



*Prof. dr hab. Bogumił B.J. Linde*

**Gdańsk 23.05.2019r.**

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Boniewicz - Szmyt  
p.t.  
„PARAMETRY FIZYCZNE PROCESU ROZPRZESTRZENIANIA  
SUBSTANCJI OLEJOWYCH W MORZU- EFEKT OBECNOŚCI  
NATURALNYCH SURFAKTANTÓW”**

Już od początku lat osiemdziesiątych ubiegłego stulecia w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Gdańskiego prowadzone były prace doświadczalne związane z badaniami powierzchni wód morskich. Badania takie były pionierskie zwłaszcza te nad zmianami statystyk sygnałów ultradźwiękowych rozproszonych na sfalowanej i zanieczyszczonej powierzchni wody. Prace te wyprzedzały ten kierunek badań, gdyż dopiero ostatnich latach w świecie pojawiło się powtórne zainteresowanie tym tematem.

Do dzisiaj w Zakładzie Akustyki i Fizyki Jądrowej pod kierownictwem Prof. dra hab. Stanisława Pogorzelskiego kontynuowane są badania zanieczyszczonych powierzchni wód lądowych i morza.

Dlatego też praca magister Katarzyny Boniewicz-Szmyt jest jak najbardziej na czasie i wpisuje się w nowy nurt prowadzonych badań zanieczyszczeń powierzchniowych wód morskich czy śródlądowych.

Podjęcie skutecznej akcji likwidacji zanieczyszczenia, co jest oczywistym stwierdzeniem, wymaga stworzenia kinetycznego modelu ekspansji opartego nie tylko o cechy fizyczne: samej ropy, wody oraz warunków środowiskowych, ale innych, nieuwzględnianych dotychczas w badaniach, czynników jak: własności lepko-sprężyste warstw adsorpcyjnych naturalnych surfaktantów na powierzchniach międzyfazowych: powietrze/woda, olej/woda, powietrze/olej czy procesy cyrkulacji płynu (w skali mikro) obecne w cienkich warstwach i uaktywniane przez gradienty napięcia powierzchniowego.

Celem niniejszej rozprawy były badania wpływu zanieczyszczeń powierzchniowych wód na ich własności lepko-sprężyste a w zasadzie określenie ich roli w modyfikowaniu charakterystyk kinetyki rozpościerania modelowych substancji ropopochodnych w kontakcie z oryginalną wodą morską (pobraną w rejonie Zatoki Gdańskiej) i to jest głównym celem badań eksperymentalnych i rozważań teoretycznych wykonanych w ramach tej pracy, dotyczących końcowej fazy rozpościerania substancji olejowej warunkowanej gradientami napięcia powierzchniowego.



*Prof. dr hab. Bogumił B.J. Linde*

Ogółem praca zawiera 212 stron i składa się z 14 rozdziałów zawierających 19 tabel i 93 rysunki. Rozprawę kończy spis publikacji dotyczących tematyki pracy, który zawierał bardzo dużą ich liczbę - 226 pozycji.

Rozprawę rozpoczyna streszczenie i potem wstęp, w którym starano się umieścić informacje o celu pracy. Dalej są dwa wielkie rozdziały: część teoretyczna i doświadczalna napisane strasznie rozwlekłe z bardzo wieloma podrozdziałami.

Moim zdaniem można by je skrócić o połowę. Dokładny opis składników ropy, opisy doświadczeń, które student, nie tylko fizyki, przerabia na pierwszej pracowni, opisywanie czegoś, co zostało opisane w czasopiśmie czy książkach było niepotrzebne. Wystarczyło podać odnośniki literaturowe, jeśli w ogóle.

Dlatego nie chcę dokładnie odnosić się do całej treści tych rozdziałów i podrozdziałów, które opisują różna zjawiska zachodzące na wodzie pokrytej różnorodnymi olejami i komentować każdego z nich. W części zaś doświadczalnej podano wiele metod pomiarowych i ich zastosowanie do warunków morskich lub laboratoryjnych.

Przechodząc do oceny rozprawy mgr Katarzyny Boniewicz-Szmyt należy stwierdzić, że jego oryginalny wkład, poza zaprezentowaniem bogatego materiału doświadczalnego z różnych obiektów, jest następujący:

