



AKADEMIA GÓRNICZO – HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska

KATEDRA OCHRONY ŚRODOWISKA

dr hab. inż. Urszula Aleksander-Kwaterczak, prof. AGH  
Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska  
Akademia Górniczo-Hutnicza  
im. Stanisława Staszica w Krakowie

Kraków, 23.08.2022

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pani mgr **Olgi Broclawik**

pt.: „Transformacja związków żelaza w osadach głębokowodnych basenów bałtyckich”  
(ang. „*Dynamics of iron in sediment in deep Baltic basins*”)

### 1. Podstawa prawna recenzji

Recenzja została wykonana w odpowiedzi na pismo prof. dra hab. Wojciecha Tylmanna Przewodniczącego Rady Dyscypliny Nauki o Ziemi i Środowisku Uniwersytetu Gdańskiego o nr 0002/904/2022, z dnia 15 VI 2022 roku. Przygotowano ją zgodnie z umową zawartą w dniu 1 VII 2022 roku w oparciu o tekst zamieszczony w przesłanym egzemplarzu pracy.

### 2. Ogólna charakterystyka recenzowanej pracy

Rozprawa doktorska mgr inż. Olgi Broclawik pt.: „Transformacja związków żelaza w osadach głębokowodnych basenów bałtyckich” została wykonana pod kierunkiem dr hab. Katarzyny Łukawskiej-Matuszewskiej, profesor Uniwersytetu Gdańskiego, w Zakładzie Chemii Morza i Ochrony Środowiska Morskiego Instytutu Oceanografii w Gdyni. Została ona wykonana w ramach realizacji dwóch projektów naukowo-badawczych NCN: Eutrofizacja wód w rejonie szelfu jako mechanizm osłabiający efektywność pompy biologicznej (kierownik projektu: dr hab. Katarzyna Łukawska-Matuszewska) oraz Wpływ geochemicznych i fizycznych procesów na zmiany zawartości metanu w osadach Zatoki Gdańskiej i wynikające z tego konsekwencje dla środowiska morskiego (kierownik projektu: prof. dr hab. Jerzy Bolałek). Praca ta jest zbiorem, wymienionych poniżej, trzech spójnych tematycznie artykułów naukowych.

1. **Broclawik O.**, Łukawska-Matuszewska K., Bolałek 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 – udział Doktorantki 75% (IF – 0,75);
2. **Broclawik O.**, Łukawska-Matuszewska K., Brodecka-Goluch A., Bolałek J., 2020, Impact of methane occurrence on iron speciation in the sediments of the Gdansk Basin (Southern Baltic Sea), *Science of the Total Environment* 721, 137718 – udział Doktorantki 55% (IF – 7,963);
3. Łukawska-Matuszewska K., **Broclawik O.**, Brodecka-Goluch A., Rzepa G., Manecki M., Bolałek J., 2022, Biogeochemical and mineralogical effects of Fe-P-S dynamics in sediments of a continental shelf sea - impact of salinity, oxygen conditions and catchment area characteristics, *Science of the Total Environment* 807, 151035 – udział Doktorantki 22% (IF – 7,963).

Z powyższego zestawienia widać, że wymienione prace zostały opublikowane na przełomie czterech lat i ukazały się w dwóch czasopismach o zasięgu międzynarodowym, z wyliczonym IF. Mgr inż. Olga Broclawik jest pierwszą współautorką dwóch z tych publikacji oraz drugą w trzeciej z nich, co wiąże się równocześnie z faktem, że wkład procentowy Doktorantki w powstanie publikacji jest zróżnicowany i waha się od 22% do 75%. W dwóch pierwszych publikacjach udział ten jest dominujący, w trzeciej znacznie niższy, co wynika po części z faktu wieloautorowości tekstu. Biorąc pod uwagę wspomniany udział procentowy oraz punktację zgodną z wykazem MNiSW, Doktorantka uzyskała łącznie 184 punkty. Zgodnie z wykazem bazy Web of Science tylko jedna z prac (z 2020 roku) jest cytowana (7 cytowań), a Index Hirscha mgr O. Broclawik wynosi 2.

Przedstawiona do recenzji praca doktorska stanowi opracowanie liczące 95 stron. Składa się na nie:

- część tekstowa: strona tytułowa, źródła finansowania, spis treści, streszczenie w języku polskim i angielskim, lista publikacji stanowiących rozprawę doktorską, komentarz autorski umieszczony w siedmiu rozdziałach oraz spis literatury;
- część graficzna: 2 rysunki i 3 tabele;
- kopie publikacji stanowiących rozprawę doktorską;
- oświadczenia Autorki i Współautorów, dotyczące wkładu w powstanie poszczególnych publikacji.

### **3. Szczegółowa charakterystyka poszczególnych części**

Tekst rozpoczynają dwustronicowe streszczenia zarówno w języku polskim, jak i angielskim. Każde z nich zawiera dość obszerne wprowadzenie, zakres oraz ogólne informacje o przeprowadzonych badaniach, rezultaty i wynikające z tego wnioski, a także wskazanie na możliwość ich wykorzystania.

