

Recenzja
rozprawy doktorskiej
mgra Pawła Kondratiuka
Dynamics of reaction fronts in porous media

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska magistra Pawła Kondratiuka, *Dynamics of reaction fronts in porous media*, została wykonana w Instytucie Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu Warszawskiego. Jej promotorem jest dr hab. Piotr Szymczak, prof. UW. Jej głównym tematem jest, zgodnie z tytułem, badanie modeli frontów reakcji chemicznych w ośrodkach porowatych przeobrażanych tymi reakcjami. Jest to zagadnienie ważne zarówno z punktu widzenia poznawczego, jak i ze względu na szerokie spektrum potencjalnych zastosowań.

Napisana w języku angielskim rozprawa ma 117 stron, składa się z 9 rozdziałów, bibliografii i krótkiego dodatku. Poniżej przedstawiam krótkie podsumowanie każdej części rozprawy.

W rozdziale 1 autor przedstawia swoją motywację podjęcia badań nad reaktywnymi przepływami przez ośrodki porowate, w wyniku których matryca skalna podlega przeobrażeniom chemicznym i geometrycznym. Rozdział ten napisany jest zgodnie z zasadami sztuki, zwięźle, a jednocześnie w sposób zachęcający do dalszej lektury, m.in. dzięki przedstawieniu wielu interesujących przykładów tego rodzaju procesów w geologii.

W rozdziale 2 mgr Kondratiuk wprowadza główne elementy aparatu matematycznego i fizycznego, jakim posługuje się w dalszych częściach pracy. Wprowadza tu ogólne równania dynamiki zarówno reaktywnych płynów, jak i matrycy skalnej oraz podstawowe pojęcia, takie jak równanie ciągłości, równanie Darcy'ego, model Kozeny'ego przepuszczalności ośrodka porowatego, dyspersja i jej związek ze współczynnikiem dyfuzji, omawia też czynniki wpływające na prędkość reakcji chemicznych. Przeprowadza tu także rozważania fizyczne dotyczące separacji skal czasowych, co już na samym wstępie swoich badań pozwoli mu znacznie uprościć równania ruchu. Moja uwaga do tego rozdziału jest natury warsztatowej. Wydaje mi się, że warto było poświęcić nieco więcej miejsca na omówienie pojęć, jakimi autor będzie posługiwał się w dalszej części pracy. Przykładem jest np. wprowadzona na str. 9 prędkość Darcy'ego. Jest to pojęcie fundamentalne, wykorzystywane w niemal każdej analizie przepływu w ośrodku porowatym, jednak założenie, że w związku z tym nie wymaga ono choćby zdania komentarza powoduje, że rozprawa będzie trudna w odbiorze dla osób, które nie zaznały się wcześniej z podstawową literaturą przedmiotu, a więc np. dla studentów, doktorantów czy naukowców specjalizujących się w innych dziedzinach. Piszę to dlatego, że skoro autor przygotował rozprawę w języku angielskim, to na pewno będzie chciał ją upowszechnić i trafić z nią do jak najszerzej grupy czytelników.

Rozdział 3 poświęcony jest analizie niestabilności frontu reakcji w granicy nieskończenie wąskiego frontu w przypadku, gdy w układzie zachodzi tylko jedna reakcja chemiczna, w wyniku której ośrodek skalny jest częściowo rozpuszczany. W układach tego typu obserwuje się spontaniczne tworzenie się kanałów, którymi zaczyna przepływać większość płynu. Autor rozprawy wprowadza równania różniczkowe opisujące tego rodzaju zjawisko. Następnie czyni serię uzasadnionych fizycznie założeń upraszczających, przeprowadza odpowiednie przeskalowanie parametrów tych równań tak, by uzyskać stosunkowo prostą, uniwersalną postać bezwymiarową tych równań

