

8.07.2022r., Kraków

dr hab. inż. Irena Matyasik Profesor INiG-PIB  
Instytut Nafty i Gazu - Państwowy Instytut Badawczy  
Zakład Geologii i Geochemii  
ul. Lubicz 25A  
31-503 Kraków  
[matyasik@inig.pl](mailto:matyasik@inig.pl)

## RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Pawła Stacha pt.: "WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE I CHEMICZNE ŻYWIC KOPALNYCH ŚWIATA", wykonanej pod kierunkiem dr hab. inż. Lucyny Natkaniec-Nowak, prof. AGH oraz promotora pomocniczego dra Przemysława Drzewicza w Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie, na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska w Katedrze Mineralogii, Petrografii i Geochemii, przedstawionej do oceny przez Radę Dyscypliny Nauki o Ziemi i Środowisku w dniu 27 kwietnia 2022r.

### Uwagi wstępne

Tematyka dysertacji dotyczy kompleksowej charakterystyki żywic kopalnych z wybranych złóż światowych i oceny ich genezy wraz z określeniem korelacji między właściwościami fizycznymi i chemicznymi a źródłem botanicznym, wiekiem, warunkami środowiskowymi oraz zjawiskami geologicznymi jakie towarzyszyły ich powstaniu. Jest to zagadnienie poznawcze oparte o bardzo szeroki materiał badawczy, dla rozpoznania którego doktorant zaangażował bardzo wysublimowane techniki analityczne, dla wykonania których współpracował z wieloma wykonawcami w kraju i za granicą. W sumie ocena żywic kopalnych została wykonana w jednolity sposób dla zbioru pochodzącego z 26 (78 próbek) wystąpień w świecie, które doktorant opisał podając szczegółowo lokalizację, wskazał źródło botaniczne, wiek warstw żywicujących oraz przedstawił charakterystykę geologiczną. Tematyka żywic kopalnych jest w ostatnich latach dość chętnie podejmowana z uwagi na ładunek informacyjny zapisany w tym fosylnym materiale, dotyczący np. zmian klimatycznych na niemal wszystkich kontynentach czy zdarzeń tektonicznych, wulkanicznych lub uderzeń meteorytów indukujących w przeszłości geologicznej żywicowanie drzew. Obecny skład chemiczny i właściwości fizyczne, strukturalne i optyczne fosylitów to efekt oddziaływania wielu czynników, których trwały ślad można śledzić dzięki badaniom jakie doktorant zaprezentował w swojej dysertacji. 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. Ta wielowątkowa zależność została udokumentowana, a jej rola udowodniona, w niniejszej rozprawie doktorskiej.

Przeprowadzone badania laboratoryjne z wykorzystaniem technik mikroskopowych i chromatograficznych, rentgenowskich, termogravimetrycznych, NMR miały na celu określenie jak największej palety parametrów w relacji do źródła botanicznego i warunków geologicznych.

Wyniki uzyskane w ramach dysertacji zostały opublikowane w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, były także prezentowane podczas wielu konferencji naukowych i seminariów. Świadczy to niewątpliwie o trafności podjętej problematyki, a także o dużym zaangażowaniu doktoranta w prace badawcze zespołowe, oparte na wykorzystaniu technik instrumentalnych.

Doktorant postawił trzy tezy badawcze, których udowodnienie przedstawił w kolejnych cyklach publikacji.

Podstawową częścią dysertacji w której zostały opisane wyniki badań jest zbiór sześciu artykułów w których doktorant jest pierwszym autorem oraz autorem korespondencyjnym (1, 3, 4) lub jednym ze współautorów (2, 5, 6): Artykuły naukowe zostały opublikowane w czasopismach znajdujących się w bazie *Journal Citation Reports*, wymienionych w wykazie czasopism punktowanych (od 70-140 pkt.), opublikowanych przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Wkład autora rozprawy w publikacje jest szczegółowo przedstawiony i potwierdzony załączonymi oświadczeniami współautorów, z których wynika że udział doktoranta stanowi od 5 do 45% (średnio 22,5%). W oświadczeniach przypisana jest też rola jaką doktorant odegrał w każdej z sześciu prezentowanych publikacji. Załączone publikacje zostały poprzedzone w rozprawie dodatkowym, 30 stronicowym opisem w języku polskim i angielskim. Tekst ten napisany jest przejrzysto, bardzo skrótowo, a podział rozdziałów jest intuicyjny, podyktowany załączonymi publikacjami. Układ publikacji jest zgodny z treścią trzech tez (trzy grupy artykułów), aczkolwiek w opinii recenzującego nie wszystkie tezy, a właściwie dowiedzenie ich słuszności, znajdują odzwierciedlenie w tych artykułach. Zwłaszcza teza II dotycząca znaczników chemicznych, czy słuszniej biologicznych, wg doktoranta przedstawiona jest w artykułach 3-5. Zapoznając się z tymi artykułami, w których scharakteryzowano próbki z Dominikany (Artykuł 3 i 4) oraz Sumatry i Niemiec (Artykuł 5) należy stwierdzić że wymienione jako główne analizy GCMS nie stanowią wiodącego przedmiotu analitycznego.