- A. Stworzenie użytecznych zależności geometrycznych dotyczących kształtu i warunków granicznych powstania rozlewiska.
- B. Zaproponowanie zastąpienia statycznego współczynnika zwilżania  $S_0$  wartością dynamiczną  $S_t = S_0 - \Delta\gamma_f$ , gdzie:  $\Delta\gamma_f = E_{AW}(\Delta A/A)$  zależy od elastyczności powierzchni i stopnia jej względnej deformacji. Doprowadziło to do lepszej zgodności wyników doświadczalnych i teoretycznych, oraz wyjaśniło zjawisko zatrzymania procesu dalszego rozprzestrzeniania się po osiągnięciu  $S_t = 0$  oraz zależność  $r_L$  od  $E_{AW}$ .
- C. Ustalenie, zmian wykładnika  $n$  w relacji  $r_L \sim K t^n$ , w zależności od rodzaju zanieczyszczenia. Może to być rezultatem zapoczątkowaniem cyrkulacji płynu w postaci konwekcyjnych wirów, które rozwijają się poniżej czołowej powierzchni rozprzestrzeniającej się warstwy.
- D. Stwierdzenie, że własności sprężyste warstw surfaktantów są wynikiem adsorpcji naturalnych surfaktantów w wodzie morskiej i rozpuszczalnych w oleju na powierzchniach międzyfazowych i wykazują charakter lepko-sprężysty oraz obecność relaksacyjnych procesów typu strukturalnego.
- E. Zauważenie występowanie szczególnych struktur międzyfazowych złożonych z zagregowanych asfaltenów i żywic z nienewtonowską reologią z istotnym wzrostem  $E_{OW}$  po 20 - 30 godzinach starzenia
- F. Wykazanie na podstawie analizy korelacyjnej, że tworzona struktura SSM nie wynika jedynie ze składu chemicznego substancji aktywnych powierzchniowo z wody pod-



*Prof. dr hab. Bogumił B.J. Linde*

powierzchniowej, ale z występowania dodatkowego procesu mieszania - rezultatu efektu Marangoniego.

- G. Pokazanie, że progowa różnica temperatur  $\Delta T_{B-M}$ , wymagana dla aktywacji cyrkulacji B-M (Bérnarda-Marangoiniego może być osiągnięta w procesie schłodzenia powierzchni wywołanym parowaniem, oraz ta różnica  $\Delta T_{cool}$ , w funkcją szybkości parowania ropy opisywana jest różnymi równaniami w zależności od tego czy badania przeprowadzane są w laboratorium czy w warunkach naturalnych.
- H. Udowodnienie, że gradient stężenia surfaktantów w przypowierzchniowej warstwie morza powoduje 10 - 30 razy niższe naprężenia powierzchniowe, w porównaniu z temperaturowymi i nie odgrywają znaczącej roli w generacji mechanizmu Marangoniego.
- I. Zjawiska zależne od gradientów napięć powierzchniowych są istotne w ewolucji wielu fizykochemicznych systemów oceanograficznych) pozostają nieoszacowanymi efektami występującymi w mikrowarstwie powierzchniowej.

Ostatni rozdział „Podsumowanie”, jako bardzo ważny, powinien znaleźć się w pracy, a nie tylko jako wnioski.

Te wszystkie wymienione oryginalne elementy pozwalają ocenić rozprawę jako istotny wkład do aktualnych osiągnięć badań zanieczyszczeń środowiska wodnego i pozytywnie ocenić pracę.

Praca oparta jest na 10 artykułach w różnych czasopismach, z czego 8 cytowanych w bazie Web of Science. Uważam więc, że w przypadku obecnej kandydatki wystarczyłoby tzw. spinka prac jako praca doktorska i wykorzystanie tylko części badań, co byłoby wystarczające.

Jak wynika z przytoczonych już wywodów sugerowana już pozytywna ocena pracy nie zwalnia to mnie jednak od konieczności wytknięcia autorce jeszcze szeregu niedopatrzeń, czy błędów.

Widać również, że pisana była w pośpiechu, bo już nawet na samym początku autorka nie sprawdziła, że dwie tytułowe strony w dwóch wersjach językowych mają dwie różne nazwy Zakładów promotora.

- 01. Błędne dane na pierwszej stronie (nazwa Zakładu)
- 02. Niestety brak spisu oznaczeń i skrótów używanych w dysertacji, zbyt obszernej, co mocno utrudnia czytanie pracy, zwłaszcza, że te same litery oznaczają czasami różne wielkości fizyczne np. E – szybkość parowania, moduł sprężystości, t – czas, grubość kropli, S – współczynnik zwilżalności, entropia i in. Czasami nie ma wyjaśnień wielkości występujących we wzorach, lub wyjaśnienia są duża dalej, co sprawia pewien kłopot przy czytaniu i zrozumieniu tych wzorów.
- 03. Brak krótkiego opisu poszczególnych rozdziałów we wstępie, które tak naprawdę trudno byłoby streścić krótko ze względu na spore rozbudowanie poszczególnych długich rozdziałów.



