

Prof. dr hab. Agnieszka Gałuszka
Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach
Instytut Chemii
Zakład Chemii Analitycznej i Geochemii Środowiska
25-406 Kielce
ul. Uniwersytecka 7

Kielce, 06.12.2022 r.

Recenzja pracy doktorskiej pt. *„Charakterystyka ediakarskiej materii organicznej z zachodniej części kratonu wschodnioeuropejskiego”* napisanej przez mgr Magdalenę Goryl pod kierunkiem prof. dr hab. Leszka Marynowskiego w Instytucie Nauk Geologicznych Polskiej Akademii Nauk

Wprowadzenie

Recenzja została wykonana na podstawie pisma DIN.510.4.2022 skierowanego przez zastępcę dyrektora ds. naukowych Instytutu Nauk Geologicznych PAN, prof. dr hab. Stanisława Mazura w imieniu Rady Naukowej Instytutu Nauk Geologicznych PAN z dnia 27. października 2022 r. w sprawie powołania mnie na recenzenta rozprawy doktorskiej Pani mgr Magdaleny Goryl pt. *„Charakterystyka ediakarskiej materii organicznej z zachodniej części kratonu wschodnioeuropejskiego”*.

Temat rozprawy dotyczy materii organicznej występującej w ediakarskich i kambryjskich skałach osadowych, głównie iłowcach i mułowcach z serii wołyńskiej, redkino i kotlin. Badano próbki skał pochodzące z Rosji (okolice Sankt Petersburga), Litwy, Białorusi, Ukrainy (Wołyń, Podole) i wschodniej Polski. Próbki zostały udostępnione do badań przez prof. dr hab. Jana Środonia, kierownika grantu NCN Maestro pt. *„Rekonstrukcja parametrów środowiska ediakaru w oparciu o skały z kratonu wschodnioeuropejskiego wolne od przeobrażeń diagenetycznych”*. W materiale tym Doktorantka oznaczała zawartość całkowitego węgla organicznego, siarki organicznej oraz wybrane biomarkery. Na podstawie wyników badań określona została dojrzałość termiczna materii organicznej i jej przestrzenne zróżnicowanie w zachodniej części kratonu wschodnioeuropejskiego. Analiza biomarkerów pozwoliła na wskazanie źródła materii organicznej i odtworzenie warunków środowiska, jakie panowały podczas depozycji osadów. Wyniki badań dostarczyły dowodów na dużą zdolność biomarkerów do zachowania się w niezmięnionej postaci w osadach prekambryjskich. Wyniki badań uzyskanych w pracy doktorskiej włączono do publikacji o charakterze interdyscyplinarnym, co umożliwiło przeprowadzenie dogłębnej analizy pochodzenia materii organicznej oraz warunków

środowiskowych w czasie diagenety osadów ediakarskich z zachodniej części kratonu wschodnioeuropejskiego.

Ocena rozprawy doktorskiej

Rozprawa ma formę zbioru czterech wieloautorskich, powiązanych tematycznie artykułów naukowych opublikowanych w języku angielskim, które są poprzedzone streszczeniem w języku polskim i angielskim oraz obszernym (23 strony) opisem przeprowadzonych badań i ich wyników w języku polskim wraz z cytowaną w nim literaturą (42 pozycje).

Artykuły włączone do rozprawy zostały opublikowane w renomowanych specjalistycznych czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Są to w kolejności zawartej w rozprawie artykuły:

1. Goryl M., Marynowski L., Brocks J.J., Bobrovskiy I., Derkowski A. (2018). Exceptional preservation of hopanoid and steroid biomarkers in Ediacaran sedimentary rocks of the East European Craton. *Precambrian Research*, 316, 38-47.
2. Goryl M., Banasik K., Smolarek-Lach J., Marynowski L. (2019). Utility of Raman spectroscopy in estimates of the thermal maturity of Ediacaran organic matter: An example from the East European Craton. *Geochemistry*, 79(3), 467-474.
3. Derkowski A., Środoń J., Goryl M., Marynowski L., Szczerba M., Mazur, S. (2021). Long-distance fluid migration defines the diagenetic history of unique Ediacaran sediments in the East European Craton. *Basin Research*, 33(1), 570-593.
4. Bojanowski M.J., Goryl M., Kremer B., Marciniak-Maliszewska B., Marynowski L., Środoń J. (2020). Pedogenic siderites fossilizing Ediacaran soil microorganisms on the Baltica paleocontinent. *Geology*, 48(1), 62-66.

