

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Pawła Stacha

pt. „Właściwości fizyczne i chemiczne żywic kopalnych świata”

1. Wstęp

Rozprawa doktorska mgr inż. Pawła Stacha została wykonana w Katedrze Mineralogii, Petrografii i Geochemii Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie pod kierownictwem dr hab. inż., prof. AGH Lucyny Natkaniec-Nowak, z udziałem promotora pomocniczego dra Przemysława Drzewicza.

Przedstawiona praca stanowi zbiór 6 prac opublikowanych za granicą przez zespoły badawcze 5.-10. osobowe. Doktorant jest tu współautorem o procentowym udziale własnym, stanowiącym odpowiednio: 45, 10, 35, 30, 10 i 5 % . Charakterystykę liczbową załączonych publikacji przedstawiono w tabeli poniżej:

nr publikacji	kolejność Autora	% udziału w pracy	IF publikacji	punktacja wg MN i SW	liczba współautorów
1	I	45	1,1	40	6
2	III	10	4,22	100	4
3	I	35	2,6	100	8
4	I	30	4,38	140	9
5	V	10	4,0	140	9
6	VI	5	2,6	100	6

Publikacje przedstawione, jako podstawa przedłożonej pracy doktorskiej zostały opublikowane w czasopismach międzynarodowych znajdujących się na liście Web of Science (Clarivate Analytics).

Publikacje zestawiono jako załączniki w drugiej części pracy, podczas gdy w pierwszej jej części Doktorant przedstawił streszczenie, wstęp , opis zastosowanych metod badawczych i badanych żywic naturalnych, cele badawcze i omówienie wyników badań zakończone podsumowaniem.

2. Materiał badawczy i metodyka badań

Jak podaje Autor w „Streszczeniu”, przedmiotem badań były żywice naturalne z 26 różnych lokalizacji na świecie, różnego wieku i o odmiennej fitogenezie. Żywice poddano badaniom fizykochemicznym, wykorzystując metody spektroskopowe (jak metoda spektrofotometrii w podczerwieni, spektrofotometria Ramana i fluorescencyjna oraz spektrometria magnetycznego rezonansu jądrowego i rentgenowska), metodę chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS), metody analizy termicznej oraz metodę statystycznej obróbki danych DSC. Zastosowano także wybrane metody badania właściwości fizycznych żywic, jak oznaczanie mikrotwardości, gęstości żywic i fluorescencji. Wymienione metody nie były stosowane do wszystkich badanych próbek (z wyjątkiem wspomnianych właściwości fizycznych), ale wybiórczo, zgodnie z celami badawczymi postawionymi dla poszczególnych publikacji. Techniki analizy termicznej zastosowano do próbek z 7 różnych środowisk i geograficznych lokalizacji na świecie. Spektroskopię w podczerwieni i ramanowską wykorzystano do badań żywic kopalnych z Sumatry. Badania żywic kopalnych z Sumatry i złoża Bitterfeld w Niemczech przeprowadzono przy użyciu spektroskopii ^{13}C NMR, spektroskopii fluorescencyjnej oraz w podczerwieni. Metodę GC-MS użyto do analizy żywicy kopalnej z Sumatry i Dominikany.

3. Cele badawcze

Autor rozprawy ustalił wraz ze współautorami zestawionych publikacji następujące cele tych prac:

- kompleksowa charakterystyka żywic kopalnych z wybranych wystąpień w świecie;
- poszukiwanie istniejących korelacji między właściwościami fizycznymi i chemicznymi a źródłem botanicznym danej żywicy, jej wiekiem, warunkami środowiskowymi oraz zjawiskami geologicznymi, towarzyszącymi jej powstawaniu,
- ustalenie dominującego czynnika (bądź grupy czynników) wpływającego na fosylizację i dojrzewanie żywic.

Pewne cele sformułowano także w streszczeniu pracy, co następuje :

- zdefiniowanie źródła botanicznego badanych żywic naturalnych oraz
- czynników środowiskowych i klimatycznych towarzyszących ich powstaniu i transformacji.

