

POLSKA AKADEMIA NAUK
INSTYTUT OCEANOLOGII

Powstańców Warszawy 55,
81-712 Sopot, P.O. Box 197

tel. (48 58) 551 72 81
fax (48 58) 551 21 30

Dr hab. Jacek Bełdowski, prof. IOPAN

20.09.2021

Instytut Oceanologii PAN

Ul. Powstańców Warszawy 55

81-712 Sopot

Recenzja rozprawy doktorskiej
Pani mgr. Joanny Kiełczewskiej
Pt. „Wpływ warunków tlenowych na
formy siarki w osadach Zatoki Gdańskiej”,

zrealizowanej w Zakładzie Chemii Morza i Ochrony Środowiska Morskiego Instytutu Oceanografii
Uniwersytetu Gdańskiego

pod kierunkiem Prof. dr. hab. Jerzego Bolałka

oraz promotora pomocniczego, dr hab. Doroty Burskiej, prof. UG.

Wartość naukowa rozprawy

Celem badawczym przedłożonej do recenzji rozprawy doktorskiej Pani mgr Joanny Kiełczewskiej jest ocena wpływu warunków tlenowych na formy siarki w osadach Zatoki Gdańskiej. Badania będące przedmiotem rozprawy mają olbrzymie znaczenie dla badań Morza Bałtyckiego, mogą być także ekstrapolowane na inne morza szelfowe. W warunkach zwiększonego dopływu soli odżywczych, wzrosła produkcja pierwotna. W połączeniu ze sptywem lądowym prowadzi to do istotnego zwiększenia dopływu materii organicznej do ekosystemu. Rozkład materii organicznej w osadach dennych prowadzi do lokalnych a także regionalnych deficytów tlenowych. Ma to wpływ na występowanie różnych form siarki,

wpływając na tempo oraz kierunek przemian chemicznych i mikrobiologicznych tego pierwiastka. Związki siarki są istotną częścią osadów dennych, zaś ich przemiany mają wpływ na obieg innych pierwiastków, zwłaszcza metali, w tym metali toksycznych. Metale klasyfikowane jako twarde kwasy według kryteriów Pearsona (HSAB) zależą głównie od reakcji związków siarki z tlenkami i wodorotlenkami żelaza i manganu, zaś metale klasyfikowane jako miękkie kwasy, do których należą silnie toksyczne rtęć i kadm łączą się ze związkami siarki w sposób bezpośredni. Sprawia to, iż przemiany którym ulega w osadach dennych siarka są jednym z najważniejszych czynników kontrolujących biodostępność i stabilność metali w tym środowisku. Ponadto, siarka i jej związki pełnią istotną rolę w beztlenowej degradacji materii organicznej.

Istnieją nieliczne prace podejmujące zagadnienie specjacji siarki w osadach Basenu Gdańskiego, jednakże nie obejmują one wszystkich form tego pierwiastka, i ograniczone są z reguły do wód porowych rejonów głębokowodnych.

U podstaw badań podjętych przez mgr. Joannę Kiełczewską leży założenie, że zmiana klimatu może doprowadzić do zwiększenia dostaw materii allochtonicznej, co może spowodować powiększanie deficytu tlenu w wodach naddennych i w osadach bałtyckich. Dodatkowo, przewidywane intensywniejsze opady mogą prowadzić do wysłodzenia wód przybrzeżnych i co za tym idzie zmniejszenie stężenia siarczanów. Czynniki te mogą mieć istotny wpływ na stężenia i występowanie form siarki w osadach dennych.

W mojej opinii, o oryginalności podjętych przez doktorantkę badań świadczą:

1. Wdrożenie i optymalizacja pełnego traktu analitycznego związków siarki w osadach Zatoki Gdańskiej
2. Niezwykle kompleksowe podejście do problemu, obejmujące kompletny obraz transformacji siarki w osadach dennych
3. Przeprowadzenie analizy przestrzennej i czasowej zaobserwowanych przemian
4. Próba scharakteryzowania zarówno przemian chemicznych jak i mikrobiologicznych poprzez analizy liczebności i aktywności bakterii redukujących siarczany

Wartość merytoryczna rozprawy

Wartość merytoryczną rozprawy doktorskiej Pani mgr Joanny Kiełczewskiej oceniam bardzo wysoko. We wstępie Doktorantka wyczerpująco przedstawia znaczenie specjacji siarki w środowisku morskim oraz jej powiązanie ze zmianą klimatu i eutrofizacją Morza Bałtyckiego. W ten sposób Doktorantka umiejętnie wprowadza w tematykę swoich badań, przekonująco uzasadnia ich podjęcie, a następnie trafnie, jasno i precyzyjnie formułuje ich cel.

