

dr hab. Michał Woszczyk prof. UAM
Pracownia Biogeochemii
Wydział Nauk Geograficznych i Geologicznych
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
u. B. Krygowskiego 10
61-680 Poznań

Poznań dn. 30.08.2022 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Olgi Broclawik

Niniejszą recenzję przygotowałem na podstawie decyzji Rady Dyscypliny Nauki o Ziemi i Środowisku UG nr 0002/903/2022 oraz Umowy 5604/2022/WOIG z dn. 01.07.2022 r.

1. Uwagi ogólne

P. mgr Olga Broclawik przygotowała rozprawę doktorską p.t. „**Transformacja związków żelaza w osadach głębokowodnych basenów bałtyckich**”. Promotorem w/w rozprawy jest p. dr hab. Katarzyna Łukawska-Matuszewska z Zakładu Chemii Morza i Ochrony Środowiska Morskiego Instytutu Oceanografii UG w Gdyni.

Na rozprawę doktorską składają się trzy artykuły naukowe w języku angielskim opatrzone autoreferatem w języku polskim (z anglojęzycznym streszczeniem). Całość rozprawy liczy 95 stron.

Autoreferat zawiera uzasadnienie podjęcia problemu badawczego, hipotezy i zadania badawcze, informację o stanowiskach badawczych i zastosowanych technikach/metodach analitycznych, a także syntetyczne omówienie wyników wraz z ich interpretacją i płynącymi z niej wnioskami.

Publikacje stanowiące trzon rozprawy obejmują następujące tytuły:

1. **Broclawik O.**, Łukawska-Matuszewska K., Bolalek J., 2018. The impact of the 2014 Major Baltic Inflow on benthic fluxes of ferrous iron and phosphate below the permanent halocline in the S-E Baltic Sea. **Oceanological and Hydrobiological Studies** 47, 3, 275-287 – w dalszej części recenzji A1
2. **Broclawik O.**, Łukawska-Matuszewska K., Brodecka-Goluch A., Bolalek J., 2020. Impact of methane occurrence on iron speciation in the sediments of the Gdańsk Basin (southern Baltic Sea). **Science of the Total Environment** 721, 137718 – w dalszej części recenzji A2
3. Łukawska-Matuszewska K., **Broclawik O.**, Brodecka-Goluch A., Rzepa G., Manecki M., Bolalek J., 2022. Biogeochemical and mineralogical effects of Fe-P-S dynamics in sediments of a continental shelf area – impact of salinity, oxygen conditions and catchment area characteristics. **Science of the Total Environment** 807, 151035 – w dalszej części recenzji A3

Jak wynika z powyższego zestawienia wszystkie artykuły zostały opublikowane w renomowanych międzynarodowych czasopismach naukowych, a łączny IF dzieła naukowego to 16,676 przy całkowitej liczbie punktów MNiSW wynoszącej 440. Doktorantka jest pierwszym autorem dwóch prac i drugim autorem jednego z artykułów. W żadnym natomiast nie jest wskazana jako autor korespondencyjny.

Załączone oświadczenia wszystkich współautorów publikacji pozwalają oszacować, że wkład Doktorantki w powstanie artykułów wynosił między 22 a 75% i obejmował wszystkie etapy ich tworzenia tj. od sformułowania problemu badawczego poprzez opracowanie koncepcji badań, prace terenowe, analizy laboratoryjne aż do redakcji manuskryptów i prac edytorskich z tym powiązanych.