W pierwszym rozdziale komentarza autorskiego *Uzasadnienie podjęcia badań* Doktorantka, w formie tekstu opartego na analizie literatury, opisuje funkcje, jakie pełni żelazo w środowisku morskim, zwracając uwagę na fakt, że jego biodostępność jest kluczowa dla wielu procesów biologicznych. Następnie pojawia się informacja na temat globalnego obiegu tego metalu i nieco zawężona dotycząca jego obiegu w środowisku morskim. Zwraca w niej uwagę na procesy wpływające na zmianę formy występowania żelaza oraz wpływ obiegu tego metalu na cykle biogeochemiczne węgla, azotu, siarki i fosforu. W ostatnim podrozdziale został scharakteryzowany obszar badań, czyli Morze Bałtyckie. Istotny dla badań jest fakt, że jest to morze szelfowe narażone na eutrofizację wynikającą z zagospodarowania obszarów zlewni.

W drugim rozdziale *Hipotezy i cele badawcze* nakreślono najważniejszy cel badań, za który przyjęto, zgodnie z tematem rozprawy doktorskiej, określenie wpływu warunków środowiskowych na transformację form żelaza w osadach głębi Morza Bałtyckiego. Rozdział ten mieści w sobie także trzy hipotezy badawcze oraz określenie zadań, które miały na celu ich weryfikację. Pierwsza hipoteza zakłada, że wody wpływające do Bałtyku z Morza Północnego zmniejszają uwalnianie rozpuszczonego żelaza do toni wodnej wskutek akumulacji hydroksytlenków żelaza. Zgodnie z zapisem drugiej hipotezy założono, że obecność metanu ma istotny wpływ na formę występowania żelaza w osadach Morza Bałtyckiego. Może to mieć miejsce wskutek wzrostu zawartości żelaza związanego w węglanach oraz spadku zawartości związków Fe(III) w związku z jego udziałem w procesie utleniania metanu. W trzeciej hipotezie Doktorantka założyła, że w głębokowodnych osadach bałtyckich zróżnicowanie specjacji żelaza jest uzależnione od warunków panujących w osadach i w strefie przydennej, głównie zasolenia, dostępności tlenu oraz dopływu materii organicznej.

W kolejnym rozdziale *Zakres badań* został przedstawiony obszar, z którego pobrano materiał badawczy. Wyznaczono stacje doświadczalne w trzech rejonach Morza Bałtyckiego o odmiennych warunkach panujących w otaczającym środowisku. W granicach Basenu Gdańskiego wyznaczono pięć stacji badawczych zlokalizowanych: przy ujściu Wisły, w Zatoce Puckiej oraz w obrębie Głębi Gdańskiej (3 stacje). Po jednej stacji badawczej zlokalizowano w obszarze wschodniego Basenu Gotlandzkiego (Głębia Gotlandzka) oraz na obszarze Morza Botnickiego.

W czwartej części komentarza autorskiego, którą Doktorantka opatrzyła tytułem *Pobrane materiały*, została określona metodyka pobierania próbek oraz ich ilość. Łącznie w latach 2015-2017 pobrano: 1530 próbek wód, w tym większość stanowiły wody naddenne i porowe oraz 1880 próbek osadów morskich. W kolejnym rozdziale *Wykonane analizy* zwrócono uwagę na warunki fizyczno-chemiczne panujące w środowisku w trakcie pobierania materiału do badań, podano jakie parametry zmierzono w przypadku wód porowych i naddennych, a jakie w przypadku osadów wodnych. Rodzaj zastosowanych metod badawczych zamieszczono w formie tabeli.

W rozdziale *Wyniki* omówiono uzyskane rezultaty, dzieląc opis na części zgodnie z przyjętymi hipotezami badawczymi. W odniesieniu do pierwszej z hipotez wykazano, że wielki wlew wód z Morza Północnego, jaki miał miejsce w 2014 roku, wpłynął na wielkość, wyliczonego przez Doktorantkę, strumienia żelaza oraz fosforanów w strefie przydennej.

Stwierdzono, że w warunkach tlenowych, które pojawiły się w strefie wód przydennych po dopływie wód z Morza Północnego, Fe(II) uległo utlenieniu do hydroksytlenków żelaza, co skutkowało obniżeniem rozpuszczonych w wodzie jonów żelaza i zmniejszeniem strumienia przepływu tego metalu. Dodatkowo wskutek adsorpcji fosforanów na hydroksytlenkach żelaza, związki te pojawiają się w mniejszych ilościach w wodach przydennych. Sytuacja ta jednak nie jest stabilna i w okresach braku wystarczającej ilości tlenu dochodzi do remobilizacji żelaza i fosforanów.

W odniesieniu do drugiej hipotezy pokazano, że zmiana warunków związana z metanogenezą wpływa na cykl Fe w środowisku morskim. Wynika to z faktu zużywania hydroksytlenków żelaza podczas beztlenowego utleniania metanu oraz formowania autogenicznych węglanów i siarczków. Jest to bardzo istotne ze względu na zmieniające się warunki klimatyczne, mogące spowodować silniejszą eutrofizację i spadek zasolenia Morza Bałtyckiego, a co za tym idzie spadek dostępności siarczanów. Może to intensyfikować metanogenezę i wzrost tempa degradacji materii organicznej obecnej w osadach morskich.

