

Załącznik nr 2  
do wniosku o przeprowadzenie  
postępowania habilitacyjnego  
z dnia 11.01.2019

## **AUTOREFERAT**

**przedstawiający opis dorobku oraz osiągnięć naukowych  
na stopień naukowy doktora habilitowanego**

**dziedzina: Nauki o Ziemi**

**dyscyplina: Oceanologia**

**dr Katarzyna Łukawska-Matuszewska**

**Uniwersytet Gdański  
Gdynia 2019**

**1. Imię i nazwisko****Katarzyna Łukawska-Matuszewska****2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe - z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej****2013** Analityk GIS, Uniwersytet Gdański**2006** Doktor Nauk o Ziemi w zakresie Oceanologii, Uniwersytet Gdański, praca doktorska pt. „*Wpływ warunków środowiskowych na remobilizację fosforu z osadów do wody*” wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Jerzego Bolałka (recenzenci: prof. dr hab. Lucyna Falkowska i prof. dr hab. Andrzej Górniak)**2001** Magister oceanografii, specjalność oceanografia fizyczna, Uniwersytet Gdański**3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych****od 2009** Wydział Oceanografii i Geografii, Instytut Oceanografii, Zakład Chemii Morza i Ochrony Środowiska Morskiego, stanowisko: adiunkt**2006-2007** Instytut Oceanografii UG, stanowisko: starszy referent**2001-2006** Środowiskowe Studium Doktoranckie, Uniwersytet Gdański Wydział Biologii, Geografii i Oceanologii.

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

a) tytuł osiągnięcia naukowego:

**Formowanie i uwalnianie składników alkaliczności z osadów mórz szelfowych do wody a wczesna diagenetyza**

b) autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa, recenzenci wydawniczy:

**Tabela 1.** Wykaz prac wchodzących w skład osiągnięcia naukowego

Lp.	Publikacja	IF z roku wydania	Punktacja MNiSW
1.	<b>Łukawska-Matuszewska K.</b> , Kielczewska J., Bolałek J. (2014) Factors controlling spatial distributions and relationships of carbon, nitrogen, phosphorus and sulphur in sediments of the stratified and eutrophic Gulf of Gdansk. Cont. Shelf Res. 85, 168–180, <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.csr.2014.06.010">http://dx.doi.org/10.1016/j.csr.2014.06.010</a> .	1,892	30
2.	<b>Łukawska-Matuszewska K.</b> , Kielczewska J. (2016) Effects of near-bottom water oxygen concentration on biogeochemical cycling of C, N and S in sediments of the Gulf of Gdansk (southern Baltic). Cont. Shelf Res. 117, 30-42, <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.csr.2016.02.001">http://dx.doi.org/10.1016/j.csr.2016.02.001</a> .	2,064	30
3.	<b>Łukawska-Matuszewska K.</b> (2016) Contribution of non-carbonate inorganic and organic alkalinity to total measured alkalinity in pore waters in marine sediments (Gulf of Gdansk, S-E Baltic Sea). Mar. Chem. 186, 211-220, <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2016.10.002">http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2016.10.002</a> .	2,457	40
4.	<b>Łukawska-Matuszewska K.</b> , Grzybowski W., Szewczun A., Tarasiewicz P. (2018) Constituents of organic alkalinity in pore water of marine sediments. Mar. Chem. 200, 22-32, <a href="https://doi.org/10.1016/j.marchem.2018.01.012">https://doi.org/10.1016/j.marchem.2018.01.012</a> .	3,416 <sup>1)</sup>	40
5.	<b>Łukawska-Matuszewska K.</b> , Graca B. (2018) Pore water alkalinity below the permanent halocline in the Gdańsk Deep (Baltic Sea) - Concentration variability and benthic fluxes. Mar. Chem. 204, 49-61, <a href="https://doi.org/10.1016/j.marchem.2018.05.011">https://doi.org/10.1016/j.marchem.2018.05.011</a> .	3,416 <sup>1)</sup>	40
<b>SUMA:</b>		<b>13,245</b>	<b>180</b>

<sup>1)</sup> ponieważ w trakcie przygotowywania wniosku IF za rok 2018 nie był jeszcze znany, dla publikacji z tego roku podałam wskaźnik 5-cio letni

c) omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

## Wprowadzenie

Alkaliczność całkowita (ang. total alkalinity,  $A_T$ ) określa pojemność buforową wody morskiej w stosunku do kwasów. Zgodnie z definicją Dicksona (1981),  $A_T$  jest to ilość moli  $H^+$  równoważna nadmiarowi akceptorów protonów (czyli zasad powstających ze słabych kwasów o stałej dysocjacji  $\leq 10^{-4,5}$  przy  $25^\circ C$ ) nad donorami protonów w 1 kg wody morskiej. Im większa  $A_T$ , tym większa zdolność wody morskiej do przeciwstawiania się zmianom pH. Jest to szczególnie istotne w czasach rosnącego stężenia  $CO_2$  w atmosferze i związanych z nim zmian klimatu oraz zakwaszaniem oceanów. Jak ważna jest rola oceanów pokazują m. in. wyliczenia Le Quéré i in. (2018). Autorzy szacują, że oceany pochłaniają około 26%  $CO_2$  emitowanego do atmosfery w wyniku spalania paliw kopalnych oraz ze źródeł przemysłowych (dane za lata 2007-2016).

Zmienność  $A_T$  w otartych wodach powierzchniowych oceanu światowego jest raczej niewielka, z uwagi na bardzo długi czas rezydencji wody (ok.  $10^5$  lat) (Sundquist, 1991; Müller i in., 2016). Za zmiany  $A_T$ , podobnie jak w przypadku zasolenia, odpowiadają przede wszystkim parowanie i opady (Millero i in. 1998), a jej głównymi składnikami są wodorowęglany i węglany oraz borany (Lueker i in., 2000):

$$A_T = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] - [H^+]. \quad (1)$$

Znacznie większe zróżnicowanie obserwowane jest w morzach szelfowych, gdzie dopływ wód rzecznych, denitryfikacja oraz formowanie  $CaCO_3$  mogą dodatkowo wpływać na  $A_T$  (Hjalmarsson i in., 2008; Cai i in. 2010; Gustafsson i in. 2014). Znaczenie mogą mieć także procesy zachodzące w osadach, co zademonstrowano w badaniach modelowych przeprowadzonych w ostatnich kilkunastu latach. Przykładowo Hu i Cai (2011) oszacowali, że formowanie  $A_T$  podczas denitryfikacji oraz redukcji siarczanów i strącania piryty w osadach szelfu kontynentalnego wynosi  $4-5 \text{ Tmol rok}^{-1}$ . Z kolei Chen (2002) oraz Thomas i in. (2009) oszacowali ładunek  $A_T$  uwalnianej z osadów mórz przybrzeżnych na  $16-31 \text{ Tmol rok}^{-1}$ . Dla porównania, dopływ  $A_T$  do oceanu z wodami rzeczными wynosi od 32 do  $36 \text{ Tmol rok}^{-1}$  (Berner i in., 1983; Lerman i Mackenzie, 2005). Mimo rozbieżności w szacunkach dotyczących roli osadów jako źródła  $A_T$ , można oczekiwać, że w obszarach o wysokiej produktywności, gdzie duże powierzchnie dna objęte są niedoborami tlenu, beztlenowa diagenaza będzie istotnie wpływać zarówno na strumienie bentosowe jak i stężenie  $A_T$  w wodach porowych. Wzrost  $A_T$

będzie powodować zwiększenie pojemności buforowej wody, a tym samym może przeciwdziałać wzrostowi stężenia atmosferycznego CO<sub>2</sub> i zakwaszeniu oceanów.

Badania nad alkalicznością w Morzu Bałtyckim prowadzono kilkakrotnie. W większości były to badania dotyczące wód powierzchniowych, m.in. dopływu A<sub>T</sub> wraz z wodami rzek, czasowej i przestrzennej zmienności A<sub>T</sub> (Ohlson i Anderson, 1990; Hjalmarsen i in., 2008; Beldowski i in., 2010), wymiany CO<sub>2</sub> między morzem i atmosferą (Omstedt i in., 2009; Wesslander i in., 2010; Müller i in., 2016) oraz wpływu rozpuszczonej materii organicznej na system kwasowo-zasadowy (Kuliński i in., 2014; Ulfsbo i in. 2015). Istnieją również prace (np. Ulfsbo i in. 2011; Omstedt i in., 2012), w których za pomocą modelowania analizowano zmiany pH wód Bałtyku związane ze zwiększonym dopływem substancji biogenicznych, nasiloną produkcją pierwotną i mineralizacją oraz wzrastającym stężeniem CO<sub>2</sub> w atmosferze. Tematem badań modelowych była także dekompozycja materii organicznej przy ograniczonej dostępności tlenu w wodach głębinowych i jej wpływ na alkaliczność i pH (Schneider i in., 2002; Ulfsbo i in. 2011; Edman i Omstedt, 2013). Bałtyk jest półzamkniętym morzem śródlądowym. Ograniczona wymiana wód z oceanem i duży dopływ rzeczny sprawiają, że zasolenie w Bałtyku jest znacznie mniejsze niż w morzach otwartych. Z uwagi na małą pojemność buforową, jest on bardziej podatny na zakwaszenie (Hjalmarsen i in., 2008; Kuliński i in., 2017). Dodatkowo, szereg uwarunkowań naturalnych, jak gradienty zasolenia, stratyfikacja w kolumnie wody, duży dopływ materii organicznej z lądu, a także antropogeniczna eutrofizacja powoduje, że system kwasowo-zasadowy w Bałtyku jest bardzo złożony (Kuliński i in., 2017). Ponieważ znaczne obszary dna Morza Bałtyckiego objęte są niedoborami tlenu (Carstensen i in., 2014), produkcja oraz uwalnianie A<sub>T</sub> z beztlenowych osadów może podnosić jego zdolność do pochłaniania CO<sub>2</sub>. Modelowe badania Gustafssona i in. (2014) wykazały, że stężenie A<sub>T</sub> w Bałtyku jest większe niż wynikałoby z ładunku wprowadzanego przez rzeki. Wskazuje to, że musi istnieć inne, wewnętrzne źródło A<sub>T</sub>. Źródłem tym może być np. denitryfikacja, redukcja żelaza połączona z formowaniem FeS<sub>2</sub>, wietrzenie glinokrzemianów oraz dopływ wód podziemnych (Wallmann i in., 2008; Hu i Cai, 2011; Krumins i in., 2013).