2. Zarys tematyki artykułów

Artykuł A1 zawiera analizę skutków geochemicznych dużego wlewu zasolonych wód z Morza Północnego do Bałtyku, który miał miejsce w grudniu 2014 r. i swoim zasięgiem objął także Zatokę Gdańską. Ponieważ wlew zaburzył utrzymującą się przez kilka lat stratyfikację gęstościową w Głębi Gdańskiej poprzez wzrost zasolenia i natlenienia wód, autorzy postawili hipotezę, że ta radykalna zmiana warunków fizyko-chemicznych w toni wodnej wpłynęła na chemizm wód porowych w osadach dennych Zatoki, w tym min. na natężenie strumieni dyfuzyjnej emisji PO_4^{3-} i zredukowanej formy żelaza (tj. jonu żelazawego, Fe^{2+}). Celem weryfikacji tej hipotezy dwukrotnie, w półrocznych odstępach dokonano pomiarów parametrów fizyko-chemicznych w kolumnie wodnej w Głębi Gdańskiej (zasolenie, temperatura, tlen rozpuszczony) i pobrano tam 3 rdzenie osadów głębokowodnych. W próbkach osadów i wód porowych wykonano szereg oznaczeń parametrów chemicznych obejmujących stężenia SO_4^{2-} , H_2S , Fe_{tot} , Fe^{2+} , PO_4^{3-} z rozdzielczością pionową 2 – 4 cm. Na podstawie wyników w/w analiz, przy zastosowaniu prawa dyfuzji Ficka, oszacowano strumienie dyfuzji PO_4^{3-} i Fe^{2+} dla dwóch odmiennych sytuacji: krótko po wystąpieniu wlewu oraz po czasie ustania czynnika „zaburzającego”. Obliczone wartości F dość jasno pokazują różnice w przebiegu zasilania wewnętrznego Zatoki Gdańskiej w warunkach wystąpienia wlewów i w sytuacji stagnacji wód. Różnice są szczególnie wyraźne dla Fe^{2+} , którego dyfuzja z osadów spada bezpośrednio po wlewie pod wpływem wzrostu natlenienia wód naddennych i porowych, i formowania trudno rozpuszczalnych tlenków oraz hydroksytlenków Fe^{3+} . W przypadku fosforanów autorzy zaobserwowali odwrotny efekt tj. nasilenie emisji dyfuzyjnej PO_4^{3-} w okresie stagnacji i spadku natlenienia, co powiązali z redukcją i rozpuszczaniem uformowanych wcześniej tlenków Fe^{3+} , wiążących fosforany adsorpcyjnie. Jednocześnie zaprezentowane w pracy dane pokazują pewną skalę zróżnicowania przestrzennego w reakcji systemu bentonicznego Głębi Gdańskiej na wystąpienie wlewu. Objawia się to różnicami wartości F w poszczególnych stanowiskach badawczych, zlokalizowanych w niedużych odległościach od siebie. Np. w stanowisku P1 czasowe zmiany strumienia dyfuzyjnego nie zaznaczają się zupełnie, zaś w stanowisku P1B są bardzo radykalne. Autorzy odnoszą te różnice do odmienności składu osadów dennych w badanych stanowiskach oraz do różnic głębokości między tymi miejscami.

Artykuł A2 jest poświęcony zbadaniu wpływu obecności/przemian metanu na formy występowania żelaza w osadach Zatoki Gdańskiej. Dla rozpoznania tego zagadnienia badaniami objęto trzy stanowiska w obrębie wspomnianego akwenu zlokalizowane w miejscach o zróżnicowanej głębokości wody (118 – 50 m), zasoleniu wód 13,4 – 7,5 psu) i reżimie natlenienia (7,9 – 0.8 ml/L). Te różnice warunków środowiskowych przełożyły się na zróżnicowaną zawartość CH_4 w wodach porowych. W 2 lokalizacjach (w Głębi Gdańskiej oraz w Zatoce Puckiej) metan wykryto, zaś w miejscu położonym w zasięgu wpływu Wisły obecności CH_4 nie stwierdzono. W tych stanowiskach pobrano rdzenie osadów do wysokorozdzielczych analiz wód porowych (Eh, CH_4 , H_2S , SO_4^{2-} , DIC) i specjacji Fe w fazie stałej. W tym drugim przypadku wyróżniono 5 frakcji Fe (labilne tlenki, krystaliczne wodorotlenki, magnetyt, Fe węglanowe oraz niereaktywne warstwowe krzemiany Fe) i dodatkowo oznaczono zawartość Fe w postaci pirytu i monosiarczków. Formy żelaza posłużyły do obliczenia stopnia pirytyzacji (DOP) i sulfidyzacji (DOS) osadów.