Nawiązując do trzeciej z hipotez wykazano, że przestrzenne zróżnicowanie warunków panujących w środowisku, tj. dostęp tlenu, zasolenie oraz obecność w osadach substancji organicznej i bakterii redukujących żelazo(III), siarczany i mangan, wpływa na występowanie i zróżnicowanie poszczególnych form związania żelaza w osadach. Potwierdziły to zarówno analizy chemiczne, biologiczne, jak i mineralogiczne.

Ostatni rozdział opracowania stanowią *Wnioski*. Doktorantka na podstawie interpretacji uzyskanych wyników potwierdziła postawione w rozprawie doktorskiej wszystkie hipotezy badawcze i wyciągnęła osiem wniosków, które w dużej mierze pokrywają się z treścią wspomnianych wcześniej hipotez i stanowią pewnego rodzaju podsumowanie.

W *Publikacji 1.* (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) sprawdzono w jaki sposób oraz przez jaki czas, słone i natlenione wody, napływające do Bałtyku z Morza Północnego mogą mieć wpływ na formę żelaza w osadach. Badania zostały przeprowadzone po wlewie wód, jaki nastąpił w 2014 roku i miały miejsce na obszarze Głębi Gdańskiej. Pokazano, że wskutek zwiększonego dopływu tlenu tworzą się hydroksytlenki żelaza, jednak po okresie około roku, ilość tlenu ponownie spada i związki te ulegają rozpuszczeniu. Potwierdzono także, na podstawie wielkości strumieni, wyliczonych zgodnie z I Prawem Ficka, że cykle Fe i P w środowisku morskim są ze sobą ściśle powiązane.

W *Publikacji 2.* (Impact of methane occurrence on iron speciation in the sediments of the Gdansk Basin (Southern Baltic Sea)) zbadano, w jaki sposób na formy żelaza w osadach bałtyckich może wpływać obecność w nich metanu. Wykazano, że występowanie metanu powoduje wzrost stężenia Fe związanego z węglanami i wpływa również na spadek ilości reaktywnych tlenków żelaza. Powstawanie pirytu na terenach o niższym zasoleniu jest ograniczone niewystarczającą ilością siarkowodoru. Wówczas znaczna część Fe jest akumulowana w postaci monosiarzków. Natomiast na terenach, gdzie zasolenie jest wyższe i częściej występują niedobory tlenu, w wodzie porowej pojawia się więcej siarkowodoru. Powstawanie pirytu jest wówczas ograniczone nie przez siarkę, a przez niedobory żelaza.

Natomiast w *Publikacji 3.* (Biogeochemical and mineralogical effects of Fe-P-S dynamics in sediments of a continental shelf sea - impact of salinity, oxygen conditions and catchment area characteristics) pokazano, że warunki takie jak zasolenie i natlenienie wód, dopływ materii organicznej z obszaru zlewni oraz obecność bakterii redukujących mają istotne znaczenie na zróżnicowanie form żelaza w osadach.

## **4. Uwagi do pracy**

### **4.1. Ogólna ocena pracy**

Prace związane z badaniem zachowania się metali w środowisku trwają już od dosyć dawna. Pojawiło się też sporo prac naukowych pokazujących, że metale występują zarówno w wodzie, jak i osadach wodnych w postaci różnych związków zarówno tych biodostępnych jak i nierozpuszczalnych. Bardzo często jednak panujące w wodzie warunki powodują, że większa ich część dość szybko ulega wytrąceniu i może być wiązana w różnych formach w osadach, stając się tym samym mniej biodostępna. Sytuacja ta jednak nie jest stabilna i metale mogą zostać uwolnione ponownie do kolumny wody wskutek różnych czynników chemicznych, biologicznych i fizycznych. Wśród czynników tych szczególnie zwraca się uwagę na zmiany pH, potencjału oksydacyjno-redukcyjnego, zasolenia, temperatury, a także obecność mikroorganizmów i związków kompleksujących. Duże znaczenie ma także uziarnienie osadów i jego skład mineralny. W pracy podjęto się rozpoznania warunków środowiskowych wpływających na zatrzymanie żelaza w osadach w postaci minerałów autogenicznych. Może to mieć duży wpływ na redukcję żelaza w wodach mórz i oceanów w sytuacji, kiedy dojdzie do poszerzania zasięgu stref beztlenowych w morzach szelfowych.

Warta podkreślenia jest kompleksowa analiza transformacji form żelaza, nie tylko w samych osadach, ale także w wodach przydennych i porowych, łącząca się również ze zmianami w zachowaniu się innych pierwiastków, z którymi żelazo tworzy różnego rodzaju związki. Na podkreślenie zasługuje także fakt, że oprócz sprawdzenia form wiązania żelaza na drodze analiz chemicznych, zweryfikowano również uzyskane wyniki przy użyciu analiz mineralogicznych.