*Prof. dr hab. Bogumił B.J. Linde*

04. Na stronie 9 drugi akapit zaczyna się osłów: „w pierwszy etapie...” powinno być, w pierwszym etapie.
05. W drugim zadaniu tego akapitu użyto słowo „...rozpościeraniu...”. Moim zdaniem lepsze byłyby słowa: rozprzestrzenianiu, poszerzaniu rozszerzaniu – bardziej sugerowałyby proces dynamiczny a nie statyczny, który sugeruje użyte słowo.
06. W tym samym akapicie trzecie zdanie jest niedokończone: „Jego dodatnia wartość oznacza spontaniczny proces... ()”. Można by dodać po prostu – całkowitego zwilżania, co znalazło się we wstępie Na str. 22.
07. Przy pierwszym wzorze brak wyjaśnień wielkości  $S_0$ . – str. 9
08. (31,3 - 94,2 mN m<sup>-1</sup>), lepiej by mN zastąpić wykładnikiem i dalej posługiwać się jednostkami SI. - str. 9
09. Co oznaczają wielkości  $r_L/r_{drop}$ . - str. 10
10. Niekonsekwencja – napięcie powierzchniowe J/m<sup>2</sup>;  $\Delta\gamma_f = E_{AW}(\Delta A/A) - S_0$  (-3,5 - 57,5 mN m<sup>-1</sup>) na str. 9 a na str. 157 –  $\sigma$  - w [mJ/m<sup>-1</sup>], a  $\gamma_S$  – 20 – 30 [mJ/m<sup>-2</sup>]
11. Moduł sprężystości  $E_{AW}$ , – Paskal N/m<sup>2</sup>. Str. 10
12. Bardzo długie zdania, co utrudnia szybkie zrozumienie o co chodzi. Str. 11 i w wielu późniejszych miejscach.
13. Wprowadzona dziwny zapis zależności funkcyjnej, której trzeba było się domyśleć, którą z trudem rozpoznałem ( $\pi-A$ )<sub>T</sub>, ( $\pi-T$ )<sub>A</sub>,  $S_0-\rho$ , np. str. 63 czy 183.
14. Zamiast film i sampler, co jest oczywiście wzięte z angielskiego użyłbym polskich słów: warstwa i zestaw do pobierania próbek.
15. Surfactanta – wg mnie powinno być surfaktantu str. 12 i na wielu innych.
16. Na stronie 13 we wzorze na  $\tau_z$  brak wyjaśnień wielkości „c”, które pojawia się dopiero na stronie 60.
17. Na stronie 23 i na wielu innych nie ma podpisu pod rysunkami, które przeniesione zostały na następne strony. Jest to duża niedogodność i niedopatrzenie autorki.
18. Na str. 26 i we wnioskach napisano: „Pionowe gradienty temperatury w warstwach o grubości (rzędu mm)  $\partial T/\partial z = 133 - 1433 \text{ K m}^{-1}$ ...”. Co na pierwszy rzut oka jest niemożliwe i tak w rzeczywistości jest dla wody o grubości rzędu metra. Wg mnie powinno się napisać o gradiencie w warstwie mm, jak zrobiono to na 96 stronie, chociaż potem niepotrzebnie przeliczono to na K m<sup>-1</sup>.
19. Na stronie 34 w pierwszym akapicie autorka napisała: „Wprowadzenie oleju na powierzchnię morza, prowadzi do naturalnej tendencji ekspansji pod wpływem siły grawitacji...” ale już nieco później na stronie 37 podaje za autorem (Fay 1969) równanie rozprzestrzenianie się oleju, w którym zależy ono od nie tylko od siły grawitacji i napięcie powierzchniowego, co rzeczywiście ma miejsce.
20. Na stronie 35 w ostatnim wierszu napisano: „... olej ...przemywa brzeg”, raczej powinno być osadza się na brzegu.
21. Co oznacza B we wzorze (9), str.38 i F we wzorze (12) str. 40. W dalszej części pracy jest jeszcze wiele wielkości, które nie są wyjaśnione.





