

Dr hab. Grzegorz J. Nowak prof. PIG-PIB

Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy
Oddział Dolnośląski
al. Jaworowa 19, 53-122 Wrocław
tel. 71 337 20 91-93, gnow@pgi.gov.pl

Wrocław, 15.03.2021

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Rafała Kubika pt. ***Opracowanie sposobów detekcji paleopożarów na podstawie sprzężenia metod petrograficznych i geochemicznych.*** Recenzowana rozprawa doktorska została przygotowana pod kierunkiem prof. dr. hab. Leszka Marynowskiego w Zakładzie Geochemii, Mineralogii i Petrografii Instytutu Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego. Niniejszą recenzję wykonano na podstawie uchwały Rady Naukowej Instytutu Nauk o Ziemi Wydziału Nauk Przyrodniczych UŚ z dnia 19 stycznia 2021 roku.

Układ rozprawy

Rozprawę doktorską mgr. Rafała Kubika stanowi zbiór trzech opublikowanych w języku angielskim powiązanych tematycznie artykułów naukowych, co jest zgodne z art. 187 p. 3 Ustawy z 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dziennik Ustaw Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 30 sierpnia 2018 r. Poz. 1668). Tytuł rozprawy jest zwięzły i adekwatny do treści. Wszystkie trzy artykuły stanowiące zasadniczą część rozprawy doktorskiej mgr. Rafała Kubika zostały opublikowane w czasopiśmie z listy Journal Citation Reports (JCR):

1. **Rafał Kubik**, Dieter Uhl i Leszek Marynowski, 2015. Evidence of wildfires during deposition of the Upper Silesian Keuper succession, Southern Poland. *Societatis Geologorum Poloniae*, 85: 685-696.
2. Leszek Marynowski, **Rafał Kubik**, Dieter Uhl, Bernd R.T. Simoneit, 2014. Molecular composition of fossil charcoal and relationship with incomplete combustion of wood. *Organic Geochemistry*, 77: 22-31.
3. **Rafał Kubik**, Leszek Marynowski, Dieter Uhl, Andre Jasper, 2020. Co-occurrence of charcoal, polycyclic aromatic hydrocarbons and terrestrial biomarkers in an early Permian swamp to lagoonal depositional system, Paraná Basin, Rio Grande do Sul, Brazil. *International Journal of Coal Geology*, 230.

Artykuły zbioru liczą 11, 9 i 15 stron odpowiednio dla artykułów 1, 2 i 3. Doktorant jest pierwszym autorem publikacji 1 i 3 oraz drugim współautorem pracy 2. W każdej z publikacji zbioru jednym ze współautorów jest także promotor rozprawy mgr. Rafała Kubika - profesor Leszek Marynowski. Fakt ten jest zbieżny z wyznawanym przeze mnie poglądem, że rozprawa doktorska to wspólne dzieło doktoranta i promotora. Do rozprawy Doktorant dołączył również oświadczenia o swoim udziale procentowym i merytorycznym w powstaniu prac zbioru, potwierdzone przez pozostałych współautorów publikacji. I tak wkład Doktoranta w powstanie artykułu 1 to 70%, 40% artykułu 2 i 70% artykułu 3.

Integralną część recenzowanej rozprawy doktorskiej stanowi rodzaj omówienia najważniejszych wyników pracy napisany w języku polskim. Układ tej części rozprawy jest klarowny oraz logicznie skonstruowany i składa ona z następujących rozdziałów: 1. WSTĘP, 2. OBSZAR BADAŃ, 3. MATERIAŁY I METODY, 4. DOWODY NA WYSTĘPOWANIE PALEOPOŻARÓW PODCZAS DEPOZYCJI OSADÓW

KAJPRU NA OBSZARZE POŁUDNIOWEJ POLSKI (w oparciu o artykuł 1 zbioru), 5. BADANIE SKŁADU MOLEKULARNEGO KOPALNEGO WĘGLA DRZEWNEGO ORAZ RELACJA DO NIEPEŁNEGO SPALANIA DREWNA (w oparciu o artykuł 2 zbioru), 6. WSPÓŁWYSTĘPOWANIE WĘGLA DRZEWNEGO, WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH ORAZ BIOMARKERÓW LĄDOWYCH W OSADACH OBSZARU BASENU PARANA W BRAZYLI (w oparciu o artykuł 3 zbioru), 7. PODSUMOWANIE, 8. STRESZCZENIE.

