

Hubert Wierzbowski
Instytut Nauk Geologicznych PAN
ul. Twarda 51/55,
00-818 Warszawa
tel. 22-6978-727, e-mail: hwierzbo@twarda.pan.pl

Warszawa, dn. 10.07.2012

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

Rozprawa doktorska mgra Przemysława Gorzelaka poświęcona jest procesom tworzenia się, mikro- i nanostrukturze, składowi chemicznemu i izotopowemu oraz przemianom diagenetycznych współczesnych i kopalnych szkieletów szkarłupni. Rozprawa składa się z dwóch opublikowanych prac naukowych i dwóch rękopisów prac nieopublikowanych w języku angielskim, trzech we współautorstwie i jednej autorskiej. Prace zostały opracowane w postaci zbiorczego dzieła o objętości 207 stron zawierającego oprócz tekstu liczne tabele i figury. Rozprawa została załączona również w postaci pliku „pdf”. Na wstępie rozprawy autor umieścił krótkie streszczenie w języku polskim oraz obszernie wprowadzeniem w języku angielskim, w którym omówiono makro- i mikrostrukturę oraz tworzenie się i nazewnictwo szkieletu współczesnych szkarłupni ze szczególnym uwzględnieniem liliowców i jeżowców. Do rozprawy dołączono ponadto krótkie podsumowanie, plan badań, które doktorant zamierza prowadzić w przyszłości, podziękowania oraz oświadczenia współautorów o wkładzie w prace cząstkowe.

Rozdział pierwszy rozprawy doktorskiej obejmuje artykuł naukowy pt. „ ^{26}Mg labeling of the sea urchin regenerating spine: Insights into echinoderm biomineralization process” pod autorstwem P. Gorzelaka, J. Stolarskiego, Ph. Dubois, Ch. Koppa i A. Meiboma, opublikowany w 2011 roku w *Journal of Structural Biology*, vol. 176, str. 119–126. Artykuł poświęcony jest badaniom procesu tworzenia się szkieletu szkarłupni na przykładzie regenerowanych kolców współczesnego jeżowca – *Paracentrotus lividus* (Lamarck), które były znakowane izotopowo. Badania prowadzono w oparciu o dwa hodowane okazy jeżowców, które w odstępach 3 dni przenoszono do sztucznie przygotowanej wody, wzbogaconej w izotop ^{26}Mg , o zasoleniu zbliżonym do normalnomorskiego. Zregenerowane fragmenty kolców poddano następnie mapowaniom rozkładu izotopów ^{44}Ca i ^{26}Mg za

pomocą mikrosondy jonowej (nanoSIMS) w celu określenia kolejności i tempa wzrostu poszczególnych mikroigieł (trabeculae) tworzących stereom – endoszkielet jeżowców. Wyniki badań wskazują na szybki proces wzrostu mikroigieł w kierunku równoległym do osi wzrostu kolca (około 125 μm /dzień) i łączenie sąsiednich igieł za pomocą „mostków”, co tworzy trójwymiarową „sieć” szkieletu. Poszczególne mikroigły zgodnie z ustaleniami autorów zwiększają następnie powoli swoją średnicę (o około 1 μm /dzień). Przedstawione wyniki są zgodne z poglądami innych autorów (Heatfield, 1971; Mischor, 1975; Dubois i Ameye, 2001), którzy są cytowani w pracy. Dzięki nowatorskiemu podejściu (znakowanie izotopowe za pomocą izotopu ^{26}Mg , który nie zaburza procesów fizjologicznych jeżowców) i wykorzystaniu nowoczesnych metod badawczych (nanoSIMS) autorom pracy udało się potwierdzić założony model tworzenia się szkieletu jeżowców i przedstawić bezsporne dowody na kolejność powstawania elementów mikrostruktury i tempo wzrostu szkieletu. Pracę z uwagi na unikalność metodyki i rozwiązany problem naukowy należy zdaniem recenzenta ocenić wysoko. Recenzent nie znalazł w pracy błędów, czy niejasności, które mogłyby mieć znaczenie dla wniosków badawczych. Praca została opublikowana w czasopiśmie *Journal of Structural Biology* z konsorcjum „Elsevier” znajdującym się na tzw. „liście filadelfijskiej” o wysokim współczynniku cytowań (Impact factor - 3,4). Gwarantuje to szerokie rozpropagowanie uzyskanych wyników. Nieco wątpliwości budzi jednak oświadczenie o wkładzie współautorów w pracę. Zgodnie z załączoną informacją trzech współautorów: Ph. Dubois, Ch. Kopp, i A. Meibom pomagało w redagowaniu całego tekstu pracy bez określenia jej fragmentów. Podawany wkład procentowy Przemysława Gorzelaka (70%), umieszczenie go jako pierwszego autora artykułu, oraz umieszczenie trzech wymienionych autorów na dalszych pozycjach listy autorów bezsprzecznie dowodzi jednak wiodącej roli doktoranta w procesie przygotowania ww. publikacji naukowej i interpretacji danych.

