

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr Marcina Stokowskiego

1. Uwagi ogólne

P. dr Marcin Stokowski przedłożył do recenzji rozprawę doktorską p.t. „*Charakterystyka systemu węglanowego w strefie przybrzeżnej południowego Bałtyku*” wykonaną pod kierunkiem prof. IO PAN dr hab. Karola Kulińskiego.

Podstawą rozprawy są trzy współautorskie artykuły naukowe opublikowane w l. 2020 i 2021. Są to w kolejności zawartej w rozprawie następujące publikacje:

- A1. Stokowski M., Schneider B., Rehder G., Kuliński K., 2020. The characteristics of the CO₂ system of the Oder River estuary (Baltic Sea). *Journal of Marine Systems* 211, 103418.
- A2. Stokowski M., Winogradow A., Szymczycha B., Carstensen J., Kuliński K., 2021. The CO₂ system dynamics in the vicinity of the Vistula river mouth (the southern Baltic Sea): A baseline investigation. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 258, 107444 oraz
- A3. Stokowski M., Makuch P., Rutkowski K., Wichorowski M., Kuliński K., 2021. A system for the determination of surface water pCO₂ in a highly variable environment, exemplified in the southern Baltic Sea. *Oceanologia* 63, 276-282.

Wszystkie w/w artykuły zostały opublikowane w renomowanych międzynarodowych czasopismach naukowych, a łączny IF dzieła naukowego to 8,142 przy całkowitej liczbie punktów MNiSW wynoszącej 270 (*Journal of Marine Systems* – IF₅ = 2,542, 100 pkt MNiSW; *Estuarine, Coastal and Shelf Science* – IF₅ = 2,929, 100 pkt MNiSW; *Oceanologia* – IF₅ = 2,671, 70 pkt MNiSW).

Zestaw artykułów opatrzony jest Autorem referatem (który Autor nazywa Streszczeniem) w języku angielskim i polskim liczącym łącznie 33 strony. Streszczenie zawiera zarys podjętej problematyki badawczej z jasno postawioną hipotezą i zdefiniowanymi celami, opis obszaru badań, zestawienie wykorzystanych metod badawczych, a także syntetyczne omówienie wyników wraz z ich interpretacją i konkluzjami z nich wynikającymi.

W rozprawie zawarte są też oświadczenia Doktoranta i wszystkich współautorów publikacji określające ilościowo wkład każdego z nich w powstanie artykułów. Z oświadczeń tych wynika, iż **udział Doktoranta był rzędu 70 – 75%** i obejmował wszystkie etapy procesu badawczego tj. od sformułowania koncepcji badań, poprzez prace terenowe i analityczne po napisanie i rewizję manuskryptów.

Wszystkie publikacje stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej są spójne tematycznie i metodycznie, a także w pełni kompatybilne z postawioną przez Doktoranta hipotezą badawczą mówiącą, iż „*struktura morskiego systemu węglanowego w strefie przybrzeżnej jest wysoce zmienna w czasie i przestrzeni, zaś jej detekcja jest ograniczona w porównaniu z pomiarami w otwartych obszarach morskich.*”

Weryfikacji tak sformułowanej hipotezy służyły badania w dwóch odmiennych rejonach strefy przybrzeżnej południowego Bałtyku (estuarium Odry i Wisły) oraz wprowadzenie, bazujących na

doświadczeniach z badań w tych obszarach, nowatorskich rozwiązań w zakresie metodyki pomiaru $p\text{CO}_2$ w wodzie.

Z pracy wyłania się spójny obraz uwarunkowań zmienności przybrzeżnego systemu węglanowego, zaś wdrożone rozwiązania metodyczne niewątpliwie będą miały szerokie implikacje oceanograficzne.