Do realizacji tych celów wyznaczono prowadzenie bardziej szczegółowych, kompleksowych badań chemicznych, strukturalnych, petrologicznych, mikrobiologicznych (jak palinologiczne i mykologiczne, o których wzmiankowano jedynie w tym streszczeniu). Uzyskane na podstawie tych i innych badań dane umożliwiły według Autora odtworzenie warunków depozycji i

przebiegu procesów diagenetycznych i/albo katagenetycznych badanych żywic, co z kolei miało pozwolić na poznanie stadium przeobrażenia żywic, tj. stopnia ich maturacji.

Stwierdzono, że na właściwości chemiczne żywic kopalnych największy wpływ mają warunki środowiskowe. Najważniejszym przy tym czynnikiem, według Autora, była podwyższona temperatura podczas pożarów lasów (wywołanych wulkanizmem, czy gorącym klimatem), która indukowała wydzielanie żywic, ale także wpływała na ich skład chemiczny. Na właściwości fizyko-chemiczne żywic mogły mieć też wpływ, jak podkreśla Doktorant, np. obecność żelaza w osadzie czy roztwory hydrotermalne, które mogły przyspieszać przemiany żywic, wzrost stopnia ich dojrzałości i fosylizacji.

Cel nadrzędny badań sformułowany przez Autora dla przedstawionej pracy doktorskiej, to kompleksowa charakterystyka żywic kopalnych z wybranych złóż światowych oraz ustalenie istniejących korelacji między właściwościami fizycznymi i chemicznymi a źródłem botanicznym, wiekiem, warunkami środowiskowymi oraz zjawiskami geologicznymi towarzyszącymi ich powstaniu.

Ustalone tezy badawcze były następujące:

1. Właściwości fizyczne (mikrotwardość, kruchość, gęstość, fluorescencja) oraz temperatury topnienia i rozkładu żywic kopalnych są ściśle powiązane z warunkami środowiskowymi, biologicznymi i geologicznymi w miejscu ich depozycji.
2. Chemiczne markery wyznaczone za pomocą analiz chromatograficznych (GC-MS) pozwalają odtworzyć źródło botaniczne żywic kopalnych i powiązać je z gatunkami współcześnie żyjącymi.
3. Istnieje ścisła korelacja między właściwościami spektroskopowymi żywic kopalnych (wyznaczonymi różnymi technikami FT-IR oraz FT-Raman) a ich budową chemiczną i zachodzącymi procesami fosylizacji i dojrzewania.
- 4. Dyskusja wyników i wnioski. Skrótowe omówienie recenzentkie przygotowanych przez Doktoranta streszczeń poszczególnych artykułów, stanowiących istotę pracy, będących wynikiem pracy zbiorowej 5-10 autorów z udziałem Doktoranta.**

Zasadniczą częścią recenzowanej pracy jest zestaw 6 publikacji, z których tylko jedna dotyczy próbek z 26 lokalizacji świata, opisanych w załączniku 1. Dla pozostałych prac do badań wybrano po kilka próbek z tego zestawu, na ogół różnych dla kolejnych publikacji.

Poniżej, według podanych przez Doktoranta tez pracy doktorskiej i streszczeń kolejnych publikacji (załączniki od 1-6) oraz odpowiednich tekstów publikacji, recenzentka zestawiała główne kierunki badawcze pracy, wskazując dostrzeżone aspekty nowatorskie i przedstawiając ogólne zastrzeżenia. Szczegółowe uwagi są natomiast przedstawione poniżej, w akapicie 5. pt. **Uwagi krytyczne.**

Tezy badawcze i załączniki:

Teza I: Właściwości fizyczne (mikrotwardość, kruchość, gęstość, fluorescencja) oraz temperatury topnienia i rozkładu żywic kopalnych są ściśle powiązane z warunkami środowiskowymi, biologicznymi i geologicznymi w miejscu ich depozycji.

Załącznik 1.

Zakres badań: Badania mikrotwardości, gęstości i fluorescencji oraz temperatury topnienia i rozkładu żywic naturalnych (od holocenu do triasu). Porównanie właściwości fizycznych żywic o różnej fitogenezie z ich wiekiem, warunkami środowiskowymi, biologicznymi i geologicznymi.

Zbadano dużą liczbę: 78 próbek z 26 nagromadzeń świata z szerokiego przedziału wiekowego. Stwierdzono nieistotną statystycznie korelację między wartościami gęstością badanych żywic a ich wiekiem, pochodzeniem i źródłem botanicznym.

