



Poznań, dnia 26 września 2023 roku

Dr hab. Małgorzata Szczepaniak, prof. UAM
Instytut Geologii
ul. Bogumiła Krygowskiego 12
61-680 Poznań

RECENZJA

**rozprawy doktorskiej pani mgr Katarzyny Szadkowskiej pt.
„Zróżnicowanie petrograficzne, proveniencja i procesy degradacji piaskowców z
wybranych detali architektonicznych Dolnego Śląska”**

napisanej pod kierunkiem dr hab. Jacka Szczepańskiego, Prof. UWr – promotora
oraz dr Wojciecha Bartza – promotora pomocniczego
w Zakładzie Geologii Fizycznej Instytutu Nauk Geologicznych.

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska w postaci zwartego wydruku drukowanego dwustronnie. Praca jest obszerna i liczy łącznie 234 strony maszynopisu w formacie A4. Składa się ona z dziesięciu numerowanych rozdziałów, w skład których wchodzi także *Literatura*.

Praca zawiera łącznie 257 rycin numerowanych odrębnie dla każdego rozdziału. W ich skład wchodzi zarówno mapy geologiczne, fotografie badanych zabytków, fotografie mikroskopowe (dla każdej analizowanej próbki odrębna rycina), wykresy, histogramy (dla każdego histogramu odrębna rycina), oraz 14 tabel numerowanych podobnie jak ryciny. Wszystkie ryciny oraz tabele zostały zacytowane w tekście.

Bibliografia ujęta w pracy jako rozdział, obejmuje aż 182 pozycje, wśród których znajdują się zarówno artykuły naukowe, wydawnictwa książkowe, jak i strony internetowe.

Pierwsze trzy rozdziały rozprawy stanowią wprowadzenie do prezentowanego w niej tematu badawczego. Pierwszy z nich zawiera zarówno krótkie wprowadzenie, jak i jednoznacznie określone cele pracy.

Doktorantka sformułowała następujące cele badawcze:

- określenie pochodzenia kamiennego materiału budowlanego i rzeźbiarskiego,
- próba zdefiniowania wpływu własności petrograficznych i czynników biotycznych (w szczególności bakterii) na procesy degradacji wybranych piaskowcowych detali architektonicznych.

Rozdział nr 2 i 3 prezentują dotychczas prowadzone badania materiału piaskowcowego wykorzystanego w zabytkach Dolnego Śląska, Wielkopolski, ale i z terenów Niemiec oraz występowanie i miejsca wydobywania tego surowca na obszarze Dolnego Śląska.

W rozdziale kolejnym – czwartym – przedstawiono materiał badawczy, którego dotyczy niniejsza dysertacja. Wskazano w nim źródło pozyskania piaskowców z detali architektonicznych oraz źródło materiału do badań porównawczych z obszaru Dolnego Śląska. Do badań pozyskano:

- 45 próbek piaskowców z dziesięciu obiektów architektonicznych, w tym rzeźb, płyt epitafijnych oraz detali architektonicznych z elewacji budynków,
- 24 próbki piaskowców z szesnastu lokalizacji na terenie synklinorium północnosudeckiego,
- 26 próbek piaskowców z szesnastu lokalizacji na terenie synklinorium śródsudeckiego.

Wśród obiektów architektonicznych były to próbki z: detali bazyliki św. Elżbiety we Wrocławiu, zamku w Legnicy, zamku w Siedlisku, Domu Sióstr Urszulanek we Wrocławiu, lapidarium w Koźuchowie, pomników św. Nepomucena w Środzie Śląskiej, Słonem i Pątnówku, pałacu w Siecieborzycach oraz Fortu Stern w Głogowie.