2. Zarys tematyki artykułów

W A1 przedstawiono czasową i przestrzenną zmienność składowych systemu węglanowego rejonu ujścia Odry. Dane stanowiące podstawę publikacji (temperatura wody, zasolenie, poziom saturacji O_2 , $p\text{CO}_2$, alkaliczność całkowita (A_T) i rozpuszczony węgiel nieorganiczny (C_T)) zostały zebrane podczas dwóch rejsów statku badawczego RV Oceania, które odbyły się w maju i listopadzie 2016 r. w transekcie od dolnego odcinka Odry k. Szczecina poprzez Zalew Szczeciński (wzdłuż Kanału Piastowskiego), cieśninę Świnę aż po środkową część Zatoki Pomorskiej. W pracy wykazano, że ujściowy odcinek Odry jest strefą bardzo silnych, aczkolwiek zmiennych w czasie, gradientów hydrochemicznych szczególnie widocznych w przypadku $p\text{CO}_2$. Autorzy zwracają uwagę, że gradienty te charakteryzują się wyjątkową, w porównaniu z danymi z innych estuariów, skalą. Na tle czasowego i przestrzennego zróżnicowania $p\text{CO}_2$ oszacowano zmiany stężeń A_T i C_T w badanym obszarze zachodzące wskutek wewnętrznych procesów biogeochemicznych. Szacunki te wskazują, że w estuarium Odry następuje konsumpcja alkaliczności i węgla nieorganicznego przez procesy produktywności pierwotnej i wskutek wymiany gazowej z atmosferą. Okresowo zaznacza się też rola precypitacji CaCO_3 (do 40%) w tym procesie. Zebrane w artykule dane dowodzą istotnej roli wód przejściowych w transformacji ładunku alkaliczności i węgla dostarczanego do Morza Bałtyckiego ze zlewiska.

A2 dotyczy dynamiki systemu węglanowego Zatoki Gdańskiej w rejonie ujścia Wisły. Badania terenowe będące podstawą tej publikacji były sprofilowane podobnie jak w A1 z tym, że prowadzone były z większą rozdzielczością czasową (obejmowały 5 rejsów badawczych między październikiem 2017 r. a wrześniem 2018 r.) i objęły jedynie wody Zatoki Gdańskiej (tzw. Vistula plume) z pominięciem ujściowego odcinka Wisły. Ponadto w stosunku do A1 w A2 dokonano też analiz składu chemicznego (zawartość C nieorganicznego) osadów dennych. Zebrane w toku badań dane pokazują, że Wisła stanowi bardzo ważne źródło alkaliczności dla Zatoki Gdańskiej. W ciągu całego analizowanego okresu A_T w obszarze badań zmieniała się konserwatywnie w relacji do zasolenia, co stanowiło ważną różnicę w stosunku do estuarium Odry, gdzie w okresie podwyższonej aktywności fitoplanktonu stwierdzono znaczną konsumpcję alkaliczności (publ. A1). Jako jedno z potencjalnie istotnych źródeł A_T wskazano rozpuszczanie węglanów transportowanych przez wody Wisły. Wykazano ponadto, że $p\text{CO}_2$ i pH w rejonie Zatoki Gdańskiej podlegają wyraźnym wahaniom przestrzennym i sezonowym, co powiązano ze zróżnicowaną w czasie i przestrzeni aktywnością biologiczną związaną z produkcją i rozkładem materii organicznej. Podobnie jak w estuarium Odry i innych akwenach Bałtyku zaobserwowano zmiany saturacji węglanowej dowiązujące do wahań $p\text{CO}_2$ i pH. Obliczone wartości wskaźnika Ω świadczą o utrzymującym się przez większą część okresu badań przesyconiu wód względem kalcytu i okresowym niedosyceniu względem aragonitu.