W części teoretycznej autorka omawia zagadnienia dotyczące siarki jako pierwiastka, procesów dotyczących zawieszanej materii organicznej w środowisku morskim oraz występowania i przemian chemicznych form siarki w środowisku morskim. Metody są dobrane

adekwatnie do celów i są wyczerpująco opisane. Doktorantka wykazała się inwencją jeśli chodzi o dobór szerokiej palety ekstrakcji oraz badań dotyczących liczebności i aktywności bakterii redukujących siarczan. Przedstawiona optymalizacja metod badawczych jest również istotnym elementem nowości i jedną z zalet tej pracy. Wyniki są poddane szczegółowej analizie statystycznej (do której pytanie zawarłem w pkt. 2) i są prawidłowo przedstawione, a następnie krytycznie omówione i przeanalizowane w Dyskusji. Dyskusja jest poprowadzona bardzo interesująco, a analiza i omówienie uzyskanych wyników na tle dostępnej literatury nacechowane są wnikliwością i precyzją. Dyskusja i część teoretyczna są szczególnie dopracowane, przemyślane i bardzo inspirujące, a ich lektura stanowi niewątpliwą przyjemność. Literatura, na którą powołuje się Doktorantka jest dobrze dobrana i wyczerpująca. Na zakończenie Dyskusji Doktorantka przedstawia jedenaście głównych wniosków ze swoich badań, które są spójne z postawionym celami pracy oraz uzyskanymi wynikami.

Układ rozprawy

Rozprawa doktorska Pani mgr Joanny Kiełczewskiej napisana jest w języku polskim, ze streszczeniem w języku angielskim. Układ rozprawy jest standardowy. Liczącą ponad 200 stron pracę rozpoczyna wstęp, po którym następuje 40 stronicowa część teoretyczna. Rozdział zilustrowany jest dobrej jakości rycinami. Opis materiałów i metod zajmuje 28 stron, i zawiera szczegółowe informacje dotyczące optymalizacji metod analitycznych, co samo w sobie stanowi element nowości w pracy. Najbardziej obszerny, 52-stronicowy opis wyników pracy opatrzony jest 16 czytelnymi tabelami, i 52 wykresami, opisanymi w sposób wystarczający do ich zrozumienia.

Uwagi i kwestie dyskusyjne

1. W części analitycznej brak opisu kontroli jakości wyników w trakcie analiz. Autorka podkreśla, że precyzja niektórych wyników spadała w trakcie oznaczeń, ale nie podała, czy stosowano jakąś korekcję, by temu przeciwdziałać?
2. Analiza składowych głównych przeprowadzona w pracy omówiona jest dość skrótowo. Autorka używa jej w charakterze analizy skupień – grupując stacje o podobnych wartościach czynników. Jakie jest znaczenie fizyczne/geochemiczne wyodrębnionych składowych? Jakie są ładunki czynników? Jak korelują one z parametrami na podstawie których zostały wyodrębnione? Czy potwierdza to powody, dla których wyodrębniono grupy stacji?
3. Autorka w dyskusji stawia tezę, że stężenie siarki całkowitej jest silnie zależne od lokalizacji stacji badawczej, przywołując tabelę ze współczynnikami korelacji rang spearmana. Czy Chodziło jedynie o głębokość stacji, czy także jej usytuowanie, np. odległość od lądu?
4. Stacja 14, usytuowana na zachodnim skłonie Głębi Gdańskiej jest wyraźnie inna od sąsiednich stacji – profil pirytu wskazują na formację tego minerału w głębszych

warstwach, kosztem siarki elementarnej i AVS. Moje badania z 2008r. wskazywały w tym rejonie na warunki silnie anoksydacyjne i obecność rtęci związanej z wielosiarczkami w głębszych warstwach osadu. Czy formacja wielosiarczków może być przyczyną zaobserwowanych zależności? Ponadto, stacja 14 charakteryzuje się także odmiennym stosunkiem genów *dsrA* do 16S rDNA – jaka może być przyczyna?