W przypadku próbek z terenu obu synklinoriów należy zauważyć, że ich dobór był z pewnością przemyślany. Obejmował on bowiem zawsze piaskowce dolnego, środkowego i górnego piaskowca ciosowego dla obu lokalizacji z synklinorium północno- i śródsudeckiego wraz rowem Górnej Nysy Kłodzkiej, co powodowało, że Doktorantka mogła dysponować surowcem potencjalnie mocno zróżnicowanym. Jedynym mankamentem jest mała liczba prób z danej lokalizacji, do czego recenzentka odniesie się w dalszej części recenzji. Tutaj pojawia się także drobna nieścisłość co do liczby naturalnych wychodni. Na stronie 21 rozprawy podano, iż do badań pobrano próbki z 30 naturalnych wychodni, kamieniołomów i in., a na stronie 27 lokalizacji tych jest 32. W dalszej całej rozprawie (łącznie z rycinami) omawiano 32 lokalizacje. Należy więc to potraktować jedynie jako drobną pomyłkę.

W rozdziale tym omówione zostały także metody badawcze wykorzystane w pracy. Wśród metod, które doktoranta zastosowała w celu osiągnięcia założonych celów, należy wymienić:

- mikroskopię optyczną i komputerową analizę obrazu
- skaningową mikroskopię elektronową z przystawką EDS
- skaningową kalorymetrię różnicową i termograwimetrię DSC-TG
- dyfrakcję rentgenowską XRD.

Z jakiegoś jednak powodu w rozdziale tym brak jest opisu analizy ICP-MS, która wykorzystana była w trakcie prowadzenia eksperymentu naukowego przedstawionego w rozdziale nr 8.

W rozdziale tym słusznie zwrócono uwagę na specyfikę poboru prób z obiektów architektonicznych. Niestety najczęściej do badań w takich przypadkach można pobrać bardzo niewielką ilość materiału, co mocno wpływa na możliwość zastosowania wielu metod badawczych. Tak było i w tym przypadku, gdzie próbki miały maksymalne rozmiary od 1 do 4 cm. Ze względu na niewielkie rozmiary blisko połowy próbek niestety nie zastosowano w nich większości omawianych tutaj metod, a szkoda. Z powodzeniem bowiem w próbkach z obiektów architektonicznych, przed wykonaniem z nich płytek cienkich można było je przeanalizować w mikroskopie skaningowym. W niniejszej pracy autorka co prawda napylala badane przez siebie próbki węglem, co mogłoby wpłynąć na jakość późniejszych preparatów, jednak nawet analizując piaskowce w niskiej próżni bez napylania można uzyskać bardzo dobrej jakości obraz i satysfakcjonujące wyniki analiz chemicznych przy nawet niewielkich próbkach.

Rozdział nr 5 „Piaskowce referencyjne” prezentuje wyniki badań wszystkich analizowanych piaskowców pozyskanych z naturalnych wychodni tej skały na terenie Dolnego Śląska. Układ tego rozdziału jest bardzo przejrzysty, a wyniki prezentowane są w sposób czytelny zawsze wg tego samego schematu. Pozwala to czytelnikowi w łatwy sposób zaobserwować różnice i podobieństwa w analizowanych próbkach. W szczególności zwraca uwagę dokładna analiza uzyskanych termogramów i ugięć przy danych wartościach temperatury.

Ocena treści rozdziału. W tej części pracy, mimo dokładnej i szczegółowej charakterystyki piaskowców z bogatą szatą ilustrującą wyniki, budzi pewne wątpliwości sposób wyznaczania próbek określanych tutaj jako „reprezentatywne” w obrębie danej grupy badanych skał. Nasuwa się tutaj pytanie dlaczego próbką reprezentatywną np. dla dolnych piaskowców ciosowych z synklinorium śródsudeckiego stała się próbka WB1306 z Jeleniej Głowy lub też dla środkowego piaskowca ciosowego jest to próbka z Płakowic. Jakie były więc kryteria wyznaczania próbek reprezentatywnych? Jest to o tyle istotne, że tylko dla takiej jednej „reprezentatywnej” próbki wykonywano analizy SEM-EDS czy skaningową kalorymetrię różnicową i termograwimetrię. Można mieć więc wątpliwość na ile obiektywne są uzyskane wyniki, w szczególności w chwili, gdy chcemy porównywać ze sobą poszczególne próbki/lokalizacje.