### **Ocena redakcyjna rozprawy doktorskiej**

W części opisowej dysertacji możemy wyróżnić pięć głównych rozdziałów. W pierwszym z nich znajdujemy wprowadzenie, przegląd metod badawczych, opis celów badań oraz trzy tezy, których dowiedzenie jest treścią kolejno prezentowanych sześciu artykułów. Na str. 7 w rozdziale zatytułowanym „Metodyka badań żywic kopalnych”, doktorant prezentuje przegląd metod instrumentalnych, które w ostatnich latach są przez różnych badaczy stosowane do poznania budowy strukturalnej związków organicznych w tym także żywic kopalnych. W recenzowanej dysertacji wydawałoby się bardziej właściwe nazwać ten rozdział „metody badawcze w charakterystyce żywic kopalnych” lub „metodyka analityczna” ze wskazaniem metod wykorzystanych w poszczególnych artykułach. Przedstawiony tytuł

może wprowadzać czytelnika w błąd co do zastosowania metod instrumentalnych w poszczególnych pracach badawczych opisanych w kolejnych artykułach.

Rozdział 3 zatytułowany „Cele badawcze” (str. 13-17) opisuje zarówno cele badawcze, tezy oraz materiał badawczy, jak i wykaz jednostek biorących udział w badaniach oraz wykaz publikacji podzielony na dwie części: te włączone do rozprawy doktorskiej (6 artykułów) i pozostałe 4 o mniejszym udziale doktoranta, ale nawiązujące do tematyki przewodniej a także wykaz sympozjów i konferencji, w których doktorant brał czynny udział. Dorobek z celami badawczymi dla odbioru byłoby korzystniej przedstawić rozdzielnie.

Wyniki badań zaprezentowane w rozdziale 4 (str. 18-29) zawierają odpowiedzi na postawione przez doktoranta tezy, które jednak, w opinii recenzującego, wydają się być postawione w odwrotnej kolejności niż przeprowadzanie dowodu.

Piąty rozdział – Podsumowanie, jest zarówno kwintesencją treści przekazanych w artykułach naukowych jak i podaniem wniosków płynących z wykonanych badań nad żywicami kopalnymi. Doktorant podaje 11 wniosków, wśród których recenzent zauważa nieścisłość sformułowań, jak np. we wniosku 4 i 5.

Po podsumowaniu w części anglojęzycznej znajduje się spis bibliograficzny, obejmujący 166 pozycji i tutaj trudno jednoznacznie stwierdzić, czy ta bibliografia ma spójność z wykazanymi artykułami, czy odnosi się tylko do opracowania opisu dysertacji.

**Teza I** dotyczy ścisłych związków właściwości fizycznych oraz temperatury topnienia i rozkładu żywic kopalnych z warunkami środowiskowymi, biologicznymi i geologicznymi. Ten aspekt dowodowy zawarty jest w dwóch pierwszych artykułach. W pierwszym z nich doktorant jest wiodącym autorem o 45% udziale (Journal of Polymer Engineering). Wyniki badań 78 próbek z 26 złóż żywic kopalnych zostały poddane wieloparametrycznej analizie statystycznej (PCA), dzięki której doktorant stwierdził, że gęstość ( $\rho$ ) młodych żywic (kopali) jest niższa od sukcyntu (bursztynu bałtyckiego), ale ogólnie nie zauważa on wyraźnej korelacji pomiędzy gęstością a wiekiem żywic, prowieniencją i źródłem botanicznym. Natomiast stwierdza, że istnieją związki pomiędzy mikrotwardością, barwą i fluorescencją a warunkami geologicznymi i środowiskowymi, co bezpośrednio wiąże się ze szkieletem polimerowym. Fakt ten pozwala na identyfikację niektórych żywic kopalnych. Klasyfikacja genetyczna na tle parametrów fizykochemicznych pozwoliła doktorantowi stwierdzić, że najwyższe wartości mikrotwardości oraz intensywności fluorescencji są związane z morskim środowiskiem sedimentacji i obszarami o dużej aktywności wulkanicznej. Obok właściwości fizycznych był analizowany rozkład termiczny żywic i jego zależności z warunkami geologiczno-środowiskowymi, co było przedstawione w artykule 2. Wyniki analizy TG, DSC oraz strukturalne FTIR wykazały brak zależności pomiędzy wiekiem żywic a ich termiczną stabilnością i ścieżką rozkładu termicznego. Połączenie analiz termicznych z analiza strukturalną FTIR, pozwoliło na stwierdzenie, iż po wygrzewaniu młodsze żywice charakteryzują się większą reaktywnością i niższym stopniem utlenienia. Opis tego artykułu jest bardzo ubogi i w małym stopniu oddaje istotę uzyskanych wyników z artykułu 2.