(równania 3.36 i 3.37), stosuje argumenty dotyczące warunków brzegowych i ciągłości rozwiązania, po czym uzyskuje rozwiązanie przypadku jednowymiarowego oraz dokonuje analizy stabilności rozwiązania płaskiego frontu w przypadku dwuwymiarowym stosując rachunek zaburzeń z zaburzeniem typu harmonicznego. Autor nie osiąga tu wyników wcześniej nieznanymi, jednak zwraca uwagę jego wysoka biegłość rachunkowa, kompletność analizy i opanowanie niełatwego rzemiosła. Należy jednak zauważyć, że wyprowadzając równania, mgr Kondratiuk zastosował dość mocne założenie (3.8) dotyczące postaci członu reaktywnego tych równań, a które można streścić następująco: dopóki w matrycy skalnej znajduje się minerał, który może zostać wypłukany, reakcja przebiega z prędkością proporcjonalną do koncentracji rozpuszczalnika, a w momencie jego wypłukania prędkość reakcji momentalnie spada do zera. Z jednej strony trudno przypuszczać, by właśnie tak przebiegały rzeczywiste reakcje w skałach; na szczęście z drugiej strony nie wydaje się, by wprowadzenie bardziej realistycznego modelu reakcji mogło w istotny, jakościowy sposób podważyć dokonaną przez doktoranta analizę stabilności płaskiego frontu reakcji.

W rozdziale 4 autor rozszerza analizę stabilności frontu na przypadek, w którym zaburzenie jest superpozycją dwóch członów harmonicznymi, ponownie w przybliżeniu nieskończenie wąskiego frontu reakcji, dzięki czemu większość rozważań może być prowadzona analitycznie. Przedstawione w tym rozdziale rozważania pozwalają zbadać efekty nieliniowe i związane z nimi efektywne oddziaływania między dwoma modami harmonicznymi. Autor dość szybko sprowadza problem do rozwiązania układu dwóch nieliniowych równań różniczkowych zwyczajnych (4.8). Zaprezentowane w tym rozdziale badania są oryginalne, ciekawe i warte opublikowania w regularnym czasopiśmie. Przy lekturze tego rozdziału nasunęła mi się refleksja, że być może warto byłoby w przyszłości pokusić się o dodanie do analizy trzeciego modu z nadzieją, że otrzymany w ten sposób układ trzech nieliniowych równań różniczkowych charakteryzować się będzie rozwiązaniami chaotycznymi.

Rozdział 5 to bardzo krótki, liczący około 1 strony tekstu raport z symulacji numerycznych rozpuszczania matrycy skalnej przez reaktywny płyn w ramach modelu badanego w poprzednich rozdziałach, ale, jak się domyślam, bez uczynionych tam upraszczających założeń o liniowości czy częściowej nieliniowości. W tym rozdziale jak w soczewce skupia się pewien problem konstrukcyjny rozprawy. Autor informuje rzetelnie, że przedstawia w nim wyniki numeryczne i odwołuje się do prac o numerach 32, 48 i 49, po czym ogłasza: „In the current chapter we present some of the main results of these numerical studies”. Ponieważ mgr Kondratiuk nie jest autorem żadnej z cytowanych w tym kontekście prac 32, 48 i 49, czytelnik ma prawo oczekiwać, że rozdział 5 zawiera krótkie podsumowanie cudzych wyników. I tu niespodzianka: zaprezentowane w dalszej części tego rozdziału wyniki obliczeń najwyraźniej zostały wykonane przez samego doktoranta. To jest OK, nawet skrótość tego rozdziału jest OK, ale pod warunkiem, że wskaże się konkretnie, w której pracy opisano użytą metodologię lub napisze się *explicite*, czym użyte w tym rozdziale metody różnią się od tych znanych z literatury. Ten rozdział sprawia wrażenie pisanego w pośpiechu. Brakuje w nim choćby odniesień do wyników uzyskanych przez innych badaczy, skoro już autor się na nich powołał. I tu dochodzimy do istoty wspomnianego powyżej „problemu konstrukcyjnego rozprawy”. Autor w całej rozprawie używa wyłącznie angielskiego zaimka „we”, czyli „my”. My zbadaliśmy, my przedstawiamy itp. W rozprawie doktorskiej wołałbym śmiało „ja”: ja zbadiałem, przedstawiam, proponuję, uważam itp. Bez tego trudno rozstrzygnąć, które części rozprawy stanowią samodzielny wkład doktoranta do nauki.