W trakcie lektury rozdziału nr 5 nasuwa się także kolejna uwaga/pytanie: dlaczego zdecydowano się na pobór jedynie 1-2 próbek z danej lokalizacji. Statystycznie patrząc istnieje duże ryzyko pobrania próbki mało „reprezentatywnej” dla danej wychodni. Doskonałym przykładem na duże zróżnicowanie piaskowców w jednym złożu mogą być piaskowce z Radkowa, gdzie w obrębie złoża występują ławice piaskowców zarówno drobnoziarnistych, średnioziarnistych, a także i takie, w których dostrzegalna jest frakcja żwirowa. Firmy konserwatorskie zamawiając kamień w takim kamieniołomie muszą więc dokładnie precyzować, do jakich celów przeznaczony będzie surowiec. W Radkowie zatem opis surowca w oparciu o dwie próbki jest wręcz niemożliwy. A może uznano (dobierając liczbę próbek), że pozyskując po 1-2 próbki z danej lokalizacji, ale za to w kilku miejscach dla danego wydzielenia (np. dolnych piaskowców ciosowych) będzie to bardziej wyznacznikowe/wiarygodne? Autorka sama bowiem na stronie 172 i 174 zauważa, że piaskowce lokalnie mogą się bardzo różnicować.

Na stronie 64 w tym samym rozdziale kilkakrotnie stosowane jest określenie „utwory permo-karbońskie”. Osady, co do których chcemy określić wiek zwykło się określać najpierw używając oznaczenia osadów starszych, a następnie młodszych, np. utwory permo-mezozoiku. Cytowana tutaj literatura (Żelaźniewicz i in. 2011) takiego określenia nie stosuje.

W pracy w odniesieniu do wybranych minerałów ilastych stosowane jest określenie, że występują one w postaci pakietów w formie koncertyny. Takie określenie recenzentce nie jest znane. W literaturze stosowane jest określenie pakietów typu „booklets” (książeczkowych) np. w odniesieniu do kaolinitu. Czy autorce chodziło o to samo (w porównaniu do wyglądu instrumentu koncertyna)?

Rozdział nr 6 „Piaskowce z wybranych detali architektonicznych” prezentuje wyniki badań materiału piaskowcowego pozyskanego z wszystkich analizowanych zabytków, od płyt epitafijnych, przez rzeźby do elementów elewacji. Prezentuje on wyniki analizy 45 próbek z 10 obiektów. Liczba pobranych próbek w danym obiekcie zależna była od jego rodzaju i różniła się między sobą, co jest w pełni uzasadnione. Przykładowo w przypadku płyt epitafijnych dysponowano tylko jedną próbką, natomiast w zamku w Legnicy pobrano aż 26 próbek, co pozwala wyciągnąć dość wiarygodne wnioski (należy zaznaczyć, że jak na tego

typu badania, to bardzo duża liczba). Rozdział ten także ma bardzo przejrzysty układ, a wyniki są zaprezentowane w sposób prawidłowy.

Zwraca uwagę jednak niewielka liczba zastosowanych metod badawczych w przypadku piaskowców z obiektów architektonicznych, choć należy pamiętać o tym, że próbki miały miejscami zaledwie 1-2 cm średnicy, z czego wynikają dalsze ograniczenia. Szkoda (jak już wcześniej pisano), że nie zastosowano analizy SEM-EDS, która jest metodą nieinwazyjną, a badania można było wykonać przed wykonaniem preparatów mikroskopowych.

