



Dr hab. Dominika Lewicka-Szczebak, prof. UWr.

Wrocław, 08.12.2024

Recenzja rozprawy doktorskiej mgra Jean Baptiste Baranyika pt. „Application of isotope methods for determination of biocomponents in liquid fuels”

Wstęp

Przedstawioną ocenę rozprawy doktorskiej mgra Jean Babtiste Baranyinka przygotowałam na podstawie Uchwały nr 11/2024 Rady Dyscypliny Naukowej Nauki o Ziemi i Środowisku Politechniki Śląskiej z dn. 16 października 2024 r. w sprawie wyznaczenia recenzentów rozprawy doktorskiej.

Omawiana rozprawa doktorska przygotowana została na Politechnice Śląskiej w Zakładzie Geochronologii i Badań Izotopowych Środowiska pod kierunkiem dr hab. inż. Natalii Piotrowskiej, prof. PŚ. Recenzja ma na celu stwierdzenie, czy przedłożona praca doktorska spełnia warunki określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2023, poz. 742 z późn. zm.), czyli, czy prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie Nauki o Ziemi i Środowisku oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, a także, czy jest oryginalnym rozwiązaniem problemu naukowego.

Charakterystyka formalna rozprawy

Recenzowana rozprawa doktorska składa się z trzech opublikowanych artykułów naukowych:

1. Baranyika JB, Piotrowska N, Kłusek M, Michczyński A, Pawlyta J. 2022. Testing the methods for determination of radiocarbon content in liquid fuels in the Gliwice Radiocarbon and Mass Spectrometry Laboratory. *Radiocarbon*. 64(6):1447–1456. doi:10.1017/rdc.2022.35.

2. Baranyika JB, Piotrowska N. 2023. Determination of radiocarbon content in bio-oil samples by Mini Carbon Dating System in the Gliwice Radiocarbon and Mass Spectrometry Laboratory. *Geochronometria*. 50:21–27. doi:10.2478/geochr-2023-0005.

3. Baranyika JB, Piotrowska N, Michczyński A. 2024. Determination of radiocarbon content in liquid fuel blends by accelerator mass spectrometry and liquid scintillation counting in the Gliwice Radiocarbon and Mass Spectrometry Laboratory. *Radiocarbon* 66 (3): 437-447. doi:10.1017/RDC.2024.51.

Artykuły zostały opublikowane w języku angielskim i są pełnowymiarowymi pracami badawczymi (czyli nie mają charakteru krótkich komunikatów czy polemiki). We wszystkich trzech pracach Doktorant jest pierwszym i korespondencyjnym autorem, a dołączone oświadczenia współautorskie zaświadcniają o jego zdecydowanie wiodącej roli w przygotowaniu tych publikacji (wynoszącą odpowiednio 75%, 80% i 80%). Wszystkie artykuły opublikowane zostały w indeksowanych czasopismach naukowych ujętych w Wykazie Ministerialnym (z punktacją odpowiednio Radiocarbon – 140 punktów i Geochronometria – 70 punktów). Artykuły stanowią spójną tematycznie całość, wszystkie dotyczą tytułowego zastosowania metod izotopowych w badaniu biokomponentów paliw ciekłych przy użyciu trzech odmiennych metodyk badawczych.

Artykuły poprzedzone są wstępnym opisem przygotowanym w kompatybilnych wersjach językowych w języku angielskim i w języku polskim. Fakt pisania rozprawy w dwóch wersjach językowych przez anglojęzycznego Doktoranta jest dla mnie zaskakujący (rozumiem, że jest to wewnętrzuczelniany wymóg prawny, ale zdecydowanie niewspierający promotorów prac anglojęzycznych). Szczegółowo odnosić się będę do polskiej wersji językowej. Opis wstępny liczy 31 stron i zawiera 6 rozdziałów.

Wprowadzenie w tematykę pracy podzielone jest aż na 4 rozdziały: (1) opis tematu badawczego, (2) zakres projektu badawczego, (3) znaczenie pracy i (4.1) cele pracy doktorskiej. Myślę, że mniejsze rozdrobienie na poszczególne rozdziały i większe uporządkowanie tych treści służyłoby lepszemu odbiorowi całości pracy. Kolejno w rozdziale 4.2 Doktorant przedstawia rozszerzone streszczenia artykułów naukowych wchodzących w skład rozprawy. W rozdziale 5 podsumowuje swój wkład w całość projektu doktorskiego a rozdział 6 stanowi podsumowanie uzyskanych wyników.