Rozdział 6 to jedna z zasadniczych części rozprawy. Poświęcony jest analizie stacjonarnych profili frontów reakcji w procesie rozpuszczania matrycy skalnej. Składa się z dwóch części. Pierwsza poświęcona jest analizie właściwości wysuniętych „palców” (ang. *fingers*) płynu rozpuszczającego skałę i stanowi nieco rozszerzoną wersję publikacji P. Kondratiuk i P. Szymczak „Steadily translating parabolic dissolution fingers”, która ukazała się w SIAM J. Appl. Math. 75:2193 (2015). Posiłkując się hipotezą Ivantsova dotyczącą ogólnej postaci rozwiązania tego problemu, autor przedstawia pełne rozwiązanie przypadku „dwufazowego”, w którym należy rozwiązać nietrywialne równa-

nia zarówno w fazie płynnej, jak i stałej. Uzyskane wyniki, dzięki swojej ogólności, w tym zaprezentowaniu rozwiązań zarówno dla przypadku dwu-, jak i trój-wymiarowego, znacznie rozszerzają dotychczasowy stan wiedzy na temat dynamiki tego rodzaju procesów. Rozwiązania te osiągnięto, stosując bogaty wachlarz metod analitycznych, w tym wykorzystującą niezmienniczość konforemną rozwiązywanych równań różniczkowych zamianę zmiennych czy oryginalny wybór warunków brzegowych (rys. 6.3). Moja pierwsza uwaga dotyczy rozwiązania problemu trójwymiarowego (równanie 6.63): jeśli w tym rozwiązaniu weźmie się granicę $\chi_0 \rightarrow 0$, to otrzyma się nieskończoność, przy czym parametr χ_0 , którego dotyczy ta granica, służy wyłącznie do zdefiniowania warunków brzegowych rozwiązania i nie wydaje się mieć szczególnego znaczenia fizycznego. Czy można w takim przypadku mówić o fizyczności tego rozwiązania? Czy istnieją niezależne przesłanki potwierdzające słuszność założeń, które doprowadziły do tego wyniku? Druga uwaga: czy rozwiązania otrzymane dla $\chi_0 > 0$, np. w (6.40), są także dobrze określone dla $0 \leq \chi < \chi_0$, tzn. czy χ_0 definiuje warunek brzegowy czy, nazwijmy to, warunek „wewnętrzny” dla rozwiązania określonego po obu stronach tego parametru? Po trzecie, równanie (6.27) wygląda na jednorodne i w związku z tym wydaje mi się, że mając rozwiązania dla różnych χ_0 , można otrzymać kolejne rozwiązania (rozwiązanie ogólne?) poprzez ich stosowną superpozycję. Czy tak jest w rzeczywistości? Czy superpozycję rozwiązań można też zastosować do przypadku trójwymiarowego?

W drugiej części rozdziału 6 autor bada dynamikę „rdzeni” (ang. *roots*) interfejsu między rozpuszczalnikiem a rozpuszczaną matrycą skalną, czyli obszarów, w których front reakcji postępuje najwolniej. Zastosowane tu metody są podobne do tych, których użyto do badania „palców” w rozdziale 6.1. Analiza jest kompletna i oryginalna, a uzyskane wyniki są publikowalne.

Rozdział 7 zawiera analizę jeszcze bardziej złożonego modelu, w którym równolegle z reakcją rozpuszczania skały zachodzi też druga reakcja, w której w matrycy skalnej wytrąca się inna faza stała. Mgr Kondratiuk dokonuje tu analizy podobnej do tej z rozdziału 3, a więc metodami analitycznymi bada stabilność płaskiego frontu reakcji w granicy nieskończonego wąskiego frontu. Trzeba jednak podkreślić, że wskutek wprowadzenia dodatkowej reakcji chemicznej, która modyfikuje też mechaniczne właściwości ośrodka, model z rozdziału 7 jest znacznie bardziej złożony niż ten z rozdziału 3. Mamy tu do czynienia z większą liczbą równań, większą liczbą niewiadomych i większą liczbą parametrów kontrolnych. Doktorant wyznaczył postać rozwiązań w modelu jednowymiarowym oraz dokonał analizy ich stabilności w przybliżeniu liniowym. Zawartość tego rozdziału jest oryginalna i może stanowić podstawę do publikacji w samodzielnym artykule naukowym.