A3 jest de facto komunikatem naukowym (*short communication*) i zawiera charakterystykę systemu do pomiarów $p\text{CO}_2$ w wodzie w trybie ciągłym, który został zaprojektowany z myślą o wdrożeniu na statku badawczym RV Oceania. Integralną częścią tego systemu są nowo zaprojektowane komponenty takie jak ekwilibrator z dyfuzorem wody, dodatkowa pętla gazowa czy „układ nadzorujący ustrój instrumentu pomiarowego i zabezpieczający go przed wpływem niepożądanego wilgoci”. Ten ostatni element został wykonany według autorskiego projektu Doktoranta, dr hab. Karola Kulińskiego oraz p. Jana Wejera i stanowi przedmiot zabezpieczenia patentowego Urzędu Patentowego RP nr 425618 z dn. 18.05.2018 r na rzecz wyżej wymienionych osób. W pracy zawarte są także wyniki testowych pomiarów laboratoryjnych i terenowych z wykorzystaniem skonstruowanego układu wskazujące na dużą wiarygodność (dokładność) uzyskiwanych wyników oraz świadczące o efektywności jego działania mierzonej długością

tw. czasu odpowiedzi (ang. *response time*), co jest szczególnie istotne w obszarach o dużym zróżnicowaniu $p\text{CO}_2$. Analizy testowe wykazały, że różnice między zmierzonymi i oczekiwanymi wartościami $p\text{CO}_2$ w wodach strefy przybrzeżnej Bałtyku były największe w rejonach ujść rzecznych. Na tej podstawie autorzy sformułowali postulat, że pomiary $p\text{CO}_2$ w wodach przejściowych są z natury obciążone większą niepewnością, co w ich mniemaniu stanowi przesłankę do obniżenia poziomu dokładności oznaczeń tego parametru oczekiwanego przez ICOS (International Carbon Observation System) dla wód otwartego morza.

3. Ocena rozprawy doktorskiej

Naukowa jakość artykułów składających się na niniejszą rozprawę została już zweryfikowana na etapie recenzji w czasopiśmie, w których prace te zostały opublikowane. I rzeczywiście zarówno w przedłożonych mi do oceny pracach Doktoranta, jak i w Autoreferacie nie ma istotnych uchybień metodycznych, interpretacyjnych czy edytorskich, które zasługiwałyby na uwypuklenie. Niemniej jednak pozwoliłem sobie sformułować do rozprawy kilka uwag. Uwagi te mają charakter drobnych zastrzeżeń, a częściej pytań o kwestie, które, w mojej opinii, nie wynikają wprost z treści artykułów i autoreferatu, a są istotne dla pełniejszego zrozumienia prezentowanych zagadnień.

Ocenę pracy p. mgr Stokowskiego chciałbym rozpocząć od kategorycznego stwierdzenia jej wysokiego poziomu merytorycznego. Identyfikacja ważnego problemu biogeochemicznego jakim jest zagadnienie buforowania zmian pH wód morskich w kontekście postępującego zakwaszania oceanu, dobór metod badawczych i ich zaawansowanie, wreszcie wprowadzone innowacje metodyczne niewątpliwie dowodzą naukowej dojrzałości i sprawności warsztatowej p. mgr Stokowskiego.

Za najważniejsze osiągnięcia rozprawy uznałbym

- pokazanie fundamentalnej roli wód przejściowych w transformacji ładunku alkaliczności wnoszonego do morza przez rzeki,
- ukazanie znaczących różnic pomiędzy estuariami lagunowymi i otwartymi pod względem procesów kształtujących alkaliczność oraz
- wprowadzenie rozwiązań metodycznych pozwalających na bardziej efektywne pomiary składowych systemu węglanowego w wodach.

Rangę osiągnięć wymienionych w dwóch pierwszych punktach oceniłbym jako umiarkowanie wysoką, jako, że samo zjawisko istnienia gradientów biogeochemicznych w strefie kontaktu wód słonych i słodkich oraz główne mechanizmy kształtujące te gradienty są znane z literatury (np. Borges A.V., Abril G., 2012. Carbon dioxide and methane dynamics in estuaries. Treatise on Estuarine and Coastal Science Vol. 5, 119-161). Niepodważalnym wkładem Doktoranta jest natomiast dostarczenie danych ilustrujących to zjawisko w rejonie południowego Bałtyku. Z kolei ostanie z wymienionych osiągnięć jest, w moim najgłębszym przekonaniu, bardzo wysokiej próby i zapewne odbije się szerokim echem w oceanologii i biogeochemii. Warto w tym miejscu zauważyć, że praca A1, w ciągu zaledwie 1 roku po opublikowaniu, według bazy Google Scholar została zacytowana już 6 razy.

