

### Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Joanny Adamczyk pt. ” Skład chemiczny i mineralny popiołów  
wytworzonych ze spalania/współspalania niektórych surowców biomasowych i węgla  
kamiennego”.

Poniższa recenzja została opracowana w związku z uchwałą Rady Naukowej Instytutu Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego z dnia 13 maja 2025 roku.

### Forma pracy doktorskiej

Praca doktorska została wykonana w Instytucie Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego pod opieką naukową dr hab. Danuty Smółki-Danielowskiej prof. UŚ.

W rozprawie doktorskiej Joanny Adamczyk uwzględniono cztery artykuły naukowe opublikowane lub przyjęte do publikacji w czasopismach z listy MEiN. Są one indeksowane w bazach Web of Science lub Scopus.

Należy jednak zaznaczyć, że są to głównie czasopisma o zasięgu regionalnym i ograniczonym oddziaływaniu międzynarodowym, co może przekładać się na niższy wpływ cytowalności i widoczności wyników w szerszym kontekście naukowym. W przyszłości warto rozważyć publikację wyników w czasopismach o wyższej randze punktowej i zasięgu globalnym, co przyczyni się do większej rozpoznawalności prowadzonych badań ponieważ poruszane w publikacjach zagadnienia, takie jak zarządzanie odpadami pochodzenia biomasowego, zawartość pierwiastków strategicznych oraz potencjalne oddziaływanie środowiskowe, wpisują się w aktualne i istotne wyzwania o charakterze globalnym, związane z gospodarką obiegu zamkniętego oraz transformacją energetyczną.

Wśród otrzymanych dokumentów znalazły się deklaracje Doktorantki oraz współautorów dotyczące zakresu ich wkładu w publikacje, w formie opisowej. Wynika z nich, że wkład merytoryczny Doktorantki był dominujący.

### Struktura pracy

Struktura rozprawy jest logiczna i odpowiada standardom pracy doktorskiej w naukach przyrodniczych. Praca została podzielona na rozdziały wprowadzające w kontekst teoretyczny, opis materiałów i metod badawczych, prezentację wyników oraz ich interpretację. Dodatkowo zawiera zestawienie czterech artykułów naukowych opublikowanych w recenzowanych czasopismach, stanowiących podstawę dorobku naukowego doktorantki.

Rozdział pierwszy obejmuje wprowadzenie teoretyczne dotyczące wykorzystania biomasy jako paliwa oraz związanych z tym wyzwań środowiskowych i technologicznych. W drugim rozdziale scharakteryzowano właściwości popiołów z biomasy w kontekście ich składu chemicznego, mineralogicznego i potencjalnych zastosowań, a także porównano je z popiołami pochodzącymi z węgla kamiennego. Rozdziały trzeci i czwarty poświęcono szczegółowemu opisowi materiałów badawczych oraz metod analitycznych, w tym technik instrumentalnych (XRD, SEM-EDS, ICP-OES/MS, TG-DSC, AAS) i wskaźników geochemicznych. Rozdział piąty stanowi przegląd wyników, w którym szczegółowo opisane zostały: skład chemiczny i mineralny badanych popiołów, ich ługowalność, potencjalny wpływ na środowisko oraz obecność pierwiastków strategicznych. Szósty rozdział zawiera podsumowanie wyników.

Praca to 51 stronicowe opracowanie stworzone na podstawie czterech przedstawionych manuskryptów, które również są załączone do pracy. Dodatkowo w pracy znalazł się spis literatury, oraz wspomniane powyżej oświadczenia Doktorantki i współautorów.

### Ogólna charakterystyka pracy

Pod względem merytorycznym i metodologicznym praca charakteryzuje się dobrym poziomem naukowym. Przedstawione wyniki są dobrze udokumentowane, a ich analiza opiera się na solidnych podstawach naukowych. Styl pracy jest klarowny i precyzyjny, a struktura logicznie uporządkowana.

### Uwagi redakcyjne

Pomimo ogólnego uporządkowania treści, rozprawa zawiera liczne uchybienia w zakresie formatowania i spójności redakcyjnej. W wielu miejscach występują literówki (np. Thermo Fisfer Scientific zamiast Thermo Fisher Scientific), podwójne spacje oraz brak spacji. Niejednokrotnie brak jest jednolitego stosowania terminologii i skrótów (PTT vs. PTE) co powinno zostać ujednolicone zgodnie z językiem podstawowym rozprawy.