Drugi rozdział rozprawy doktorskiej mgr Przemysława Gorzelaka obejmuje rękopis artykułu pt. „Micro- to nanostructure and geochemistry of extant crinoidal echinoderm skeletons” autorstwa P. Gorzelaka, J. Stolarskiego, M. Mazura i A. Meiboma. Autorzy pracy wykorzystali nowoczesne metody badawcze: mikroskop skaningowy (SEM) z detektorem EDS, mikroskop skaningowy z emisją polową (FE SEM), mikroskop sił atomowych (AFM), mikrosondę jonową (nanoSIMS), mikrofluorescencję rentgenowską ($\mu\text{-XRF}$) oraz absorpcję rentgenowską typu XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) w celu wizualizacji mikro- i nanostruktury szkieletów współczesnych liliowców oraz zobrazowania rozkładu

wapnia, magnezu i siarki w obrębie poszczególnych mikroigieł (trabeculae) budujących stereom. Wyniki badań autorów potwierdzają istnienie nanoziarn tworzących stereom (por. Oaki i Imai, 2006; Stolarski i in., 2009; artykuły cytowane w pracy), wskazują również na znaczące różnice zawartości magnezu w obrębie szkieletu badanych liliowców. Zwiększone zawartości magnezu w obrębie wnętrza mikroigieł korelują się z zawartością siarki siarczanowej, której wystąpienia autorzy wiążą z kolei z obecnością materii organicznej (polisacharydów zawierających grupę SO_4). W pracy omówiono ponadto zależność zawartości magnezu w szkieletach liliowców od wewnętrznych procesów biomineralizacji i czynników środowiskowych, takich jak temperatura, które utrudniają wykorzystanie szkarłupni jako nośnika informacji o stosunku Mg/Ca dawnej wody morskiej. Istotnymi walorami pracy jest dobrze zobrazowana mikro- i nanostruktura szkieletów współczesnych liliowców, jak również przedstawienie dowodów na istnienie pierwotnych różnic składu chemicznego w obrębie szkieletów szkarłupni.

Pomimo wysokiej oceny uzyskanych wyników i ich interpretacji autor recenzji rozprawy doktorskiej mgra Przemysława Gorzelaka pragnie zwrócić uwagę na pewne mankamenty i niejasności rękopisu. W załączonym do rękopisu pracy dodatku znajdują się wyniki analiz chemicznych płytek badanych liliowców uzyskanych za pomocą detektora EDS przy zastosowaniu mikroskopii skaningowej (zgodnie z tekstem). Z uwagi na niewielką średnicę wiązki ($5\text{ }\mu\text{m}$) można spodziewać się w przypadku ww. analiz rozkładu termicznego węglanu przez wiązkę elektronów, na które najbardziej podatne są biogeniczne kalcyty. Może to prowadzić do analizy tlenków (CaO , MgO), które pozostając w miejscu operowania wiązki mogą pozornie zwiększać zawartości wapnia i magnezu (proces ten będzie mniej istotny w przypadku wykorzystywanego nieorganicznego wzorca – „Oka Carbonatite Complex”). Z drugiej strony szeroki zakres uzyskanych zawartości wapnia (19-52%) i magnezu (1,8-3,5%; por. str. 83-85) może świadczyć o obecności innych elementów lub zanieczyszczeń w próbkach (materia organiczna, zanieczyszczenia powstałe w trakcie przygotowania zgładów). Z uwagi na wystąpienie powyższych efektów celowa się wydaje normalizacja zawartości Ca i Mg badanych liliowców w przeliczeniu na 100% czystego węglanu ponieważ pierwotne stosunki Mg/Ca nie powinny ulegać istotnej zmianie w przypadku domieszki innych zanieczyszczeń bądź rozkładu termicznego węglanu. Wskazane byłoby również, zdaniem recenzenta, podanie limitów detekcji analizowanych pierwiastków dla różnych stosowanych metod.