Stwierdzono, że największy wpływ na mikrotwardość żywic oraz barwę i intensywność fluorescencji mają warunki geologiczne i środowiskowe oraz rodzaj szkieletu polimerowego budującego żywice, zaś uzyskane dane pozwalają na identyfikację niektórych żywic kopalnych. Przypuszcza się również, że wartość mikrotwardości można skorelować z wiekiem żywic.

Napisano też (cyt.): „Pod względem **genetycznym** żywice o najwyższych wartościach mikrotwardości Hv oraz intensywności fluorescencji są związane z morskim środowiskiem sedymentacji i obszarami bardzo aktywnymi wulkanicznie (Dominikana, Indonezja, Mjanma).”

Aspekty nowatorskie

- różnorodność badanych próbek żywic o zróżnicowanej fitogenezie i lokalizacji źródeł, (jednak zastosowane metody były stosowane już wcześniej do badania żywic naturalnych);
- zastosowanie metody statystycznej z wykorzystaniem metody głównych składowych (PCA).

Sprawy problematyczne

Użycie metody statystycznej to tak zróżnicowanej grupy żywic budzi jednak pewne wątpliwości, jeśli uwzględnić, że tendencje zmian wyjściowo już różnych struktur chemicznych pod wpływem czynników zewnętrznych mogą się znacznie różnić. To samo dotyczy zestawienia

wyników uzyskanych dla żywic drzew liściastych i iglastych dokonanego na rysunku1 w artykule1/załącznik1 (Fig.1)

Praktycznie nie skorelowano wartości parametru mikrotwardości z głównymi cechami struktur chemicznych poszczególnych rodzajów żywic.

Załącznik 2

Proces dojrzewania żywic naturalnych, zapisany jest w ich właściwościach termicznych. Analiza termiczna żywic z 7 różnych środowisk i geograficznych lokalizacji w świecie-mioceniczne żywice dominikańskie, eoceniczne z Rosji (Sachalin) i współczesne z Kolumbii. Stwierdzono, że temperatur głównych ubytków mas nie można powiązać z wiekiem żywicy. Z wiekiem żywicy natomiast, może być powiązana temperatura przejścia szklistego. Młodsze próbki w widmach w podczerwieni (IR) wykazały większą liczbę wiązań nienasyconych, zaś mniejszą –grupowań tlenowych a starsze odwrotnie, co wpływa na ich termoreaktywność. Stwierdzono, że na stopień utlenienia żywicy mogą wpływać zjawiska wulkaniczne. Nie przedstawiono jednak analizy IR żywicy, która z dużym prawdopodobieństwem mogła ulec takiemu procesowi, choć na przykład żywice z Sachalinu pochodzą, jak opisano, ze złóż obfitujących w osady wulkaniczne.

Aspekty nowatorskie

Badania termiczne po raz pierwszy przedstawione dla 3 badanych tu rodzajów żywicy.

Sprawy problematyczne

Jak stwierdzają sami Autorzy- mała liczba badanych próbek z danego złoża uniemożliwia uogólnienie wniosków.

Zdanie w tekście artykułu (zał.2) po angielsku brzmi, tu cytat: „Till now, the resin age has been strictly correlated with the resin –bearing deposits.”- nie odpowiada rzeczywistości, gdyż w wielu publikacjach ten problem był zauważany; także w cytowanych tu pracach. Klasycznym przykładem jest przeniesienie olbrzymich ilości sukcyntu z północy Europy na południe przez lodowiec i zdeponowanie w młodych warstwach. Także kolejne zdanie : „We hypothesize that natural resins maturity may not be dependent only on time that has passed since burial but are also dependent on complex environmental conditions (e.g. volcanism).” –oznacza nową hipotezę, podczas gdyż na przykład N. Vavra wzmiankuje prace sprzed 20 lat innych autorów, którzy sugerowali, że rumenit, to sukcynt, zmieniony termicznie w warunkach naturalnych.

Teza II : Chemiczne markery wyznaczone za pomocą analiz chromatograficznych (GC-MS) pozwalają odtworzyć źródło botaniczne żywic kopalnych i powiązać je z gatunkami współcześnie żyjącymi.

Sprawy problematyczne:

Teza II tak sformułowana nie wymaga udowodnienia, bowiem w literaturze geochemicznej już dawno zostało zdefiniowane pojęcie biomarkerów (nieprawidłowo tu nazwanych chemicznymi markerami) i określono ich zadanie pomocnicze związane z badaniem fitogenezy.