W pierwszych dwóch artykułach, mających najbardziej ścisły związek z geochemią organiczną, Doktorantka jest pierwszym autorem, a w drugiej także autorem do korespondencji. W trzeciej publikacji Doktorantka jest trzecim w kolejności współautorem, a w czwartej, odpowiednio drugim współautorem. Doktorantka opisała wkład własny do publikacji. Był on ściśle związany z prowadzeniem analiz geochemicznych i polegał na przygotowaniu próbek, wykonaniu oznaczeń węgla organicznego techniką spektroskopii w podczerwieni (z wykorzystaniem analizatora ELTRA CS 500, firmy ELTRA) oraz oznaczeń biomarkerów techniką chromatografii gazowej z detektorem spektrometrem mas (z wykorzystaniem chromatografu

gazowego GC-MS firmy Agilent Technologies). Doktorantka asystowała również przy pomiarach GC-MS/MS w trybie obserwowania wybranych reakcji fragmentacji, prowadzonych w Research School of Earth Sciences w Australian National University w Canberrze, jak również przy analizach techniką spektroskopii Ramana. Pierwsze dwa z czterech artykułów były w większości przygotowane przez Doktorantkę, w pozostałych dwóch Jej wkład polegał na opracowaniu części tekstu, tabel i rysunków, posiadających związek z badaniami materii organicznej. We wszystkich czterech publikacjach wykorzystano wyniki badań Doktorantki i we wszystkich, wniosły one istotny wkład do wiedzy o skałach osadowych ediakaru zachodniej części kratonu wschodnioeuropejskiego.

Praca doktorska miała trzy podstawowe cele, sformułowane na stronie 11 opisu rozprawy. Pierwszym było określenie dojrzałości termicznej materii organicznej i zmienności przestrzennej tego parametru. Jako drugi cel wskazano identyfikację związków organicznych umożliwiających określenie ich pochodzenia oraz odtworzenie relacji między organizmami będącymi źródłem materii organicznej. Trzecim celem była rekonstrukcja paleośrodowiska na podstawie zidentyfikowanego w celu drugim źródła materii organicznej.

Badania materii organicznej prowadzono w ponad trzystu próbkach, głównie w iłowcach i mułowcach z dwudziestu rdzeni wiertniczych i trzech odsłoneń. Wśród zidentyfikowanych grup związków największy udział miały n-alkany, n-kwasy karboksyowe, hopany i ich pochodne oraz w mniejszych stężeniach, sterany. Zawartość materii organicznej w badanych próbkach była niewielka, poniżej 1%. Stosunek stężeń steranów do hopanów wskazał na dominację organizmów prokariotycznych jako źródła materii organicznej. Badania biomarkerów umożliwiły dokonanie analizy przestrzennej zmienności dojrzałości termicznej materii organicznej – najbardziej dojrzała materia organiczna występowała w próbkach z Polski i Ukrainy (Podole), materia organiczna o średniej dojrzałości została stwierdzona w próbkach z Litwy, a próbki z Rosji, Białorusi i Ukrainy (Wołyń) charakteryzowały się bardzo niską dojrzałością termiczną materii organicznej. Występujący w kilkunastu badanych próbkach znaczący udział długołańcuchowych n-alkanów świadczy o pochodzeniu materii organicznej z łądu.