Biorąc pod uwagę powyższe postawiłem hipotezę, że procesy diagenetyczne w powierzchniowych osadach morskich są istotnym wewnętrznym źródłem alkaliczności w Morzu Bałtyckim.

Główne cele mojej pracy obejmowały:

- 1) zbadanie wpływu warunków środowiskowych na zawartość i regenerację pierwiastków biogenicznych (C, N, P i S) z osadów do wody w rejonie Basenu Gdańskiego,

- 2) zbadanie zmienności stężenia oraz kompozycji (udział węglanów i wodorowęglanów oraz innych zasad nieorganicznych i organicznych) alkaliczności całkowitej w wodach porowych,
- 3) określenie dominujących składników alkaliczności organicznej w wodach porowych poprzez powiązanie jej stężenia z ilościową i jakościową charakterystyką rozpuszczonej materii organicznej uzyskaną przy użyciu spektroskopii fluorescencyjnej,
- 4) oszacowanie wielkości strumienia alkaliczności całkowitej na granicy wody i osadów oraz określenie udziału różnych składników w tym strumieniu,
- 5) oszacowanie wpływu redukcji żelaza i formowania pirytu na strumień alkaliczności całkowitej z osadu do wody,
- 6) ocena znaczenia produkcji alkaliczności w trakcie wczesnej diagenety w osadach na system kwasowo-zasadowy w Bałtyku.

### **Omówienie osiągniętych wyników**

#### **Wpływ warunków środowiskowych na zawartość i regenerację pierwiastków biogenicznych (C, N, P i S) z osadów do wody w rejonie Basenu Gdańskiego**

Biogeochemiczne obiegi węgla, azotu, fosforu i siarki w środowisku morskim są ze sobą ściśle powiązane poprzez produkcję i respirację materii organicznej (ang. organic matter, OM). Obumarła OM opada do dna, gdzie ulega mikrobiologicznemu rozkładowi z wykorzystaniem różnych akceptorów elektronów. O tym, który proces dominuje w osadzie decyduje kilka czynników: (1) tempo sedymentacji, (2) skład osadu, (3) bioturbacje i bioirygacja, (4) hydrodynamika oraz (5) warunki (natlenienie, zasolenie) w wodzie nad osadem (Jørgensen, 2000). Przyjmuje się, że kolejność procesów jest następująca: redukcja  $O_2$ ,  $NO_3^-$ ,  $Mn(IV)$ ,  $Fe(III)$  i  $SO_4^{2-}$  oraz metanogeneza (Froelich i in., 1979). Sposób, w jaki następuje degradacja, wpływa na ilość OM akumulowanej w osadzie (Jørgensen i in., 1990; Carman i Rahm, 1997). Ma także wpływ na skład chemiczny wód porowych i strumienie substancji na granicy wody i osadów (Berner i in., 1970; Carman i Rahm, 1997). W osadach mórz szelfowych warstwa tlenowa osadu ograniczona jest do kilku mm, zatem utlenianie OM przebiega głównie w procesach beztlenowych. W rejonach przybrzeżnych około 50-75% OM jest rozkładane na drodze mikrobiologicznej redukcji siarczanów (np. Middelburg i in., 1993).

Zawartość węgla, azotu całkowitego, fosforu i siarki w osadach Basenu Gdańskiego zmienia się w zależności od głębokości, typu osadu, tempa sedymentacji oraz natlenienia w przydennej warstwie wód (**publikacja 4b1 i 4b2**). Ich zawartość zwiększa się wraz ze

wzrostem głębokości i zawartości drobnoziarnistej frakcji w osadzie (**publikacja 4b1**). W przypadku azotu całkowitego (TN) dodatkowym istotnym czynnikiem kształtującym stężenie w osadzie jest odległość od lądowych źródeł materii (**publikacja 4b1**). Zawartość TN w lądowej materii pochodzenia roślinnego, składającej się głównie z lignin i celulozy, jest mniejsza niż w materii wytworzonej w środowisku morskim (Faganelli i in., 1988). Dlatego molowy stosunek węgla organicznego do azotu całkowitego (OC:TN) w osadach strefy przybrzeżnej jest mniejszy niż w innych rejonach. Największą zawartością pierwiastków biogenicznych charakteryzują się muły i łył zdeponowane poniżej halokliny, gdzie w wodzie nad osadem panuje hypoksja (stężenie tlenu  $\leq 2 \text{ ml l}^{-1}$ ) lub warunki beztlenowe. Duże tempo sedymentacji oraz mała dostępność tlenu w tym rejonie intensyfikuje redukcję siarczanów i produkcję siarkowodoru w osadzie. Siarkowodor reaguje z hydroksotlenkami żelaza (III) z wytworzeniem pirytu. W rezultacie siarka i żelazo są usuwane z obiegu i odkładane w osadzie (Raiswell i Canfield, 2012). Ma to odzwierciedlenie w stosunku węgla organicznego do siarki całkowitej (OC:TS), którego wartości w osadach głębokowodnych są znacząco mniejsze niż w rejonie płytkowodnym (**publikacja 4b2**). Badania wykazały również, że długotrwały deficyt tlenu w strefie przydennej przyczynia się do usuwania z osadu fosforu związanego z żelazem III (**publikacja 4b1**). Zawartość C, N i P jest największa w powierzchniowej warstwie osadu i maleje wraz z jego głębokością (**publikacja 4b1 i 4b2**). Jest to związane z (1) postępującą mineralizacją OM oraz (2) zwiększoną dostawą materii do osadu wynikającą z eutrofizacji w rejonie badań. Stężenie siarki w profilu osadu wykazuje tendencję odwrotną. Wzrost zawartości tego pierwiastka w głąb osadu związany jest z formowaniem pirytu, które zależy głównie od stężenia siarkowodoru i dostępności Fe (III) do redukcji, ale również czasu reakcji tych dwóch składników (Canfield i in., 1992).

Procesy wczesnej diagenety w osadzie mają odzwierciedlenie także w składzie chemicznym wód porowych. Stężenie rozpuszczonego węgla nieorganicznego, siarkowodoru, amoniaku, fosforanów oraz  $A_T$  w wodach porowych jest kilkakrotnie większe niż w toni wodnej i rośnie wraz z głębokością osadu (**publikacja 4b2**). Z kolei stężenie siarczanów maleje, ponieważ są one zużywane podczas mikrobiologicznego rozkładu OM. Rezultaty zaprezentowane w **publikacji 4b2** były przyczynkiem do dalszych badań nad alkalicznością wód porowych przedstawionych w **publikacjach 4b3-4b5**. Okazało się bowiem, że nawet 30%  $A_T$  może wynikać z obecności substancji innych niż rozpuszczony węgiel nieorganiczny, tworzących osobne układy kwas-zasada. Tak więc w trakcie wczesnej diagenety powstaje szereg substancji, które następnie mogą być uwalniane z osadu do wody. Jednak, w zależności od warunków środowiskowych, głównie zawartości OM w osadzie oraz natlenienia, wielkość

strumienia substancji do wody nad osadem jest bardzo zmienna (**publikacja 4b2**). Przy stężeniu tlenu  $\leq 2 \text{ ml l}^{-1}$  mineralizacja materii zachodzi głównie na drodze redukcji siarczanów, a wody porowe zostają wzbogacone w siarkowodór, amoniak i fosforany (**publikacja 4b2**). Największe strumienie siarkowodoru i amoniaku (odpowiednio  $1240$  i  $924 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ dzień}^{-1}$ ) na granicy wody i osadu odnotowano w rejonach, gdzie hypoksja występuje sezonowo, w związku ze zwiększonym dopływem OM do dna w sezonie wegetacyjnym. Dla porównania strumienie w warunkach tlenowych wynosiły  $0,08 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ dzień}^{-1}$  w przypadku siarkowodoru i  $123 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ dzień}^{-1}$  w przypadku amoniaku. Małe wartości są rezultatem niewielkiej zawartości siarkowodoru i amoniaku w natlenionych osadach. Wielkość strumienia rozpuszczonego węgla nieorganicznego w warunkach hypoksji ( $1015\text{-}1079 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ dzień}^{-1}$ ) była zbliżona, do tych zmierzonych w warunkach beztlenowych ( $1208 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ dzień}^{-1}$ ). Największy strumień węgla równy  $2775 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ dzień}^{-1}$  odnotowano w warunkach tlenowych. Wynika to z tego, że mineralizacja morskiej OM w warunkach tlenowych jest bardziej wydajna niż przy ograniczonym dostępie tlenu (np. Hansen i Blackburn, 1991; Kristensen i in., 1995).