Wysoko oceniam udział Doktorantki w dwóch projektach badawczych, które umożliwiły nie tylko sfinansowanie badań, ale także udział w pracach badawczych i nabycie praktycznych umiejętności w grupie doświadczonych naukowców. Rezultaty tego, można później zauważyć w przypadku wieloautorskich publikacji naukowych, które świadczą o umiejętnościach pracy w zespole. Ciężko odnieść się do ilości publikacji, jakie włączono w poczet pracy doktorskiej, gdyż nie ma w tej kwestii żadnych wyraźnych wytycznych. Należy dodać, że Doktorantka, jest też współautorką jeszcze jednej publikacji pt.: *The impact of declining oxygen conditions on pyrite accumulation in shelf sediments (Baltic Sea)*, pasującej tematycznie do wspomnianych wcześniej trzech. Jest to artykuł wysoko punktowany, o zasięgu międzynarodowym i cytowany już wielokrotnie. Badano w nim także, w tych samych lokalizacjach żelazo całkowite, w formie reaktywnej i piryty. Nie została ona jednak włączona w poczet pracy doktorskiej, pomimo wspomnianej spójności.

Pani mgr Olga Broclawik w swojej rozprawie doktorskiej porusza ważny aspekt, środowiskowy, jakim jest mobilność w nim metali. Wykazuje się przy tym bardzo dobrze opanowanym warsztatem badawczym. Zasadniczo posługuje się poprawnym językiem naukowym i logicznym tokiem myślenia. Praca została napisana w sposób dość przejrzysty i staranny. Pojawiają się jednak nieliczne błędy językowe i natury edycyjnej, a także skróty myślowe. Biorąc pod uwagę część graficzną, wysoko oceniam zamieszczone w pracy figury. Są czytelne i dobrej jakości. Natomiast pewne poprawki powinny być wprowadzone w przypadku tabel umieszczonych w komentarzu autorskim. Doktorantka wykazuje także dobrą znajomość tematycznej literatury i dokonała jej przeglądu biorąc pod uwagę zarówno pozycje najstarsze, jak i te, które ukazały się całkiem niedawno, bo w 2020 roku.

#### **4.2. Uwagi krytyczne**

W pracy, przede wszystkim w autoreferacie, pojawiają się pewne braki, różne drobne błędy, najczęściej natury dyskusyjnej. Ich „wyłapanie” jest obowiązkiem recenzenta. Pojawienie się pewnych komentarzy w tej kwestii nie ma jednak większego wpływu na ocenę wartości merytorycznej pracy i ma na celu ewentualne uniknięcie analogicznych błędów w przyszłych pracach naukowych.

##### **4.2.1. Uwagi do układu pracy**

Układ pracy, a właściwie komentarza autorskiego, jest dość przejrzysty, jednakże sugerowałabym tutaj wprowadzenie pewnych uzupełnień i poprawek. Po streszczeniu pracy dobrze byłoby wprowadzić wykaz skrótów stosowanych w dalszej części komentarza. Nazwę podrozdziału: *Funkcja żelaza* proponuję uzupełnić o słowa „w środowisku wodnym”. Jeśli chodzi o rozdział 3, to z treści wynika, że raczej tytuł powinien brzmieć, jako Obszar badań lub Charakterystyka obszaru badań. W rozdziale dotyczącym materiału badawczego pojawiają się informacje o metodach pobierania i konserwacji próbek (s. 16). Informacje te, po odpowiednim uzupełnieniu, powinny raczej znaleźć się w rozdziale dotyczącym metodyki. Rozdział 5 *Wykonane analizy* powinien zmienić tytuł na *Metodykę badań* z podziałem na badania terenowe i badania stacjonarne. Zdecydowanie czytelniejsze dla mnie byłoby także przesunięcie rozdziału *Wnioski* zaraz po omówieniu wyników, a kopie publikacji oraz oświadczeń autorskich dać na koniec jako załączniki.

##### **4.2.2. Uwagi natury merytorycznej**

Użycie w tytule pracy: *Transformacja związków żelaza w osadach głębokowodnych basenów bałtyckich* wyrazu „osadach” trochę zawęży problematykę badawczą, gdyż w pracy przebadano także obecność i formę żelaza w wodzie, a szczególnie na jej styku z osadami.

W streszczeniu (s. 5) pojawiają się słowa: „Próbki poddano analizie specjacji Fe oraz określono ilość i formę występowania węgla, fosforu oraz siarki”. Fragment ten wymaga doprecyzowania – należałoby wspomnieć, dla jakich próbek i dla których pierwiastków określono chemiczną formę związania. Streszczenie powinno być uzupełnione o cel i metody badawcze.

Zapis Hipotezy 3. (s. 14): „Specjacje żelaza (...) wykazują duże zróżnicowanie w zależności od warunków środowiskowych, tj. zasolenia, stężenia tlenu, stratyfikacji w kolumnie wody, dopływu rzeczno (...)" wymaga korekty pod kątem wskazania jaki/jakie czynnik/czynniki ma Doktorantka na myśli, pisząc o stratyfikacji.