Jako, że moje dotychczasowe badania naukowe były w dużej mierze skoncentrowane w na jeziorach przybrzeżnych południowego Bałtyku lektura rozprawy doktorskiej P. mgr Stokowskiego dostarczyła mi sporo inspiracji i odpowiedzi na niektóre z dotychczas otwartych pytań dotyczących tych specyficznych geosystemów. Z mojej perspektywy, oprócz osiągnięć wskazanych powyżej, niezwykle interesujące i ważne w pracach p. mgr Stokowskiego są argumenty i rozważania na temat strącania węglanów w strefie mieszania estuariowego. Jest to zagadnienie istotne nie tylko z punktu widzenia roli tego zjawiska w bilansie alkaliczności morskich wód przybrzeżnych, ale również z punktu widzenia sedimentologicznego. Poprzez kilka dekad badań paleośrodowiskowych w strefie polskiego wybrzeża Bałtyku zebrano wiele danych wskazujących na to, że w ewolucji zbiorników przybrzeżnych występowały okresy bardzo intensywnej akumulacji węglanów (np. Rotnicki 2009, Wojciechowski 1990; 1995; Woszczyk i in. 2007,

2009, 2021) przeplatające się z fazami sedymentacji bezwęglanowej. Jak dotąd, poza powiązaniem tych nagromadzeń CaCO_3 ze spadkiem zasolenia wód przybrzeżnych, nie dostarczono przekonującego wyjaśnienia mechanizmu ich sedymentacji. Brak było danych aktualistycznych, które pozwoliłyby znaleźć współczesny odpowiednik kopalnych systemów depozycyjnych i przyjrzeć się ich funkcjonowaniu. Prace Doktoranta zdają się tą lukę wypełniać. Jednocześnie jednak muszę podkreślić, że pewnym niedostatkiem w pracy p. Stokowskiego wydał mi się brak poważniejszego odniesienia do osadów dennych, zwłaszcza w strefie estuarium Odry, gdzie sedymentacja węglanowa zdaje się zachodzić bardziej efektywnie niż w ujściu Wisły. Rozpoznanie zawartości węglanów w osadach i ich zmienności przestrzennej byłoby empirycznym dowodem, że precypitacja węglanów rzeczywiście zachodzi, ale też istotnym wskaźnikiem „trwałości” retencji C nieorganicznego, co z kolei ma niewątpliwie implikacje dla bilansu alkaliczności całego systemu wód przybrzeżnych w tym rejonie. Gdyby przy tak intensywnym odwapnianiu wody, jak sugerują to zebrane dane, węglany nie zachowywały się w osadach należałoby postawić pytanie o ich syn- lub postsedymentacyjne przemiany. W swojej pracy z 2016 udało mi się pokazać, że w powierzchniowej warstwie osadów dennych jeziora Sarbsko okresowo rozwijają się warunki fizyko-chemiczne sprzyjające rozpuszczaniu CaCO_3 . Mimo, że we wspomnianej pracy nie prowadziłem tego typu rozważań, to niewątpliwie rozpuszczanie węglanów w osadach uruchamia strumień dyfuzyjny alkaliczności skierowany ku kolumnie wodnej. Sądzę, że przyjrzenie się temu zagadnieniu w estuarium Odry, zwłaszcza w strefie najsilniejszych gradientów byłoby wielce pouczające. Chciałbym zatem zachęcić Doktoranta do podjęcia tego nurtu badań lub wykorzystania dostępnych danych literaturowych, zawartych chociażby w publikacjach A. Osadcuka (Osadcuk, A., 1999: Estuary or a lagoon? The Zalew Szczeciński (Oderhaff) in the light of analysis of the sedimentary basin morphology and the character of present-day sedimentation. Quaternary Studies in Poland Sp. Issue 1999, 175–186 lub Osadcuk A., 2004: Zalew Szczeciński - środowiskowe warunki współczesnej sedymentacji lagunowej. Wydawnictwa Naukowe Uniwersytetu Szczecińskiego, Rozprawy i studia T. (DCXXIII) No. 549, Szczecin), traktujących min. o składzie chemicznym osadów Zalewu Szczecińskiego. Muszę przyznać, że pewnym zaskoczeniem było dla mnie to, że prace te nie zostały zacytowane ani w artykułach, ani w Autoreferacie. Nie traktuję tego jednak jako zarzutu. Zdaję sobie sprawę, że kwestia, o której mowa mogła np. nie mieścić się w koncepcji artykułu przyjętej przez Autorów.