Można się domyślać, natomiast, że w danym przypadku badania GC-MS miały potwierdzić opisaną już w literaturze fitogenezę.

Należy tu podkreślić, że w przypadku nie znanej fitogenezy, biomarkery mogą pomóc w jej poznaniu, nie dają jednak ostatecznego wyniku bo należą do części lotnych, nie zaś do głównego szkieletu strukturalnego żywic, wyznaczającego klasę żywic, jak to przedstawił cytowany już w tej pracy Anderson.

Załącznik 3

Element nowości: Dokonano rekonstrukcji paleośrodowiska depozycji bursztynu dominikańskiego w złożu La Cumbre (Dominikana). Podano też krótką charakterystykę występujących tam żywic naturalnych.

Sprawy problematyczne:

Wysoką mikrotwardość badanych żywic przypisuje się tu jedynie zjawiskom wulkanicznym, nie uwzględniając pierwotnej budowy chemicznej, wynikającej z fitogenezy, ani też specyficznych cech składu elementarnego.

Załącznik 4.

Element nowości

Opis paleośrodowiska osadów z La Cumbre zawierających bursztyn dominikański. Badania chemiczne terygeniczej materii organicznej występującej z złożu.

Załącznik 5.

Element nowości

Poszerzenie zestawu metod, w stosunku do już opisanych w literaturze dla porównania żywic naturalnych ze złoża Bitterfeld (Niemcy) i z Sumatry (Indonezja).

Teza III. Teza III: Istnieje ścisła korelacja pomiędzy właściwościami spektroskopowymi żywic kopalnych (wyznaczonymi różnymi technikami FT-IR oraz FT-Raman) a ich budową chemiczną i zachodzącymi procesami fosylizacji i dojrzewania (maturacji)

Sprawy problematyczne :

teza ta nie wymaga udowodnienia w części dotyczącej korelacji między kształtem widma a strukturą chemiczną próbek.

zał.6

Elementy nowości:

zastosowanie spektrometrii ramanowskiej w zakresie bliskiej podczerwieni do badań różnowiekowych żywic naturalnych o różnym pochodzeniu botanicznym i środowisku geologicznym oraz geograficznym..

5. Uwagi krytyczne

Pierwsza uwaga recenzentki odnosi się do tytułu pracy, w której wskazuje się jedynie na część badanych obiektów, czyli na żywice kopalne, nazywane też fosylnymi. Natomiast już w artykule opisanym, jako załącznik I, badane są także kopale należące do żywic subfosylnych. Wynika stąd, że tytuł jest zbyt zawężony w stosunku do zróżnicowania wieku i stopnia fosylizacji badanych próbek. Potwierdzeniem uwagi przedstawionej przez recenzentkę może być np. tytuł znanej pozycji literaturowej: „Atlasu” z 2015r. autorstwa wybitnej polskiej znawczyni żywic naturalnych prof. B. Kosmowskiej-Ceranowicz” - „Atlas widm w podczerwieni żywic kopalnych, **subfosylnych** i niektórych imitacji bursztynu”

W części wstępnej pracy, gdzie Autor przedstawił charakterystykę głównych obiektów badawczych, czyli żywic kopalnych ale też ogólną charakterystykę tematyki pracy, nie uniknął błędów i nieścisłości związanych z podstawowym nazewnictwem i pojęciami stosowanymi w terminologii z dziedziny badań żywic naturalnych a nawet niektórymi danymi ważnymi merytorycznie. Pojawiały się też błędy językowe i stylistyczne.

Swoje uwagi na ten temat recenzentka przedstawiła poniżej.