Kluczową zależnością jaką zaobserwowano było występowanie węglanowej formy Fe w osadach, w których stwierdzono CH_4 oraz zwiększony udział hydroksytlenków Fe w osadach nie zawierających CH_4 . Te obserwacje powiązano z różnym przebiegiem procesów degradacji materii organicznej w zróżnicowanych warunkach fizyko-chemicznych. W warunkach długoterminowej anoksji i najwyższego zasolenia (Głębia Gdańska) metanogeneza zachodzi na większych głębokościach w osadzie (>40 cm) zaś akumulacji węglanowego Fe, zdaniem autorów, sprzyja koincydencja degradacji materii organicznej kosztem Fe^{3+} i SO_4^{2-} , które to procesy dostarczają substratów dla strącania FeCO_3 (tj. Fe^{2+} i DIC). Z kolei w warunkach niższego zasolenia i w natlenionej wodzie naddennej jakie stwierdzono w Zatoce Puckiej, rola metanogenezy w mineralizacji materii organicznej okazała się wydatnie większa, co skutkowało przesunięciem strefy powstawania CH_4 bliżej powierzchni dna (>25 cm). W tych warunkach Fe^{2+} i DIC pochodzą z anaerobowego utleniania CH_4 kosztem tlenków i wodorotlenków Fe^{3+} . Wreszcie na przedpolu

ujścia Wisły, gdzie zasolenie jest zredukowane i w efekcie częstego mieszania wody utrzymują się znaczące stężenia tlenu stwierdzono istotną rolę transportu fluwialnego w dostarczaniu tlenków i wodorotlenków Fe do osadów bałtyckich. Zawarte w nich żelazo (III) staje się substratem w procesie mineralizacji materii organicznej.

W artykule przeprowadzono też dyskusję zmienności wskaźników DOP i DOS dowodząc zmiennego i zależnego od zasolenia udziału H_2S w procesach przemian Fe w poszczególnych stanowiskach. Zilustrowano w ten sposób warunki sprzyjające formowaniu się pirytu, jednego z najbardziej charakterystycznych minerałów wczesnej diagenety.

W **Artykule A3** skupiono się na analizie porównawczej trzech odmiennych fizyko-chemicznie regionów Morza Bałtyckiego tj. Głębi Gdańskiej, Głębi Gotlandzkiej i Morza Botnickiego pod względem przebiegu akumulacji Fe, S i P w osadach dennych. Tak jak w poprzednio omówionych publikacjach badania obejmowały rozpoznanie pionowej zmienności składu chemicznego wód porowych i fazy stałej osadów z profili o miąższości 80 – 130 cm. W wodzie oznaczono zawartość TA, pH, Cl^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , H_2S , PO_4^{3-} i Fe, zaś w osadzie określono zawartości OC, całkowitego Fe i P oraz ich form. W przypadku Fe było to łącznie 7 form zaś dla P – 5 form. Ponadto wybrane próbki osadów poddano badaniom mineralogicznym z wykorzystaniem dyfrakcji RTG i mikroskopii skaningowej (SEM) oraz badaniom mikrobiologicznym zmierzającym do kwantyfikacji różnych grup bakterii heterotroficznych istotnych dla przemian Fe, S i P. Wyniki analiz geochemicznych poparte zostały rozważaniami termodynamicznymi. Dla niektórych faz mineralnych obliczono wartości wskaźnika saturacji SI pozwalające ocenić możliwość formowania się dane go minerału w zaistniałych uwarunkowaniach fizyko-chemicznych. Zebrane dane pozwoliły na ukazanie istotnego zróżnicowania biogeochemicznego Morza Bałtyckiego.

Na chemizm osadów Głębi Gdańskiej istotny wpływ mają wlewy zasolonych wód z Morza Północnego oraz dostawa wód rzecznych, głównie poprzez Wisłę. Pierwszy czynnik powoduje okresowe zmiany zasolenia i natlenienia wpływające na przemienne pojawianie się labilnych form Fe na +3 na +2 stopniu utlenienia, zaś drugi ma swoje odzwierciedlenie w znaczącym udziale Fe w postaci labilnych krzemianów. Jednocześnie duża rola redukcji SO_4^{2-} w przemianach materii organicznej przy względnym niedoborze żelaza skutkuje efektywnym wiązaniem Fe w piryty i obecnością wolnego H_2S w wodach porowych. W osadach stwierdzono też tych duży udział luźno związanych (mobilnych) form P oznaczający uwalnianie tego składnika z osadów do wód naddennych.