Dalsze rozprzestrzenianie się niedoboru tlenu w wodach głębinowych związane z eutrofizacją, najprawdopodobniej spowoduje zmianę zdolności osadu do magazynowania i uwalniania pierwiastków biogenicznych. Można spodziewać się, że nastąpi wzrost akumulacji OM w osadzie. Jednocześnie zwiększą się strumienie bentosowe siarkowodoru i amoniaku. Wraz z obniżeniem potencjału oksydacyjno-redukcyjnego, zmniejszy się ilość żelaza (III) niezbędnego do wiązania fosforu w osadzie, co zwiększy uwalnianie fosforanów z osadu do wody. W wyniku redukcji siarczanów, wzrośnie stężenie siarkowodoru, który może wytrącać w obrębie osadów żelazo. Zbyt mała dostępność tlenu negatywnie wpłynie na połączoną nityfikację i denityfikację; w efekcie stężenie azotu w ekosystemie wzrośnie.

### **Zmiany stężenia oraz kompozycji alkaliczności całkowitej w wodach porowych**

W otwartych wodach oceanicznych, gdzie w porównaniu do rozpuszczonego węgla nieorganicznego stężenie innych zasad jest niewielkie, głównymi składnikami  $A_T$  są wodorowęglany, węglany, i borany (równanie 1). Jednak w warunkach beztlenowych znaczący wkład w  $A_T$  mogą mieć także inne związki (np. amoniak i siarkowodór) tworzące osobne układy kwas-zasada (Dickson, 1981; Hiscock i Millero, 2006):

$$A_T = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] - [\text{H}^+] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] + A_o. \quad (2)$$



Z kolei w estuariach, dodatkowym źródłem alkaliczności mogą być kwasowe grupy funkcyjne obecne w rozpuszczonej materii organicznej (Cai i in., 1998; Hernández-Ayon i in., 2007; Muller i Bleie, 2008; Kuliński i in., 2014).

Wyjątkowym środowiskiem, gdzie różnica między alkalicznością węglanową (ang. carbonate alkalinity,  $A_C = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$ ) a całkowitą będzie szczególnie widoczna, są wody porowe osadów morskich. Berner i in. (1970) wykazali że w osadach Morza Czarnego rozbieżność ta sięga 15%. Obecność dodatkowych zasad jest rezultatem szeregu reakcji mikrobiologicznych i abiotycznych zachodzących w osadzie w trakcie wczesnej diagenety. Wśród najważniejszych procesów należy wymienić: beztlenową mineralizację OM z wykorzystaniem Mn, Fe i siarczanów jako akceptorów elektronów, denitrifikację, beztlenowe utlenianie metanu oraz strącanie i rozpuszczanie węglanu wapnia (Ritger i in., 1987; Krumins i in., 2013; Rassmann i in., 2016). Również dopływ wód podziemnych może podnosić  $A_T$  wód porowych, jak ma to miejsce na przykład w Zatoce Puckiej (Bołalek, 1992). W skali globalnej formowanie i uwalnianie  $A_T$  z osadów mórz przybrzeżnych może być ważnym mechanizmem przeciwdziałającym negatywnym skutkom rosnącego stężenia  $\text{CO}_2$  w atmosferze (Chen, 2002; Thomas i in., 2009; Hu i Cai, 2011). Mimo to literatura dotycząca  $A_T$  w wodach porowych jest uboga, a w nielicznych istniejących pracach, alkaliczność mierzona metodą miareczkową jest utożsamiana z alkalicznością węglanową (np. Jørgensen i in., 1990; Carman i Rahm, 1997; Chatterjee i in., 2011). Wpływ dodatkowych nieorganicznych zasad na  $A_T$  i pH w wodach porowych uwzględniony został przez Bernera i in. (1970), Ben-Yakova (1973) oraz Emersona i in. (1980). Wpływ organicznych zasad na  $A_T$  w wodach porowych nie został opisany w literaturze.

Do przeprowadzenia badań skłoniły mnie własne obserwacje (**publikacja 4b2**), że w wodach porowych Zatoki Gdańskiej całkowita alkaliczność mierzona metodą miareczkową jest w wielu przypadkach znacznie większa niż stężenie całkowitego rozpuszczonego węgla nieorganicznego (ang. total dissolved inorganic carbon,  $C_T = [\text{CO}_2^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$ ). Dlatego postanowiłam określić udział niewęglanowych zasad nieorganicznych oraz alkaliczności organicznej w całkowitej alkaliczności w wodach porowych (**publikacja 4b3**). Stężenie alkaliczności organicznej (ang. organic alkalinity,  $A_O$ ) wyznaczyłam jako różnicę między całkowitą alkalicznością mierzoną metodą miareczkową ( $A_{T\text{meas.}}$ ) a alkalicznością węglanową ( $A_{T\text{calc.}}$ ) wyliczoną ze stężenia  $C_T$  oraz alkalicznością pochodzącą od innych zasad nieorganicznych (ang. non-carbonate inorganic bases, N-CIBs). Wśród N-CIBs uwzględniłam siarkowodór, amoniak, fosforany, borany oraz siarczany. Badania przeprowadziłam na trzech stacjach położonych w Basenie Gdańskim (**publikacja 4b3**).  $A_{T\text{meas.}}$  w rejonie badań wynosiła

od 1632 do 14 460  $\mu\text{mol l}^{-1}$  i rosła w głąb osadu, podobnie jak stężenia pozostałych parametrów (z wyjątkiem siarczanów). Wysoka zawartość nieorganicznych i organicznych substancji powstających w trakcie rozkładu OM w osadzie sprawiła, że  $A_{T\text{meas.}}$  w wodzie porowej była nawet o 38% większa niż  $A_{T\text{calc.}}$ . Stężenie nadmiarowej alkaliczności ( $A_{T\text{excess}}$ ) wynosiło od 56 do 3972  $\mu\text{mol l}^{-1}$  i wzrastało wraz z głębokością osadu. W zależności od warstwy osadu N-CIBs stanowiły 4-35%, a  $A_{\text{O}}$  1-27%  $A_{T\text{meas.}}$ . Na podstawie zależności pomiędzy analizowanymi parametrami, można stwierdzić że głównym źródłem  $A_{T\text{excess}}$  była beztlenowa mineralizacja OM; dlatego  $A_{T\text{excess}}$  była proporcjonalna do stężenia siarkowodoru, amoniaku i fosforanów oraz rozpuszczonego węgla organicznego. Badania wykazały ponadto, że udział N-CIBs i  $A_{\text{O}}$  w  $A_{\text{T}}$  podlega wyraźnym zmianom przestrzennym, a także najprawdopodobniej sezonowym. Z uwagi na duże stężenie, te dodatkowe składniki powinny być uwzględniane podczas konstruowaniu budżetu alkaliczności w Morzu Bałtyckim. Ich uwzględnienie poprawi dokładność obliczeń parametrów systemu kwasowo-zasadowego, a tym samym zmniejszy niepewność prognozowanych zmian pH wody morskiej.

### **Składniki alkaliczności organicznej w wodach porowych**

Rezultaty zaprezentowane w **publikacji 4b3** jednoznacznie wskazują, że w przypadku wód porowych  $A_{\text{T}}$  nie może być utożsamiana z alkalicznością węglanową. Oprócz nieorganicznych zasad takich jak siarkowodor, amoniak czy fosforany, również organiczne produkty rozkładu OM mogą podnosić alkaliczność wody porowej (równanie 2). Alkaliczność organiczna ( $A_{\text{O}}$ ) jest słabo poznana, zarówno pod kątem stężenia jak i kompozycji. Główne klasy związków organicznych, które mogą mieć wpływ na system kwasowo-zasadowy w wodzie porowej to, podobnie jak w toni wodnej, kwasy karboksylowe, aminy, fenole i węglowodany (Cai i in., 1998; Hernandez-Ayon i in., 2007; Muller i Bleie, 2008). Próbę określenia głównych składników  $A_{\text{O}}$  w wodach porowych podjęłam w **publikacji 4b4**. W tym celu stężenie  $A_{\text{O}}$  zostało powiązane z ilościową i jakościową charakterystyką rozpuszczonej materii organicznej uzyskaną przy użyciu spektroskopii fluorescencyjnej.