Streszczenie

- rozdział „Streszczenie” wydaje się mieć częściowo charakter wstępu, nie tylko bowiem streszcza prace Autora ale prawdopodobnie też dane literaturowe, co jest nieco mylące. Właściwy „Wstęp” jest dopiero drugim rozdziałem.
- w podziale na czynniki wewnętrzne i zewnętrzne indukujące wydzielanie żywicy, do czynników wewnętrznych zaliczono m.in. uszkodzenia mechaniczne, które są przeciwieństwem typowym uszkodzeniem zewnętrznym;
- nazwa techniki badawczej w podczerwieni ATR (attenuated total reflection), to po polsku technika osłabionego całkowitego odbicia, nie zaś osłabionego współczynnika odbicia;
- cytata: „Stwierdzono, że na właściwości chemiczne i fizyczne żywic kopalnych największy wpływ mają warunki środowiskowe”, (koniec cytatu) zdanie jest zbyt uogólnieniem. Trzeba bowiem wziąć pod uwagę, że pierwotną cechą żywic, wpływającą na ich właściwości i reaktywność jest wyjściowa struktura chemiczna związana z właściwym dla gatunków roślin wydzielającym żywicę procesem tworzenia, zgodnym z ich cechami fizjologicznymi; warunki środowiskowe ponadto mogą być zachowawcze, zaś procesy geologiczne takie, jak np. wulkanizm, nie występowały na wszystkich obszarach sedymentacji żywic, były ponadto okresowe;
- z termodynamicznego punktu widzenia niezrozumiałe jest sformułowanie: "Zastosowanie skaningowej kalorymetrii różnicowej z modulacją temperatury pozwoliło na oddzielenie przejścia szklistego od entalpii relaksacji tego materiału". Przejście szkliste, bowiem, to zjawisko fizyczne a entalpia to funkcja termodynamiczna. Czy można oddzielić zjawisko od funkcji, czy może raczej opisać zjawisko za pomocą funkcji ?

Wstęp

- nie jest jasne, dlaczego w tekście polskim, przy cytowaniu literatury zastosowano skrót: **et al.**, zamiast: **i in.**?
- nazwa kopal odnosi się nie tylko do młodszych żywic z **drzew** liściastych ale też iglastych (p. np. u J.H. Langenheim, cytowanej w tej pracy wielokrotnie);
- gdzie w literaturze podano, że np. bursztyn indonezyjski, czy dominikański zawierają kwas bursztynowy, bo tak to sformułowano w tekście pracy? Kwas bursztynowy jest wyróżnikiem sukcyntu, co jest jedną z podstawowych informacji z zakresu wiedzy z dziedziny żywic kopalnych;

- nie wyjaśniono przyczyn zastosowania nazwy bursztyń do szerokiej grupy żywic kopalnych różnego pochodzenia; jest to dokładnie opisane w literaturze polskiej;
- „w tkankach żywicorodnych zdrewniałych roślin”, powinno być raczej „...roślin drzewiastych”;
- klimat Nowej Zelandii jest podzwrotnikowy, nie zaś subtropikalny;
- jako lotne składniki żywic, wymieniono w omawianym fragmencie tekstu fenole, podczas, gdy w znacznej grupie żywic naturalnych we frakcji lotnej dominują monoterpény ;
- w naukowym piśmiennictwie polskim nazwy epok geologicznych, pisze się z małej litery, zaś w całym polskim tekście tej pracy do tego celu stosowano duże litery;
- pojęcie światło naturalne jest w tym tekście nieprawidłowo użyte, chodzi tu zapewne o światło białe;
- w literaturze żywic naturalnych już od dawna pisano, że właściwości żywic naturalnych zależą nie tylko od wyjściowej budowy chemicznej (choć ta decyduje o dalszych kierunkach zmian) ale zależą też w dużej mierze od szeregu warunków środowiskowych (np. : B. Kosmowska-Ceranowicz, czy J.H. Langenheim), nie jest to więc wiedza niedoceniana dotąd w dostatecznym stopniu, jak sugeruje Autor;
- odnośnie powyższej uwagi nie należy też przeceniać wpływu czynników zewnętrznych typu wulkanów czy roztworów hydrotermalnych, które nie działały przecież wszędzie na obszarach bursztyńonośnych; literatura przedmiotu natomiast wskazuje często na różnorodne choroby drzew, przed którymi miały chronić specyficzne składniki żywic, np. lotne- jako repelenty, czy rodzaje antybiotyków, zaś nielotne- lepkie, jako plastry na uszkodzenia kory; w wilgotnych lasach tropikalnych, to nie pożary ale wilgoć właśnie szkodziła drzewom, które broniły się intensywnym wydzielaniem żywic np. przed preferującymi wilgoć grzybami;
- zdanie : „Ze względu na podobieństwo warunków geologicznych, w jakich dochodziło do fosylizacji, żywice kopalne nieraz z bardzo odległych rejonów posiadają prawie identyczną budowę chemiczną i właściwości chemiczne” (koniec cytatu) -
jest wysoce niezrozumiałe, bowiem budowa i właściwości chemiczne żywic naturalnych są przede wszystkim pochodną fitogenezy ;
- jedno ze zdań odautorskiego „Wstępu” brzmi: „Skład chemiczny żywic kopalnych jest przede wszystkim uzależniony od źródła botanicznego, ale istotny wpływ mają