Osady Głębi Gotlandzkiej formowane są w warunkach trwałej anoksji i przy bardzo ograniczonej dostawie materii terygenicznej ze zlewiska. W toni wodnej zachodzi strącanie FeS_2 i w osadzie związki Fe^{2+} praktycznie nie podlegają re-oksydacji, za wyjątkiem bardzo silnych intruzji wód słonych z Morza Północnego. W takich przypadkach dochodzi do formowania nagromadzeń Mn, głównie w formie węglanowej. Ciekawym efektem strącania związków Mn jest ograniczenie procesu redukcji SO_4^{2-} w wodach porowych. Autorzy argumentują, że ma to związek z preferencyjnym wykorzystywaniem w utlenianiu materii organicznej alternatywnych dla siarczanów akceptorów elektronów – min. Mn^{4+} . Osady Głębi Gotlandzkiej wykazują mniejszą niż w Głębi Gdańskiej zdolność uwalniania P do wód otaczających, co jest związane z jego trwałą retencją w postaci wiwianitu.

W osadach północnej części Bałtyku stwierdzono istotną rolę związków Fe (III) w procesach mineralizacji materii organicznej i z uwagi na najniższe zasolenie i brak H_2S , ograniczone możliwości wiązania Fe w postaci pirytu. W zaistniałych tam warunkach Fe jest wiązane w formie węglanów lub fosforanów. Strącanie węglanów Autorzy wiążą z generowaniem alkaliczności przez utlenianie materii organicznej kosztem Fe^{3+} , zaś źródłem fosforanów jest eutrofizacja kulturowa, upwellingi charakterystyczne dla północnej części Bałtyku oraz działalność niektórych bakterii utleniających siarczki akumulujących P w swoich komórkach. Tym samym osady Morza Botnickiego stanowią rezerwuuar P.

3. Ocena rozprawy doktorskiej

Przystępując do oceny przedłożonej rozprawy doktorskiej starałem się skupić na trzech aspektach:

- 1) Monotematyczności zestawu publikacji i dopasowaniu do tytułu rozprawy
- 2) Ogólnym poziomie merytorycznym prac, w tym na kwestiach warsztatowych, znajomości problematyki oraz stopniu w jakim sformułowane wnioski mają pokrycie w zebranych danych
- 3) Merytorycznym wkładzie Doktorantki w pracach będących podstawą rozprawy oraz
- 4) Przygotowaniu Autoreferatu

Już na wstępie części ocennej pragnę stwierdzić, że w każdym z wymienionych powyżej kryteriów ocena rozprawy jest **jednoznacznie pozytywna**, a wręcz entuzjastyczna.

Na rozprawę składa się zwarty tematycznie i metodycznie zestaw publikacji, których poziom merytoryczny został dogłębnie zweryfikowany na etapie recenzji w czasopismach. Przypomnijmy, że są to periodyki naukowe o dobrych i bardzo dobrych notowaniach bibliometrycznych. Merytoryczny wkład Doktorantki w powstanie artykułów jest niewątpliwie znaczący, choć w przypadku A2, a zwłaszcza A3 zadeklarowane wartości procentowe wkładu (odpowiednio 55 i 22%) wyraźnie wskazują na zespołowy charakter pracy nad tekstem. Biorąc jednak pod uwagę stopień złożoności podejmowanych zagadnień i różnorodność opracowywanych danych istotny udział współautorów, szczególnie Pani Promotor, wydaje się uzasadniony i zrozumiały. Zastanawia natomiast fakt, iż w nawet w A1, gdzie Doktorantka była autorem wiodącym (wkład 75%) nie została Ona wskazana jako autor korespondencyjny?

W Autoreferacie Doktorantka w jasny sposób naświetliła znaczenie przeprowadzonych badań ukazując istotną środowiskową i biologiczną rolę Fe oraz pokazując implikacje jakie dla obiegu Fe mogą mieć/mają zachodzące globalne zmiany środowiskowe. W kontekście zarysowanego problemu badawczego jakim było pokazanie wpływu różnorodnych warunków środowiskowych na obieg Fe wybór obiektu badawczego oraz lokalizacja stanowisk badawczych była całkowicie trafna i w pełni uzasadniona.

