



Instytut Fizyki - CND

Dr hab. inż., prof. PŚ  
**Sławomira Pawełczyk**

Z-ca Dyrektora ds. Kształcenia

Gliwice, 15.04.2024 r.

## RECENZJA

**rozprawy doktorskiej mgr inż. Damiana Wiktorowskiego**

**pt.: "Rekonstrukcje zmian paleoklimatycznych w VIII-IX stuleciu BC, w oparciu o analizę zmian zawartości radioizotopu  $^{14}\text{C}$  i stosunku izotopów stabilnych C i O w subfosylnym drewnie z obszaru Polski"**

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Damiana Wiktorowskiego pt.: "Rekonstrukcje zmian paleoklimatycznych w VIII-IX stuleciu BC, w oparciu o analizę zmian zawartości radioizotopu  $^{14}\text{C}$  i stosunku izotopów stabilnych C i O w subfosylnym drewnie z obszaru Polski" opracowanej pod opieką promotora prof. dr hab. inż. Marka Krąpca, została opracowana w odpowiedzi na pismo prof. dr hab. inż. Jacka Matyszkiewicza, Przewodniczącego Rady Dyscypliny Naukowej Nauki o Ziemi i Środowisku Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie z dnia 28 lutego 2024 roku (RDN-NoZiŚ-dz.510-1/2024) informującego o powołaniu mnie decyzją Rady Dyscypliny na recenzenta.

### **Cel pracy i zastosowane metody badań**

Autor pracy postawił sobie za cel próbę rekonstrukcji zmian paleoklimatycznych między 830 a 650 rokiem p.n.e. Należy zauważyć, że jest to okres niezwykle istotny ze względu na tak zwaną katastrofę halsztacką, czyli zmianę klimatu z ciepłego i suchego na chłodny i wilgotny. Autor w celu rekonstrukcji przeprowadził badania dendrochronologiczne oraz szeroko zakrojone badania izotopowe obejmujące analizy stosunków stabilnych izotopów węgla i tlenu w  $\alpha$ -celulozie wyekstrahowanej z przyrostów rocznych drzew. Kolejnym celem wskazanym w monografii była identyfikacja zdarzenia Miyake w oparciu o badania koncentracji izotopu węgla  $^{14}\text{C}$  w wydatowanych dendrochronologicznie przyrostach rocznych drzew.

**Politechnika Śląska**  
Instytut Fizyki - CND

ul. Konarskiego 22B, pok. 207, 44-100 Gliwice  
+48 32 400 30 22  
[slawomira.pawelczyk@polsl.pl](mailto:slawomira.pawelczyk@polsl.pl)

NIP 631 020 07 36  
ING Bank Śląski S.A. o/Gliwice 60 1050 1230 1000 0002 0211 3056



HR EXCELLENCE IN RESEARCH





## Ogólna charakterystyka pracy

Przeprowadzone badania zostały opisane w opracowaniu monograficznym napisanym w języku polskim liczącym 138 stron, na które składają się: spis treści, wprowadzenie, osiem rozdziałów z podrozdziałami, podsumowanie oraz spis literatury. Cytowana literatura obejmuje 208 pozycji. Przedstawione w rozprawie doktorskiej treści są zgodne z tytułem. Autor wyszczególnił zakres przeprowadzonych bezpośrednio przez siebie prac. Pozwala to na ocenę wkładu doktoranta w przedstawione w rozprawie badania