W opisach jednostek często brakuje spacji między liczbą a symbolem (np. „10mg/L” zamiast „10 mg/L”), co jest niezgodne z zasadami SI.

### Uwagi merytoryczne i dyskusyjne

Trudne jest dyskutowanie o uchybieniach pracy, która powstała jako podsumowanie wyników badań w postaci czterech artykułów w recenzowanych czasopismach. Poniżej przedstawiam jednak uwagi, które nasunęły mi się podczas czytania pracy:

### Uwagi szczegółowe

Brakuje precyzyjnego odniesienia do pełnego brzmienia ustawy (Ustawa o odnawialnych źródłach energii, Dz.U. 2015 poz. 478, z późniejszymi zmianami, obecnie: Dz.U. 2024 poz. 1361), z której pochodzi definicja biomasy. Brakuje też rozróżnienia między biomasą dedykowaną a odpadową oraz klasyfikacji biomasy zgodnie z RED II/III

W rozprawie zadeklarowano wykonanie ilościowej analizy fazowej metodą Rietvelda, jednak brak wyników liczbowych, tabel i wskaźników dopasowania w komentarzu do rozprawy. Natomiast w tekście: Adamczyk J., Smółka-Danielowska D., Krzątała A., Krzykawski T. (2023) Rare earth elements, uranium, and thorium in ashes from biomass and hard coal combustion/co-combustion. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi-Mineral Resources Management* 39(2), 870108. doi:10.24425/gsm.2023.145882 opis mineralogiczny zawarty w sekcji 2.2 budzi kilka wątpliwości pod względem merytorycznym i spójności z przedstawionymi danymi. W opisie wspomniano wiele faz wtórnych (np. peryklaz, ilmenit, diopsyd, akermanit, muskowit), jednak nie przedstawiono ich zawartości procentowej ani nie umieszczono ich w Tabeli 4. Nie wiadomo, czy zostały one zidentyfikowane jakościowo czy ilościowo. Mimo, że zarówno w tekście, jak i we wnioskach wspomina się o obecności fazy szklistej, Tabela 4 nie zawiera informacji o jej udziale, ani też nie podano sumy zidentyfikowanych faz krystalicznych. Warto zaznaczyć, że w większości przypadków suma udziałów faz krystalicznych nie domyka się do 100%, co wskazuje na znaczny udział materiału amorficznego, który nie został jednoznacznie oszacowany ani skomentowany. Jest to o tyle dziwne, że doktorantka pisze, że ważnym aspektem analiz popiołów z biomasy jest identyfikacja fazy szklistej, która może być nośnikiem LREE a także, że zdolność do ługowania popiołu węglowego zależy od jego składu chemicznego, przy czym pierwiastki związane z fazą szklistą lub matrycą krzemianową są mniej mobilne.

„Kotły o małej mocy często wykorzystują spalanie rusztowe, co wpływa na zwiększoną emisję cynku (Zn) i niklu (Ni) do atmosfery”. Jak ta informacja ma się do spalania biomasy wykorzystanej w pracy? Opis procesu zgazowania i współspalania jest bardzo skrótowy, brak informacji dotyczących różnic między spalaniem rusztowym a fluidalnym.

Choć w pracy: Adamczyk J., Labus M., Danuta Smółka-Danielowska D (2025) Toxic elements, leachability and the results of thermal analysis of woody biomass from environment with varying degrees of pollution. Artykuł po recenzjach, przyjęty do publikacji w czasopiśmie *Gospodarka Surowcami Mineralnymi-Mineral Resources Management*; zadeklarowano oznaczenie siedmiu metali potencjalnie toksycznych (Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Cr i Tl) w odciekach z popiołów z biomasy, zarówno we wspomnianym tekście jak i Tabeli 6 (w komentarzu) przedstawiono wyniki jedynie dla trzech z nich: Zn, Cu i Ni. Nie wyjaśniono, czy pozostałe cztery pierwiastki były obecne poniżej granicy oznaczalności, czy też ich wyniki pominięto celowo. Brak tej informacji znacząco utrudnia ocenę środowiskowego potencjału zagrożenia ze strony analizowanych popiołów. W przypadku metali takich jak Cd, Pb i Cr, które mają kluczowe znaczenie toksykologiczne i regulacyjne, ich nieuwzględnienie w części wynikowej i wnioskach może zostać odebrane jako istotne przeoczenie.