W swojej pracy Doktorantka wykorzystwała i, jak się wydaje, opanowała warsztatowo bardzo szerokie spektrum technik i metod analitycznych. Na szczególną uwagę zasługują tu analizy wód porowych oraz badania tzw. specjacji Fe w osadach, które z uwagi na ich specyficzny, właściwy dla środowisk anoksydacyjnych i euksynicznych skład chemiczny, wykonywane muszą być w ściśle kontrolowanych warunkach uniemożliwiających ich kontaminację i zmianę pierwotnych cech fizyko-chemicznych, przez co są niezwykle trudne i wymagają szczególnej staranności.

Interpretacja wyników badań, w której Doktorantka odwołuje się do wielu specjalistycznych publikacji, oraz sformułowane na jej podstawie wnioski jednoznacznie pokazują dobrą znajomość skomplikowanych zagadnień geochemicznych. Szczególnie dobitnie widać to w A2 i A3, gdzie w przekonujący sposób w spójną całość połączono bardzo dużą ilość różnorodnych danych.

Autoreferat jest dobrze napisany, ma logiczną strukturę i w syntetyczny sposób przedstawia wnioski wypływające z całości przeprowadzonych prac badawczych. Pewne moje wątpliwości budzi jednak sposób sformułowania hipotez badawczych, zwłaszcza H1 i H2, które brzmią niczym jednozdaniowe podsumowanie artykułów A1 i A2, i prawdopodobnie były formułowane nie na etapie planowania badań tylko podczas pisania Autoreferatu i pod kątem sformułowanych konkluzji. Moim zdaniem powinny być one ujęte na nieco wyższym poziomie ogólności np.: i) *wlewy z Morza Północnego wpływają na natężenie strumienia dyfuzyjnego żelaza i fosforu z osadów Morza Bałtyckiego* lub ii) *Metanogeneza wpływa na formy występowania Fe w osadach dennych Zatoki Gdańskiej* itp.

Całościowo rzecz ujmując nie mam jednak najmniejszych wątpliwości, że przedstawiona mi do recenzji praca reprezentuje **bardzo wysoki poziom merytoryczny i stanowi ważny wkład w zrozumienie procesów geochemicznych i biogeochemicznych w strefie przydennej Bałtyku**. Tym samym dzieło to spełnia wymagania stawiane pracom na stopień naukowy. Na tym można byłoby poprzestać, gdyż doszukiwanie się w tej rozprawie jakichkolwiek uchybień mogłoby być uznane za małostkowość recenzenta. Niemniej zdecydowałem się uczynić kilka uwag, aby samemu poszerzyć swoje rozumienie procesów środowiskowych w Bałtyku tudzież niektórych kwestii metodycznych oraz dać Doktorance dodatkową możliwość zaprezentowania swego kunsztu badawczego i polemicznego.

Pierwszą kwestią, którą chciałbym poddać pod dyskusję jest sprawa „specjacji”. Doktorantka wielokrotnie używa tego sformułowania w odniesieniu do skwantyfikowanych przez siebie form Fe i P na podstawie sekwencyjnej ekstrakcji. Jakkolwiek pojęcie „specjacji chemicznej” i „analizy specjacyjnej” jest w powszechnym użyciu wśród geochemików, to należy zwrócić uwagę na wątpliwości co do zasadności jego stosowania zgłoszone przez prof. Adama Hulanickiego w pracy „Specjacja chemiczna Problemy i Możliwości” z 2009 r. W opracowaniu tym A. Hulanicki (str. 17) przytacza definicję IUPAC mówiącą, iż „Specjacja to występowanie pierwiastka w postaci różnych chemicznych indywidualów, określonych składem izotopowym, strukturą elektronową lub stanem utlenienia, strukturą kompleksową lub cząsteczkową”. Jak więc rozumiem o specjacji możemy mówić wtedy, gdy jesteśmy w stanie zidentyfikować konkretne związki czy jony danego pierwiastka. Tymczasem, to co z reguły robimy w analizie geochemicznej osadów, i to co uczyniła Doktorantka w swoich pracach, to rozróżnienie form pierwiastków na podstawie ich reaktywności w określonych warunkach (tutaj po dodaniu do próbki konkretnego odczynnika). Wiadomo skądinąd, że odczynniki używane w ekstrakcji sekwencyjnej nie są wybitnie selektywne, a także że ogromny wpływ na efekty ekstrakcji sekwencyjnej mają warunki w jakich się ją przeprowadza (min. kontakt z powietrzem, zmiana temperatury etc.). Nawet liofilizacja nie zapobiega wtórnym zmianom form pierwiastków. Przykłady czynników wpływających na efekty tzw. analizy specjacyjnej znajdujemy np. u Hjortha. (2004; *Anal. Chim. Acta*, 526, 95-102) czy Shannona & White’a (1991; *Biogeochemistry*, 14, 193-208). Jeśli poprawnie wywnioskowałem z opisu metod analiza form Fe dla celów niniejszej rozprawy nie była wykonywana w atmosferze obojętnej i stosowano liofilizację. Tak więc zastrzeżenia sformułowane w przywołanych pracach najprawdopodobniej mają tu zastosowanie. W takich sytuacjach Hulanicki rekomenduje używanie pojęcia „frakcjonowanie” zamiast „specjacja”. Dla mnie brzmi to przekonująco. Pytanie zatem **jak Doktorantka zapatruje na kwestię wiarygodności i jakości wyników oznaczeń form pierwiastków rozumianych jako form SPECJACYJNYCH? Czy możliwość wtórnych zaburzeń w wydzielaniu form pierwiastków jest uwzględniana w interpretacjach oceanograficznych?** W kontekście podniesionych wątpliwości zastanowiło mnie na jakiej podstawie dokładność (odtwarzalność) oznaczeń form Fe w badanych próbkach oszacowano na 94 – 108%?