Pierwsze trzy rozdziały stanowią wprowadzenie do przedstawionej w monografii tematyki badawczej. Pierwszy opisuje izotopy stabilne węgla i tlenu oraz obieg obydwu pierwiastków w przyrodzie. Treść drugiego jest związana z opisem izotopu węgla  $^{14}\text{C}$  zwanego radiowęglem i obejmuje opis powstawania tego izotopu oraz zmian jego koncentracji. Rozdział ten przedstawia również podstawy metody datowania radiowęglowego oraz określa, czym są zdarzenia Miyake. Trzeci rozdział opisuje potencjał zastosowania drzew jako archiwum danych. Jego treść jest związana z dendrochronologią oraz paleoklimatologią. Zawiera również opis zmian klimatycznych zapisanych w przyrostach rocznych drzew oraz stosunkach stabilnych izotopów węgla i tlenu w przyrostach rocznych drzew. Czwarty rozdział to opis obszaru poboru próbek. Kolejny rozdział charakteryzuje materiał badawczy, czyli czarne dęby z doliny Wisły. Rozdział szósty składa się z kilku podrozdziałów opisujących metodykę prowadzonych badań, zarówno dendrochronologicznych jak i izotopowych (pomiaru AMS oraz stosunków stabilnych izotopów węgla i tlenu). W tym rozdziale znalazł się również szczegółowy opis przygotowania próbek do badań, czyli ekstrakcji celulozy oraz grafityzacji. Rozdział siódmy poświęcony jest analizie wyników pomiarów, a ósmy dyskusji otrzymanych wyników.

## Ocena pracy

Należy podkreślić, że autor samodzielnie przygotował materiał do badań oraz przeprowadził bardzo obszerne i różnorodne badania. Prace wykonane przez autora to:

- pomiary dendrochronologiczne analizowanych próbek subfossylnego drewna,
- ekstrakcja  $\alpha$ -celulozy z bezwzględnie datowanych przyrostów rocznych analizowanych drzew,
- grafityzacja próbek celulozy, przeznaczonych na pomiary radiowęglowe (40 próbek),
- pomiar stosunków stabilnych izotopów węgla w wyekstrahowanej  $\alpha$ -celulozie (pomiaru dla 190 próbek celulozy),



- pomiary stosunków stabilnych izotopów tlenu w wyekstrahowanej  $\alpha$ -celulozie (190 pomiarów).

Jedynie pomiary koncentracji izotopu  $^{14}\text{C}$  przedstawione w monografii nie zostały wykonane przez doktoranta, co zapewne wynikało z braku dostępu do odpowiedniego urządzenia badawczego w czasie wykonywanych analiz. Niemniej dokonał on grafityzacji próbek celulozy przeznaczonych do tych pomiarów.

Różnorodność wykonanych badań świadczy o dużej wszechstronności doktoranta i o znacznym zdobytym doświadczeniu w różnych technikach pomiarowych. Zarówno przedstawione szeroko i wieloaspektowo założenia teoretyczne pracy, jak i analiza otrzymanych wyników oraz ich dyskusja będąca poszukiwaniem wzajemnych relacji między zmierzonymi wielkościami oraz odwołanie się do danych literaturowych ukazuje szeroką wiedzę doktoranta. Na uwagę zasługuje nie tylko różnorodność, ale także ilość przeprowadzonych analiz oraz szerokie spektrum ich analiz.

W oparciu o badania doktorant sformułował następujące istotne wnioski:

- Pomiary dendrochronologiczne wskazały okresy o zredukowanych szerokościach przyrostów rocznych, które autor przypisał reakcji drzewa na niekorzystne warunki klimatyczne. Okresy te przypadają na lata 946 – 923 p.n.e., 918 – 913 p.n.e., 911 – 905 p.n.e., 903 – 899 p.n.e., 896 – 888 p.n.e., 850 – 832 p.n.e., a niemalże cały VIII wiek p.n.e. to okres, w którym szerokości przyrostów rocznych oscylują poniżej średniej, z ekstremalnie wąskimi przyrostami przypadającymi na lata 751 i 723 p.n.e. Sprzyjające w kolejnych latach warunki do wzrostu uległy ponownie pogorszeniu około 640 i 620 roku p.n.e.
- Analiza zmian koncentracji radiowęglu w przyrostach rocznych drzewa pochodzącego z miejscowości Grabie wykazała, że pomiędzy 665 a 661 rokiem p.n.e. miało miejsce zdarzenie Miyake. Zaobserwowano przy tym podział tego zdarzenia na dwa mniejsze epizody - pierwszy pomiędzy 665a 664 rokiem p.n.e. i drugi w obrębie 663 roku p.n.e. (między drewnem wczesnym a późnym).
- Wyniki pomiarów stosunku izotopów stabilnych węgla i tlenu, wykonane dla  $\alpha$ -celulozy wyekstrahowanej z przyrostów rocznych próbek pochodzących z miejscowości Grabie, wskazują na charakterystyczne okresy pogorszenia warunków klimatycznych około lat: 812 p.n.e., 791 p.n.e., 774 p.n.e., 752 p.n.e. i 670 p.n.e. Szczególnie widoczne okazało się