Biorąc pod uwagę przedstawione informacje stwierdzam, że przedłożona do recenzji rozprawa doktorska:

- 1) Stanowi zbiór opublikowanych i powiązanych tematycznie artykułów naukowych;
- 2) Zawiera streszczenie w języku angielskim i polskim;

czyli spełnia wymagania formalne określone w art. 187 ust. 3 oraz ust. 4 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2023, poz. 742 z późn. zm.).

Ocena merytoryczna rozprawy

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska dotyczy rozwoju i adaptacji metod analiz zawartości ^{14}C w paliwach ciekłych w celu oceny zawartości biokomponentów. Temat jest przedstawiony dość klarownie i zwięźle, choć z pewnymi uchybieniami edytorskimi. Publikacje wchodzące w skład rozprawy są bezsprzecznie cenną dokumentacją nowo wypracowanych lub zaadoptowanych technik pomiarowych, bardzo dobrze udokumentowanych, co zasługuje na szczególne uznanie. Rozwój metod analitycznych jest w naukach empirycznych zwykle najbardziej żmudnym i pracochłonnym aspektem pracy, wymagającym też dużego zaangażowania i szczegółowej znajomości podejmowanej tematyki. Stąd podziwiam Doktoranta, że dał radę w trakcie krótkiego okresu realizacji pracy doktorskiej opracować aż trzy metodyki badawcze, solidnie udokumentować swoje wyniki pomiarowe i z sukcesem je opublikować. Jednakże o ile same publikacje prezentują bardzo dobrą jakość edytorską i językową, to część wstępna rozprawy jest napisana dość chaotycznie i z pewnością zyskałaby przy lepszym zorganizowaniu treści.

W pierwszym rozdziale „Opis tematu badawczego” Doktorant wyjaśnia znaczenie praktyczne i wymagania prawne zwiększania stosowania biowęgla w paliwach. Następnie bardzo

krótko przedstawia zagadnienia izotopowe, ograniczając się do bardzo podstawowych informacji. Brakuje mi tutaj wstępu do tematyki analiz ^{14}C , w jaki sposób wykonywane jest datowanie, jak przebiega jego rozpad i jaki jest okres półrozpadu tego izotopu – bo z tego wynika bezpośrednio jego brak w paliwach kopalnych, a to niestety nie zostało klarownie wyjaśnione. Informacje o aspektach prawnych przemieszane są w tym rozdziale z podstawami naukowymi prowadzonych badań. Kolejno Autor krótko opisuje różne techniki pomiarowe do określania zawartości ^{14}C i wprowadza informację o wymaganej korekcie frakcjonowania izotopowego. W tym miejscu brakuje informacji co to jest frakcjonowanie izotopowe i dlaczego ta korekta jest potrzebna oraz jaka jest rola pomiarów stabilnych izotopów węgla w tym aspekcie. Jako że był to istotny aspekt omawianych technik pomiarowych w tym rozdziale powinno się znaleźć teoretyczne wyjaśnienie tego procesu. Poszczególne paragrafy tego rozdziału nie są ze sobą spójnie i logicznie połączone, zaczynają się od bardzo ogólnych treści, i często brak jest klarownego ich powiązania z tematyką rozprawy.

W drugim rozdziale „Zakres projektu badawczego” Doktorant wskazuje akty normatywne dla adaptowanych przez niego metod pomiarowych, omawia badane materiały i jakie konkretnie prace wykonano w ramach tej rozprawy. Na końcu ponownie wspomina o frakcjonowaniu izotopowym, wyjaśniając skrótowo, że proces ten może zmieniać ostateczne wyniki pomiarów.

W rozdziale trzecim „Znaczenie pracy” Doktorant omawia przyczyny zmienności składu badanych paliw ciekłych i wyjaśnia konieczność ich szczegółowych analiz oraz adaptacji metod stosowanych powszechnie do paliw stałych. Ten rozdział jest bardzo dobrze i przekonująco skonstruowany, chociaż można było płynnie w ramach tego samego rozdziału przejść do celów pracy, które są wymienione dopiero w kolejnym rozdziale 4.