Uwagi wstępne

Materia organiczna może ulec zwęglaniu podczas pożaru lub wskutek oddziaływania efektów procesów wulkanicznych (potoków lawowych, potoków piroklastycznych, czy bomb wulkanicznych). Procesy wulkaniczne mogą zarówno zainicjować pożar, jak i bezpośrednio zwęglić materiał, który dostanie się w obręb działania skał wulkanicznych. Zwęgloną materię organiczną nazywa się węglem drzewnym, a w stanie kopalnym - kopalnym węglem drzewnym lub pirofuzynitem, czy fuzynem.

Požary wywierają zarówno negatywny, jak i pozytywny wpływ na otaczające środowisko, kształtując jego dynamikę i wpływając na zmiany. Z tego też powodu, analiza kopalnego węgla drzewnego może stanowić wartościowe źródło informacji na temat paleośrodowiska. W skali globu, pożary są jednym z naturalnych czynników ekologicznych rozkładających biomasę. Mają one bezpośredni wpływ na szatę roślinną, biocenozę zwierzęcą, lokalny system erozyjno-depozycyjny, modelują chemizm gleb i wód oraz wpływają na zmiany klimatyczne.

Natomiast w skali submikroskopowej, działalność ognia powoduje powstanie macerałów o określonych cechach optycznych. Kopalny węgiel drzewny reprezentowany jest mianowicie przez wybrane formy macerałów grupy inertynitu. Stan zachowania, inne cechy fizyczne i relacje przestrzenne tych macerałów mogą być pomocne przy określaniu parametrów paleopożaru oraz stanowić uzupełniające źródło informacji na temat zespołów roślinnych wegetujących na jego obszarze.

Jak zauważa Doktorant we WSTĘPIE swojej rozprawy doktorskiej częstotliwość występowania węgla drzewnego w osadach kopalnych jest uzależniona od ilości tlenu w atmosferze jak i dostępności paliwa, w poszczególnych okresach geologicznych. Najwyższy jego poziom notowany był w permie, a w triasie nastąpił jego spadek i skały tych właśnie okresów są głównymi obiektami badawczymi recenzowanej rozprawy. Doktorant w jej WSTĘPIE wskazał jako główny cel rozprawy kompleksową charakterystykę sedymentacyjno-petrograficzną oraz geochemiczną węgla drzewnego z okresów o odmiennej zawartości tlenu w atmosferze tj. permu i triasu. Jak podaje Doktorant wykorzystanie wyników wykonanych badań (mikroskopowych i geochemicznych) posłużyły do określenia typów i warunków paleopożarów (w tym jej temperatury) oraz interpretacji środowisk sedymentacji obszarów pochodzenia badanych skał.

Obszary i metodyka badań

Obszary badawcze obejmowały dwie lokalizacje. Lokalizacja I to rejon Zawiercia-Marciszowa i Poręby na wyżynie Śląsko-Krakowskiej, skąd pochodziły noryckie skały mułowcowo-piaskowcowe z formacji grabowskiej, zawierające fragmenty węgla drzewnego. Próbkę z węglem drzewnym pochodziły z osadów ilastych z Poręby oraz z hałdy w Zawierciu-Marciszowie. Z kolei lokalizacja II obejmuje osady dolnego permu

(assel) z dwóch odsłoneń występujących w obrębie basenu Paraná z Ameryki Południowej, występującego na obszarze części Brazylii, Paragwaju, Urugwaju i Argentyny. Przedmiotem badań były skały z super sekwencji Gondwana I – dwa odsłonecia Quitéria i Curva do Belvedere występujące w południowej części basenu. Pierwsze z wymienionych odsłoneń to zlepienie zasobne w materię organiczną przeławiczone cienkimi warstwami węgla i łupków węglistych związane ze środowiskami lądowym i lagunowym. Niestety Doktorant nie podał litologii drugiego odsłonecia, tak w polskojęzycznym omówieniu wyników badań jak również w artykule 3 zbioru publikacji.