- jednak pogorszenie warunków klimatycznych około 745 roku p.n.e. i 720 roku p.n.e. Była to wyraźna zmiana klimatu z suchego i ciepłego na klimat wilgotny i chłodny.
- Zmienność reakcji drzew na czynniki klimatyczne okazała się dobrze widoczna w składzie izotopowym celulozy pozyskanej z przyrostów rocznych, przy czym silniej zaznaczyła się w przypadku wykorzystania izotopów węgla.

Cel pracy został zatem w pełni zrealizowany przez autora, gdyż analiza stosunków stabilnych izotopów węgla oraz tlenu w  $\alpha$ -celulozie wyekstrahowanej z bezwzględnie wydatowanych przyrostów rocznych drzew z obszaru Polski pozwoliła na odwzorowanie zmian klimatycznych w analizowanej części okresu halsztackiego. Analiza zmian zawartości radioizotopu  $^{14}\text{C}$  w analizowanych próbkach umożliwiła natomiast zidentyfikowanie zdarzenia Miyake około 660 roku p.n.e.

Autor monografii sprawdził również wydajność procesu ekstrakcji  $\alpha$ -celulozy z przyrostów rocznych i jako najprawdopodobniejszą przyczynę spadku wydajności podał degradację drewna. Znalazł również korelacje między wartościami wartości  $\delta^{13}\text{C}$  a szerokością przyrostów rocznych oraz wydajnością procesu ekstrakcji  $\alpha$ -celulozy. Zauważył występowanie istotnej dodatniej korelacji między wartościami  $\delta^{13}\text{C}$  i  $\delta^{18}\text{O}$ .

Praca miała także aspekt aplikacyjny. Zdarzenie Miyake pomiędzy 665 a 661 rokiem p.n.e., posłużyło do precyzyjnego wydatowania pływającej chronologii drewna sosnowego z północnej Polski (Józefów).

Monografia napisana jest starannie i szczegółowo, a wyniki przedstawione są w sposób precyzyjny. Są jednak w monografii fragmenty, w których uzupełnienie opisu spowodowałoby większość przejrzystość opisywanych zjawisk lub wyników. Doktorant wskazał, że pomiary koncentracji radiowęgla metodą AMS zostały zlecone do wykonania trzem laboratoriom: *Center For Applied Isotope Studies* na Uniwersytecie w Georgii (USA), *Leibniz Laboratory* na Uniwersytecie w Kilonii (Niemcy) oraz *ATOMKI Laboratory* w Debreczynie (Węgry). Brakuje opisu, czy zostały wykonane jakieś pomiary porównawcze dla wspomnianych laboratoriów. Przeprowadzenie takich pomiarów z pewnością uwiarygodniłoby możliwość przedstawiania ich jako jednego zbioru danych. Warto byłoby również zwrócić uwagę na przedstawiane definicje, aby były pełne i poprawne.

Autor nie ustrzegł się pewnych potocznych sformułowań, czy też drobnych błędów. Poniżej zamieszczam szczegółowe uwagi:



- Na stronie 6 autor napisał; „Próbki do badań izotopowych i radiowęglowych zostały poddane ekstrakcji  $\alpha$ -celulozy, w celu usunięcia zanieczyszczeń i niepożądanego węgla”. Zdanie wydaje się trochę wieloznaczne i może rodzić przypuszczenie, że węgiel należy wyeliminować z próbek, co zupełnie nie odpowiada prawdzie, bo jego obecność jest niezbędna do określenia  $\delta^{13}\text{C}$  oraz koncentracji radiowęgla.
- W przypisie pod tabelą 1 na stronie 8 autor wskazał, że standard PDB jest już zużyty i obecnie zastąpiony standardem VPDB (Vienna Pee-Dee Belemnite). Niestety nie uwzględnił podobnej uwagi w przypadku standardu SMOW, który obecnie jest zastąpiony przez VSMOW. Autor jednak w dalszej części pracy poprawnie odnosi się do standardu VSMOW.
- Na stronie 10 frakcjonowanie izotopowe jest opisane jako proces, w trakcie którego lżejsze izotopy, o słabszych wiązaniach, są usuwane na rzecz cięższych izotopów danego pierwiastka. Nie jest to pełna definicja procesu frakcjonowania. Frakcjonowanie izotopowe (rozdzielenie izotopowe) to procesy natury fizycznej (np. parowanie i dyfuzja), lub fizykochemicznej (głównie reakcje wymiany) zmieniające wzajemne stosunki izotopów danego pierwiastka w zależności od ich względnych różnic mas. Efekt frakcjonowania izotopowego jest znaczny dla pierwiastków lekkich z uwagi na duże względne różnice mas.
- Na stronie 10 w opisie VPDB możemy znaleźć: „wykonano w Wiedniu sztuczny standard, mający tylko nieco niższy stosunek izotopów w porównaniu z PDB”. Należy nadmienić, że VPDB nigdy nie był materiałem fizycznym, dlatego mylącym może być określenie „wykonano”.
- Na stronie 14 autor napisał: „Naturalnie tlen występuje w postaci trzech stabilnych izotopów...Znane są również inne (około 17) niestabilne izotopy tlenu...” We fragmencie zbędne wydaje się słowo: „inne”.
- Na stronie 15 autor zamieścił zdanie: „Zanim izotopy wody utrwala się w tkankach roślin, może dojść do kilku kolejnych, potencjalnych frakcjonowań.” Chodziło zapewne o sformułowanie: Zanim ustali się skład izotopowy wody w tkankach roślin, może dojść do kilku kolejnych, potencjalnych frakcjonowań.
- Zapisy wartości liczbowych nie zawsze poddane są we właściwej formie. Na przykład na stronie 16 zapisana jest średnią szybkość produkcji radiowęgla na poziomie  $2,5 \pm 0,5$  atomów  $\cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Warto byłoby zastosować nawias i zapisać  $(2,5 \pm 0,5)$  atomów  $\cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Z kolei na stronie 52 autor zapisał: „Próbki o masie  $170 \mu\text{g} \pm 25$ , przeznaczone do pomiarów izotopów stabilnych węgla, były pakowane i zagniatane w cynowych kapsułkach. Natomiast próbki o masie  $150 \mu\text{g} \pm 25$ , przeznaczone do pomiarów izotopów stabilnych tlenu, były pakowane i zagniatane w srebrnych kapsułkach”. Zapisy wartości

liczbowych i jednostek nie są w pełni poprawne. Poprawniej należałoby zapisać:  $(170 \pm 25)$   $\mu\text{g}$  oraz  $(150 \pm 25)$   $\mu\text{g}$ .

