

KATOLICKI UNIWERSYTET LUBELSKI

Jana Pawła II

WYDZIAŁ ZAMIEJSCOWY NAUK O SPOŁECZEŃSTWIE W STAŁOWEJ WOLI
INSTYTUT INŻYNIERII ŚRODOWISKA

Ul. Ofiar Katynia 6, 37-450 Stalowa Wola, Tel. (15) 445 46 25

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Przemysława Gorzelaka **„Biom mineralization and diagenesis of the stereom in extant and fossil** **echinoderms”**

Mgr Przemysław Gorzelak przedstawił do recenzji rozprawę doktorską w formie tzw. zszywki, zatytułowaną „Biom mineralization and diagenesis of the stereom in extant and fossil echinoderms”. Na zszywkę składają się 4 prace, z których 2 zostały opublikowane w bardzo dobrych czasopismach międzynarodowych (Journal of Structural Biology, Chemical Geology), trzecia ma być wkrótce wysłana, chociaż nie podano gdzie, a czwarta ma los nieokreślony, chociaż myślę, że tylko przez przeoczenie Autora. Trzy pierwsze pozycje są dziełem zespołów, przy czym zawsze na pierwszym miejscu jest Doktorant, ostatnia pozycja jest wyłącznie Jego autorstwa. Sprawa bardzo istotnego udziału mgr Gorzelaka w tworzeniu tych prac nie ulega wątpliwości.

Zszywka poprzedzona jest wstępem w języku polskim, który dobrze przedstawia problem i dokonania Autora przy jego badaniu. Potem następuje rozdział wstępny, który podaje ogólne dane o szkarłupniach i o biomineralizacji ich szkieletów. Na zakończenie mamy podsumowanie pracy oraz stronę, na której Autor podaje kierunki dalszych przewidywanych badań.

Pierwsza praca, „²⁶Mg labeling of the sea urchin regenerating spine: Insights into echinoderm biomineralization process”, *J. Struct. Biol.* **176** (2011) 119-126, dotyczy śledzenia rozrostu szkieletu jeżowca przy pomocy znakowania izotopem ²⁶Mg. Znakowanie izotopem prowadzono w dobrze pomyślanych cyklach czasowych. Co więcej, detekcję tego izotopu (a także stosunków izotopowych) prowadzono dzięki użyciu Nano-SIMS, bardzo

nowoczesnej i wyrafinowanej techniki. To zresztą charakteryzuje pracę Doktoranta (i Jego promotora) także w pozostałych pozycjach literaturowych. Godne uwagi są precyzyjne nałożenia mapingów izotopowych pochodzących z SIMS na obraz z SEM, efekt, który jest superważny, jeżeli chodzi o wyjaśnianie faktów morfologicznych. Obecny recenzent może zaświadczyć jak trudne to jest zadanie. Ważnym wynikiem tej pracy jest też ustalenie szybkości periodycznych i całkowitych przyrostów wzdłużnych szkieletu. Co mi się nie podoba – to brak rozważenia pewnej formy efektu biologicznego – znana jest preferencja organizmów żywych do izotopów lżejszych. Tak więc włączenie izotopu ^{26}Mg do szkieletu powinno być nieco korygowane przez odpowiednie poprawki wskazujące na to, że to włączenie jest prawdopodobnie mniejsze niż byłoby dla ^{24}Mg . Ostatnia część dyskusji w tej pracy też daje asumpt do wyrażania wątpliwości – Autorzy rozpisali się o różnych aspektach biochemicznych czy organicznych szkieletu jeżowca (i nie tylko), a przecież badania prowadzone były tylko typowymi metodami nieorganicznymi i przydałaby się tu większa dyscyplina w trzymaniu się tematu.