W rozdziale Zakres badań (s. 15) istnieje zapis: „Rejony te różnicowały: głębokość, zasolenie, ilość materii organicznej w osadzie oraz natlenienie przy dnie, odległość od rzek (...), a także różnice w zagospodarowaniu zlewni (...)" Należałoby w zdaniu tym doprecyzować, czy chodziło tylko o wody, czy też osady. Wspomniana w zdaniu tym odległość od rzek wymaga w późniejszym tekście wskazania o jakie rzeki chodzi, gdyż pojawia się tylko informacja o Wiśle.

W rozdziale Pobrane materiały, w zdaniu: „Realizacja wyżej wspomnianych celów wymagała pobrania zróżnicowanego materiału badawczego (...), który stanowiły próbki wód morskich, osadów dennych oraz wód naddennych i porowych" (s. 16) pojawia się pewna nieścisłość. Stąd pytanie, czy wody naddenne/przydenne nie są wodami morskimi?

W akapicie dotyczącym m.in. metodyki konserwacji próbek (s.16), zostało napisane: „Materiał osadowy, bezpośrednio po zebraniu, dzielono na warstwy (...), a następnie każdą warstwę umieszczano w osobnych woreczkach polietylenowych i mrożono w temperaturze  $-21^{\circ}\text{C}$  do czasu analizy". A później: „Próbki przeznaczone do analizy Fe w monosiarczkiach oraz w pirycie konserwowano octanem cynku. Natomiast próbki osadów do analizy metanu, niezwłocznie po ich zebraniu, przenoszono do szklanych fiolek". Rodzi się pytanie dotyczące podziału materiału badawczego. Skoro osady zapakowano i zamrożono, to skąd pozyskano osad do analizy Fe w monosiarczkiach i w pirycie?

W rozdziale Wykonane analizy (s. 17) pojawił się zapis: „Określono również **stężenie alkaliczności całkowitej**". Z nazwy metodyki, podanej w tabeli 2 wynika, że nie badano stężenia, a zdolność wody do przeciwstawiania się zmianom pH, czyli zobojętniania. Opis metodyki badań należy uzupełnić o istotne dane dotyczące pobierania wody z kolumny wody, tj. z jakiej/jakich głębokości pobierano próbki do badań, w jaki dokładnie sposób pozyskano wodę naddenną. W tabeli 2 także należy uzupełnić brakujące nazwy stosowanych urządzeń lub panujących warunków.

Brak jest też istotnego podrozdziału mówiącego o ocenie jakości wyników.

W rozdziale Wyniki pojawia się zdanie: „Spowodowane było to tym, że w warunkach beztlenowych  $\text{Fe}^{2+}$  dyfunduje ku górze(...). Natomiast w warunkach tlenowych, które zaobserwowano przy dnie w sierpniu 2016, Fe(II) szybko utlenia się do hydroksytlenków żelaza (s. 22)". Pojawiła się w nim pewna nieścisłość albo błąd przypadkowy. Z opisów, które poprzedziły to zdanie wyraźnie da się wywnioskować, że w lutym 2016 roku, doszło już do znacznego pogorszenia warunków tlenowych.

W kolejnym zdaniu (s. 22): „W konsekwencji, wytworzone hydroksytlenki żelaza obniżają stężenie  $\text{F}_{\text{Fe}^{2+}}$  w wodzie naddennej i górnych warstwach osadów, równocześnie odnotowano niższe wielkości strumieni". Czy w zapisie skrótu  $\text{F}_{\text{Fe}^{2+}}$  chodziło o wielkość strumienia czy może powinien znaleźć się inny skrót -  $\text{Fe}_{\text{Fe}^{2+}}$ ?

W zdaniu (s. 24) istnieje zapis: „Do badań wybrano trzy stacje zlokalizowane w trzech regionach (...) Bałtyku, które cechowały się odmiennymi warunkami fizyczno-chemicznymi”. Należy tutaj doprecyzować o jakie warunki i dla jakiego komponentu chodzi.

I dalej zdanie: „Natomiast północne regiony Bałtyku, poddane niższej antropopresji oraz brakiem wyraźnej stratyfikacji w kolumnie wody(...)” (s. 24) proponuję zmienić na: Natomiast północne regiony Bałtyku, poddane **mniej** antropopresji oraz **charakteryzujące się** brakiem wyraźnej stratyfikacji w kolumnie wody. Należałoby też dopisać jakich składników dotyczyła stratyfikacja.

Kolejne zdanie (s. 24): „Obszar centralny Bałtyku charakteryzuje się beztlenowymi warunkami oraz osadami bogatymi w materię organiczną” należałoby uzupełnić o informację, jakiego komponentu (woda?, osad?) te warunki tlenowe dotyczą.

#### **4.2.3. Inne uwagi natury dyskusyjnej**

Do wstępu warto dodać informacje o stanie jakości powietrza atmosferycznego oraz składzie opadów atmosferycznych, a także o jakości wód wpływających do Morza Bałtyckiego, przynajmniej w strefie wykonywanych badań. Pozwoliłoby to na lepsze rozpoznanie źródeł i ładunków żelaza trafiających do badanego środowiska.