Na podkreślenie zasługuje bardzo dobre opanowanie przez Doktorantkę metodyki badań stosowanej w geochemii organicznej. Mając świadomość trudności na etapie analizy chemicznej próbek, w których zawartość materii organicznej była najmniejsza, doktorantka wykorzystwała wyniki oznaczeń całkowitego węgla organicznego do selekcji próbek do dalszych badań. Poprawę jakości oznaczeń metodą GC-MS, uzyskano poprzez usunięcie siarki

elementarnej oraz derywatyzację. Część prac laboratoryjnych poświęcono ocenie możliwości zanieczyszczenia próbek związkami organicznymi pochodzącymi z opakowań, lub z płuczki wiertniczej. Na stronie 14 opisano eksperyment laboratoryjny, w którym ziemię okrzemkową umieszczono w woreczku z tworzywa sztucznego i tak przygotowaną próbkę poddano wytrząsaniu kilkakrotnie w ciągu dnia przez pięć dni. Nie jest zrozumiałe, co Doktorantka miała na myśli pisząc „wyekstrahowaną (w celu usunięcia ewentualnych zanieczyszczeń organicznych) ziemię okrzemkową umieszczono w czystym woreczku plastikowym...”. Prawdopodobnie zamiast „wyekstrahowaną” powinno być „wyprażoną”. Termin „ekstrakcja” oznacza wyodrębnianie jakiegoś składnika lub składników z mieszanin (najczęściej analitów), a nie sposób postępowania z próbką. W tej części pracy Autorka nie uniknęła używania sformułowań żargonowych, np. na str. 15: „spektra masowe” poprawnie powinno być „widma mas”, str. 16: „poniżej detekcji” poprawnie powinno być „poniżej granicy oznaczalności”. Obawy o możliwość zanieczyszczenia próbki składnikami płuczki wiertniczej skłoniły Doktorantkę do zbadania składu powierzchni próbki i porównaniu go do składu wewnętrznej części próbki. Dbłość o jakość analiz chemicznych i uwzględnianie czynników, które mogą zaburzać wynik analityczny, świadczy o krytycznym podejściu do własnej pracy i rzetelności przeprowadzonych badań.

Poza chromatografią gazową z detektorem spektrometrem mas (GC-MS) do oznaczania związków występujących w niższych stężeniach w badanych próbkach wykorzystano bardziej czułą technikę chromatografii gazowej z podwójnym spektrometrem mas. Użyto jej do badań dwóch frakcji – związków nasyconych i aromatycznych oraz związków polarnych. Dodatkowo, użyto spektroskopię Ramana do badania materii organicznej rozproszonej w próbkach skał. Metoda ta umożliwiła wyznaczenie wskaźników niezbędnych do oceny dojrzałości termicznej badanej materii organicznej.

Metodyka badań została bardzo szczegółowo opisana w publikacjach, łącznie z danymi o zapewnieniu kontroli jakości pomiarów, co świadczy o uzyskaniu wyników, które są wiarygodnym materiałem do osiągnięcia zamierzonych celów. Proszę, aby Doktorantka wyjaśniła różnicę w stosunku objętościowym rozpuszczalników używanych do ekstrakcji materii organicznej – dichlorometan:metanol 5:1 v/v w polskojęzycznym wprowadzeniu (str. 14) i w publikacjach, w których stosunek ten podano jako 1:1 v/v.

Wyniki badań wykazały, że badane skały osadowe mają niewielką zawartość materii organicznej. Największe stężenia w badanych próbkach wśród związków organicznych

posiadały hopany, *n*-alkany, *n*-kwasy tłuszczowe i *n*-alkohole. Sterany występowały na niższych poziomach stężeń. Taki skład materii organicznej sugeruje, że pochodziła ona z mat sinicowych lub bakterii planktonowych. Przewaga hopanów nad steranami jest dowodem na głównie prokariotyczne pochodzenie materii organicznej. W skałach osadowych z Białorusi i okolic Sankt Petersburga, w których sterany C₂₉ przeważały nad C₂₇, prekursorami materii organicznej były fotosyntezujące glony. Część próbek wykazywała cechy pochodzenia materii organicznej z roślin lądowych.