W rękopisie pracy w opisie tabeli przedstawiającej zależność zawartości magnezu od temperatury dla liliowców (Fig. 7) nie podano ponadto, czy przedstawione dane pochodzą z

jednej lub różnych grup tych zwierząt, nie wiadomo więc, czy zależność ta ma mniej, czy bardziej uniwersalny charakter.

Szczegółowe omawianie zmian chemizmu wody morskiej w okresie ostatnich 600 mln. lat i teorii mórz „aragonitowych” i „kalcytowych”, aczkolwiek uzasadnione w przypadku rozprawy doktorskiej, wydaje się zbyt długie dla rękopisu artykułu przeznaczonego do złożenia w czasopiśmie naukowym. Recenzent sugeruje więc ograniczenie tego wątku przed złożeniem artykułu do redakcji. W przypadku omawiania ewolucji chemizmu wody morskiej w fanerozoiku warto się ponadto powołać na pracę Hority i in., (2002; *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 66, No. 21, 3733-3756) dotyczącej analizy inkluzji w ewaporatach i krytycznej oceny wcześniej publikowanych danych.

Recenzent zgadza się prawie całkowicie z dyskusją i wnioskami zamieszczonymi w pracy. Pewne wątpliwości można mieć jedynie, zdaniem recenzenta do wiązania wystąpień siarczanów z polisacharydami, ponieważ zwiększona zawartość magnezu zaburza sieć krystaliczną kalcytu czyniąc go bardziej podatnym na włączanie obcych jonów – stąd może pochodzić zwiększona zawartość siarki. Autorzy wspominają zresztą o możliwości występowania podstawień siarki siarczanowej w kalcycie.

Współautorzy zgodnie z załączonym oświadczeniem deklarują wykonanie mapowań, zdjęć za pomocą mikroskopu siła atomowych i pomoc w redagowaniu tekstu Pierwsza pozycja doktoranta wśród współautorów i jego wkład w rękopis pracy oceniany na 90% bezsprzecznie dowodzą, że jest on głównym autorem tekstu, a także autorem wniosków i interpretacji.

Trzeci rozdział rozprawy doktorskiej mgra Przemysława Gorzelaka stanowi praca pt. „Stable carbon and oxygen isotope compositions of extant crinoidal echinoderm skeletons” autorstwa P. Gorzelaka, J. Stolarskiego, K. Małkowskiego i A. Meiboma opublikowana w czasopiśmie w 2012 roku w *Chemical Geology*, vol. 291, str. 132–140. W pracy przedstawiono wyniki badań składu izotopowego tlenu i węgla współczesnych liliowców, w tym próbek pobranych z różnych części płytek pnia i łodygi oraz zhomogenizowanych szkieletów. Przeprowadzone badania dowodzą istnienia znacznych różnic wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{13}\text{C}$ w obrębie poszczególnych płytek liliowców (do około 1,0‰) oraz pomiędzy łodygą a koroną (do około 1,0‰ i 2,2‰ odpowiednio dla wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{13}\text{C}$), przy czym łodyga jest wzbogacona w lekkie izotopy ^{16}O i ^{12}C . Uzyskane dane wskazują również na istnienie znacznych różnic składu izotopowego w obrębie różnych grup taksonomicznych współczesnych liliowców, skład izotopowy liliowców z rzędu Cyrtocrinida jest najbliższy