- Na stronie 17 można znaleźć opis: „Wartość tej energii oraz wartość natężenia pola magnetycznego Ziemi zależy od szerokości geograficznej. Zależność ta jest dosyć silna, jednak szybkie mieszanie się mas powietrza w obrębie każdej półkuli powoduje, że koncentracja radiowęglu nie zależy od szerokości geograficznej i można przyjąć uśrednioną wartość dla wszystkich szerokości geograficznych.” W dalszej części pracy na stronie 18 można jednak znaleźć: „Próbné testy broni jądrowej i termojądrowej, przeprowadzone w latach pięćdziesiątych i sześćdziesiątych dwudziestego wieku, spowodowały silny wzrost koncentracji  $^{14}\text{C}$  w atmosferze. Kulminacja tego efektu miała miejsce w 1963 roku na półkuli północnej, kiedy to koncentracja  $^{14}\text{C}$  w atmosferze osiągnęła ponad 1000‰ i w 1965 roku na półkuli południowej, gdzie koncentracja  $^{14}\text{C}$  wzrosła do 700‰. Różnica ta zatarła się dopiero na początku lat siedemdziesiątych dwudziestego wieku, a spowodowana była czasem potrzebnym na wymianę mas powietrza między półkulami i faktem, iż większość testów była prowadzona na półkuli północnej. Od 1963 roku obserwuje się spadek koncentracji  $^{14}\text{C}$  w atmosferze, związany z zakończeniem testów broni jądrowej oraz mieszaniem się węgla między poszczególnymi rezerwuarami, szczególnie rezerwuarami atmosfery i oceanu, gdzie odprowadzany jest nadmiar  $^{14}\text{C}$  (Nydal i Lövseth 1983, 1996, Nydal 1968, Hua i in. 2022).”
- Na stronie 19 autor zamieścił zdanie: „Datowanie radiowęglowe opiera się więc na rozpadzie radioaktywnego izotopu węgla -  $^{14}\text{C}$ .” Jest to duże uproszczenie. Faktycznie można powiedzieć, że jego podstawą jest rozpad radioaktywnego izotopu węgla -  $^{14}\text{C}$ . Gdy roślina lub zwierzę kończy życie, proces wymiany węgla ze środowiskiem ustaje uruchamiając w ten sposób zegar radiowęglowy ( $t_0$ ). Ponieważ pierwotna zawartość  $^{14}\text{C}$  rozpada się z okresem półtrwania wynoszącym  $5700 \pm 30$  lat, pozostała zawartość  $^{14}\text{C}$  stanowi miarę czasu, jaki upłynął od  $t_0$ .
- Na stronie 22 cytowany jest artykuł McCarroll i Loader, 2003. Takiej pozycji literaturowej nie ma w spisie zamieszczonym na końcu monografii. Chodziło zapewne o publikację z roku 2004.
- Na stronie 25 można znaleźć: „Przykładowo, przyrosty roczne drzew zawierają w swej strukturze informację na temat lat suchych i wilgotnych, rdzenie lodowe są źródłem informacji na temat temperatury, a uwięzione w nich pęcherzyki powietrza na temat składu atmosfery.” Jest to opis niepełny, zwłaszcza jeśli chodzi o informacje zawarte w przyrostach rocznych drzew. Na stronie 28 autor uzupełnia informacje i wskazuje: „Wiele badań wykazało, że szerokość i gęstość przyrostów rocznych zależna jest między innymi od temperatury.”



- Na stronach 55-56 autor zamieścił zadanie: „Następnie powstałe w ten sposób gazy ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$ ), można przenieść do spektrometru masowego w celu uzyskania pomiaru stosunku izotopów danego pierwiastka”. Zastosowane zostały tutaj potoczne sformułowania. Na stronie 57 autor opisuje poprawnie układ wprowadzania próbki do spektrometru masowego. Słowo „uzyskania” jest zbędne.
- Na stronie 104 autor zapisał: „Układ stabilnych izotopów tlenu w drewnie jest dużo bardziej skomplikowany niż układ izotopów węgla”. Powinno raczej być zapisane: Skład izotopowy tlenu w drewnie jest dużo bardziej skomplikowany niż skład izotopowy węgla.

#### **Podsumowanie i wniosek końcowy**

Monografia jest przygotowana starannie i szczegółowo opisuje wykonane przez doktoranta badania. Wymienione uwagi krytyczne mają głównie charakter redakcyjny i w żadnej mierze nie podważają wartości pracy. Przedstawioną monografię oceniam pozytywnie. Cel pracy został w pełni zrealizowany przez autora. Praca stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego oraz wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w dyscyplinie Nauki o Ziemi i Środowisku, a także umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Recenzowana praca doktorska spełnia zatem w pełni wymogi stawiane rozprawom doktorskim określonym w ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (tj. Dz. U. z 2017 r. poz.1789) oraz z art. 179 ustawy z dnia 3 lipca 2018r. – przepisy wprowadzające. Co więcej, należy nadmienić, że rozprawa zasługuje na wyróżnienie. Doktorant w spisie literatury zaprezentował również swój dorobek publikacyjny, który zasługuje na podkreślenie.

Wnioskuje do Rady Dyscypliny Nauki o Ziemi i Środowisku Akademii Górniczo-Hutniczej o dopuszczenie doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Sławomira Pawełczyk