Stężenie  $A_{\text{O}}$  w wodach porowych w Zatoce Gdańskiej wynosiło 104–1505  $\mu\text{mol l}^{-1}$  i wzrastało wraz z głębokością osadu. Rosnącemu stężeniu towarzyszył wzrost znormalizowanej absorbancji w ultrafiolecie (254 nm) oraz fluorescencji. Na tej podstawie można stwierdzić, że  $A_{\text{O}}$  jest związana głównie z występowaniem substancji humusowych (**publikacja 4b4**). Zaobserwowano, że gdy materia jest rozkładana przy użyciu substancji, które w szeregu utleniaczy poprzedzają siarczany, prawie cała nadmiarowa alkaliczność (różnica między alkalicznością całkowitą a alkalicznością węglanową,  $A_{T\text{excess}}$ ) pochodzi od

zdysocjowanych kwasów organicznych. W osadach, gdzie mineralizacja materii zachodzi głównie na drodze redukcji siarczanów, stężenie  $A_0$  jest zbliżone do stężenia nieorganicznych, innych niż węglanowe składników alkaliczności (NCIBs). Alkaliczność związana z produkcją NCIBs jest przynajmniej częściowo odwracalna, z uwagi na utlenianie siarkowodoru będącego jej dominującym składnikiem. Z kolei  $A_0$  wynika głównie z obecności odpornych na degradację substancji humusowych i dlatego jest bardziej stabilna. Uwalnianie  $A_0$  z osadów może podnosić zdolność wody morskiej do zobojętniania kwasów. Dlatego  $A_0$  w wodach porowych oraz jej strumienie bentosowe powinny być uwzględniane w modelowaniu systemu kwasowo-zasadowego w morzach szelfowych.

### **Degradacja materii organicznej w osadzie jako źródło alkaliczności całkowitej**

W poprzednich punktach przedstawiłam rezultaty badań, na podstawie których można było stwierdzić m.in., że rozkład materii organicznej w osadach prowadzi do wzrostu  $A_T$  w wodach porowych (**publikacja 4b2**) oraz, że znaczną jej część stanowią rozpuszczone substancje nieorganiczne, inne niż węglany i wodorowęglany (**publikacja 4b3**). Jednak na podstawie wyników zaprezentowanych w tych publikacjach, nie można było oszacować strumienia  $A_T$  na granicy wody i osadu. Aby zrealizować ten cel, przeanalizowano wody porowe pobrane z trzech stacji zlokalizowanych w rejonie Głębi Gdańskiej (**publikacja 4b5**). Wybór Głębi Gdańskiej na rejon badań był podyktowany tym, że w osadach beztlenowych przewaga  $A_T$  nad  $A_C$  jest szczególnie duża (**publikacja 4b3**). Strumienie  $A_T$  ( $J_{Alk.}$ ) wyliczono jako sumę strumieni poszczególnych składników alkaliczności – węglanów, wodorowęglanów, boranów, fosforanów, krzemianów, amoniaku, siarkowodoru oraz siarczanów.  $J_{Alk.}$  zmieniał się od 727 do 2270  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{dzień}^{-1}$ , średnio wynosił 1397 (**publikacja 4b5**). Wilekość strumienia była tym większa, im mniejsze było stężenie tlenu w wodzie nad osadem.  $J_{Alk.}$  był zdominowany przez węglany i wodorowęglany. Wśród pozostałych składników największy udział miał siarkowódór, którego strumień stanowił do 30%  $J_{Alk.}$ . Udział amoniaku i fosforanów w  $J_{Alk.}$  wynosił około 1-3%. Pozostałe zasady odpowiadały za mniej niż 0,5%  $J_{Alk.}$ . Duży wpływ na  $J_{Alk.}$  miał wielki wlew wód z Morza Północnego do Bałtyku (**publikacja 4b5**), który nastąpił w grudniu 2014, a do Głębi Gdańskiej dotarł w styczniu 2015 (Rak, 2016). Dopływ do dna lepiej natlenionych wód powodował utlenianie siarkowodoru, a tym samym zmniejszał uwalnianie alkaliczności z osadu na dwóch najpłytszych stacjach (głębokość 106-107 m). Jednak na stacji najgłębszej (108 m) udział siarkowodoru w  $J_{Alk.}$  w obydwu sezonach był duży. W tym rejonie utlenianie nie kompensowało redukcji siarczanów zachodzącej w beztlenowych warstwach osadu. Wskazuje to, że ilość tlenu dostarczona podczas wlewu była

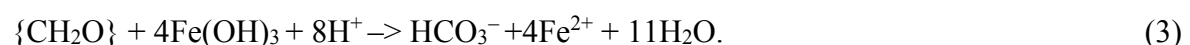
niewystarczająca, aby utlenić zarówno materię organiczną w osadach jak i zredukowane związki zakumulowane w osadzie podczas długotrwałej stagnacji.

Średni roczny strumień  $A_T$  w rejonie Głębi Gdańskiej (w obliczeniach uwzględniono, że  $J_{Alk}$  ulega zmniejszeniu w wyniku utleniania siarkowodoru) wynosi  $0,41 \text{ Mmol km}^{-2} \text{ rok}^{-1}$ . Jest to wartość zbliżona do ładunku wprowadzanego do Bałtyku przez Wisłę, który wynosi  $0,49 \text{ Mmol km}^{-2} \text{ rok}^{-1}$ . Oznacza to, że beztlenowe osady morskie oraz gleby w zlewni mają zbliżony potencjał do generowania  $A_T$ . Należy jednak pamiętać o tym, że rzeki dostarczają  $A_T$  bezpośrednio do wód powierzchniowych, podczas gdy przenoszenie alkaliczności z wód głębinowych jest ograniczane przez stratyfikację w kolumnie wody. Aby w pełni ocenić znaczenie procesów wewnętrznych jako źródła  $A_T$  w Morzu Bałtyckim, niezbędne są badania przy użyciu modelowania numerycznego.

### **Tempo formowania pirytu w osadach Głębi Gdańskiej i wpływ procesu na wielkość strumienia alkaliczności całkowitej z osadu do wody**

Beztlenowa mineralizacja materii organicznej powoduje wzrost stężenia  $A_T$  w wodach porowych (Rassmann i in., 2016). Jednak po uwolnieniu do tlenowej warstwy styku wody i osadów, produkty tych reakcji (amoniak, siarkowodór,  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$ ) zostają szybko utlenione (Chen i Wang, 1999; Brenner i in., 2016). W konsekwencji stężenie  $A_T$  maleje. Dlatego, aby określić całkowity efekt beztlenowej diagenety na produkcję  $A_T$  w osadzie, oprócz reakcji redukcji uwzględnić należy także utlenianie oraz pogrzebywanie w osadzie (Hu i Cai, 2011; Krumins i in., 2013). Formowanie minerałów autogenicznych w Morzu Bałtyckim było badane wielokrotnie (np. Boesen i Postma, 1988; Sternbeck i Solhénus, 1997; Böttcher i Lepland, 2000; Neumann i in., 2005), jednak nie zajmowano się wpływem tych procesów na alkaliczność.

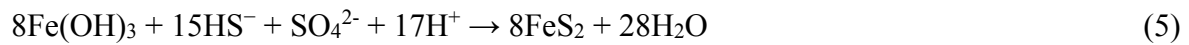
Podczas mineralizacji 1 mola materii organicznej na drodze redukcji siarczanów powstaje 1 mol  $A_T$ . Siarkowodór, będący produktem reakcji, może dyfundować ku powierzchni osadu, gdzie zostanie utleniony, albo strącić się z  $\text{Fe}^{2+}$ . W obydwu reakcjach powstaje  $\text{H}^+$ , dlatego stężenie  $A_T$  w wodach porowych maleje. Redukcja  $\text{Fe}^{3+}$  podczas mineralizacji materii organicznej o ogólnym wzorze  $\{\text{CH}_2\text{O}\}$  dostarcza aż 8 moli  $A_T$  (Rassmann i in., 2016):



Również ta reakcja jest odwracalna, a wytworzona  $A_T$  może zostać stracona poprzez utlenianie  $\text{Fe}^{2+}$ :



Jednak jeśli  $\text{Fe}^{2+}$  strąci się w osadzie w postaci pirytu, utlenianie nie będzie kompensować redukcji (**publikacja 4b5**). W efekcie stężenie  $A_T$  wzrośnie. Z sumarycznego równania tych procesów (Rassmann i in., 2016):



wynika, że wytworzenie 1 mola  $\text{FeS}_2$  powoduje wzrost  $A_T$  o 2 mole. Średnie tempo akumulacji pirytu w Głębi Gdańskiej w ostatnich 400 latach wynosi  $242 \mu\text{mol m}^{-2} \text{dzień}^{-1}$ , co jest równoważne wytworzeniu  $484 \mu\text{mol } A_T \text{ m}^{-2} \text{dzień}^{-1}$  (**publikacja 4b5**). Jednocześnie średni strumień  $A_T$  w rejonie badań wynosi  $1397 \mu\text{mol m}^{-2} \text{dzień}^{-1}$ . Oznacza to, że gdyby piryt w osadzie nie był formowany, strumień  $A_T$  z osadu do wody byłby mniejszy o 38%. Można więc stwierdzić, że w rejonie Głębi Gdańskiej redukcja żelaza, a następnie formowanie pirytu w beztlenowych osadach są istotnym wewnętrznym źródłem  $A_T$ .