**Teza II** wydaje się być raczej oczywista bo to biomarkery są tymi skamieniałościami które pozwalają na ocenę genetyczną źródłowego materiału biologicznego. Postawienie tezy w takiej formie znacznie zawęża tematykę w stosunku do zakresu badań, jakie zostały zaprezentowane w opublikowanych artykułach (3-5). Po zapoznaniu się z treścią artykułów

można dopiero docenić rozmiar uzyskanych informacji w oparciu nie tylko o wspomniane analizy chromatograficzne GCMS, ale także o badania mikroskopowe (petrograficzne), facjalne, spektroskopię Ramana, mikroskopię scanningową, X-Ray dyfraktometr czy Rock-Eval. Opis przedstawiony przez doktoranta nie oddaje należycie wszystkich aspektów badawczych i uzyskanych rezultatów w stosunku do tego co przedstawiono w cyklu trzech bardzo ciekawych publikacji. Próbkę żywicy kopalnych pochodzących z mioceńskiego złoża węgla brunatnego zostały poddane szczegółowym badaniom fazowym, podobnie jak oligoceńskie żywice (glessit) co pozwoliło na prześledzenie stadiów transformacji tych żywic i wskazać botaniczne źródło ich pochodzenia oraz zasugerować iż w przypadku młodszych żywic z Sumatry wystąpiły bardziej zaawansowane procesy polimeryzacji.

Artykuł 6 nawiązuje do III tezy dotyczącej pokazania korelacji pomiędzy właściwościami spektroskopowymi żywic kopalnych a ich budową chemiczną i zachodzącymi procesami przeobrażeń termicznych. W tle tego zagadnienia przewija się porównanie metod spektroskopowych i pokazanie, że zamiennie i z dobrym skutkiem można stosować przenośny spektrometr Ramana.

W podsumowaniu doktorant zwraca uwagę na osiągnięte cele jakimi były: wkład w wyjaśnienie procesów geochemicznych prowadzących do powstania złóż żywic kopalnych w różnych regionach świata oraz kierunków przemiany materii organicznej w czasie a także wskazanie metod badawczych dla wyjaśnienia genezy złóż bursztynu.

Ponadto przedstawione wyniki poszerzają wiedzę na temat ewolucji gatunków roślin i zwierząt, i mogą być pomocne w rekonstrukcji paleośrodowiska i paleoklimatu, a także wyjaśnić towarzyszące powstawaniu żywic kopalnych zjawiska geologiczne i środowiskowe (np. wybuchy wulkanów, powodzie, pożary lasów, itp.). Dzięki lepszemu poznaniu struktury żywic możliwe będzie stworzenie zupełnie nowych materiałów syntetycznych, o bardzo szerokim zastosowaniu.

Druga część rozprawy to już zasadnicza część doktoratu, którą stanowi zestaw/cykl sześciu publikacji naukowych przedstawiających wyniki badań przeprowadzonych przez licznych współautorów oraz jak można wnioskować z oświadczeń także doktoranta w zakresie bada mikrotwardości czy badań mikroskopowych oraz analizy statystycznej.. Chciałabym podkreślić, że wszystkie prace ukazały się w czasopiśmie naukowych i zostały już poddane wnikliwemu procesowi recenzowania, zatem nie podlegają obecnie mojej ocenie. Poza tym, część z prac została już także zauważona przez środowisko naukowe, czego potwierdzeniem są liczne cytowania.

### **Uwagi merytoryczne/ogólne**

W części metodycznej doktorant nie opisuje sposobu postępowania z próbkami ani nie podaje szczegółowych parametrów metod analitycznych, które to informacje znajdują się w poszczególnych publikacjach. Sam tytuł tego rozdziału budzi wątpliwości jak już wspomniałam to w uwagach redakcyjnych, ponieważ nie wskazuje typu badań zastosowanych w poszczególnych artykułach, które odnoszą się jednak do bardzo zróżnicowanych cech.