Doktorantka kilkakrotnie wspomina, że dobór obszaru badań został podyktowany faktem dużego zróżnicowania środowiska Morza Bałtyckiego. Stąd zapytanie: czy w związku z tym faktem ilość miejsc pobrania osadów jest wystarczająca? Jak je dokładnie typowano? Zdaje sobie sprawę, że badanie całych profili głębokościowych jest dość pracochłonne i kosztowne, ale czy przykładowo nie dałoby się tylko pobrać próbki powierzchniowe i sprawdzić sytuację w innych miejscach?

W streszczeniu (s. 5) pojawiają się słowa: „W prezentowanej pracy doktorskiej zbadano wpływ wybranych czynników fizycznych, chemicznych, geologicznych oraz biologicznych na specjację oraz transformację żelaza w osadach (...)” Pytanie jakie czynniki geologiczne Autorka miała na myśli?

W tabeli 2 pojawia się zapis, że zawartość wapnia i żelaza oznaczono przy użyciu optycznego spektrometru Perkin-Elmer OPTIMA 8300 ICP-MS. Skrót ICP-MS oznacza, że mamy do czynienia ze spektrometrem masowym ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej. Natomiast nazwa i model instrumentu analitycznego wskazują raczej na metodę ICP-OES. Proszę o wyjaśnienie, jaką faktycznie metodę zastosowano.

Nawiązując do danych zawartych w tabeli rodzą się pewne pytania. Czy podjęto próbę zbilansowania sumy poszczególnych form związania żelaza z zawartością całkowitą ( $Fe_{TOT}$ )? Czy zawsze wyniki analiz chemicznych pokrywały się z wynikami analiz mineralogicznych?

W pracy kilkakrotnie wspomniano, że osad był drobnoziarnisty. Stąd zapytanie, w jaki sposób określono jego uziarnienie i czy zmieniało się ono w zależności od głębokości oraz od miejsca pobrania próbki?



#### 4.2.4. Uwagi do tabel

Tabele zamieszczone w komentarzu są mało czytelne. Brak linii dzielących poszczególne komórki może powodować błędne odczyty nie tylko wartości liczbowych, ale także jednostek.

##### Tabela 1.

Użycie dla tabeli szaty graficznej bez zaznaczenia linii zewnętrznych i wewnętrznych, bardzo zmniejsza jej czytelność. Ciężko jest wywnioskować, ile i jakie próbki przebadano w danym okresie. Nie za bardzo jest też zrozumiała informacja o ilości próbek osadów, skoro wskazuje się, że badano jedynie wody (np. werset 1).

##### Tabela 2.

Proponuję zmianę tytułu z: *Pomiary parametrów fizycznych i fizyczno-chemicznych oraz analizy parametrów chemicznych w wodach morskich, wodach naddennych, wodach interstycjalnych oraz osadach morskich* na: *Metody stosowane w celu określenia parametrów fizyczno-chemicznych badanych próbek*. Werset 3 – należy uzupełnić o model stosowanego urządzenia. Zapis w wersecie 4 zlewa się i nie za bardzo jest jasne, czy badania obu związków było wykonane każdą z dwóch metod. Czytelniejsze byłoby zatem wprowadzenie linii rozdzielającej. Błędna nazwa metody w wersecie 7 powinna zostać skorygowana. Werset 10 należy uzupełnić o stosowane urządzenia i zadane temperatury podczas suszenia i prażenia.

##### Tabela 3

Werset 3 – proszę o podanie wzoru akagetytu. Czy chodziło tutaj o hydroksytlenek - akagenit (ang. *Akaganeite*)?

Werset 5 – w zapisie zamiast „słabo reaktywne żelazo wiązane z glinokrzemianami” powinno być związane z glinokrzemianami.

Werset 7 – w zapisie: „FeS<sub>2</sub>, niewielkie ilości S<sub>0</sub>, greigitu (Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>), FeS (makinawit)” należy wprowadzić ujednoczenie zapisu, tzn., wzór (nazwa).

W pracy pojawiają się także pewne niezrozumiałe lub nieprecyzyjnie określone stwierdzenia, skróty myślowe, np.:

- „W wodzie morskiej żelazo występuje w czterech formach: zawieszony (cząstki o średnicy >1 μm), koloidalnej (<1 μm), nanocząsteczkowej (<0,1 μm) oraz rozpuszczonej (<0,02 μm)” (s. 11) – nieprecyzyjne określenie zakresu wielkości cząstek;
- „Dopływ rzeczny jest głównym źródłem w rejonie przybrzeżnym, morza szelfowego, dostarcza Fe głównie w formie zawieszony” (s. 11) – wymaga uzupełniania i podania czego jest źródłem;
- „(...) postanowiono wypełnić luki w aktualnym stanie wiedzy dotyczącym dynamiki form żelaza w środowisku morskim (...)” (s. 13). – dynamiki zmian form występowania żelaza;