Druga kwestia odnosi się do badań związanych z pracą A1, w której analizowano wpływ wlewu z Morza Północnego na dyfuzyjną emisję Fe i P z osadów Głębi Gdańskiej. Jak napisano, wlew miał miejsce w grudniu 2014 r., a w rejonie Głębi Gdańskiej wpływ tego zjawiska zaznaczył się już dwa miesiące później tj. w lutym r. 2015. Dlaczego zatem pierwszy termin poboru próbek wyznaczono na sierpień 2015 r., czyli po upływie 6 miesięcy? Z artykułu dowiadujemy się, że w efekcie tego zjawiska nastąpiła radykalna przebudowa zasolenia i natlenienia w strefie przydennej Zatoki Gdańskiej po ok. 10 latach stagnacji, a z upływem czasu następował powrót do pierwotnych warunków. Tymczasem parametry fizyko-chemiczne wody zawarte w Tabeli 1 A1 nie oddają tej zmienności. Zawartości tlenu po wlewie są rzędu 0.86 – 1.51 ml/L, a po 6 miesiącach wynoszą 0.58 – 1.37 ml/L. Zasolenie spada z poziomu 13.21 – 13.39 do 11.44 – 12.31. **Czy te zmiany można uznać za znaczące dla procesów biogeochemicznych w badanym obszarze i czy przyjęcie próbki z sierpnia 2015 jako reprezentacji wlewu nie zawężyło nieco rzeczywistego spektrum zróżnicowania geochemicznego wskutek tego zjawiska?**

Unaocznienie skali zmian w systemie spowodowanych wlewem wód z Morza Północnego byłoby, moim zdaniem, pełniejsze gdyby do danych zawartych w pracy dołączone były charakterystyki fizyko-chemiczne kolumny wodnej sprzed wystąpienia wlewu. Jak sądzę, wobec wieloletnich i wszechstronnych badań Bałtyku takie dane są dostępne.

Ponadto, z A1 wynika, że na stosunkowo niewielkim obszarze dna Głębi Gdańskiej, który badano wystąpiło spore zróżnicowanie przestrzenne i czasowe obliczonych wartości strumieni dyfuzyjnych. Autorzy wiążą to ze zróżnicowaniem składu osadów (min. zawartości materii organicznej) oraz zróżnicowaniem głębokościowym, które jest rzędu 2 m. **Czy na skalę czasowej zmienności natężenia strumienia może mieć wpływ np. ebulicja, która uwalniając gaz denny jednocześnie może prowadzić do wymieszania osadu i zatarcia gradientów chemicznych?**