Połączenie tak dużej ilości metod analitycznych pozwoliło doktorantowi na pokazanie całej gamy parametrów charakteryzujących żywice kopalne, a przede wszystkim pokazać współzależności cech strukturalnych od źródła i paleośrodowiska jak i zmian diagenetyczno-katagenetycznych oraz zdarzeń geologicznych. W świetle tego wydaje się, że teza II powiązana z trzema artykułami, powinna mieć bardziej rozszerzony zakres treściowy, a nie tylko odnosić się do źródła botanicznego. Tym bardziej, że pokazano iż badania GCMS w połączeniu z petrograficznymi czy FTIR dają o wiele więcej informacji, dotyczących przemian termicznych czy charakteru środowiska sedymentacji materiału źródłowego.

Jakkolwiek zrozumiała jest zależność składu biomarkerów i widm FT-RS z materiałem botanicznym czy środowiskiem sedymentacji to doprecyzowania wymagałoby stwierdzenie, że „różnice wynikają z odmiennych przemian diagenetycznych jakim poddane były te żywice? Jak procesy przemian diagenetycznych zapisuje się w składzie biomarkerów?

### **Podsumowanie ogólne**

Pracę oceniam bardzo pozytywnie ze względu na interdyscyplinarność badań jak i poziom zaprezentowanych publikacji. Praca wnosi wiele aspektów poznawczych zwłaszcza z zakresu klasyfikacji żywic kopalnych występujących w różnych regionach świata.

Bardzo wysoko oceniam wszystkie dyskusje wyników zawarte w przedstawionych publikacjach, które świadczą o kompleksowym podejściu badawczym doktoranta i współautorów do przedstawionej tematyki i umiejętności łączenia otrzymanych wielokierunkowych wyników badań z dotychczasowymi doniesieniami literaturowymi. Wartością dodaną jest próba zastosowania analizy statystycznej PCA dla znalezienia korelacji pomiędzy parametrami fiykochemicznymi a geologiczno-środowiskowymi.

#### **Słabe strony pracy to:**

- W II rozdziale brak jednoznacznego odniesienia metodycznego do badań zastosowanych w pracach badawczych, będących przedmiotem późniejszych publikacji.
- Trochę nieścisłości w nazewnictwie np. markery chemiczne, zamiast biomarkery, maturacja, lub 4 punkt wniosku.
- Brak płynnego połączenia wszystkich omawianych publikacji, których tematyka jest dość spójna,

Są to bardzo drobne niedociągnięcia, które nie umniejszają jakości całej recenzowanej pracy.

Reasumując, pozytywnie oceniam wartość merytoryczną recenzowanej rozprawy ze względu na interdyscyplinarną koncepcję badań, bardzo szeroki materiał badawczy i kompleksową interpretację oraz wagę naukową załączonych publikacji.

Sekwencja publikacji obejmująca lata 2019-2021 pokazuje postępujące angażowanie coraz to nowszych technik instrumentalnych w odniesieniu do jednego typu materiału badawczego. Tematyka prac przedstawionych, może niezbyt precyzyjnie, jest opracowaniem wzbogacającym wiedzę o cenne informacje poznawcze związane z występowaniem żywic kopalnych i związku ich cech ze źródłem botanicznym i warunkami sedymentacji i ewolucja

termiczna.. Tak więc, zauważone uwagi nie wpływają na ogólnie pozytywną ocenę przedstawionej rozprawy. Stwierdzam, że rozprawa doktorska Pana mgr inż. Pawła Stacha pod kierunkiem dr hab. Lucyny Natkaniec-Nowak prof. AGH spełnia warunki określone w Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65 poz. 595) z późniejszymi zmianami w brzmieniu z dnia z dnia 15 września 2017 r. (Dz. U. 2017 r. poz. 1789.), zgodnie z Art. 175. 1. Ustawy z dnia 3 lipca 2018 r. Przepisy wprowadzające ustawę – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018 poz. 1669) i stawiam wniosek do Rady Dyscyplin Naukowych Nauki o Ziemi i Środowisku Akademii Górniczo-Hutniczej im St Staszica w Krakowie, o dopuszczenie Pana mgr inż. Pawła STACHA do dalszego toku przewodu doktorskiego.

Kraków, dnia 08 lipca 2022

dr hab.inż. Irena Matyasik, prof. INiG-PIB

**Z-ca Kierownika**  
Zakładu Geologii i Geochemii  
*Irena Matyasik*  
prof. dr hab. inż. Irena Matyasik