Jak w niemal każdej pracy naukowej, tak i w rozprawie p. mgr Stokowskiego są elementy, które budzą pewne wątpliwości. Poniżej chciałbym zwrócić uwagę na kilka kwestii, które nasunęły mi się podczas studiowania pracy. Podzieliłem je na dwie kategorie: metodyczno-interpretacyjne oraz edytorskie.

Kwestie metodyczno-interpretacyjne:

- 1) Zarówno w Autoreferacie jak i w artykułach w odniesieniu do zawartości niektórych indywidualów chemicznych w wodach Autor używa określenia „stężenie” i odpowiednio „concentration”, podczas gdy poprawniej byłoby mówić o stężeniu efektywnym lub aktywności jonowej (*ion activity*). Dotyczy to np. $[\text{H}^+]$, ale przede wszystkim Ca^{2+} i CO_3^{2-} . W odniesieniu do $[\text{H}^+]$ to rozróżnienie ma być może jedynie znaczenie formalne (np. **aktywność** H^+ jest automatycznie uzyskiwana z pomiaru pH), ale dla Ca^{2+} i CO_3^{2-} może mieć nieco poważniejsze implikacje. Jak wiadomo w roztworach o dużej sile jonowej stężenie efektywne może znacząco różnić się od mierzonego stężenia molowego i tym samym wydatnie wpływać na oszacowanie np. stopnia nasycenia roztworu względem danego składnika. Moje własne badania z jezior przybrzeżnych wykazały, że w przypadku Ca^{2+} i CO_3^{2-} współczynniki aktywności γ oscylowały między 0,4 a 0,7 co świadczy, że stężenie efektywne było nawet o połowę niższe niż stężenie całkowite. W związku z powyższym powstaje pytanie czy do obliczeń saturacji węglanowej w A1 i A2 użyto właściwych wartości stężeń? Jeśli w pracach posługiwano się aktywnością jonową to kwestią niejasną pozostaje sposób jej obliczenia. Szczególnie odnosi się to do siły jonowej roztworu (I). Jak została ona obliczona wobec braku pełnego rozpoznania składu jonowego wody?
- 2) Moim zdaniem bardziej precyzyjnie powinien być opisany sposób obliczenia stężeń $[\text{CO}_3^{2-}]$. W A1 podano, że $[\text{CO}_3^{2-}]$ uzyskano ze zmierzonego $p\text{CO}_2$ oraz A_T , którą z kolei wyliczono z formuły

empirycznej opisującej relację tego parametru do zasolenia. Czy przyjęto jakieś założenia upraszczające? Czy do obliczeń nie była konieczna zawartość C_T ? Usiłując odtworzyć rozumowanie Autorów przeprowadziłem następujące obliczenia:

$$\begin{cases} A_T = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \\ C_T = [CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \end{cases} \text{ z czego wynika, że}$$

$$\begin{cases} [HCO_3^-] = A_T - 2[CO_3^{2-}] \\ C_T = [CO_2] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \end{cases} \text{ , tak więc}$$

$$C_T = [CO_2] + A_T - 2[CO_3^{2-}] + [CO_3^{2-}] = [CO_2] + A_T - [CO_3^{2-}] \text{ i}$$

$$[CO_3^{2-}] = [CO_2] + A_T - C_T$$

Czy jest to poprawne i zgodne z metodyką użytą w postępowaniu badawczym?