W takcie lektury niniejszego rozdziału można zauważyć, że zdecydowana większość próbek jest do siebie bardzo zbliżona (wyjątek to wielkość ziarna). Uwidacznia się to m.in. w składzie szkieletu ziarnowego, typie spoiwa, które w zdecydowanej większości określono jako krzemionkowe z domieszką ilastego, porowe i kontaktowe. Wśród prób, które zdecydowanie różnią się od pozostałych, znajduje się np. ta pobrana z rzeźby św. Nepomucena w Środzie Śląskiej, w której to zidentyfikowano dodatkowo glaukonit. Mineral ten naturalnie występował jedynie wśród badanych piaskowców pobranych w terenie w Płakowicach i Pielgrzymce.

Należy zauważyć, że dyskusja uzyskanych wyników prezentowanych w kolejnym, siódmym rozdziale jest bardzo przemyślana i ostrożna, co wg recenzentki świadczy o świadomości doktorantki co do niepewności części uzyskanych wyników, chociażby ze względu na niewielką liczbę prób. Rozdział ten jest w dużej mierze odpowiedzią na pierwszy postawiony w pracy cel.

Rozdział nr 8 „Procesy degradacji piaskowców – eksperymentalne symulacje biowietrzenia” jest w opinii recenzentki najbardziej wartościową częścią ocenianej pracy i bezpośrednio ustosunkowuje się do drugiego założonego celu w niniejszej dysertacji. Prac naukowych na temat biodeterioracji w literaturze światowej jest znaczna ilość. Od lat bowiem prowadzone są m.in. w Portugalii, Francji czy we Włoszech prace zarówno eksperymentalne, jak i analizy zabytków pod tym kątem. Dominują tutaj jednak gł. badania skał węglanowych. Piaskowce analizowane są pod tym względem znacznie rzadziej. W Polsce faktycznie takie zagadnienia poruszane są w pracach badawczych rzadko. Wśród procesów biodeterioracji dominującym jest problem związany z mchami i porostami oraz oddziaływaniem chociażby guano ptactwa na rzeźby. Tym bardziej cenny jest niniejszy rozdział. Mimo dużej wartości naukowej tego rozdziału, brakuje w nim większego przeglądu literatury światowej, który obfituje w publikacje na temat oddziaływania chociażby cyjanobakterii na skały.

Celem prowadzonych przez doktorantkę eksperymentów była ocena wpływu bakterii oraz odczynu pH środowiska na zmiany zachodzące w piaskowcach w warunkach laboratoryjnych (w których jednak były odtwarzane możliwie najbardziej zbliżone warunki do naturalnych). W tym celu wykorzystano konkretne bakterie *Acidithiobacillus thiooxidans* z Niemieckiej Kolekcji Mikroorganizmów i Kultur Komórkowych. Do badań w dwóch spośród trzech przeprowadzonych eksperymentów wykorzystano piaskowce z sześciu lokalizacji (dolne, środkowe i górne piaskowce ciosowe z synklinorium północnosudeckiego oraz śródsudeckiego). Do trzeciego z eksperymentów związanego z wpływem odczynu pH na piaskowce wytypowano arenity z Płakowic i Żerkowic, jako te, które wg Doktorantki są najbardziej prawdopodobnym źródłem materiału budowlanego dla obiektów architektonicznych z niniejszej dysertacji. W rozdziale tym bardzo skrupulatnie opisano kolejne etapy prowadzenia eksperymentów.

Jednymi z ciekawszych wniosków jest ten dotyczący ługowania pierwiastków, w tym krzemu (przy zastosowaniu techniki ICP-MS). Otrzymane wyniki sugerują bowiem, że ługowanie krzemu z kaolinitu mogło rozpocząć się szybciej w stosunku do ługowania Si

z illitu, „...przy czym jednak całkowite wylugowanie krzemu na koniec trwania eksperymentu biowietrzenia było większe dla piaskowców z dominującym illitem w spoiwie ilastym...”. Podobnie zachowywał się także glin w badanych próbkach. Słusznie zauważono, że pojawiające się fazy wtórne w procesie wietrzenia biologicznego tworzą barierę „...pomiędzy materiałem wietrzeniowym, a czynnikiem na niego oddziałującym, hamując dalsze rozpuszczanie materiału kamiennego...”. Fazy te stały się także przedmiotem dalszych badań w mikroskopie skaningowym.