- „C1. Określenie przestrzennej i czasowej zmienności parametrów środowiskowych, które potencjalnie wpływają na występowanie form żelaza w środowisku morskim” (s. 14) – potencjalnie mogą wpłynąć;
- „Zbadanie występowania w osadach Morza Bałtyckiego mikroorganizmów zaangażowanych w krążenie żelaza i siarki” (s. 14) – dobrze byłoby dodać w środowisku wodnym;
- „Materiał osadowy, bezpośrednio po zebraniu, dzielono na warstwy o grubości 1,0-2,5 cm oraz 5,0 cm” – raczej w przypadku rdzeni osadów mówi się o miąższości warstw;
- „Próbki osadów przeanalizowano również pod kątem ilości metanu (s. 18)” – czy chodziło o zawartość metanu?
- „Natomiast w badaniach form specjacji żelaza w osadach morskich zastosowano metodę ekstrakcji sekwencyjnej” (s. 19) – albo form, albo specjacji;
- „Następnie deponowana jest w redukcyjnych osadach(...)” (s. 25) – w osadach o niskim potencjale redox.

#### 4.2.5. Błędy natury edytorskiej, językowej i inne

- W pracy stosowany jest niekonsekwentny zapis jednostek, np.: dla zasolenia powinno się konsekwentnie używać albo nie używać jednostkę PSU bądź promile, a w zapisie jednostki zawartości (np. 2 ml/L; s. 13) litry powinny być pisane konsekwentnie albo wielką, albo małą literą.
- W komentarzu autorskim, wprowadzono skróty, których jednak później bardzo rzadko albo wcale nie stosowano w tekście komentarza, np. dO<sub>2</sub>, OSR, SRB. Skróty też są czasami niepotrzebnie kilkakrotnie wyjaśniane, np. AOM (s. 12, 13, 22, 23), DIC (s.17, 18, 22, 23).
- Wprowadzono skrót dla zasolenia jako „S”, który jest symbolem siarki.
- Inne:
  - s. 5: „(...)idealnym poligonem do badania wpływu czynników środowiskowych na obieg Fe jest Morze Bałtyckie, które cechuje się wysoką produktywnością, niewielką głębokością, silnym gradnientem zasolenia, zróżnicowanym poziomem natlenienia przy dnie oraz przestrzennym zróżnicowaniem dopływu rzecznoego pochodzącego ze zlewni o odmiennym wpływie antorpopresji”;
  - s. 10: „Raiswell i Canfield (2012) wskazali, że średni dopływ Fe do oceanu z depozycji atmosferycznej (sucha + morka)(...)”;
  - s. 12: ‘Dyfundujący ku powierzchni osadu gaz(...) dostarcza substratów do formowania trudnorozpuszczalnych siarczków Fe”;
  - s. 23: „Stacji W6 zlokalizowana była w poblizu ujścia Wisły(...)”;
  - s. 23: „Powyższe analizy wskazują istotną rolę metanu w biogeochemicznym cyklu Fe, wynikającą ze zużywania hydroksotlenków Fe”;
  - s. 24: ‘Weryfikacja hipotezy była obiektem badań, których wyniki zaprezentowany w publikacji 2 oraz publikacji 3”;

s. 24: „Ze względu na duże zaludnienie oraz przewagę terenów rolniczych w zlewni”;  
s. 25: ‘Następnie deponowana jest w redukcyjnych osadach, co w połączeniu z betlenowymi warunkami panującymi w wodach(...)’.

#### **4.2.6. Uwagi do rozdziału Literatura**

Doktorantka powołała się w swoim komentarzu autorskim na 47 publikacji naukowych, w głównej mierze anglojęzycznych. Biorąc pod uwagę rok wydania, mieszczą się one w bardzo szerokim zakresie czasowym (1934-2020). W teście nie znalazło się powołanie na jedną pozycję, która jest zamieszczona w spisie (Jones i in., 2011), natomiast powoływano się na źródła, których nie znalazłam w spisie (Boyd i in., 2007 – s. 10, Jeones, 2011 – s. 11, Robertson i in., 2016 – s. 12). Należałoby także, aby zachować konsekwentną formę podawania źródeł, zmienić kolejność nazwisk w zapisie (Rak, 2016; Mohrholz i in., 2015; s. 21).

Dobrze byłoby też zacytować prace Getlinga, który także prowadził badania dotyczące Morza Bałtyckiego i napisał pracę doktorską na ten temat (np. Gelting J. et al. 2010. Fractionation of iron species and iron isotopes in the Baltic Sea euphotic zone), a także prace Slotnick et al. 2020. Unraveling the mineralogical complexity of sediment iron speciation using sequential extractions, czy też: Hylén A. et al. 2021. Deep-water inflow event increases sedimentary phosphorus release on a multi-year scale.