Badania fragmentów węgla drzewnego zostały poddane przez Doktoranta kompleksowym analizom mikroskopowym - w świetle odbitym (wykonanie pomiarów refleksyjności) i przechodzącym oraz zastosowaniu techniki skaningowej i mikroskopii elektronowej (SEM) sprzężonej ze spektrometrią dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS) oraz szeregu analiz geochemicznych obejmujących oznaczenie całkowitego węgla organicznego (TOC), siarki całkowitej (TS) oraz ekstrakcję i rozdział rozpuszczonej materii organicznej, zbadanej metodą chromatografii gazowej wraz ze spektrometrią mas (GC-MS). Wszystkie zastosowane przez Doktoranta metody badawcze zostały zebrane w Tabeli 1 w polskojęzycznym omówieniu wyników badań, co znacznie ułatwiło dalszy odbiór treści rozprawy.

Charakterystyka rozprawy

Artykuł 1 prezentuje wyniki analiz mikroskopowych (mikroskopia skaningowa elektronowa, mikroskopia optyczna) fragmentów węgla drzewnego. Na ich podstawie Doktorant określił stopień zachowania materiału na bardzo dobry, co było spowodowane jego wczesną mineralizacją diagenetyczną. Mineralizacja kalcytowa utrwaliła pierwotną strukturę komórkową węgla, a miejscowo zaobserwowano także mineralizację siarczkową (pirytową i markasytową) związaną wg Doktoranta z transportem materiału przed jego pogrzebaniem.

Badania petrograficzne umożliwiły rozpoznanie w próbkach będących obiektami analiz strzępków grzybów, co zdaniem Doktoranta jest dowodem na rozpoczęcie procesu rozkładu drewna przed spalaniem, podczas gdy odsłonięte ściany komórkowe świadczą o wyschnięciu drewna przed zwęgleniem. Cechy te wskazują, że spalaniu uległo martwe drewno.

Omówione powyżej cechy mikroskopowe materiału badawczego zostały odpowiednio zilustrowane na wysokiej jakości mikrofotografiach stanowiących figury 3 – 7 artykułu 1.

Ważnym dla rozpoznania paleopożarów południowej Polski są przedstawione w artykule wyniki pomiarów refleksyjności węgla drzewnego. W części omawiającej metodykę tych badań (str. 687 *Reflected light and oil immersion microscopy*) zostało podane, że pomiary takie wykonano dla fuzynitu używając mikroskop Axiopol II i stosując światło o długości fali 156 nm. Procedura wykonywania pomiarów refleksyjności wskazuje, że powinno się je prowadzić przy długości fali o wartości 546 nm.

Ponadto między polskojęzycznym tekstem omawiającym wyniki artykułu 1, a rzeczonym artykułem pojawia się pewna nieścisłość. W omówieniu jest mowa o wynikach refleksyjności semifuzynitu, podczas gdy w artykule 1 (str. 693) podano, że głównie fuzynit wykazywał odpowiedni stan do przeprowadzenia takich pomiarów, czasem jednak mierzono także niższe (od tych jakie wykazywał fuzynit) wartości refleksyjności

charakterystyczne dla semifuzynitu. Z tego względu szkoda, że w tabeli 1 zawierającej wyniki tych pomiarów nie zaznaczono wyraźnie, które wartości refleksyjności odpowiadają semifuzynitowi, tym bardziej, że w tytule tabeli 1 jest mowa o refleksyjności fuzynitu. W tekście artykułu mogłaby się znaleźć choćby jednozdaniowa informacja, nt. przedziałów wartości refleksyjności przynależnych fuzynitowi i semifuzynitowi. A tak recenzujący został zmuszony do snucia domysłów, które z niższych wartości refleksyjności odpowiadają jeszcze semifuzynitowi, a które już fuzynitowi. Uzyskane wartości refleksyjności fuzynitu/semifuzynitu umożliwiły określenie temperatur paleopożarów na podstawie badań próbek skał kajpru w południowej Polsce na zakres 300-600° C. Średnia wartość temperatury 400° C wskazuje na powierzchniowy charakter pożarów, natomiast temperatura rzędu 600° C byłaby już wskaźnikiem pożarów wierzchołkowych.