Kolejną cenną obserwacją doktorantki jest zmiana pH odcieków pobieranych w trakcie trwania całego eksperymentu, która była silnie skorelowana z warunkami środowiskowymi. „We wszystkich roztworach z bakteriami, symulujących agresywne warunki wietrzenia biologicznego, zaobserwowano bowiem istotny spadek pH”. Spadek ten następował między 49 a 65 dniem trwania eksperymentu i kontynuował się do zakończenia doświadczenia. Za przyczynę tego spadku doktorantka uznaje procesy metabolizowania siarki pierwiastkowej przez bakterie, co skutkuje powstaniem kwasu siarkowego. Stabilność pH wykazywały natomiast roztwory symulujące kwaśne środowisko abiotyczne oraz te z wodą demineralizowaną.

Uzyskane wyniki analiz w trakcie prowadzonego eksperymentu pozwalają doktorantce wysunąć przypuszczenia odnośnie tego, jak może przebiegać degradacja obiektów zabytkowych wykonanych z danego rodzaju piaskowca. Zaobserwowała ona bowiem m.in. że największa ilość wtórnych faz mineralnych pojawia się w tych samych warunkach, w których następował znaczny spadek pH, czyli w zadanych agresywnych warunkach wietrzenia biologicznego. Ich ilość zależna była także od składu wyjściowego próbki, gdzie piaskowcach ze Szczytnej (o szkielecie ziarnistym zbudowanym gł. z kwarcu i krzemionkowych spoiwie) ich ilość była minimalna, natomiast w skałach o większej ilości spoiwa ilastego, nowe wtórne fazy były liczniejsze. Taki wniosek wydaje się być oczywisty w odniesieniu do zróżnicowania chemicznego próbki, gdzie większe bogactwo składników mineralnych, a co za tym idzie i bardziej zróżnicowany skład chemiczny, to bogatszy „pokarm dla bakterii”. Zaobserwowano także różnice w wietrzeniu piaskowców w zależności od tego, czy w spoiwie obecny jest illit czy kaolinit.

Interesującym wnioskiem zawartym w podrozdziale 8.4 jest to, że same mikroorganizmy obecne z piaskowcach nie tyle zwiększają stopień ługowania pierwiastków z próbki, co je istotnie przyspieszają.

Rozdział nr 9 to „Wnioski”. Doktorantka wielokrotnie w pracy podkreślała, że piaskowiec pozyskany z danego obiektu architektonicznego najprawdopodobniej pochodzi z danego kamieniołomu. W opinii recenzentki świadczy to o tym, że potrafi Ona podejść krytycznie i ostrożnie do własnych wyników badań. W przypadku badania pochodzenia surowca zastosowanego w danym obiekcie architektonicznym jest to bardzo istotne, w szczególności, gdy dysponuje się niewielką liczbą próbek.

Uważam, że Literatura nie powinna być traktowana jako kolejny rozdział w pracy, a jako odrębna jej część. Przy okazji należy podkreślić, że trudno było dopatrzyć się jakichkolwiek uchybień w cytowaniu literatury w całej pracy. Są one dosłownie pojedyncze.

Inne uwagi i komentarze:

- Błędy, jakie wychwycono w odniesieniu do cytowanej literatury to na str. 12 zacytowano pracę pani Wandy Wilczyńskiej-Michalik w taki sposób, jakby praca była autorstwa dwóch osób: Wilczyńskiej i Michalik oraz na str. 176 odwołano się do publikacji Prell, 2013 i Prell, 2014, gdzie zapewne chodzi o prace Prell i in., 2013 oraz Prell i Kryza, 2014.