#### **4.2.7. Uwagi dotyczące publikacji wchodzących w poczet rozprawy doktorskiej**

Przed recenzentem stoi tutaj bardzo duże wyzwanie, gdyż oprócz oczywiście silnych stron, o których już wspomniano, ciężko znaleźć uwagi krytyczne do artykułów, które przeszły na pewno przez solidną i często bardzo ostrą krytykę recenzentów powołanych przez dane czasopismo. Pozwolę sobie wymienić jedynie kilka elementów natury dyskusyjnej. W celu uniknięcia przytaczania pełnych danych bibliograficznych posłużę się, wprowadzoną wcześniej numeracją publikacji.

##### Publikacja 1

- W treści pracy znalazła się kopia z nieaktualną stroną tytułową. Brakuje tam zakresu stron i w związku z tym został wygenerowany nieprawidłowy numer DOI.
- Zastosowano skrót dla zasolenia „S”, który jest używany jako symbol siarki, stąd może dojść do niepotrzebnych niejasności.
- Tytuły tabel są bardzo długie, jednak nie wiem, czy nie wymaga takiego nazewnictwa czasopismo. Mieszczą w sobie nie tylko wyjaśnienia symboli, ale nawet metodykę. W wielu przypadkach „w gąszczu” wyjaśnień symboli ciężko odnaleźć zasadniczą część nazwy.
- W przypadku figury 4. brakuje jednostki dla osi poziomej (Eh).
- W tekście brakuje informacji na temat oceny jakości wyników.
- W podawanych w tekście źródłach literaturowych, poszczególne pozycje zazwyczaj uporządkowane są chronologicznie, jednak w dwóch miejscach nastąpił błąd ((Rak

2016; Mohrholz et al. 2015), (Canfield et al. 1993; Hartnett et al. 1998; Jäntti, Hietanen 2012; Graca et al. 2006)).

### Publikacja 2

- W metodyce badania osadów, a dokładnie specjacji żelaza wykorzystywano masę osadu około 0,1 grama. Rodzą się w związku z tym zapytania. Czy masa ta wydzielona została z tzw. próbki surowej, czy może z jakiejś frakcji ziarnowej? Czy taka ilość materiału jest wystarczająca i reprezentatywna?
- W opisie 5-stopniowej metody sekwencji żelaza brakuje informacji, jaka była metoda detekcji poszczególnych chemicznych form związania.
- Na podstawie pomiarów Eh wydzielono diagenetyczne strefy redoks, przyjmując graniczne wartości Eh jako  $-127$  mV, i  $-200$  mV. W tekście źródłowym, na który autorzy się powołują, nie znalazłam takiej klasyfikacji. Stąd zapytanie, na jakiej podstawie zostały takie granice wyznaczone?
- W tekście pojawiają się komentarze związane z próbą znalezienia zależności między określonym badanym parametrem a uziarnieniem osadów (np.: „The iron(oxyhydr)oxide contents in the analysed samples also indicate their clear relationship with the clayey fraction of the sediment” albo: “Fe transport from coastal regions explains the higher concentration of Fe hydroxides in the fine-grained sediments of the Gdansk Deep”, czy też: “At station P1, characterised by the largest proportion of the finest fraction in the sediment”). Nie znalazłam jednak nigdzie informacji na temat jak wygląda uziarnienie osadów i co oznacza, że osad jest najbardziej drobnoziarnisty spośród wszystkich analizowanych miejsc.

### Publikacja 3

Część uwag jest analogiczna jak dla Publikacji 2, stąd nie będę ich ponownie przytaczać.

- W zdaniu: “The geochemical records of these sediments (especially those of Fe, molybdenum (Mo), manganese (Mn) and (S) enable (...)” zabrakło konsekwencji w nazwach dla żelaza i siarki.
- W opisie metodyki badań, pojawi się najprawdopodobniej błąd albo w skrócie ICP-MS, albo nazwie instrumentu analitycznego (zdanie: „Ca and Fe in acidified samples using an ICP-MS (Perkin-Elmer model OPTIMA8300)”).
- W opisie metod specjacji brakuje informacji na temat detekcji dla poszczególnych form żelaza i fosforu.
- Pierwszy akapit w rozdziale *Dyskusja* bardziej, moim zdaniem, nadaje się do Wstępu.

## 5. WNIOSEK KOŃCOWY

Przygotowana pod opieką dr hab. Katarzyny Łukawskiej-Matuszewskiej, prof. UG rozprawa doktorska, świadczy o posiadaniu przez Panią mgr inż. Olgę Broclawik wystarczającej wiedzy teoretycznej w dyscyplinie nauki o Ziemi i Środowisku, a zaplanowanie i wykonanie kompleksowych badań oraz interpretacja uzyskanych wyników pokazuje, że jest dobrze przygotowana do samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, a także do pracy w zespole. Oceniana praca stanowi oryginalne i wielowątkowe studium poznawcze i spełnia wymagania stawiane pracy doktorskiej stosownie do zapisów Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018, poz. 1668, z późn. zm.).

Wniosuję zatem do Rady Dyscypliny Nauk o Ziemi i Środowisku Uniwersytetu Gdańskiego o dopuszczenie Pani mgr Olgi Broclawik do dalszego postępowania kwalifikacyjnego przewidzianego w procedurze do uzyskania stopnia doktora.

Urszula Aleksander-Kwaterczak