także procesy geologiczne i czynniki środowiskowe... Efekty oddziaływania ww. czynników pozostawiły trwały ślad w składzie chemicznym i we właściwościach fizycznych tych fosyliów. I tu Autor cytuje Bogdasarova (2010), jak o autora tej konstatacji. Natomiast parę linijek dalej Autor pisze: „ **Dotychczas przyjmowano**, że skład chemiczny żywic kopalnych jest głównie uzależniony od źródła botanicznego, natomiast nie uwzględniano dostatecznie roli procesów geologicznych i czynników środowiskowych w przemianach, jakie zachodziły w żywicy w czasie jej depozycji w osadzie ” (Koniec cytatu).

Zmiany struktury chemicznej żywic pod wpływem różnych czynników środowiskowych były zauważane a temat wielokrotnie podejmowany już od dawna w szeregu publikacji , jak np. w cytowanej wyżej pracy Bogdasarova;

- przedstawiane konstatacje są więc nieco chaotyczne i miejscami przedstawiane niekonsekwentnie;
- Stosowanie względem żywic naturalnych określeń, *polimer*, czy *polimeryzacja*, jest wygodnym uproszczeniem wskazania na wielkocząsteczkową budowę wielu żywic, należy jednak pamiętać, że struktura żywic naturalnych nie składa się w całości z jednakowych merów, choć to sugerują niektóre strukturalne modele; nawet zygburgitu o molekularnych cechach polistyrenu, nie tworzy regularny polistyrenowy polimer, jaki powstaje w przypadku produktu przemysłowego.

Metody badawcze

- błąd gramatyczny , to zastosowanie : i/lub, zamiast i/albo, gdyż wg polskiej terminologii „albo oznacza możliwość zaistnienia tylko jednej z dwóch możliwości”;
- spektroskopia w podczerwieni – pośród niektórych mniej znaczących prac, nie zacytowano w/w Atlasu widm w podczerwieni żywic naturalnych autorstwa prof. B. Kosmowskiej- Ceranowicz;
- zamiast nazwy „grupy funkcyjne”, należy stosować nazwę „grupy funkcjonalne”;
- spektroskopia fluorescencyjna:
 - niezręczne wydaje się być sformułowanie: "jednoczesne skanowanie krzywych monochromatorów wzbudzenia i emisji spektrofluorymetru, przy ustalonej różnicy długości fali ($\Delta\lambda$) między nimi"; lepiej byłoby: "Technika ta (synchronicznej fluorescencji) polega na rejestracji widma przy stałej różnicy długości fali ($\Delta\lambda$) między pozycją

monochromatora emisji i monochromatora ekscytacji”; (jest już trochę literatury po polsku na ten temat);

- nie tylko związki aromatyczne wykazują fluorescencję, zresztą po wskazaniu najpierw jednoznacznych na związki aromatyczne, Autor pod koniec wywodu sam wskazuje na zdolność fluorescencyjną pewnych związków niearomatycznych obecnych w żywicach.