### Wpływ przeprowadzonych badań na dyscyplinę Oceanografia

Alkaliczność w wodach porowych mórz szelfowych rzadko jest głównym przedmiotem badań. Co więcej, zagadnienie organicznych oraz nieorganicznych, innych niż rozpuszczony węgiel nieorganiczny, komponentów alkaliczności jest zazwyczaj pomijane. Zatem wśród najważniejszych osiągnięć naukowych omówionych przeze mnie prac, wymienić należy określenie znaczenia tych dodatkowych składników oraz wskazanie czynników decydujących o ich przestrzennej i czasowej zmienności. Przeprowadzona przeze mnie kwerenda literatury związanej z tematem badań wykazała, że są to pierwsze takie wyniki w obszarze Morza Bałtyckiego i jedne z nielicznych na świecie. Na szczególną uwagę zasługuje określenie stężenia alkaliczności organicznej w wodach porowych oraz wskazanie głównych grup związków wchodzących w jej skład, co zrobiono po raz pierwszy. Było to możliwe poprzez powiązanie stężenia tej części alkaliczności z ilościową i jakościową charakterystyką rozpuszczonej materii organicznej uzyskaną przy użyciu spektroskopii fluorescencyjnej. Alkaliczność organiczna jest związana głównie z występowaniem odpornych na degradację substancji humusowych, dlatego jest bardziej stabilna niż alkaliczność wynikająca z obecności siarkowodoru czy amoniaku, które mogą zostać utlenione w kolumnie wody. Uwalnianie zdysocjowanych kwasów organicznych z osadów może podnosić zdolność wody morskiej do przeciwstawiania się zmianom pH. Zatem alkaliczność organiczna powinna być uwzględniana w modelowaniu systemu kwasowo-zasadowego w morzach szelfowych.

Przedstawione publikacje wpisują się w światowy trend badań roli osadów jako źródła alkaliczności w środowisku morskim. Jednak w przeciwieństwie do wielu opracowań opartych na modelowaniu, bentosowe strumienie alkaliczności zostały oszacowane na podstawie analiz

chemicznych w wodzie i osadzie. Niewątpliwą zaletą jest określenie udziału poszczególnych składników w strumieniu alkaliczności całkowitej oraz wpływu warunków środowiskowych na jego wielkość. Za szczególnie istotne uważam określenie tempa formowania piryty w osadach Głębi Gdańskiej oraz wpływ tego procesu na uwalnianie alkaliczności z osadu do wody. Przeprowadzone w poprzednich latach badania z użyciem modelowania sugerowały, że diagenetyzacja w osadach beztlenowych, w tym formowanie minerałów autogenicznych, może stanowić ważne wewnętrzne źródło alkaliczności w Morzu Bałtyckim. Przeprowadzone przeze mnie badania nie tylko potwierdziły tę hipotezę, lecz również stały się podstawą do ilościowego opisu redukcji żelaza i siarczanów oraz formowania piryty jako źródła alkaliczności w Bałtyku. Rezultaty badań mogą być wykorzystywane podczas konstruowania budżetu alkaliczności w Morzu Bałtyckim. Mogą być także użyte przy modelowaniu zmian alkaliczności i pH, pod wpływem czynników takich jak eutrofizacja i rozprzestrzenianie się niedoboru tlenu przy dnie.

## Literatura

- Beldowski J., Loeffler A., Schneider B., Joensuu L., 2010. Distribution and biogeochemical control of total CO<sub>2</sub> and total alkalinity in the Baltic Sea. *J. Mar. Syst.* 81, 252–259.
- Ben-Yakov S., 1973. pH buffering of pore water of recent anoxic marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* 18, 86-94.
- Berner R.A., Scott M.R., Thomlinson C., 1970. Carbonate alkalinity in the pore waters of anoxic marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* 15, 544–549.
- Berner R.A., Lasaga A.C., Garrels R.M., 1983. The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *Am. J. Sci.* 283, 641–683.
- Boesen C., Postma D., 1988. Pyrite formation in anoxic environments of the Baltic. *Am. J. Sci.* 288, 575–603.
- Bolałek J., 1992. Ionic macrocomponents of the interstitial waters of Puck Bay. *Oceanologia* 33, 131-158.
- Böttcher M.E., Lepland A., 2000. Biogeochemistry of sulfur in a sediment core from the west-central Baltic Sea: evidence from stable isotopes and pyrite textures. *J. Mar. Syst.* 25, 299–312.
- Brenner H., Braeckman U., Le Guitton M., Meysman F.J.R., 2016. The impact of sedimentary alkalinity release on the water column CO<sub>2</sub> system in the North Sea. *Biogeosciences* 13, 841–863.
- Cai W.-J., Wang, Y., Hodson, R.E., 1998. Acid-base properties of dissolved organic matter in the estuarine waters of Georgia, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 473–483.
- Cai W. J., X. Hu, W. J. Huang, L. Q. Jiang, Y. Wang, T. H. Peng, X. Zhang, 2010. Alkalinity distribution in the western North Atlantic Ocean margins. *J. Geophys. Res. Ocean.* 115, 1–15.
- Canfield D.E., Raiswell R., Bottrell S.H., 1992. The reactivity of sedimentary iron minerals toward sulfide. *Am. J. Sci.* 292, 659-683.
- Carman R., Rahm L., 1997. Early diagenesis and chemical characteristics of interstitial water and sediments in the deep deposition bottoms of the Baltic Proper. *J. Sea Res.* 37, 25–47.
- Carstensen J., Andersen J.H., Gustafsson B.G., Conley D.J., 2014. Deoxygenation of the Baltic Sea during the last century. *PNAS* 111, 5628-5633.
- Chatterjee S., Dickens G.R., Bhatnagar G., Chapman W.G., Dugan B., Snyder G.T., Hirasaki G.J., 2011. Pore water sulphate, alkalinity, and carbon isotope profiles in shallow sediment above marine gas hydrate systems: A numerical modeling perspective. *J. Geophysic. Res.* 116, B09103.
- Chen C.T.A., Wang S.L., 1999. Carbon, alkalinity and nutrient budget on the East China Sea Continental Shelf. *J. Geophys. Res.* 104, 20675–20686.

- Chen C.T.A., 2002. Shelf-vs. dissolution-generated alkalinity above the chemical lysocline. *Deep-Sea Res. II* 49, 5365–5375.
- Dickson A. G. 1981. An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep-Sea Res.* 28A, 609–623.
- Edman M., Omstedt A., 2013. Modeling the dissolved CO<sub>2</sub> system in the redox environment of the Baltic Sea. *Limnol. Oceanogr.* 58, 74–92.
- Emerson S., Jahnke R., Bender M., Froelich P., Klinkhammer G., Bowser C., Setlock G., 1980. Early diagenesis in sediments from the eastern equatorial Pacific, I. Pore water nutrient and carbonate results. *Earth and Planetary Science Letters* 49, 57–80.
- Faganelli J., Malej A., Pezdic J., Malacic V., 1988. C:N:P ratios and stable C isotopic ratios as indicator of sources of organic matter in the Gulf of Trieste (northern Adriatic). *Oceanol. Acta* 11, 377–382.
- Froelich P.N., Klinkhammer G.P., Bender M.L., Luedtke N.A., Heath G.R., Cullen D., Dauphin P., Hammond D., Hartman B., 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1075–1090.
- Gustafsson E., Wällstedt T., Ch, Humborg Mörth C.-M., Gustafsson B.G., 2014. External total alkalinity loads versus internal generation: the influence of nonriverine alkalinity sources in the Baltic Sea. *Glob. Biogeochem. Cycles* 28, 1358–1370.
- Hansen L.S., Blackburn T.H., 1991. Aerobic and anaerobic mineralization of organic material in marine sediment microcosms. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 75, 283–291.
- Hernández-Ayón J.M., Zirino A., Dickson A.G., Camiro-Vargas T., Valenzuela-Espinoza E., 2007. Estimating the contribution of organic bases from microalgae to the titration alkalinity in coastal seawater. *Limnol. Oceanogr. Methods* 5, 225–232.
- Hiscock W.T., Millero F.J., 2006. Alkalinity of the anoxic waters in the Western Black Sea. *Deep-Sea Research II* 53, 1787–1801.
- Hjalmarsson S., Wesslander K., Anderson L.G., Omstedt A., Perttilä M., Mintrop L., 2008. Distribution, long-term development and mass balance calculation of total alkalinity in the Baltic Sea. *Cont. Shelf Res.* 28, 593–601.
- Hu X., Cai W.-J., 2011. An Assessment of Ocean Margin Anaerobic Processes on Oceanic Alkalinity Budget. *Global Biogeochem. Cycles* 25, GB3003.
- Jørgensen B.B., Bang M., Blackburn T.H., 1990. Anaerobic mineralization in marine sediments from the Baltic Sea-North Sea transition. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 59, 39–54.
- Jørgensen B.B., 2000. Bacteria and marine biogeochemistry. In: H.D. Schulz and M. Zabel *Marine Geochemistry*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 173 – 207.
- Kristensen E., Ahmed S.I., Devol A.H., 1995. Aerobic and anaerobic decomposition of organic matter in marine sediment: Which is fastest?. *Limnology and oceanography.* 40. 1430–1437.
- Krumins V., Gehlen M., Arndt S., Van Cappellen P., Regnier P., 2013. Dissolved inorganic carbon and alkalinity fluxes from coastal marine sediments: model estimates for different shelf environments and sensitivity to global change. *Biogeosciences* 10, 371–398.
- Kuliński K., Schneider B., Hammer K., Machulik U., Schulz-Bull D., 2014. The influence of dissolved organic matter on the acid-base system of the Baltic Sea. *J. Mar. Syst.* 132, 106–115.
- Kuliński K., Schneider B., Szymczycha B., Stokowski M., 2017. Structure and functioning of the acid–base system in the Baltic Sea. *Earth Syst. Dynam.* 8, 1107–1120.
- Le Quéré C., i inni. 2015. Global carbon budget 2015. *Earth Syst. Sci. Data* 7, 349–396.
- Lerman A., Mackenzie F.T., 2005. CO<sub>2</sub> air-sea exchange due to calcium carbonate and organic matter storage, and its implications for the global carbon cycle. *Aquat. Geochem.* 11, 345–390.
- Lueker T.J., Dickson A.G., Keeling C.D., 2000. Ocean pCO<sub>2</sub> calculated from dissolved inorganic carbon, alkalinity, and equations for K<sub>1</sub> and K<sub>2</sub>: validation based on laboratory measurements of CO<sub>2</sub> in gas and seawater at equilibrium. *Mar. Chem.* 70, 105–119.
- Middelburg J. J., Vlug T., Jaco F., van der Nat W.A., 1993. Organic matter mineralization in marine systems. *Global and Planetary Change* 8, 47–58.
- Millero F.J., Lee K., Roche M., 1998. Distribution of alkalinity in the surface waters of the major oceans. *Mar. Chem.* 60, 111–130.
- Muller F., Bleie B., 2008. Estimating the organic acid contribution to coastal seawater alkalinity by potentiometric titrations in closed cell. *Anal. Chim. Acta* 619, 183–191.