Z kolei niskie wyniki oznaczeń węgla organicznego (TOC) Doktorant prawidłowo interpretuje jak wpływ zawartości kalcytu w badanym węglu. Znaczne wahania zawartości siarki całkowitej (TS) zostały przypisane jej siarczkowemu nieorganicznemu pochodzeniu. Występujące w łożyskach i zlepionych kajpru szczątki węgla drzewnego jak podano w artykule 1 nie występują w tych skałach zbyt obficie, a ich zaokrąglone zarysy wskazywać mogłyby na ich transport jeszcze przed pożarem.

W artykule 2 obiektem badań były również próbki skał dolnego kajpru z lokalizacji I, które poddano analizom geochemicznym przy zastosowaniu chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas. W wyniku tych badań podzielono związki organiczne badanych próbek na biomarkery oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Wyróżnione biomarkery pochodziły z roślin nagozalążkowych. Poza typowymi biomarkerami po raz pierwszy zidentyfikowano w kopalnej materii organicznej 39 związków, w tym jak podaje Doktorant wiele rozpoznanych po raz pierwszy, min. takich jak hydroksyksantony i ich metylowe pochodne. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, a także ketony i arylofenole, uważane są za produkty spalania powstałe na skutek oddziaływania wysokiej temperatury na drewno. Niskie stężenia WWA, ich rozkład, ze znacznym udziałem typowych związków pirolitycznych, takich jak antracen, 4H-cyklopenta[def]fenantren, benz[a]antracen i benzo[a]piren wskazują na szybkie spalanie. Obecność mniej stabilnych termicznie związków organicznych i niewielka zawartość WWA wg Doktoranta wskazuje na temperaturę <400° C, a wysokie ilości WWA są charakterystyczne dla zwęglenia w temperaturze pomiędzy 400 a 500° C. Artykuł 2 zbioru tworzącego rozprawę doktorską mgr. Rafała Kubika został wyposażony w odpowiednio skonstruowane figury graficzne w liczbie 7 oraz 4 tabele zawierające wyniki przeprowadzonych analiz.

Artykuł 3 przedstawia wyniki badań geochemicznych węgla drzewnego z osadów permskich występujących w obrębie S-części basenu Parana na terenie Brazylii z odsłoneń Quitéria i Curva do Belvedere. Ekstrakty materii organicznej pochodzące z próbek z obu lokalizacji były badane metodą chromatografii gazowej ze spektrometrią mas w celu określenia ich składu molekularnego w oparciu o frakcje alifatyczną, aromatyczną i polarną. Ponadto przeprowadzono analizy mikroskopowe w celu określenia struktury węgla drzewnego oraz wykonano pomiary refleksyjności wityryny i fuzynitu. Badania geochemiczne umożliwiły rozpoznanie przewagi *n*-alkanów o nieparzystej liczbie węgla (C₂₅ – C₃₁) i dużej masie cząsteczkowej, co wskazuje na pochodzenie materii organicznej z roślin wyższych. Podobną relację zaobserwowano dla kwasów *n*-karboksylowych o parzystej liczbie atomów węgla. W artykule wykazano, że kwasy karboksylowe i aldehydy,

