowania pierwiastków, istotnych w procesie planowania wykorzystania złoża.

5. WNIOSEK KOŃCOWY

Recenzowana rozprawa 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* ma charakter poznawczy i użyteczny, stanowi kompleksowy i oryginalny sposób realizacji celu rozprawy, co potwierdza, że Autor posiada pełne umiejętności samodzielnego wykonywania pracy naukowej i spełnia wymogi stawiane dysertacjom doktorskim. Autor w sposób prawidłowy dokonał wyboru metod badawczych i analitycznych. Świadom był potrzeby atrakcyjnego i przystępnego przedstawienia wyników prowadzonych badań oraz analizy szacowania zasobów złoża. Dlatego wykorzystał możliwości, jakie dają narzędzia do modelowania. Praca dostarcza pełen obraz zasobów cennych pierwiastków, nuklidów promieniotwórczych, analizę możliwości współwystępowania niektórych elementów, w tym metali ziem rzadkich. Dodatkowo doktorant dokonał oceny skażeń promieniotwórczych i zagrożenia radiacyjnego dla mieszkańców, wynikającego z występowania naturalnej anomalii radiacyjnej oraz z obecności odpadów NORM (Naturally Occurring Radioactive Materials).

Mgr inż. Duong Van Hao udowodnił zatem swoje kompetencje w zakresie formułowania celów badawczych, organizacji badań naukowych, korzystania z nowoczesnych metod analitycznych, krytycznego wykorzystywania danych archiwalnych, nowoczesnych programów do wizualizacji oraz właściwej interpretacji i dyskusji końcowych wyników badań. **Mając to na uwadze, w mojej opinii recenzowana praca odpowiada wymaganiom stawianym rozprawom doktorskim określonym w art.13 ust.1 Ustawy o stopniach naukowych i tytułach naukowych oraz stopniach i tytułach w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm.) i na tej podstawie wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Duong Van Hao do publicznej obrony przed Radą Naukową Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica.**