równowadze izotopowej z wodą morską. Odchylenia wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{13}\text{C}$ liliowców od stanu równowagi izotopowej autorzy artykułu interpretują jako rezultat efektów kinetycznych i metabolicznych w obrębie tkanek liliowców (zgodnie z klasyfikacją izotopowych efektów życiowych przedstawioną przez McConnughey'a 1989a,b; artykuły cytowane w pracy). Odchylenia wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{13}\text{C}$ liliowców od stanu równowagi są istotnym problemem dla wykorzystania tych danych w interpretacjach paleośrodiskowych, czy interpretacjach stopnia przemian diagenetycznych szkieletów liliowców.

Recenzent rozprawy doktorskiej uważa ww. artykuł za bardzo wartościowy i dostarczający szeregu nowych informacji na temat uprzednio słabo poznanego składu izotopowego liliowców, zgadza się również z przedstawioną interpretacją danych. Istotnym problemem badawczym, wg recenzenta, pozostaje skład izotopowy liliowców z rzędu Cyrtocrinida, który jako najbliższy równowadze izotopowej z wodą morską mógłby stać się, po wprowadzeniu odpowiednich poprawek, wskaźnikiem temperatury lub zmian diagenetycznych szkieletów liliowców tej grupy. Recenzent pragnie zwrócić również uwagę na fakt, iż procedura preparacji próbek szkarłupni stosowana przez Webera i Raupa (1966) i Webera (1968; artykuły cytowane w pracy) obejmowała prażenie próbek w 420°C w strumieniu helu, co mogło spowodować wtórne obniżenie wartości $\delta^{18}\text{O}$ próbek do około 1‰ (por. Wierzbowski, 2007, International Journal of Mass Spectrometry, vol. 268, str. 16-29). Fakt ten może być istotny, ponieważ dane ww. autorów są cytowane w pracy.

Praca została opublikowana w czasopiśmie *Chemical Geology* z konsorcjum „Elsevier” znajdującym się na tzw. „liście filadelfijskiej” o wysokim współczynniku cytowań (Impact factor - 3,5).

Zgodnie z oświadczeniem współautorów J. Stolarski, K. Małkowski i A. Meibom pomagali w interpretacji danych, a wkład P. Gorzelaka jak pierwszego autora ww. pracy oceniany jest na 80%.

Czwarty rozdział rozprawy doktorskiej mgra Przemysława Gorzelaka obejmuje rękopis artykułu pt. „Fine-scale characterization of the diagenesis in fossil echinoderm skeletons” autorstwa samego P. Gorzelaka. Autor wykorzystuje w pracy w celu śledzenia zmian diagenetycznych w obrębie kopalnych szkieletów liliowców nowoczesne metody badawcze: mikroskop skaningowy (SEM) z detektorem EDS, mikroskop skaningowy z emisją polową (FE SEM), mikrofluorescencję rentgenowską (μ -XRF), absorpcję rentgenowską typu XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) oraz mikroskop katodoluminescencyjny z tzw. „gorącą katodą” (Hot Cathode CL). Zgodnie z przedstawionymi wynikami analiz

większość badanych szkieletów liliowców wykazuje zmiany diagenetyczne obejmujące rekrytalizację wysokomagnezowego kalcytu, zatarcie pierwotnego rozkładu siarczanów i nanostruktury, wystąpienia wtórnych cementów kalcytowych bogatych w żelazo, wytrącenia mikrodolomitu, katodoluminescencję związaną z podstawieniami jonów Mn^{2+} w miejsce magnezu, a w niektórych przypadkach dolomityzację oraz sylikację. Nieliczne próbki liliowców pochodzące z karniku Włoch, batonu Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej, keloweju Łukowa i miocenu obrzeżenia Gór Świętokrzyskich wykazują zachowane cechy pierwotne stereomu, takie jak wysoka zawartości magnezu, pierwotny rozkład siarczanów i ziarnista nanostruktura. Autor polemizuje z interpretacjami Riesa (2004), Dicksona (2004, 2009), Hasiuka i Lohmanna (2010; artykuły cytowany w pracy) dowodząc, iż zmiany diagenetyczne szkieletów szkarłupni oraz efekty fizjologiczne i temperaturowe bardzo utrudniają odtworzenie stosunku Mg/Ca dawnej wody morskiej w oparciu o skład chemiczny tych skamieniałości. Autor prezentuje ponadto własny model przemian diagenetycznych szkieletów szkarłupni będący modyfikacją modelu zaprezentowanego przez Dicksona (2001a, artykuł cytowany w pracy).