Cele pracy są precyzyjnie określone: adaptacja metod w Gliwickim Laboratorium, określenie niepewności pomiarów i zrozumienie potencjalnych powodów błędów pomiarowych w celu uzyskiwania dokładniejszych i bardziej wiarygodnych wyników.

Kolejne rozdziały 4.2.1, 4.2.2 i 4.2.3 stanowią rozszerzone streszczenia artykułów składających się na rozprawę, powtórzone są tabele i ryciny zamieszczone również w artykułach. Myślę, że tutaj wystarczyło powołać się na odpowiednie źródło w samym artykule, który jest przecież składową rozprawy. Poniżej skoncentruję się na omówieniu treści tych właśnie składowych artykułów.

Artykuł 1 (Baranyinka et al., 2022) dotyczy testowania metod oznaczania zawartości ^{14}C oraz ilościowego oznaczania biowęgla w paliwach ciekłych dwoma metodami AMS i LSC. W pracy dokładnie opisano metody preparowania próbek do obu stosowanych technik pomiarowych. Szczegółowo omówiono przyczyny zaobserwowanych niespójności w otrzymanych procentowych zawartościach węgla, jednocześnie wykazując brak wpływu niespójności w oznaczeniu ilościowym na ostateczny wynik zawartości ^{14}C . Artykuł omawia również metody równoległych analiz izotopów trwałych węgla $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ wykorzystywanych w korekcie frakcjonowania izotopowego. Wyniki przedstawione w Tabeli 2 pokazują jednak, że wyniki skorygowane i nieskorygowane nie różnią się znacząco, czy zatem faktycznie przeprowadzanie tej korekty jest niezbędne? Odpowiedź na to pytanie nie została przedyskutowana w artykule.

Artykuł 2 (Baranyinka and Piotrowska, 2023) omawia oznaczanie zawartości ^{14}C w próbkach bio-oleju za pomocą Mini Carbon Dating System – kompaktowego analizatora AMS. Analizowano bio-oleja oraz biomasę użytą do ich produkcji, co umożliwiło przeliczenie wyników na procentową zawartość współczesnego węgla w próbkach olejów. Skrupulatnie przedstawiono wyniki analiz i określono ich precyzję z zastosowaniem odpowiednich metod statystycznych. Interesujący jest fakt, iż ostatnia próbka bio-oleju wykazała wyższą wartość pMC niż oryginalna biomasa użyta do produkcji. Ujawniło to inne pochodzenie tej próbki, co pokazuje skuteczność wykonywanych

analiz w odpowiedzi na praktyczne pytania o faktyczne pochodzenie biokomponentów w paliwach.

Artykuł 3 (Baranyinka et al., 2024) dotyczy analiz mieszanek paliw ciekłych metodami AMS i LSC. W pracy tej wykorzystano próbkę tła do korekty wyników wszystkich analiz. Wykazano bardzo dobrą powtarzalność obu stosowanych technik pomiarowych i określono dolny limit detekcji obu metod. Również w tym artykule precyzja pomiarów jest szczegółowo testowana z zastosowaniem odpowiednich metod statystycznej obróbki wyników.

Brakuje w całości rozprawy syntezy wszystkich artykułów i powiązań pomiędzy nimi, np., czy system MICADAS omawiany w Artykule 2 był również stosowany w artykule 1, czy jest to całkiem nowatorskie narzędzie prezentowane w Artykule 2 po raz pierwszy? Pierwszy artykuł nie stosuje tej nazwy, ale opis procedury preparowania próbek jest bardzo podobny, co sugeruje prawdopodobne stosowanie tej samej procedury, jednakże do różnych materiałów. Czy korekta na podstawie próbki tła zastosowana w ostatniej pracy powinna również być uwzględniana w poprzednich wynikach i w każdych przyszłych analizach? Pomocne byłoby podsumowanie, że przeprowadzone eksperymentalne pomiary pozwoliły na stworzenie konkretnej procedury laboratoryjnej i wskazały na konieczność wzięcia pod uwagę konkretnych aspektów wykonywanych pomiarów.

W rozdziale 5 Doktorant podsumowuje swój wkład w całość omawianego projektu badawczego, który jest bezsprzecznie bardzo znaczący, od przygotowania merytorycznego i technicznego, po wykonywane analizy, szczegółowe opracowanie danych oraz ich publikację.