W publikacjach 1, 2 i 3 opisano dojrzałość termiczną badanej materii organicznej. Została ona wyznaczona na podstawie biomarkerów hopanowych i steranowych oraz wskaźników wyznaczonych z pomiarów metodą spektroskopii Ramana. Pod względem dojrzałości materii organicznej próbki z Sankt Petersburga, większość próbek z Białorusi i Wołynia zaliczona została do kategorii niedojrzałych termicznie, próbki z Litwy i części Białorusi zaliczono do kategorii średnio dojrzałych termicznie, a próbki z Podola i Polski zaliczono do kategorii dojrzałych termicznie. Wyniki pomiarów metodą spektroskopii Ramana pozwoliły na uznanie materii organicznej w próbkach z Rosji, Litwy i Białorusi za niedojrzałą termicznie, natomiast w próbkach z Polski i Ukrainy, odpowiednio za dojrzałą termicznie. Porównanie kategorii dojrzałości termicznej materii organicznej próbek uzyskanych z wyników otrzymanych metodą chromatografii gazowej ze spektrometrią mas z wynikami uzyskanymi z analiz metodą spektrometrii Ramana jest przedmiotem publikacji nr 2. Dodatkowych informacji o przemianach termicznych dostarczyły badania współautorów publikacji – analizy porowatości skał ilastych potwierdzające niewielki stopień pogrążenia osadów (temperatury około 50°C) oraz analizy stopnia illityzacji, wskazujące na znacznie wyższe temperatury w zakresie 100-150°C. W publikacji nr 3 uznano, że przyczyną takiego zróżnicowania mogły być krótkotrwałe epizody hydrotermalne, które nie wpłynęły na zmianę materii organicznej, ale oddziaływały na przekształcenia minerałów ilastych.

Ciekawym i wartościowym dla geochemii organicznej wkładem badań prowadzonych przez Doktorantkę było wykazanie bardzo dobrego zachowania biomarkerów hopanowych i steroidowych w skałach ediakarskich zachodniej części kratonu wschodnioeuropejskiego. Istotnym osiągnięciem było wyznaczenie wskaźników dojrzałości materii organicznej dzięki zastosowaniu spektroskopii Ramana, która okazała się również niezbędna do oceny stopnia zanieczyszczenia próbek płuczkami wiertniczymi. Badania umożliwiły także odtworzenie warunków środowiska i źródła pochodzenia materii organicznej, dając przesłanki o

przynajmniej częściowym wkładzie lądowej materii organicznej do osadów ediakarskich. Potwierdza to publikacja nr 4, w której badano glebowe sydereyty będące jednymi z najstarszych sydereytów pedogenicznych znanych z literatury.

Rozprawa doktorska w formie zbioru publikacji po części przeszła już weryfikację przez recenzentów wydawniczych. Przyjęcie do druku artykułów w czasopiśmie głównego nurtu nauk o Ziemi i środowisku jest dużym osiągnięciem i potwierdzeniem kompetencji naukowych Doktorantki. Na szczególne podkreślenie zasługuje część badań poświęcona metodyce oznaczeń biomarkerów w próbkach materii organicznej liczących ponad pół miliarda lat. Opublikowane w latach 2018-2021 artykuły mają już po 19, 6, 11 i 7 cytowań według bazy Web of Science Core Collection z dnia 5 grudnia 2022 r.

Podsumowanie

Prowadząc badania skał osadowych zachodniej części kratonu wschodnioeuropejskiego Doktorantka zrealizowała zamierzone cele badawcze. Analiza wyników badań stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego dotyczącego źródła pochodzenia i przemian materii organicznej w skałach ediakarskich kratonu wschodnioeuropejskiego.

Przygotowując przedstawioną do recenzji rozprawę, Pani mgr Magdalena Goryl udowodniła, że posiada umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych w zakresie geochemii organicznej. Poprawnie formułuje Ona problemy badawcze, potrafi właściwie dobrać metody badawcze do osiągnięcia celu badań i poprawnie je zastosować, umie analizować wyniki badań i wyciągać z nich wnioski. Stwierdzam zatem, że rozprawa doktorska odpowiada wymogom ustawowym i wnioskuję o jej przyjęcie i dopuszczenie do obrony.

.....*Agnieszka Górska*.....