Nie przedstawiono ilości pierwiastka, który przeszedł do roztworu względem zawartości całkowitej, brakuje jakiegokolwiek wzmianki o wydajności ługowania czy mobilności względnej pierwiastków. W efekcie interpretacja wyników ługowania jest niepełna i nie pozwala na jednoznaczną ocenę stabilności chemicznej badanych materiałów. Norma PN-EN 12457-1:2006 nie ogranicza analizy do konkretnych pierwiastków, określa metodę a nie zakres oznaczeń. W związku z tym zakres analitów powinien wynikać z celu badań (np. potencjalna szkodliwość, porównanie do norm środowiskowych). Ograniczenie analizy do 3 metali bez wyjaśnienia nie jest wystarczające.

„Stężenie jonów w badanych eluatach wodnych popiołów z brzozy i z olchy z Parku Narodowego „Bory Tucholskie” można przedstawić wg następującej sekwencji...”- Choć w pracy przedstawiono pH i przewodność właściwą odcieku, a także zaproponowano porządkowe sekwencje stężeń jonów w roztworze wodnym, nie dokonano odniesienia tych wartości do zawartości całkowitej pierwiastków w próbkach stałych ani do rozpuszczalności faz mineralnych, z jakich mogą pochodzić. Mimo, że w pracy są dane XRD, nie powiązano wyników ługowania z konkretnymi fazami mineralnymi (np. sylwinem, arkanitem, kalcytem),

które mogą odpowiadać za uwalnianie jonów takich jak  $K^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$ . Taka interpretacja bez kontekstu mineralogicznego i bilansu masowego może być niepełna i prowadzić do błędnych wniosków o mobilności pierwiastków.

Deklaracja, że REE mogą być odzyskiwane z popiołów jest słuszna, ale nie przedstawiono:

- koncentracji REE w odniesieniu do granic ekonomicznego odzysku (cut-off grade)
- ewentualnie metod ekstrakcji (chemicznej, hydrometalurgicznej), zyskowności lub selektywności tych procesów.

Kwestie do wyjaśnienia w trakcie dyskusji na obronie:

1. W pracy bardzo po macoszemu potraktowano analizę granulometryczną a w tzw. komentarzu do pracy, w opisie metod, została całkowicie pominięta. Dlaczego analiza wielkości ziaren jest istotna w badaniach środowiskowych i toksyczności pierwiastków?
2. Czy skład chemiczny popiołów z biomasy można uznać za stabilny w czasie? Jakie czynniki mogą wpływać na jego zmienność?
3. Zawartości REE w analizowanych popiołach są znacznie poniżej typowego cut-off grade, nawet przy łagodnych założeniach (tymczasem nawet w złożach laterytowych, najłatwiejszych w przetwórstwie, cut-off to ~500 ppm. Ich odzysk ekonomiczny bez wzbogacania lub koncentracji wydaje się nie być obecnie opłacalny. Czy mogę poprosić doktorantkę o ustosunkowanie się do tego stwierdzenia w odniesieniu do przeprowadzonych badań i wysuniętych wniosków
4. W pracy oznaczono siedem metali potencjalnie toksycznych w odciekach po ługowaniu, ale wyniki przedstawiono tylko dla trzech. Jakie były stężenia pozostałych metali (Cd, Pb, Cr, Tl)? Czy ich pominięcie wynikało z braku wykrycia, czy innych względów?

## Wniosek końcowy

Przedstawiona Praca prezentuje dobry poziom naukowy, a autorka wykazała się znajomością nowoczesnych metod analizy chemicznej i mineralnej. Choć wyniki są interesujące i dobrze udokumentowane, niektóre aspekty, takie jak interpretacja ługowalności czy ekonomiczna ocena potencjału REE, wymagają doprecyzowania. Styl pracy jest ogólnie przejrzysty, choć momentami niespójny redakcyjnie.

Przedstawione powyżej uwagi nie zmieniają mojej pozytywnej oceny rozprawy doktorskiej mgr Joanny Adamczyk pt. "Skład chemiczny i mineralny popiołów wytworzonych ze spalania/współspalania niektórych surowców biomasowych i węgla kamiennego".

Praca, pomimo pewnych niedociągnięć, stanowi oryginalne rozwiązanie problemu badawczego i świadczy o dobrym poziomie naukowym autora. Rozprawa spełnia warunki merytoryczne i formalne stawiane rozprawom doktorskim, określone w Art. 187 ust. 1-3 Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z 20 lipca 2018 r. (z późniejszymi zmianami). Wniosuję o dopuszczenie Pani mgr Joanny Adamczyk do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.

dr hab. Monika Kasina