- W niektórych częściach pracy doktorantka stosuje mało precyzyjne, jak na pracę naukową określenia np. próbki z Gorzeszowa, Batorówka, Złotna, Dusznik Zdrój i in. są do siebie „dosyć” zbliżone. Dobrze w takich przypadkach konkretyzować na czym ma to polegać.
- Dlaczego w pracy w analizie statystycznej uziarnienia piaskowców referencyjnych nie podawano wartości samej skośności, o której wspomniano w pracy, a I i III kwartyli?
- Dlaczego nie zdecydowano się na przeprowadzenie analiz SEM-EDS dla próbek piaskowców z zabytków?
- Rozdział nr 5 „Piaskowce referencyjne” wg recenzentki mógłby mieć nieco inaczej brzmiący tytuł, może np. „Piaskowce referencyjne – wyniki badań”.
- W treści pracy znajduje się bardzo duża liczba histogramów. O ile wyraźnie obrazują one uziarnienie próbki o tyle można było rozważyć ich kumulację i wykonanie rycin/tablicy np. z 6 histogramami na jednej stronie.
- W rozprawie doktorantka na podstawie wyników analiz i wykresów przedstawionych na termogramach wysuwa przypuszczenie, że w danej próbce mamy do czynienia np. z lepidokrokitem, czy takie przypuszczenia starano się uszczegółowić przy wykorzystaniu innych metod?

-
Drobne uchybienia stylistycznych, które zauważono w tekście rozprawy (należy podkreślić, że praca jest napisana bardzo! starannie) to m.in.:

- wspomniany wcześniej błąd w podaniu liczby lokalizacji pobrania próbek: raz 30, a w dalszej części tekstu już poprawnie 32 (potwierdza to też mapa),
- bardzo nieliczne błędy stylistyczne, literówki lub źle zastosowane znaki interpunkcyjne,
- pisane bez myślnika: południowo wschodni, zamiast południowo-wschodni.

Mimo tych nielicznych uchybień wyróżnić należy poprawność językową oraz staranność wykonania materiału ilustracyjnego w szczególności map. Bardzo trafnym zabiegiem w pracy przy prezentacji fotografii mikroskopowych było zastosowanie na każdej z nich tej samej skali. Dzięki temu bardzo czytelne są różnice w piaskowcach, choć nie zawsze (w szczególności w skałach bardzo drobnoziarnistych) są one widoczne w odniesieniu do składu mineralnego tych skał. Różnice takie dobrze widoczne są w szczególności w przypadku środkowego piaskowca ciosowego na ryc. 5.28 do 5.33.

Reasumując zaprezentowane powyżej wyniki badań, w szczególności te zaprezentowane w rozdziale nr 8 dotyczącym eksperymentalnych symulacji wietrzenia, uważam, że Doktorantka Katarzyna Szadkowska zrealizowała w stopniu zdecydowanie satysfakcjonującym postawione cele badawcze. Wykazała się umiejętnością w posługiwaniu się warsztatem badawczym, potrafi formułować hipotezy naukowe i je weryfikować. W opinii recenzentki praca zasługuje na wyróżnienie.

Mimo drobnych uwag krytycznych i stawianych w recenzji pytań stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa Pani mgr Katarzyny Szadkowskiej pt. „Zróżnicowanie petrograficzne, proveniencja i procesy degradacji piaskowców z wybranych detali architektonicznych Dolnego Śląska” spełnia wszystkie wymagania formalne i merytoryczne stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dnia 20 lipca 2018 r. z późniejszymi zmianami, określone w art. 187 Ustawy (Dz.U.2018; poz. 1668). Może być podstawą jej publicznej obrony.

Zwracam się zatem z prośbą do Rady Naukowej Dyscypliny Nauk o Ziemi i Środowisku oraz Geografii Społeczno-Ekonomicznej i Gospodarki Przestrzennej Uniwersytetu Wrocławskiego o dopuszczenie Pani mgr Katarzyny Szadkowskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Michał Jędrzejko