Druga pozycja jest zatytułowana „Micro- to nanostructure and geochemistry of extant crinoidal echinoderm skeletons” i ma być wkrótce skierowana do druku. W tej pozycji szczególnie zainteresowało mnie bardzo sprytnie wykorzystanie szeregu instrumentalnych metod fizykochemicznych, pozwalających na badania chemiczne w skali od mikro (μ -XRF, EPMA, μ -XANES) przez submikro (NanoSIMS) aż do nanoskali (AFM). Ponownie, absolutnie kluczowa rola w tych eksperymentach należy do pozornie trywialnej czynności zestawienia obrazów i mapingów uzyskiwanych za pomocą niezależnych metod. W ten sposób stwierdzono bardzo znaczącą i pozytywną korelację między poziomami magnezu a poziomami polisacharydów, oddanymi przez stężenia grup siarczanowych. Wynik ten jest bardzo istotny dla chemizmu tworzenia szkieletów szkarłupni. Wynik może mieć jednak większe znaczenie i być inspiracją w innych podobnych studiach. Magnez odgrywa fundamentalną rolę w tworzeniu biologicznych szkieletów złożonych z różnych odmian krystalograficznych węglanu wapnia, a jak wynika z innych badań, w tym ostatnich moich – w szkieletach apatytowych, w tym zębów i kości ludzkich.

Wielej zastrzeżeń można mieć do skądinąd dobrych obrazów uzyskanych za pomocą AFM. Autorzy nie uzyskali tutaj żadnych twardych chemicznych dowodów na istnienie organicznych warstw wokół nanoziaren, może więcej chcą osiągnąć snując analogie z innymi pracami, np. autorstwa Seto. Tutaj, można mieć pewne wytłumaczenie dla Nich, bowiem obrazy z AFM nie niosą żadnych chemicznych konotacji i jeżeli nie sprzęgniemy ich z

dodatkowymi danymi – nic poza morfologią próbki nie będzie znane. Stąd dyskusja ze strony 61 nie jest całkowicie przekonująca. Można żałować, że obrazów z AFM (Fig.2) nie udało się sprząć w sposób jednoznaczny z obrazami z NanoSIMS (Fig.4) i z μ -XRF (na bazie synchrotronu – Rys.5, po uprzednim wykorzystaniu danych z XANES). Dalej, brak tutaj równoległych badań za pomocą μ -Ramana, które by mogły rozstrzygnąć istnienie i rodzaj fazy organicznej.

Oczywiście, bardzo ciekawe są tutaj rozważania na temat powiązania pomiędzy zrelatywizowaną względem wapnia zawartością Mg w materiale a ocenieniem temperatury i zasolenia morza. Jest to obiekt pożądania każdego geochemika, ale dość niejednoznaczny. Tym niemniej, rozważania o możliwości zastosowania stosunków Mg/Ca, wyekstrahowanych ze szkieletów wymarłych szkarłupni dla oceny przemian w fanerozoicznym oceanie światowym są fascynujące. Tutaj się wyłaniają dalsze możliwości dla powiązania badań nad szkarłupniami z modelami biogeochemicznymi Bernera, Wallmana, COPSE itd., ale nie chcę tutaj jako recenzent wejść na drogę zbytnich spekulacji, zwłaszcza, że przyganiam Doktorantowi i Jego Promotorowi nadmiar spekulacji na temat materii organicznej w badanych próbkach. Ale jest faktem, że część skoncentrowaną wokół Rys.7, zresztą tylko zmodyfikowanego a nie oryginalnego w Rozdziale 2 oceniam bardzo wysoko, choćby jako potencję, a nie aktualne dokonanie.

Rozdział 3 jest publikacją Doktoranta i innych udziałowców, zatytułowaną „Stable carbon and oxygen isotope compositions of extant crinoidal echinoderm skeletons”, *Chem. Geol.* **291** (2012) 132-140. To ważne uzupełnienie dotąd omówionych dokonań Doktoranta w zakresie wyjaśniania budowy szkieletów szkarłupni. M.in. Autor próbował powiązać przynajmniej wartości $\delta^{18}\text{O}$ z temperaturą osadzania szkieletów, z powodzeniem, chociaż statystycznie dość umiarkowanym. Duża zmienność wartości tych parametrów izotopowych zarówno dla węgla jak i tlenu dla lokacji wewnątrz beleczki i płytki stereomalnej jak i dla całego indywiduum każą z bardzo umiarkowanym optymizmem patrzeć na możliwość wyekstrahowania danych paleośrodowiskowych na podstawie badań omawianego materiału. Tym więcej, że dla czterech z pięciu omawianych taksonów różnice międzygatunkowe były znikome, tylko dla piątego odróżnialne, i to pomimo dużych różnic w tempie wzrostu osobniczego i głębokości, z których pochodziły.