- 3) W analizach zawartości Ca w próbkach wody techniką AAS zaskoczyła mnie nebulizacja próbki w strumieniu acetylen/powietrze zamiast w płomieniu acetylen/N₂O. To drugie podejście jest, zgodnie z moją wiedzą, rutynowo stosowane w celu uniknięcia efektów związanych z powstawaniem trudno topliwych tlenków Ca w wyniku utleniania w płomieniu.
- 4) Niejasna jest dla mnie kwestia określenia precyzji pomiaru węgla nieorganicznego w osadach Zatoki Gdańskiej, którą oszacowano na 18% (A2). Niejasność wynika z faktu, że IC de facto nie był oznaczany z pomiaru tylko szacowany obliczeniowo z różnicy TC i TOC.
- 5) Nie jest jasne czemu służyło połączenie analizatora elementarnego ze spektrometrem mas podczas analizy zawartości C w próbkach. Czy stosunki izotopowe C też były analizowane?
- 6) Pewne moje wątpliwości budzi pobór próbek osadu dennego za pomocą próbnika Van-Veena. Nie jestem przekonany czy za pomocą tego próbnika można uzyskać materiał na tyle niezaburzony, aby można go opróbować z rozdzielczością 1 cm?
- 7) Kwestią niejasną dla mnie jest natura PIC (particulate inorganic carbon), który jak wskazują Autorzy dostarczany jest do wód Zatoki Gdańskiej przez Wisłę. Zastanawiam się czy można przyjąć, że ta forma węgla występuje w postaci węglanów detrytycznych? Czy też raczej jest to endogeniczny kalcyt/aragonit, który strąca się w wodach przypowierzchniowych wskutek zakwitów fitoplanktonu? Jako, że istnieje podejrzenie co do roli PIC w kształtowaniu A_T Zatoki Gdańskiej sądzę, że warto temu zagadnieniu poświęcić nieco więcej uwagi. Pomocne mogłyby okazać się zdjęcia SEM kryształów, które w zależności od genezy będą miały nieco inną morfologię. Znane są przypadki korozji detrytycznych kalcytów postępującej wzdłuż płaszczyzn łupliwości, co może stanowić ich cechę diagnostyczną.

Kwestie edytorskie

- 1) W zakresie określania wkładu poszczególnych autorów w powstanie publikacji zauważyłem nieścisłości polegające na tym, że suma poszczególnych udziałów nie sumuje się do 100%. W A1 łączny udział procentowy autorów wynosi 102,5%, w A2 – 102,5%, zaś w A3 – 97,5%.
- 2) W A1 na Fig. 6, w panelu b jest błędnie opisana oś rzędnych.

Jakkolwiek liczę na wyjaśnienie powyższych wątpliwości/niejasności podczas obrony pracy, to powyższe uwagi nie wpływają na jednoznacznie pozytywną ocenę osiągnięcia naukowego Doktoranta.

4 . W n i o s k i

Rozprawa doktorska p. mgr Marcina Stokowskiego jest oryginalnym opracowaniem reprezentującym wysoki poziom merytoryczny. Sformułowane wnioski są dobrze udokumentowane i przedyskutowane na tle literatury przedmiotu. Doktorant wykazał się umiejętnością formułowania problemów naukowych,

planowania badań oraz trafnego doboru metod badawczych umożliwiających rozwiązywanie tych problemów.

W związku w 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 Naukowej Instytutu Oceanologii PAN w Sopocie o dopuszczenie p. mgr Marcina Stokowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Ponadto wnoszę o wyróżnienie rozprawy.

Michał Wierzyński