Omawiany rękopis stanowi bardzo cenny artykuł przeglądowy poświęcony badaniom zmian diagenetycznych szkieletów szkarłupni. Wykorzystanie nowoczesnych metod badawczych takich jak mikroskop skaningowy z emisją polową (FE SEM), czy mikrofluorescencja rentgenowska (μ -XRF) dostarcza szeregu nowych danych o chemizmie i nanostrukturze szkieletów liliowców i ich przemianach w trakcie procesów diagenetyzacji.

Recenzent pragnie zwrócić uwagę, podobnie jak w przypadku drugiej części rozprawy, że wyniki analizy składu chemicznego węglanu wapnia za pomocą detektora EDS mogą być zafałszowane na skutek termicznego rozkładu tego minerału przez skupioną wiązkę elektronów. Otrzymywane wysokie bezwzględne zawartości wapnia (częstokroć powyżej 40%, zgodnie z danymi uzupełniającymi do artykułu) wydają się potwierdzać występowanie tego zjawiska. Inne uwagi mają wyłącznie charakter redakcyjny i dotyczą nieczytelnych obrazów płytek cienkich na Fig. 6 z uwagi na zbyt małe rozmiary, czy konieczności uzupełnienia wniosków pracy o dyskutowaną kwestię trudności odtworzenia stosunku Mg/Ca dawnej wody morskiej w oparciu o skład chemiczny szkieletów kopalnych szkarłupni.

Rozprawa doktorska mgra Przemysława Gorzelaka napisana jest poprawnym językiem angielskim (zgodnie z informacją zawartą w podziękowaniach przeszła również adjustację językową). Recenzent sugerowałby jednak unikania zaimków osobowych, które pojawiają się nie tylko w tekstach prac cząstkowych ale i w ich streszczeniach. W tekstach wprowadzenia i

podsumowania rozprawy pojawia się ponadto nieprawdziwa informacja, iż szkarłupnie są jedynymi zwierzętami bezkręgowymi posiadającymi endoszkielet. Spośród innych zwierząt bezkręgowych posiadających endoszkielet wymienić można jednak np. gąbki (endoszkielet szkielet zbudowany z igieł podobnie jak u szkarłupni), czy niektórych przedstawicieli typu głowonogów – w tym kopalne belemnity, czy współczesne mątwy.

Pomimo w sumie nielicznych uwag krytycznych recenzent bardzo wysoko ocenia rozprawę doktorską mgra Przemysława Gorzelaka. Wyróżnia się ona zastosowaniem nowoczesnych metod badawczych, unikalnością wyników i wyczerpującą interpretacją danych reprezentując w dziedzinie badań szkieletów współczesnych i kopalnych szkarłupni najwyższy poziom światowy. Istotne jest również opublikowanie połowy prezentowanych materiałów w czasopismach z tzw. „listy filadelfijskiej” o wysokim współczynniku cytowań. Praca mgra Przemysława Gorzelaka całkowicie wypełnia zatem wymogi stawiane rozprawom doktorskim zgodnie z Art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595, z późniejszymi zmianami) obejmujące oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i fakt wykazania ogólnej wiedzy teoretycznej doktoranta.

Warto tutaj wspomnieć, iż mgr Przemysław Gorzelak jest współautorem ponad dwudziestu prac opublikowanych w „currentowych” czasopismach naukowych, co jest ewenementem wśród młodych naukowców przed doktoratem. Spełnia zatem z nawiązką wymóg Art. 11 pkt 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595, z późniejszymi zmianami) o posiadaniu przez doktoranta publikacji w recenzowanym czasopiśmie naukowym.

Hubert Wierzbowski