- Müller D.J., Schneider B., Rehder G., 2016. Long-term alkalinity trends in the Baltic Sea and their implications for CO<sub>2</sub>-induced acidification. *Limnol. Oceanogr.* 61, 1984-2002.
- Neumann T., Rausch N., Leipe T., Dellwig O., Berner Z., Böttcher M., 2005. Intense pyrite formation under low-sulfate conditions in the Achterwasser lagoon, SW Baltic Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 3619-3630.
- Ohlson M., Anderson L., 1990. Recent investigation of total carbonate in the Baltic Sea: changes from the past as a result of acid rain? *Mar. Chem.* 30, 259-267.
- Omstedt A., Gustafsson E., Wesslander K., 2009. Modelling the uptake and release of carbon dioxide in the Baltic Sea surface water. *Continental Shelf Research* 29, 870-885.
- Omstedt A., Edman M., Claremar B., Yurova A., 2012. Future changes in the Baltic Sea acid-base (pH) and oxygen balances. *Tellus B* 64, 19586.
- Raiswell R., Canfield D.E., 2012. The iron biogeochemical cycle. Past and Present. *Geochemical Perspectives 1. European Association of Geochemistry*. Retrieved June 6, 2016, <http://www.geochemicalperspectives.org/online/v1n1>. DOI: 10.7185/geochempersp.1.1.
- Rak D., 2016. The inflow in the Baltic Proper as recorded in January—February 2015. *Oceanologia* 58, 241–247.
- Rassmann J., Lansard B., Pozzato L., Rabouille Ch., 2016. Carbonate chemistry in sediment pore waters of the Rhône River delta driven by early diagenesis (NW Mediterranean). *Biogeosciences*, 5379 – 5394.
- Ritger S., Carson B., Suess E., 1987. Methane-derived authigenic carbonates formed by subduction induced pore-water expulsion along the Oregon/Washington margin. *Geol. Soc. Am. Bull.* 98, 147-156.
- Schneider B., G. Nausch, H. Kubsch, I. Petersohn, 2002. Accumulation of total CO<sub>2</sub> during stagnation in the Baltic Sea deep water and its relationship to nutrient and oxygen concentrations. *Mar. Chem.* 77, 277– 291.
- Sternbeck J., Sohlenius G., 1997. Authigenic sulfide and carbonate mineral formation in Holocene sediments of the Baltic Sea. *Chem. Geol.* 135, 55-73.
- Sundquist E. T., 1991. Steady- and non-steady-state carbonate-silicate controls on atmospheric CO<sub>2</sub>. *Quat. Sci. Rev.* 10: 283–296.
- Thomas H., Schiettecatte L.-S., Suykens, K., Koné, Y.J.M., Shadwick, E.H., Prowe, A.E.F., Bozec, Y., de Baar, H.J.W., Borges, A.V., 2009. Enhanced ocean carbon storage from anaerobic alkalinity generation in coastal sediments. *Biogeosciences* 6, 267–274.
- Ulfsbo A., Hulth S., Anderson L.G., 2011. pH and biogeochemical processes in the Gotland Basin of the Baltic Sea. *Mar. Chem.* 127, 20–30.
- Ulfsbo A., Kuliński K., Anderson L.G., Turner D.R., 2015. Modelling organic alkalinity in the Baltic Sea using a Humic-Pitzer approach. *Mar. Chem.* 168, 18-26.
- Wallmann K., G. Aloisi, M. Haeckel, P. Tishchenko, G. Pavlova, J. Greinert, S. Kutterolf, A. Eisenhauer, 2008. Silicate weathering in anoxic marine sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 2895–2918.
- Wesslander K., Omstedt A., Schneider B., 2010. Inter-annual and seasonal variations of the air–sea CO<sub>2</sub> balance in the southern Baltic Sea and the Kattegat. *Cont. Shelf Res.* 30, 1511-1521.

## 5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych



W swojej pracy badawczej zajmuję się głównie wpływem wczesnej diagenety w osadach na środowisko morskie. Główne kierunki moich badań to (1) wpływ degradacji materii organicznej na skład chemiczny osadów i wód porowych oraz strumienie substancji biogenicznych do toni wodnej, (2) zmiany natlenienia w przydennej warstwie wód i ich wpływ na krążenie substancji między wodą i osadem oraz na akumulację żelaza, fosforu i siarki w osadzie, (3) formowanie składników alkaliczności i ich uwalnianie z osadu do toni wodnej, (4) rola makrofauny bentosowej w transformacji pierwiastków biogenicznych w osadzie oraz (5) wpływ działalności człowieka na procesy rozkładu materii organicznej w osadzie i warunki hydrochemiczne w toni. Do pozostałych tematów badawczych należy wpływ zagospodarowania zlewni na dopływ materii organicznej do morza oraz zastosowanie GIS w badaniach środowiska morskiego. Szczegółowy wykaz prac, projektów badawczych i innych osiągnięć znajduje się w **załączniku 4**.

Większość moich prac dotyczy wpływu diagenety na skład chemiczny osadów i wód porowych oraz strumienie substancji biogenicznych do toni wodnej, ale też tą tematyką zajmuję się najdłużej. Jeszcze w trakcie studiów magisterskich na Uniwersytecie Gdańskim brałam udział w projekcie kierowanym przez prof. dr hab. Zbigniewa Witka. Zajmowałam się analizą form fosforu w osadach Basenu Gdańskiego. Na podstawie uzyskanych wyników napisałam pod kierunkiem prof. dr hab. Jerzego Bolałka pracę magisterską zatytułowaną „Fosfor organiczny i mineralne formy fosforu w osadach dennych Basenu Gdańskiego”. Badania zawartości fosforu w osadzie kontynuowałam w trakcie studiów doktoranckich (projekt II I14 oraz I15). Rezultaty badań były prezentowane na kilku międzynarodowych konferencjach (III B17, III B44, III B45). Za prezentację na II Sympozjum Młodych Oceanografów w Gdyni (II K2) otrzymałam wyróżnienie. Występowanie oraz współzależności fosforu i żelaza w osadach Zatoki Gdańskiej (projekt II I15) opisałam w publikacji II A14 w czasopiśmie o międzynarodowym zasięgu. Część wyników z realizacji projektu II I14, dotycząca wymiany fosforanów na granicy woda-osad, została później wykorzystana w publikacji II A9, za którą otrzymałam nagrodę im. Tomasza Józwiaka (II J1). W kolejnych latach kontynuowałam badania strumieni substancji biogenicznych na granicy wody i osadu prowadzone w Zakładzie Chemii Morza i Ochrony Środowiska Morskiego IO UG. Efekty tych prac zostały przedstawione na konferencji (III B42) oraz w publikacji (II A12).