W tej pracy, może najistotniejsza jest próba taksonomicznego przyporządkowania rodzaju *Caledonicrinus* na podstawie danych izotopowych. Ponieważ tradycyjne metody

rozpoznania anatomicznego zawodzą w tym przypadku, rozróżnienie na podstawie danych izotopowych może odegrać istotną rolę. Jest to jedna z istotnych w ostatnich latach prób rozróżnienia gatunków na podstawie danych anatomicznych, genetycznych i chemicznych bądź izotopowych.

Ostatnia praca, tym razem indywidualna naszego Doktoranta jest zatytułowana „Fine-scale characterization of the diagenetic changes in fossil echinoderm skeletons” i wygląda na przygotowaną do druku, lecz nie podano gdzie. Sposób przygotowania pracy nie wskazuje na to, aby to był raport wewnętrzny. Ta praca stanowi konieczne uzupełnienie dotąd omówionych pozycji, gdyż w nich nie wspomniano raczej o możliwych zmianach diagenetycznych materiału ze sfosylizowanych szkarłupni. Wszystkie wnioski z poprzednio omówionych prac a dotyczące sfosylizowanych a najczęściej wymarłych taksonów mogłyby być podważone bez uwzględnienia przemian diagenetycznych. Po raz kolejny w części doświadczalnej został zastosowany wspomniany już wcześniej zespół metod mikro- i submikroanalizacyjnych, do których doszedł tym razem skaningowy mikroskop elektronowy z emisją polową i katodoluminescencją. Trzeba tu na marginesie powiedzieć, że użycie bardzo nowoczesnego instrumentarium chemicznego jest ogromną zaletą tej pracy, mimo takich zastrzeżeń, że Autor nie użył mikroskopu ramanowskiego ani dyfraktometru rentgenowskiego w wersji mikro. Ale przecież wszystkiego nie mógł osiągnąć w tak wczesnym stadium swojej kariery naukowej.

Autor rozróżnił 5 typów zachowania materiału sfosylizowanych szkarłupni, przy czym ostatni typ – skrzemionkowany oznacza pełne bądź prawie pełne podstawienie oryginalnego materiału przez materiał wtórny i obcy. Jest to o tyle interesujące, że w swoich badaniach nad zmineralizowanym drzewem często spotykałem się z podobnym typem mineralizacji, ale to było praktycznie zawsze z zachowaniem resztek oryginalnej materii organicznej – kłaniają się w tym miejscu badania ramanowskie. Również dolomityzacja oznacza transformację do nowego materiału. Pozostałe próbki zostały posegregowane przy założeniu, że wysokomagnezowy kalcyt odegrał istotną rolę w skorupach organizmów żywych, a diagenaza m. in. oznaczała w materiale opartym na węglanie wapnia w zasadzie ubytek magnezu. W tym sensie wyniki są czasem dość antyintuicyjne, gdyż najlepiej zachowane z okresu jurajskiego i najbardziej podobne do próbek współczesnych szkarłupni są te z pośrednią – 4-7% molowy $MgCO_3$ - zawartością magnezu, co Autor stara się wytłumaczyć na str. 149. Wyniki badań chemicznych dotyczących zawartości magnezu oraz estrów siarczanowych polisacharydów są dobrze potwierdzone przez uzupełniające badania luminescencyjne. Czego

tutaj bardzo brak – to dodatkowych badań ramanowskich, potwierdzających lub nie brak materii organicznej, co w pewnym sensie może być skompensowane badaniami siarczanów, ale te ostatnie zawsze budzą pewne wątpliwości. Po diagenetycznej deestryfikacji siarczany mogą łatwo utworzyć krystality gipsu albo zostać zredukowane do siarczków. Badania chemiczne są tutaj rozsądnie uzupełnione o obserwacje morfologiczne, dokonywane za pomocą FESEM, w zasadzie potwierdzające stopień zachowania struktur laminarnych i ziarnistych. Porównując Rysunki 1, 2 i 4 z pewnym niepokojem zauważyłem fakt, że Autor nie jest bardzo konsekwentny w pokazywaniu wyników dla ściśle tych samych gatunków, co by podniosło stopień wiarygodności Jego odkryć.