Cele badawcze

- Uogólnienie, że na właściwości chemiczne żywic kopalnych największy wpływ mają warunki środowiskowe jest nieprecyzyjne, gdyż podstawowym czynnikiem jest tu wyjściowa struktura żywicy, pochodna fitogenezy i fizjologii roślin macierzystych, jak wspomniano już wcześniej w niniejszych uwagach. Warunki środowiskowe mogą tylko modyfikować to, co pierwotne. Bardziej adekwatne jest natomiast stwierdzenie, że w przypadku podwyższonej temperatury podczas pożarów lasów (wywołanych wulkanizmem, czy gorącym klimatem), mógł nastąpić skład chemiczny. Jednak nie wszystkie badane tu żywice znajdowały się na terenach wulkanicznych, zaś i inne źródła pożarów nie działały permanentnie. Ponadto wydzielanie żywic, to naturalna obronna cecha roślin żywiczujących, przed różnymi czynnikami występującymi stale w warunkach ekologii leśnej, jak różnego rodzaju choroby i pasożyty. Podwyższona z różnych przyczyn temperatura otoczenia raczej intensyfikuje wydzielanie żywic, z wyjątkiem długotrwałego działania stosunkowo wysokiej temperatury, która rzeczywiście zmienia strukturę ale może być też przyczyną samozapłonu żywic (obserwacja współczesnych pożarów lasów wskazuje na ich intensywność w lasach iglastych, których atmosfera nasycona jest łatwopalnymi monoterpunami);
- zamiast określenia „chemiczne markery” w literaturze geochemicznej stosuje się określenie „biomarkery”. Definicja biomarkerów według podręczników geochemicznych jest następująca: Jest to grupa związków organicznych występujących w osadowej materii organicznej, których prekursorami są związki organiczne występujące w organizmach żywych. Biomarkery zachowują bez zmian (lub tylko z niewielkimi zmianami) szkielet węglowy swojego biologicznego prekursora. Przykład grupy biomarkerów, to diterpeny.

Wyniki

- 26 złożeń, czy nagromadzeń żywic?

Tezy badawcze i załączniki

zał 1.

- stwierdzono, że niektóre żywice można zidentyfikować na podstawie mikrotwardości oraz barwy i intensywności fluorescencji. Czy ten wniosek został poparty niezależnym eksperymentem sprawdzającym?
- korelacji mikrotwardości i oznaczanych tu właściwości fluorescencji nie da się wykonać na podstawie wyników GC-MS, gdyż metoda ta nie bada budowy usieciowanego szkieletu żywic, głównie odpowiedzialnego za mikrotwardość, ale bada substancje wypełniające pory tego szkieletu;
- zasugerowano, że wartość mikrotwardości można skorelować z wiekiem żywic. Zdaniem recenzentki to wniosek zbyt ogólny, biorąc pod uwagę np. wysoką mikrotwardość niektórych kopali o specyficznej strukturze chemicznej (p. J.H. Langenheim);
- użycie sformułowania: "pod względem genetycznym", może odnosić się tu jedynie do fitogenezy, o której w całości tej wypowiedzi w ogóle nie wspomniano;
- nazwa żywicy, która wzięła początek od żywic z Rumunii, to w polskiej literaturze „rumenit” (p. prace prof. B. Kosmowskiej-Ceranowicz) nie zaś „romanit”.
- w angielskim tekście artykułu jest zdanie: „„Besides, the wavelength and intensity of emitted fluorescence light were likely affected by the chemical structure of the resins”
- to znaczy, że zdaniem Autorów jest tylko prawdopodobny związek widma fluorescencji ze strukturą chemiczną żywic, a przecież to podstawowa zasada wszystkich rodzajów spektroskopii, że widma substancji odzwierciedlają cechy ich struktur chemicznych.

zał.2

- nie odniesiono wartości mikrotwardości do konkretnych struktur. Zwrócono uwagę, że na przykład niektóre kopale mają szczególnie wysoką mikrotwardość ale nie zestawiono tego z fitogenezą, która zalicza je do tzw. twardych kopali. Pisze o tym cytowana wielokrotnie J.H. Langenheim;

zał 4

- używanie liczby mnogiej „bursztyny” w literaturze naukowej p. prof. B. Kosmowska-Ceranowicz, autorytet w badaniach bursztynu, uważa za niewłaściwe,

to określenie dla bursztynowych ozdób , jak naszyjniki, natomiast dla materiału badawczego zaleca stosowanie liczby pojedynczej,

- wg Autorów za fluorescencję żywicy dominikańskiej odpowiadają związki aromatyczne ale w zestawieniu w Tabl2. jedynym związkiem aromatycznym jest pochodna benzenu, której nie przypisano właściwości fluorescencji;
- w Tabl.3 tekstu publikacji, w nagłówku jest błąd literowy: 1/ pristine, zamiast pristane; zaś w podpisie Fig.10; jest icosane, zamiast eicosane.

zał.5

- Komentarz odautorski brzmi: "Próbki (badane) zostały poddane... kompleksowym badaniom fazowym (FT_IR, FT-RS, FS, ¹³C NMR, GC-MS). Z termodynamicznego punktu widzenia badania fazowe związane są na przykład z badaniami składu fazowego, czy przejściami fazowymi, zaś wymienione metody takich przemian nie analizują.