Rozdział 6 krótko i konkretnie prezentuje wnioski, podsumowując analizowane próbki i ich wyniki, uzyskane precyzje i porównanie dwóch metod pomiarowych AMS i LSC.

Ogólnie w całej rozprawie na uwagę zasługuje ilość przeanalizowanych próbek, biorąc pod uwagę bardzo pracochłonną i czasochłonną ich preparatykę oraz wymagające pomiary. Dane zostały bardzo skrupulatnie przeanalizowane i opisane, a uzyskane precyzje pomiarów są bardzo dobre, co dowodzi idealnego opanowania warsztatu laboratoryjnego przez Doktoranta.

Jedynie strona edytorska pracy, szczególnie w pierwszych rozdziałach, mogłaby być trochę lepiej dopracowana. Pojawiają się czasem niekonkretne sformułowania i zbyt dalekie skróty myślowe, poniżej przedstawiam przykłady (które sprawdziłam też w angielskiej wersji językowej, gdzie znalazłam podobne nieścisłości, więc nie jest to wina tłumaczenia):

Str.7: „W przeciwieństwie do współczesnej biosfery o wysokim stężeniu ^{14}C , paliwa kopalne są pozbawione tego radioizotopu ze względu na ich wiek (Dijs et al. 2006). Dlatego biopaliwa lub mieszanki paliwowe zawierające biokomponenty są określane jako paliwa odnawialne” – no nie dlatego są to paliwa odnawialne, że mają wysokie stężenie ^{14}C , tylko dlatego że ich zasoby są szybko odnawialne. Uważam że ten temat powinien być tu szerzej wyjaśniony, brak jest nawet podstawowej informacji o czasie półrozpadu ^{14}C i na jakiej podstawie wykonuje się szacowanie wieku metodą C^{14} . Myślę, że w rozprawie o tej tematyce zdecydowanie powinno być to zawarte.

Str.8 „W szczególności CO_2 emitowany w wyniku spalania paliw kopalnych (...) – Zdanie jest jakby wyrwane z kontekstu, brak informacji łączącej, że te współczesne biopaliwa powstają na skutek asymilacji atmosferycznego CO_2 , którego charakterystyczny skład ^{14}C wynika z lokalnych uwarunkowań.

W całej pracy wymienne stosowanie pojęć ^{14}C i radiowęgiel, raz przyjęta nomenklatura powinna być stosowana w całej pracy.

Wniosek końcowy

Na podstawie przeprowadzonej oceny uważam, że przedłożona rozprawa doktorska:

1) prezentuje ogólną wiedzę teoretyczną Autora w zakresie dyscypliny Nauki o Ziemi i Środowisku, o czym świadczy opracowany przegląd dotychczasowego stanu wiedzy z zakresu metod analiz zarówno radiowęglą jak i izotopów stabilnych, zamieszczony skrótowo we wstępnej części rozprawy, ale także szerzej w załączonych artykułach naukowych;

2) pokazuje umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej – Doktorant jest pierwszym i korespondencyjnym autorem we wszystkich trzech artykułach przedstawionych do oceny;

3) jest oryginalnym rozwiązaniem problemu naukowego – Autor zaplanował i zrealizował wszystkie kroki mające na celu oznaczenia ^{14}C w próbkach paliw płynnych: począwszy od przygotowania merytorycznego po analizy próbek różnego pochodzenia i różnymi technikami preparacyjnymi i pomiarowymi, opracowanie ich wyników, przeprowadzenie odpowiednich testów statystycznych, ocenę precyzji analiz i wreszcie rekomendacje odnośnie możliwych sposobów preparowania różnych typów próbek, limitu detekcji i możliwości pomiarowych.

W związku z powyższym stwierdzam, że przedłożona do oceny rozprawa doktorska pana mgra Jean Baptiste Baranyika pt. „Application of isotope methods for determination of biocomponents in liquid fuels” spełnia warunki określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (tekst jednolity: Dz. U. z 2023 r. poz. 742, z późn. zm.) i wnoszę o dopuszczenie Autora do dalszych etapów postępowania o nadanie stopnia doktora w dyscyplinie Nauki o Ziemi i Środowisku.