związane z rozkładem ligniny, uznano za istotne komponenty frakcji polarnej. Aromatyczne kwasy karboksylowe były również głównymi składnikami miedzi uzyskanymi w wyniku eksperymentu utleniania tlenkiem miedzi (CuO) skał zasobnych w materię organiczną. Jak podaje Doktorant wynik eksperymentu wskazuje zachowanie pozostałości ligniny w skałach osadowych permu bogatych w MO. W badanych próbkach wykryto biomarkery roślinne (kadalen, simonelit, reten i perylen), które wcześniej zostały także stwierdzone w skałach i węgla drzewnym z triasu południowej Polski. Aromatyczne serie węglowodorów, takie jak alkilonaftaleny i alkilofenantreny, są powszechne w mułowcach bogatych w materię organiczną, a rzadkie lub nieobecne w osadach aluwialnych lub lagunowych, co może być wywołane przemyciem wodą i utlenieniem materii organicznej. Niepodstawione wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, powszechne w procesie pirolizy, były szeroko rozpowszechnione w materiale z basenu Parana. Stężenia WWA i pomiary refleksyjności fuzynitu posłużyły do określenia temperatur pożarów. Tak oszacowana geochemicznie temperatura zawierała się w przedziale 400–500° C, co odpowiada pożarom powierzchniowym (wynik ten koresponduje z danymi uzyskanymi na podstawie interpretacji wyników refleksyjności fuzynitu, gdzie uzyskano temperaturę 375-440° C). Interpretacja wyników wskazuje, że pożary lasów występowały częściej w okresach suchych, kiedy bagna były okresowo osuszane. Artykuł 3 jest odpowiednio ilustrowany 13 figurami, z czego 3 to zbiór mikrofotografii (SEM oraz mikroskopii optycznej światła odbitego) struktury węgla drzewnego. Ponadto w artykule zawarte zostały tabele z wynikami analiz geochemicznych.

* * *

Uważam, że w opiniowanym zbiorze publikacji stanowiącym rozprawę doktorską mgr Rafał Kubik przedstawił wyniki swoich badań w sposób logiczny i spójny, zgodnie z aktualnym stanem wiedzy w zakresie petrografii i geochemii, a wnioski z nich wynikające nie upoważniają recenzenta do ich podważania.

Analizując zaprezentowane w artykułach 1-3 wyniki badań petrograficznych i geochemicznych stwierdzam, że umożliwiły one interpretację warunków paleopożarów uzyskane dla osadów (i) dolnego triasu południowej Polski oraz (ii) permu z południowej części basenu Parana w Brazylii jak i możliwym było zdefiniowanie typów tychże paleopożarów. Z kolei charakterystyka sedimentologiczno-petrograficzna badanych skał, wskazana przez Doktoranta jako jeden z głównych celów rozprawy doktorskiej, w moim przekonaniu jest dość pobieżna. Po szczegółowym zapoznaniu się z rozprawą doktorską mgr. Rafała Kubika skłaniałbym się raczej do określenia jej celu(ów) w taki sposób jak Doktorant przedstawił to w końcowej części rozdziału STRESZCZENIE polskojęzycznego omówienia wyników badań przedstawionych w rozprawie, czyli *„Głównymi celami pracy była detekcja paleopożarów w nieudokumentowanych dotychczas lokalizacjach, określenie temperatur oraz typów pożarów, charakterystyka węgla drzewnego przy wykorzystaniu metod mikroskopowych i chromatograficznych oraz porównanie typów węgla drzewnego pochodzącego z różnych okresów geologicznych, odmiennych pod względem zawartości tlenu w atmosferze. Ponadto w badaniach przeprowadzono szacunki temperaturowe dotyczące paleopożarów, które mogą być przydatne w przypadku nisko dojrzałych lub niedojrzałych sekwencji skał osadowych.”* I tak postawione cele rozprawy w pełni znajdują odzwierciedlenie w treściach artykułów 1-3, ale powinny zostać przedstawione w części wstępnej, a nie jak zrobił to Doktorant na końcu STRESZCZENIA.

Uwagi końcowe

Artykuły głównego zbioru publikacji stanowiące rozprawę doktorską mgr. Rafała Kubika zostały opublikowane w znaczących dla geologii czasopismach, były wcześniej recenzowane przez specjalistów z zakresu petrografii i geochemii, a ich ostateczna forma redakcyjna jest właściwa tymże czasopismom. Z tego względu poniższe uwagi odnoszą się przede wszystkim do polskojęzycznego omówienia wyników badań Doktoranta będącego częścią jego rozprawy doktorskiej.