*Prof. dr hab. Bogumił B.J. Linde*

22. Na str. 53 w pierwszym zdaniu od góry napisano: „Promień... nie zależy od lepkości i materiału soczewki”, ale parametr oporu przepływu soczewki  $k_r = \mu_o \delta / n \mu_w h$ , gdzie  $\mu_o$  jest lepkością oleju, czyli jest jednak zależny.
23. Uważam, że podpisy pod rysunkami nie powinny być przenoszone na następne strony np: str. 83, 103, 112 itd. Podobnie z przenoszeniem części równań czy jednos-tek: str. 112, 119, 123, itd.
24. W podpisie rys. 59 napisano: „Pionowa linia przerywana odpowiada górnej granicy  $\gamma_{AW}$ ”. Co w takim razie pokazuje wykres dla większych  $\gamma$ ?
25. Dlaczego od razu we wzorze (94) nie zapisać entropii jako  $S$ , co jest ogólnie przyjęte w termodynamice?
26. Wykres 60 przedstawia zależność funkcijną  $\tau_L / \tau_{drop}(\gamma_{AW})$  a na stronie poprzedzającej rys. napisano: „Krzywa na rys. dąży do 0 (co jest nieprawdą) gdy  $E$  dąży do 1?”
27. Rys. 62 przedstawia raczej dwa punkty przegięcia a nie jeden jak zaznaczono na ww. rysunku. Czyli trzy zakresy liniowe. Podobnie wygląda to na rys. 68.
28. Na wykresie 71 opis osi rzędnych  $t$  to ten sam czas co w tekście powyżej „ $\tau$ ”?
29. We wzorach (98) „ $a$ ” powinny być znacznikami: ...  $R_a$ .
30. Na stronie 88 prędkości powinny być oznaczone raczej jako  $v_T(z)$  i  $v_L(z)$  a nie  $v$ , co wygląda greckie  $v$ .
31. Na stronie 94 przy odnośnik [Cunliffe..] nie potrzebne jest zaznaczenie rys. 1.
32. Str. 95. Drugie zdanie od dołu. Nie rozumiem „... wykazuje zmienność spokojnych czynnik 2...”.
33. Od rysunku 64 wiele wykresów przedstawianych jest bez zaznaczenia błędów, lub co najmniej zaznaczenia w tekście, że jest on b. Mały co nie powinno mieć miejsca w pracy doświadczalnej.
34. Na stronie 139 drugie zdanie od końca strony napisano: „Wartości  $K$  są również zmienne w szerokim zakresie od 0,11 (najmniejsza wartość dla ropy naftowej Flotta na fazie powierzchniowej 1) do 0,94 (największa wartość również dla ropy Flotta na fazie 4), ...”, ale w tabeli 7 dla ropy Fotta największa podana wartość to 1,41.
35. Nie jestem pewien czy dla tak zróżnicowanej (termodynamicznie i mechanicznie str. 147, tekst pod rysunkiem 73 i rys. 75a i b.) można wyznaczyć moduł efektywny i czy nie będzie on różny dla różnych chwil.
36. Na str. 162 (o wyższej pracy kohezji =  $WC = 2\gamma_{AW}$ ), ale praca to  $[J]$  a napięcie powierzchniowe  $[J/m^2]$ , to dziwne jest to równanie.
37. Na stronie 177 w opisie wykresu na rys. 91 napisano o szybkim zmniejszaniu się szybkości parowania, ale to jest ok 6 minut, ale na innym wykresie malało 9-krotnie a czasie 10 s i ic się mówiło o szybkiej zmianie.
38. Uważam, że wiele wykresów np.: zmienność współczynnika zwilżania..., zmienność stałej  $K$ ..., sezonowa zmienność napięcie powierzchniowego..., entropii i kilka innych należałoby przedstawić w kolorach, co byłaby bardziej czytelna zmiana i różnica krzywych. Natomiast na rys. 92 i 93 kolor nie był konieczny.
39. W tabeli 16 w w 9-tej kolumnie warto było podać na jakiej grubości mierzone są temperatury.



UNIwersytet Gdański

80-309 Gdańsk,

ul. Bażyńskiego 8,

tel. (58) 523-23-05 i (22-13)  
e-mail: fizbl@ug.edu.pl

*Prof. dr hab. Bogumił B.J. Linde*

40. Na stronie 181 zapisano trochę dziwnie równanie: gdzie:  $\tau_{\text{wiatr}}$  oznacza napężenie ścinające wiatru =  $\rho_{\text{powietrza}} c_f U_{10}^2 = \rho_{\text{powietrze}} u^{*2}$ . Opis zmiennej powinien być poza równaniem.

Pomimo tych niedociągnięć uważam, że autorka prawidłowo postawiła przed sobą cel pracy oraz zrealizowała go konsekwentnie.

Wymienione wyżej uwagi krytyczne, chociaż w dość sporej liczbie i wyszczególnione usterki niewątpliwie wpływają na wizerunek ogólny pracy, nie mają znaczenia zasadniczego, nie obniżają merytorycznej wartości rozprawy doktorskiej i nie zmieniają mojej ogólnie pozytywnej oceny pracy wyrażonej powyżej. Praca ta jest kontynuacją bardzo ciekawych i na czasie badań z zakresu ochrony środowiska w IFD UG od wielu już lat i cieszę się, że zakończona pozytywnym rezultatem, jakim jest następna praca doktorska.

W ostatecznej konkluzji przedstawionej powyżej recenzji uważam, że rozprawa mgr Katarzyny Boniewicz-Szmyt, w świetle obowiązującej Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 19 stycznia 2018 r. w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora, spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim określonych w art. 13 ust. 1 ustawy z dnia 14-go marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki) i stawiam wniosek do Rady Naukowej Instytutu Oceanologii Polskiej Akademii Nauk w Sopocie o dopuszczenie jej autorki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.