Rozdział 8 zawiera wyniki symulacji numerycznych problemu z rozdziału 7, uzyskane jednak bez jakichkolwiek założeń upraszczających równania. Symulacje te mają charakter poglądowy, służą raczej sprawdzeniu, czy wyniki analityczne z rozdziału 7 są rozsądne. Szczególnie interesujące są wyniki przedstawione na rys. 8.5 i 8.6, w których widać efekty nieliniowe, a więc i możliwy kierunek kontynuacji zaprezentowanych w rozprawie badań. W związku z przedstawionymi w tym rozdziale wynikami, a także w związku z analizą (nie)stabilności płaskich frontów reakcji przedstawioną w poprzednich rozdziałach nasuwa się jednak pytanie: skoro te fronty w pewnych warunkach mogą być tak niestabilne, to czy podejście teoretyczne oparte na równaniu Darcy’ego, a więc mezoskopowe, jest w przypadku tego rodzaju zjawisk fizycznych uzasadnione? Innymi słowy, czy niestabilność frontu reakcji na poziomie poszczególnych porów, czyli w skali mikro, może być większa niż ta, którą można wyprowadzić na poziomie mezoskopowym z równania Darcy’ego?

Rozdział 9 zawiera zwięzłe podsumowanie rozprawy. Następuje po nim licząca 91 pozycji bibliografia i krótki aneks przedstawiający szczegóły metody numerycznej użytej do rozwiązania układu równań różniczkowych w rozdziale 7.

Po zapoznaniu się z całością rozprawy doktorskiej mgra Kondratiuka stwierdzam, że jest to dojrzała praca naukowa. Napisano ją praktycznie bezbłędnym językiem angielskim. Cała praca ma starannie przemyślaną strukturę i kompozycję. Jest to rzadko występująca u młodych badaczy, bardzo ważna cecha, wskazująca, że mgr Kondratiuk opanował nie tylko metody matematyczne fizyki, ale

i równie ważny dla zawodu naukowca warsztat literacki i jest przygotowany do samodzielnego prowadzenia badań naukowych na każdym etapie ich realizacji.

Oczywiście to, co najważniejsze, to nie język, a wyniki przedstawione w rozprawie. Należy podkreślić, że jak już wspomniałem, część z nich została już opublikowana w prestiżowym czasopiśmie naukowym. Jeszcze bardziej godne uwagi jest jednak to, że wyniki przedstawione w rozdziałach 6.2 i 7 są naukowo równie mocne, zarówno pod względem zaawansowania użytych metod, jak i wszechstronności analizy, a jednocześnie nie były nigdzie publikowane. Jest to tym bardziej warte podkreślenia, że – o ile mogłem sprawdzić – mgr Kondratiuk jest już autorem 6 artykułów w czasopiśmie naukowych, w tym z tematów takich jak układy kwantowe czy socjofizyka, a więc zupełnie niezwiązanych z tym, czego dotyczy jego rozprawa doktorska.

Podsumowując, mgr Kondratiuk w swojej rozprawie doktorskiej przedstawił oryginalne wyniki dotyczące dynamiki frontów reakcji w ośrodkach porowatych, stanowiące istotny wkład w rozwój tej tematyki badawczej. W swojej pracy wykazał się ponadprzeciętną samodzielnością, wszechstronnością i znajomością metod współczesnej fizyki matematycznej w kontekście jej zastosowań do problemów geofizycznych.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgra Kondratiuka spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez *Ustawę o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki*: stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w zakresie współczesnej fizyki oraz dowodzi, że jej autor potrafi samodzielnie prowadzić badania naukowe. Dlatego **wnoszę o dopuszczenie mgra Pawła Kondratiuka do dalszych etapów przewodu doktorskiego**. Jednocześnie **wnioskuję o jej wyróżnienie**.

Uzasadnienie wniosku o wyróżnienie rozprawy

- Rozprawę cechuje wysoki poziom merytoryczny: oparta jest co prawda bezpośrednio tylko na jednej publikacji, ale zawarty w niej materiał wystarczy na co najmniej 2 kolejne publikacje;
- Rozprawę cechuje rzadko spotykany stopień samodzielności i dojrzałości naukowej.

Uwagi dotyczące języka rozprawy (do rozważenia przed jej upublicznieniem)

- Praktycznie w całej rozprawie należy rozważyć zamianę zwrotu „in case of” na „in the case of”.
- Str. 70, pierwsze zadanie rozdziału 7.3.3 jest niegrammatyczne.
- Str. 3, akapit 1, wiersz 9: „staged” → „stages” lub „stage” (?).
- Zwroty „exponential increase”, a zwłaszcza „exponential decay” lepiej zamienić na „exponential dependency”, jeśli dotyczą wielkości, których domyślną granicą nie jest nieskończoność lub zero.

Włodzisław Kwaś