Już w tytule recenzowanej rozprawy w polskojęzycznym omówieniu wyników, pojawia się istotny dla niej termin paleopożary lecz pisany niezgodnie z istniejącymi zasadami pisowni tzn. *paleo-pożary* (z myślnikiem). Natomiast na str. 3 ten termin został przez Doktoranta podany jako *paleopożary* – poprawnie, bez myślника. Takie naprzemienne używanie przez Doktoranta określenia paleopożary z myślnikiem lub bez można spotkać jeszcze kilkakrotnie w tekście omawiającym wyniki badań.

Rozdział 2. OBSZAR BADAŃ Doktorant rozpoczął od stwierdzenia: „Badania będące przedmiotem niniejszej pracy...”, jest niezbyt fortunne ze względu na to, że badania to różnego rodzaju czynności i z tego względu nie mogą być „przedmiotem” dzieła naukowego, ale wyniki badań i ich interpretacja już tak.

Doktorant powszechnie używa określenia „mikro-węgiel”. Autor rozprawy doktorskiej nie tłumaczy znaczenia użytego pojęcia. Węgiel jest węglem i nie istnieje ani mikrowęgiel bo musiałby istnieć także makrowęgiel. Istnieją jedynie mikroskładniki węgla czyli macerały. Z kontekstu polskojęzycznego omówienia wyników badań można się domyślać, że chodzi tu o drobne, rozpoznawalne mikroskopowo fragmenty węgla. Użycie przez Doktoranta terminu „mikrowęgiel” jest spolszczonym i potocznym użyciem angielskiego terminu *micro-coal*, które może być właściwe dla tekstów pisanych w języku angielskim. W przypadku takich mikroskopowo widocznych cząstek węgla należałoby użyć takich określeń jak mikroklasty węgla lub mikrofragmenty węgla.

Przytoczone powyżej uwagi krytyczne nie odnoszą się do treści merytorycznej ocenianej rozprawy, a bardziej wnikliwa analiza napisanego tekstu przez Doktoranta umożliwiłaby wyeliminowanie wskazanych usterek i lepszy późniejszy odbiór.

Ocena rozprawy

Recenzowana rozprawa doktorska mgr. Rafała Kubika pt. *Opracowanie sposobów detekcji paleopożarów na podstawie sprzężenia metod petrograficznych i geochemicznych* złożona jako zbiór trzech opublikowanych w języku angielskim i powiązanych tematycznie artykułów naukowych oraz polskojęzycznego omówienia wyników badań Doktoranta będącego integralną częścią rzezonej rozprawy, stanowi oryginalny i znaczny wkład Doktoranta w rozwój badań petrograficzno-geochemicznych w zakresie rozpoznania paleopożarów. Treść jest zwięzła i logiczna. Metodyka badań została dobrana i zmodyfikowana przez Doktoranta odpowiednio dla osiągnięcia wyznaczonych celów, wyniki przedstawione są w sposób przejrzysty, a poprawnie przeprowadzona dyskusja wyników zasługuje na pochwałę. Wykaz pozycji bibliograficznych jest zgodny z treścią pracy i w zdecydowanej większości obejmuje nowe publikacje. Mgr Rafał Kubik wykazał się odpowiednim opanowaniem warsztatu badawczego oraz zdolnościami do samodzielnego rozwiązywania

problemów naukowych. Uwagi krytyczne nie obniżają merytorycznej oceny rozprawy jako wartościowego i oryginalnego opracowania naukowego, które oceniam pozytywnie.

Reasumując stwierdzam, że opiniowana rozprawa doktorska mgr. Rafała Kubika pt. *Opracowanie sposobów detekcji paleopożarów na podstawie sprzężenia metod petrograficznych i geochemicznych* odpowiada wymogom stawianym w Ustawie z dn. 14.03.2003 r., o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późniejszymi zmianami) i na tej podstawie wnoszę do Rady Naukowej Instytutu Nauk o Ziemi Wydziału Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Śląskiego o dopuszczenie mgr. Rafała Kubika do dalszych czynności przewodu doktorskiego.