Trzecia kwestia jest związana z A2, w którym zawarte są niezwykle interesujące i ważne wyniki badań wód porowych i form Fe w osadach Zatoki Gdańskiej. W pracy tej wykazano min. możliwość formowania autigenicznego węglanu Fe (syderytu?), który jest dość częstym wtórnym minerałem w osadach środowisk morskich. Autorzy stawiają tezę, że w osadach Zatoki Gdańskiej możliwe są różne ścieżki formowania węglanów Fe i popierają ją stosownymi wskaźnikami geochemicznymi. Wydaje się, że niezwykle zasadnym byłoby uzupełnienie zgromadzonych danych o analizy składu izotopów stabilnych C w autigenicznych węglanach. Ponieważ sygnatury izotopowe C dla węglanów powstałych wskutek różnych procesów powinny istotnie różnić się od siebie (z uwagi na różne źródła DIC), dane izotopowe pozwoliłyby na niezależną weryfikację hipotezy o związku powstawania FeCO_3 z utlenianiem CH_4 lub rozkładem materii organicznej poprzez redukcję SO_4^{2-} . Ponadto w A2 niezwykle pouczające mogłoby być wykorzystanie rozważań termodynamicznych co do stabilności różnych domniemych i uprawdopodobnionych faz mineralnych, podobne do tych jakie przeprowadzono w A3.

Czwarta kwestia. Praca A3 wspaniale pokazuje zróżnicowanie przemian Fe w różnych częściach Bałtyku, gdzie procesy biogeochemiczne są warunkowane przez nieco inne czynniki środowiskowe. W pracy tej jednak najtrudniejszym percepcyjnie elementem było dla mnie wyjaśnienie procesów zachodzących w Głębi Gotlandzkiej. Szczególnie mam tu na myśli kwestię Mn, który jak wynika z treści, jest tam niezwykle ważnym elementem systemu geochemicznego i poświęcono mu sporo uwagi. Tymczasem, co ciekawe, Mn nie był w ogóle w pracy analizowany! Skąd zatem wiedza o jego formach w badanych osadach oraz o wpływie na ograniczenie procesu redukcji SO_4^{2-} ?

Piąta kwestia to wyłącznie drobne uściślenie techniczne. Mianowicie chyba po raz pierwszy spotkałem się z wyrażaniem stężeń gazu rozpuszczonego w wodzie (chodzi o tlen) w ml/L. Wydaje mi się, że rutynowo wyraża się je w postaci masowo-objętościowej (a więc np. w $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), molowej ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) bądź jako ciśnienie parcjalne (np. mbar). Ciekawi mnie dlaczego Doktorantka konsekwentnie we wszystkich pracach stosuje tę dość nietypową formę wyłącznie dla tlenu? Dodajmy, że w przypadku H_2S i CH_4 Autorka operuje stężeniem molowym.

4 . W n i o s k i

Rozprawa doktorska p. mgr Olgi Broclawik jest oryginalnym opracowaniem reprezentującym bardzo wysoki poziom naukowy. Wielkie uznanie budzi podjęcie się przez Doktorantkę rozwikłania niezwykle złożonych i wielowątkowych kwestii geochemicznych oraz wyjątkowo sprawne posługiwanie się ogólną wiedzą geochemiczną dla wyjaśnienia zaobserwowanych prawidłowości. Jakkolwiek większość ukazanych w dziele procesów geochemicznych jest znana i dobrze udokumentowana poprzez wieloletnie badania, to wykorzystanie frakcjonowania Fe o wysokiej rozdzielczości dostarczyło nowego spojrzenia na dynamikę procesów biogeochemicznych w Morzu Bałtyckim.

Doktorantka wykazała się umiejętnością formułowania problemów naukowych, planowania badań oraz trafnego doboru metod badawczych umożliwiających rozwiązywanie tych problemów. Sformułowane przez Doktorantkę wnioski są należycie udokumentowane i przedyskutowane na tle literatury przedmiotu.

W związku z powyższym stwierdzam, iż przedłożona rozprawa spełnia wymogi formalne określone w Ustawie Prawo o szkolnictwie wyższym z dn. 20 lipca 2018 r. Składam niniejszym wniosek do Rady Dyscypliny Nauki o Ziemi i Środowisku Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie p. mgr Olgi Broclawik do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Biorąc ponadto pod uwagę rangę czasopism, w których Doktorantka opublikowała wyniki swoich prac, wysoki poziom złożoności badań Doktorantki, różnorodność wykorzystanych technik i metod analitycznych oraz sprawność w posługiwaniu się wiedzą geochemiczną wnoszę o wyróżnienie rozprawy.

Richard Wesoły