Jednocześnie prowadziłam badania wpływu warunków środowiskowych na skład chemiczny osadu ze szczególnym uwzględnieniem form fosforu. W sumie wykonałam badania na 32 stacjach w rejonie południowego Bałtyku. Badania wykazały, że udział form fosforu w puli fosforu całkowitego zmienia się w zależności od tempa sedymentacji, odległości od

ładowych źródeł materii i natlenienia przy dnie, a związki fosforu obecne w osadach stanowią źródło fosforanów powodujące wtórną eutrofizację Zatoki Gdańskiej. Na podstawie uzyskanych rezultatów powstała moja praca doktorska pt. „Wpływ warunków środowiskowych na remobilizację fosforu z osadów do wody”. Wyniki zostały także zaprezentowane na konferencji (III B15) oraz w publikacji (II A11). Swoje doświadczenie wykorzystałam podczas pisania rozdziału poświęconego metodom analizy form fosforu w osadzie w monografii „Fizyczne, biologiczne i chemiczne badania morskich osadów dennych” (publikacja II D4). Równoległe z badaniami form fosforu prowadziłam badania nad składem materii organicznej oraz występowaniem siarki w osadach (raport II E4), których wyniki były prezentowane na dwóch konferencjach (III B12 i B31). Badania były finansowane ze środków Uniwersytetu Gdańskiego w ramach dwóch projektów – II I8 oraz II9, których byłam kierownikiem.

Ze względu na ograniczony budżet, podczas realizacji wspomnianych projektów udało się zbadać jedynie występowanie siarki całkowitej. Jednak rezultaty były na tyle interesujące, że postanowiłam bardziej szczegółowo poznać transformacje tego pierwiastka w osadach Zatoki Gdańskiej. Konieczne było przeanalizowanie różnych, zredukowanych i utlenionych oraz rozpuszczonych i związanych z osadem, postaci siarki. W 2011 złożyłam wniosek o finansowanie do Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego i otrzymałam pełne finansowanie (II I6). Celem projektu była weryfikacja hipotezy, że degradacja materii organicznej w drobnodispersyjnych osadach Basenu Gdańskiego zachodzi głównie na drodze bakteryjnej redukcji siarczanów, a siarka w osadach dennych występuje w formie zredukowanej. W tym celu po raz pierwszy w rejonie badań wykonane zostały oznaczenia różnych form siarki w osadach, co wymagało optymalizacji i walidacji sekwencyjnej analizy tego pierwiastka (opis przedstawiono w raporcie II E3). Podczas realizacji projektu zbadane zostały współzależności cyklu siarki, węgla, azotu i fosforu w osadach Basenu Gdańskiego. Rezultaty badań zostały zaprezentowane podczas konferencji krajowej (III B5) i międzynarodowej (III B30), a także w publikacjach wchodzących w skład mojego osiągnięcia naukowego (4b1-3).

Realizacja projektu II I6 nakierowała mnie na zagadnienie akumulacji żelaza w osadzie w postaci pirytu oraz wpływu tego procesu na eutrofizację. W roku 2013 złożyłam wniosek do Narodowego Centrum Nauki (konkurs OPUS) i ponownie otrzymałam pełne finansowanie (projekt II I2). Badania miały na celu weryfikację hipotezy, że postępująca eutrofizacja wód strefy szelfowej przyczynia się do zakwaszania wód oceanicznych ponieważ ogranicza efektywność pompy biologicznej (II E1). U podstaw hipotezy znalazło się wytrącanie w osadach akwenów zeutrofizowanych żelaza w postaci siarczków, jako proces zmniejszający

dopływ tego pierwiastka do wód oceanicznych. Wśród osiągnięć projektu należy wymienić określenie wpływu deficytów tlenu w wodzie nad osadem związanym z eutrofizacją oraz zmniejszeniem częstości występowania i intensywności wlewów wód z Morza Północnego, na tempo akumulacji pirytu w beztlenowych osadach Bałtyku na przykładzie Głębi Gdańskiej – opisane w publikacji II A1 oraz zaprezentowane podczas konferencji międzynarodowej (III B22) i krajowej (III B26). Uzyskane rezultaty pozwoliły także na określenie wpływu zmian natlenienia przy dnie na strumienie żelaza i fosforanów z osadów do toni wodnej. Dopływ bardziej słonych i lepiej natlenionych wód z Morza Północnego powoduje formowanie hydroksotlenków i znacznie zwiększa zatrzymywanie żelaza i fosforu w osadzie (publikacja II A5). Dodatkowo zbadano przestrzenną i czasową zmienność makroskładników w wodach porowych Głębi Gdańskiej (konferencja III B27). Zmiany koncentracji makroskładników w wodzie i wodzie porowej analizowałam także w osobnym badaniu poświęconym Zalewowi Wiślanemu (III D1-2). Dzięki realizacji projektu mogłam też kontynuować badania nad formowaniem i uwalnianiem z osadu składników alkaliczności oraz wpływie diagenety na ten proces, które stały się elementem mojego osiągnięcia naukowego (4 b4 i 4b5) oraz zostały przedstawione na dwóch konferencjach krajowych (III B23 i B25). Obecnie prowadzę badania także w innych rejonach Basenu Gdańskiego, np. w rejonach występowania metanu w osadzie (w ramach projektu II I1). Badania wskazują, że obecność metanu w powierzchniowych osadach ma istotny wpływ zarówno na stężenie jak i na uwalnianie z osadu rozpuszczonego węgla organicznego i nieorganicznego. Pierwsze wyniki zostały niedawno opublikowane (II A2) oraz zaprezentowane na międzynarodowej konferencji (III B1). Rozszerzenia wymaga jeszcze zagadnienie wpływu występowania metanu na formy występowania żelaza w osadach bałtyckich. Przeprowadzone dotychczas badania wskazują, że hydroksotlenki żelaza są zużywane jako substrat podczas beztlenowego utleniania metanu (konferencja III B18 i B19).

Transformacje materii organicznej oraz krążenie substancji biogenicznych w osadzie badałam nie tylko w morzu, lecz także w jeziorach. W roku 2011 wyjechałam na trwający cztery miesiące staż w Uniwersytecie w Oslo (III L1). W trakcie pobytu na Wydziale Chemii wzięłam udział w realizacji projektu dotyczącego eutrofizacji w jeziorach norweskich (II I7). Prowadziłam badania w jeziorze Sæbyvannet, które charakteryzuje się dużymi gradientami geochemicznymi wynikającymi z różnorodności zagospodarowania zlewni. Moim zadaniem było zbadanie przestrzennej zmienności form fosforu, materii organicznej i metali w osadzie oraz określenie zdolności osadu do zatrzymywania/uwalniania fosforu do toni wodnej. Wyniki badań przedstawiłam w publikacji II A8. Kilka lat później przystąpiłam do realizacji projektu, którego celem było opracowanie i wdrożenie metody rekultywacji jezior i ochrony wód

powierzchniowych w oparciu o naturalne technologie biologiczne (II I5). W ramach projektu przeprowadzonych zostało kilka eksperymentów laboratoryjnych (jeziora o różnej trofii, różne sezony) dotyczących mineralizacji materii organicznej w osadach jeziornych pod wpływem probiotyku. Wyniki badań opisano w raporcie II E2. Stosunkowo nowym dla mnie obszarem badań jest środowisko antarktyczne, w którego monitoring geochemiczny jestem zaangażowana (konferencje III B7 i B8). Monitoring jest prowadzony we współpracy z Instytut Biochemii i Biofizyki PAN (program III A1). Do moich zadań należy określenie zmienności form fosforu w osadach.

Osobnym tematem moich badań jest rola makrofauny bentosowej w transformacji pierwiastków biogenicznych w osadzie. Tą tematyką zajmowałam się w ramach dwóch projektów z Wspólnego Międzynarodowego Programu dla Bałtyku (BONUS) współfinansowanego przez Unię Europejską oraz organizacje krajowe. Projekt HYPER (II I10) dotyczył chemicznych i biologicznych skutków występowania niedoboru tlenu w Bałtyku. W ramach projektu analizowałam dane historyczne, a także prowadziłam eksperymenty wymiany soli odżywczych na granicy wody i osadu (jako Post Doc.). Rezultaty zaprezentowałam w publikacji II A9, a także podczas kilku konferencji międzynarodowych (III B13, B14 i B39), krajowych (III B11, B37 i B38), oraz spotkaniach grup roboczych (III B32-36). Drugi z projektów, COCOA (II I4) był skoncentrowany na strefie przybrzeżnej – badaliśmy transformacje materii organicznej oraz strumienie bentosowe substancji odżywczych w różnych biotopach w strefie brzegowej Zatoki Puckiej. Wyniki zostały przedstawione na konferencji krajowej (III B4 i B24), konferencjach międzynarodowych (III B3, B20, B21 i B28) oraz podczas warsztatów grup roboczych (III B29).