Dużą wartość ma dyskusja faktu, że raz najmniej zmienionymi organizmami są te zachowane w materiale o wysokiej (a pochodzące z Triasu i Miocenu) a raz średniej (pochodzące z Jury) zawartości magnezu. Autor w pierwszym momencie łączy te fakty z koncepcją istnienia kalcytowych i aragonitowych mórz, ale potem od tej koncepcji raczej się odcina. Może niesłusznie, a sam temat wymaga zapewne dokładniejszego zbadania.

Praca kończy się podaniem hipotetycznych modeli przemian diagenetycznych. Są to wartościowe oceny, ale co do związku zaniku struktur laminarnych i ziarnistych z jednoczesnym zniszczeniem matrycy organicznej radziłbym się wstrzymać do zrobienia komplementarnych badań ramanowskich.

Przechodząc do ogólnej oceny pracy, na początek podkreślę bardzo dobrą znajomość literatury światowej. To nie do końca jest plusem, gdyż czasami Autor przytacza wszystkie głosy za i przeciw jakiemuś rozwiązaniu, a w ostatniej chwili trochę umywa ręce w kwestii opowiedzenia się po stronie konkretnej opinii. Tak jest z jednymi z najefektowniejszych fragmentów Jego pracy, dotyczącymi sekwencji oceanu aragonitowego i kalcytowego. Czytelnik więc nie bardzo ostatecznie wie, jakie jest stanowisko Autora. Kapitalną cechą pracy jest użycie wielu nowoczesnych środków analizy, w zasadzie w skali mikro. Prawdziwą nanoanalizę Autor wykonał tylko raz, stosując AFM i chyba nie użył transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Stąd Jego praca ma znaczenie raczej dla określenia mikro- a nie nanostruktury szkieletu szkarłupni. Jest to jednak powszechny błąd w dzisiejszych pracach z analizy instrumentalnej, a słowo nanoanaliza jest zdaje się bardziej chwytliwe niż mikroanaliza. W zakresie użycia mappingów i obrazów Autor powinien więcej uwagi poświęcić próbom analiz równoległych dla tej samej lokacji, niezależnie od tego, jak trudno by nie było tego dokonać – tam, gdzie to zrobił (pierwsza publikacja) wynik jest rewelacyjny.

W tej rozprawie jednak ujętej jako całość – najwięcej się dzieje „per analogiam”. No i parokrotnie wspomniany brak badań ramanowskich. Skoro Autor i Jego Promotor potrafili zrobić analizy w Grenoble – mogli i w Polsce na którymś z mikroskopów ramanowskich. Także badania mikrodyfrakcyjne byłyby tu nie od rzeczy. W analizach mikrochemicznych dokonanych za pomocą mikrosondy elektronowej Autor odnośnie kwantyfikacji nie podaje, jaką metodą ją prowadził. Wiemy tylko, że za pomocą certyfikowanego standardu. Jednego? Wiadomo, że w zakresie mikroanalizy elektronowej od czasu prac Castaing’a przed 60 laty powstało wiele modeli ilościowych i różnią się one czasem bardzo znacznie. Z kolei przy omawianiu metody μ -XRF Autor powinien był podać, że jest to metoda fluorescencji rentgenowskiej z selektywnym specjacyjnym wzbudzeniem dla siarczanów, możliwym do ustalenia tylko po przeprowadzeniu pomiarów XANES. A wszystko możliwe do przeprowadzenia tylko na synchrotronie.

Po takim wypomnieniu różnych niedociągnięć, muszę na koniec powiedzieć, że ogólnie praca niezwykle mi się podoba, świadczy o erudycji, wielkiej pracowitości i nowatorskim w sensie zastosowania odpowiednich metod instrumentalnych podejściu do rozwiązania procesów zarówno biomineralizacji jak i diagenety dla szkarłupni. Dlatego wnioskuję do Szanownej Rady Naukowej Instytutu Paleobiologii PAN im. Romana Kozłowskiego o dopuszczenie Autora do publicznej obrony Jego tez.



Prof. dr hab. Andrzej Kuczumow

Instytut Inżynierii Środowiska

Wydział Zamiejscowy Nauk o Społeczeństwie KUL