6. Podsumowanie

Zastosowano szereg metod badawczych w większości wykorzystywanych już od dawna w badaniach żywic naturalnych. Pewną innowacją jest rozszerzenie zastosowanych metod o pewne techniki, jak w przypadku badań termicznych.

Duża ilość próbek 26 z różnych lokalizacji świata, różnego wieku, jest imponująca, jednak wszystkie te próbki wykorzystano jedynie przy zastosowaniu niewielkiej grupy metod. Praca zawiera sporo błędów, tym merytorycznych, zwłaszcza w części wstępnej, wprowadzającej do prezentacji głównych publikacji. Niektóre zagadnienia wymagałyby głębszej interpretacji, jak powiązanie właściwości żywic z ich chemiczną strukturą, potraktowaną szerzej, nie tylko pod względem zawartości niektórych fragmentów struktury.

Poza badaniem żywic włączono też poszerzone badania paleośrodowiska , jak w przypadku nagromadzeń żywic dominikańskich.

Nowością jest niewątpliwie zastosowanie statystycznego podejścia do badań , choć duża różnorodność żywic zapewne nie ułatwia interpretacji uzyskanych wyników w wielu aspektach.

W zestawieniu tematyki przedstawionych publikacji istnieje duże rozproszenie: próbek, metod badawczych itd. Jeśli jednak przyjąć temat pracy, jako podstawę, to badania właściwości fizykochemicznych żywic świata były realizowane. Należy jednak powtórzyć ww. uwagę krytyczną, że w tytule uwzględniono tylko żywice fosylne, podczas, gdy badano też żywice młodsze.

Pomimo jednak szeregu wskazanych błędów i nieściśłości pracę oceniono pozytywnie, co przedstawiono poniżej w akapicie 7: pt. Ocena ogólna.

7. Ocena ogólna

Przedłożoną pracę doktorską pracę oparto na 6 artykułach opublikowanych w czasopiśmie międzynarodowych. Publikacje przygotowywały liczne grupy badawcze liczące od 5-10 osób. Doktorant był pierwszym autorem w 3 z tych 6 publikacji, co wskazuje na jego zdolność zarówno do samodzielnej pracy badawczej, jak i do pracy w zespole. Do opisu dorobku badawczego Doktoranta w dziedzinie związanej z tematyką rozprawy dołączono spis 4 dodatkowych publikacji, w których realizacji Doktorant również brał udział. Przedłożono ponadto wykaz 9 sympozjów i konferencji naukowych, w których Doktorant wziął udział czynnie albo uczestniczył w przygotowaniu materiałów do referatów i posterów, tematycznie także związanych z omawianą rozprawą.

W każdej z publikacji występują aspekty oryginalności w rozwiązaniach badawczych, co opisano w skrócie w przedłożonej recenzji, jako elementy nowości. Wśród nich na szczególną uwagę zasługuje nowatorskie zastosowanie w jednej z prac metody statystycznej PCA do skorelowania wybranych właściwości żywic naturalnych z 26 lokalizacji na świecie a przebadanych na dużej liczbie 78 próbek.

Cele związane z tematyką pracy, dotyczące fizykochemicznych badań żywic naturalnych, zostały zrealizowane w szerokim zakresie.

Doktorant wykazał w ogólnym zakresie wiedzę związaną z dziedziną niniejszej rozprawy doktorskiej, czyli z fizykochemicznymi badaniami żywic naturalnych świata. Nie ustrzegł się jednak przed licznymi błędami merytorycznymi, na które wskazano wcześniej w recenzji. Błędy te dostrzeżono głównie w części wstępnej do pracy, gdzie Doktorant przedstawił wstęp, streszczenie, cele pracy oraz opisał załączone publikacje. W samych publikacjach błędów znaleziono mniej.

Nad błędami przeważa jednak wartość poznawcza przedstawionych publikacji. Dlatego też stwierdzam, że przedłożona praca doktorska spełnia warunki określone w artykule 13 ust 1 ustawy (Dz.U. 2017 poz.1789) podanym w piśmie z AGH z dn. 27 kwietnia 2022, zlecającym wykonanie recenzji.

Z powyższych względów wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Pawła Stacha od dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Aniela Matuszewska