Kolejnym zagadnieniem badawczym, którym się zajmowałam jest wpływ działalności człowieka na procesy rozkładu materii organicznej w osadzie oraz warunki hydrochemiczne w morzu. Pierwsze prace z tego zakresu, czyli analizę warunków hydrodynamicznych po uruchomieniu kolektora w nowym miejscu zrzutu, prowadziłam w roku 2003, ale moja rola ograniczona była do analiz chemicznych i opracowania ich wyników (konferencja III B16 oraz ekspertyza II E6). Kolejny był międzynarodowy projekt 5 PR UE pt. COST-IMPACT (II I13), dotyczący wpływu trałowania na procesy zachodzące w osadzie, gdzie byłam zaangażowana w przygotowanie i prowadzenie eksperymentów laboratoryjnych. Wykonywałam także oznaczenia form fosforu w osadzie. W ramach projektu przez 2 tygodnie pracowałam w Institute of Marine Biology of Crete (III L2). Brałam udział w rejsach po Morzu Śródziemnym oraz eksperymentach laboratoryjnych. Rezultaty projektu były prezentowane na dwóch konferencjach międzynarodowych (II K1, III B40) i spotkaniu grupy roboczej (III B43) oraz

zostały opisane w raporcie II E5. W tym samym mniej więcej czasie zajmowałam się wpływem refulacji na procesy degradacji materii organicznej w osadach. Na podstawie uzyskanych wyników powstała publikacja II A13 oraz rozdział w monografii II D3. Wyniki zaprezentowane zostały także na konferencji krajowej (III B41). Zagadnienia związane z refulacją w Zatoce Puckiej były później podejmowane w projekcie II I11, którego byłam wykonawcą. W ostatnich latach zaangażowana byłam w badania negatywnych efektów związanych ze składowaniem CO<sub>2</sub> w dnie morskim (projekt II I3). Moim głównym zadaniem było określenie, jak zmiany pH wpływają na zdolność osadu do zatrzymywania fosforu (III B2 i B6).

W swoim dorobku mam także prace dotyczące toksyczności osadów morskich. Badania te prowadziłam w latach 2007-2009 w ramach projektu MNiSW (projekt II I12). Toksyczność osadów oraz wód porowych z rejonu Zatoki Gdańskiej badałam przy użyciu biotestu Microtox® opartego na bioluminescencji morskich bakterii *Vibrio fischeri* (publikacja II A10). W roku 2008 byłam na szkoleniu (III Q3) z oceny toksyczności substancji chemicznych i próbek środowiskowych za pomocą Mikrobiologicznego testu oceny ryzyka (MARA). Ten system oceny toksyczności chronicznej próbek wykorzystuje jako bioindykatory dziesięć bakterii o różnej taksonomii i drożdże.

Inny temat moich zainteresowań to wpływ zagospodarowania zlewni na dopływ materii organicznej do morza (publikacja II A3). Doświadczenia zebrane podczas analizy form węgla w próbkach środowiskowych wykorzystałam podczas pracy nad publikacją metodyczną poświęconą oznaczeniom rozpuszczonego węgla organicznego (publikacja II B4). Interesuję się również zastosowaniem GIS w badaniach środowiska morskiego. W roku 2013 ukończyłam studia podyplomowe z tej dziedziny (III Q4). Moja praca dyplomowa dotyczyła modelowania zmian zasolenia przy dnie Morza Bałtyckiego (publikacja II A7 oraz referat III B10). Kolejna praca (publikacja II A6) dotyczyła stworzenia narzędzia umożliwiającego ocenę jakości wód jeziornych na podstawie danych satelitarnych.

## **Podsumowanie działalności po uzyskaniu stopnia doktora**

### **Działalność naukowa**

Po uzyskaniu stopnia doktora kierowałam dwoma projektami (II I2 oraz I6), które zostały przyznane przez MNiSW i NCN oraz dwoma przyznanymi przez Dziekana Wydziału Biologii, Geografii i Oceanologii Uniwersytetu Gdańskiego (II I8 i I9). Brałam udział w czterech projektach międzynarodowych finansowanych z programów UE i Funduszy Norweskich (II I3, I4, I7 oraz I10) oraz pięciu projektach krajowych finansowanych przez MNiSW, NCN i NCBiR (II I1, I5, I11, I12 oraz III A1). W toku mojej pracy naukowej byłam

na czteromiesięcznym stażu na Wydziale Chemii Uniwersytetu w Oslo (III L1), gdzie wzięłam udział w realizacji projektu finansowanego przez Research Council of Norway (II I7). Uczestniczyłam w kilku szkoleniach podnoszących moje kwalifikacje (III Q3) oraz ukończyłam studia podyplomowe z GIS (III Q4). Zdobyłam także duże doświadczenie w pracy na morzu. W sumie brałam udział w 27 7-10 dniowych rejsach naukowych i naukowo-dydaktycznych w rejonie południowego Bałtyku (III Q2), z czego w 19 już po uzyskaniu stopnia doktora. Byłam także na rejsie badawczym po Morzu Śródziemnym.

Rezultaty moich badań były prezentowane w postaci wystąpień i posterów na licznych konferencjach międzynarodowych (20), krajowych (16) oraz warsztatach zorganizowanych w ramach projektów programu BONUS i UE (8). Jestem autorem i współautorem 16 prac w czasopiśmie z listy JCR (I B1-5 oraz II A1-11), 4 rozdziałów w monografiach (II D1-4) oraz 4 raportów dokumentujących prace badawcze (II E1-4). Suma punktów MNiSW za publikacje po uzyskaniu stopnia doktora wynosi **495** punktów, a sumaryczny Impact Factor (IF) wynosi **36,393** (Tabela 2). Według bazy Web of Science mój Indeks Hirsha wynosi **7**, a moje artykuły były cytowane w **130** publikacjach (dane z dnia 7 stycznia 2019).

**Tabela 2.** Zestawienie publikacji, których jestem autorem i współautorem (w przypadku publikacji z roku 2018 podano 5-cio letni IF, w pozostałych przypadkach zgodny z rokiem wydania)

Okres	Wszystkie publikacje	Publikacje w j. angielskim	Publikacje w j. polskim	Punkty MNiSW	IF
<b>Przed uzyskaniem stopnia doktora</b>	<b>5</b>	<b>4(3)<sup>1)</sup></b>	<b>1</b>	<b>70</b>	<b>2,787</b>
<b>Po uzyskaniu stopnia doktora</b>	<b>24</b>	<b>17(16)<sup>1)</sup></b>	<b>7</b>	<b>495</b>	<b>36,393</b>
Prace zaliczone do osiągnięcia naukowego	5	5(5) <sup>1)</sup>	-	180	13,245
Pozostałe prace	19	12(11) <sup>1)</sup>	7	315	23,148
<b>Ogółem</b>	<b>29</b>	<b>21</b>	<b>8</b>	<b>565</b>	<b>39,180</b>

<sup>1)</sup> w nawiasie podano liczbę publikacji posiadających IF

### Działalność dydaktyczna oraz organizacyjna

Wiedzę i doświadczenie zdobyte podczas pracy badawczej wykorzystuję w pracy dydaktycznej. Stworzyłam autorskie programy przedmiotów (III I3), które prowadzę na kierunku „Oceanografia”, „Ochrona środowiska” oraz „Gospodarka wodna i ochrona zasobów wód” (5 przedmiotów w j. polskim oraz 3 przedmioty w j. angielskim). Współtworzyłam program kolejnych 4 przedmiotów. Od roku akademickiego 2015/2016 jestem kierownikiem ćwiczeń z „Oceanografii chemicznej” dla studentów Oceanografii (III Q2). Swoje

doświadczenia związane z prowadzeniem zajęć prezentowałam na seminarium pt. „Dobre zwyczaje akademickie w naukach przyrodniczych” (referat III B9). Brałam także udział w projekcie edukacyjnym „Rozwój przez kompetencje” (III I1), w ramach którego prowadziłam wykłady semestralne dla uczniów szkół gimnazjalnych. Kilkukrotnie brałam udział w przygotowaniu i prowadzeniu stanowiska edukacyjnego z zakresu chemii morza na Pikniku Naukowym Bałtyckiego Festiwalu Nauki (III I2).

Biorę udział w kształceniu kadry naukowej – jestem promotorem pomocniczym dwóch doktorantek realizujących swoje prace w Instytucie Oceanografii UG (III K1 i K2). Byłam promotorem 5 prac magisterskich i 4 prac licencjackich oraz recenzentem 7 prac dyplomowych (III J1-4). Dodatkowo sprawowałam opiekę nad studentami realizującymi w Instytucie Oceanografii studenckie praktyki zawodowe (III Q2).

Angażuję się także w inne działania na rzecz Uniwersytetu Gdańskiego – jestem koordynatorem ds. eksploatacji statku Oceanograf, ds. realizacji „Ćwiczeń specjalistycznych w morzu” dla studentów Oceanografii i ds. sylabusów, przewodnicząc komisjom egzaminacyjnym oraz biorę udział w organizacji warsztatów w ramach międzynarodowych projektów badawczych (III Q1). Uczestniczyłam w pracach zespołu ds. wyposażenia w aparaturę badawczą statku Oceanograf.

W latach 2012-2015 zrecenzowałam 4 publikacje naukowe w czasopismach z listy JCR – *Chemosphere, Hydrobiologia, Environmental Science and Pollution Research* (III P1-3).

*K. Ehrenkrantz - Mielonka*