5. Część 6.3.2, czyli wpływ warunków tlenowych na przemiany siarki w osadach zawiera mnóstwo informacji teoretycznych, natomiast jedynie w niewielkim stopniu powołuje się na badania własne. Uważam, że przy opisie procesów zachodzących w osadach, powinny być podane przykłady z pracy, które potwierdzają lub zaprzeczają tym wnioskom.

Drobne uwagi

Str 7 We wstępie autorka używa pojęcia siarki usuwanej kwasem chlorowodorowym, bez wcześniejszego wyjaśnienia tego terminu

Str 11 Nie opisano jak siarka dociera do środowiska morskiego

Str 12 Zawieszona materia organiczna – pominięto dopływ ze splotem lądowym

Str 20 i dalej – Reakcje przytoczone w tekście powinny być numerowane, uprościłoby to odbiór pracy

Str 40 Ilość wody napływająca Wisłą, która transportuje 75% zanieczyszczeń – brak odnośnika

Str 45 – rdzenie dzielono na warstwy przeznaczone do analizy form siarki – brak informacji o miąższości warstw – Zakładam, że takie same jak resztę?

Str 48 – Analizy węgla – brak informacji o precyzji metody.

Str 57 – dodano 2,5 cm³ HgCl₂ – brak informacji o stężeniu roztworu

Str 75 – rysunek 5.4 skala rysunku 5.4c powinna być dostosowana do rozpiętości wyników, co ułatwiłoby porównanie stacji

Str 78 – tabela 5.5 – stosunki TC:OC i TC:IC to w zasadzie ta sama informacja, udział węgla nieorganicznego i organicznego.

Str 93 – rysunek 5.25 – stacja 1 powinna być przedstawiona w innej skali – dostosowanie skali do stacji 1 sprawia, że inne stacje są trudno czytelne.

Str 106 – rysunek 5.39 – podobny problem ze skalą, zwłaszcza w podrysku c

Str 120 – 122 kolory dla wody naddennej i warstwy 5-10 cm są zbyt podobne, ale symbole sprawiają, że rysunki są wciąż czytelne

Str 158 – sformułowanie „Zmiennym potencjałem redoks” jest niejasne – czy chodzi o wariację w czasie, przestrzeni czy w rdzeniu osadów?

Podsumowanie

Wszystkie zamieszczone powyżej uwagi nie wpływają istotnie na wartość rozprawy, którą oceniam bardzo wysoko. Doktorantka podeszła oryginalnie do postawionego problemu badawczego, a wyniki Jej pracy mają dużą wartość poznawczą i poszerzają wiedzę na temat procesów dotyczących związków siarki w osadach dennych. Materiał pozyskany w trakcie wieloletnich badań został poddany przez Autorkę niezwykle wnikliwej analizie. Autorka wykazała się opanowaniem nadzwyczaj bogatego warsztatu analitycznego pozwalającego na przeprowadzenie kompleksowych badań chemicznych i mikrobiologicznych. W ciekawej i inspirującej dyskusji poddano uzyskane wyniki krytycznej ocenie na tle bogatej literatury, dając wyraz naukowej dojrzałości. Wnioski są spójne z postawionym celami pracy oraz wynikami przeprowadzonych badań. Pod względem naukowym rozprawa doktorska Pani mgr Joanny Kiełczewskiej zasługuje na bardzo wysoką ocenę. Wyniki stanowią niewątpliwie doskonały materiał do publikacji w wysoko punktowanych czasopismach.

Wniosek końcowy

Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że rozprawa doktorska **Pani mgr Joanny Kiełczewskiej pt. Wpływ warunków tlenowych na formy siarki w osadach Zatoki Gdańskiej** spełnia warunki, o których mówi artykuł 13 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2003 r. nr 65, poz. 595; ze zm. w Dz. U. z 2011 r. nr 84, poz. 455). Zwracam się zatem do Rady Naukowej Wydziału Oceanografii i Geografii Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie Pani **Mgr Joanny Kiełczewskiej** do dalszych etapów przewodu doktorskiego.


Jacek Bełdowski