Dr hab. prof. UŚ Monika Fabiańska
Wydział Nauk Przyrodniczych

Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach

Sosnowiec, 4. 11. 2019

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Adama Zakrzewskiego

pt. **Charakterystyka geochemiczna środowiska depozycji i rekonstrukcja rozwoju dojrzałości termicznej materii organicznej jury środkowej w synklinorium szczecińsko-miechowskim i antyklinorium śródpolskim**

1. Wstęp.

Rozprawa doktorska mgr inż. Adama Zakrzewskiego została wykonana w Katedrze Analiz Środowiskowych, Kartografii i Geologii Gospodarczej Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie pod wspólnym kierownictwem dr hab. inż. Pawła Kosakowskiego oraz dr Adama Kowalskiego. Autor podjął się w niej zadania scharakteryzowania środowiska depozycji i prześledzenia zmian zachodzących w dojrzałości materii organicznej występującej w skałach aalenu, bajosu, batonu i keloweju pochodzących z odwiertów pobranych na obszarze synklinorium szczecińsko-miechowskiego oraz antyklinorium śródpolskiego. Badania tego typu mają istotne znaczenie, zarówno praktyczne, pod kątem rozpoznania możliwości pozyskiwania paliw kopalnych, a jak również poznawcze, pod kątem zgłębienia historii geologicznej badanego obszaru, warunków sedymentacji i ewolucji termicznej. Dotychczasowe badania geochemii skał mezozoiku były prowadzone w ograniczonym jedynie stopniu, stąd praca ta ma znaczący walor poznawczy.

2. Cel pracy, metodyka, wyniki i ich dyskusja, wnioski

Celem badań przedstawionej rozprawy doktorskiej była pełna charakterystyka geochemiczna skał jury środkowej ze zdefiniowaniem biogenicznego pochodzenia materii organicznej, scharakteryzowaniem środowiska depozycji i stopnia przeobrażenia termicznego. Pozwoliło na wykonanie jednowymiarowych modelowań numerycznych, które umożliwiły rozpoznanie przebiegu w czasie ewolucji termicznej oraz rozpoznać produktywność badanych skał.

Konstrukcja pracy jest przejrzysta. Składa się ona z 11 rozdziałów uszeregowanych w logiczny sposób. Rozdział 1 stanowi krótkie wprowadzenie tematyki pracy, w rozdziale 2 Autor przedstawił pokrótce historię badań obszaru, w rozdziale 3 znalazł się zarys budowy geologiczne, basenu polskiego, a w rozdziale 4 jego ewolucja tektoniczna. Rozdział 5 to budowa geologiczna segmentu kujawskiego i mogileńsko-łódzkiego, na obszarze których znajduję się badane odwierty. W rozdziale 6 Autor przedstawił zastosowaną w pracy metodykę badawczą, obejmującą analizę pirolityczną Rock-Eval, ekstrakcję

rozpuszczalnikową, rozdział grupowy, chromatografię gazową sprzężoną ze spektrometrią mas (GC-MS) wydzielonych frakcji ekstraktów, mikroskopię w świetle odbitym oraz metodykę modelowania numerycznego. Tak szeroki, dobrze przemyślany zakres badań jest istotnym walorem omawianej rozprawy i pozwolił na uzyskanie wartościowych rezultatów pozwalających na dobre rozpoznanie geochemii organicznej badanego materiału.

W obszernym rozdziale 7 podzielonym na podrozdziały zgodnie z dwoma segmentami - mogileńsko-łódzkim i kujawskim - przedstawiono wyniki badań analitycznych wszystkich metod, z wyjątkiem modelowania, któremu Autor poświęcił odrębny rozdział. Rozdział 8 prezentuje dyskusję badań nad geochemią organiczną, przy czym wydzielono tu podrozdziały prezentujące problemy potencjału węglowodorowego badanych skał, warunki paleośrodowiska i stopień dojrzałości termicznej. Dominującą część dyskusji opiera się na wynikach Rock-Eval, którą to metodą zbadano wszystkie 168 próbek. W interpretacji wyników Autor wykorzystał diagramy powszechnie stosowane w badaniach geochemicznych, korelujące dane takie jak T_{max}, wskaźnik tlenowy, czy wskaźnik wodorowy. Jednocześnie w dyskusji mgr inż. Zakrzewski skonfrontował wyniki analizy Rock Eval z rezultatami dla 19 ekstraktów próbek skał, których skład badano metodą GC-MS oraz 6 próbek, dla których zmierzono wartości refleksyjności witrynitu. Za bardzo cenny element pracy należy uznać wykorzystanie, oprócz standardowo stosowanych w interpretacji geochemicznej związków, takich jak diterpeny, sterany, czy pentacykliczne triterpenoidy (hopany), także innych związków, jak częściowo zaromatyzowane terpeny, w tym kadalen i simonellit. Ich występowanie i dystrybucja, pomimo, że nie we wszystkich ekstraktach zostały przez Autora znalezione, zostały przedyskutowane w pracy i poprawnie zinterpretowane. Występowanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych wykorzystał Autor przede wszystkim do oceny intensywności pojawiania się pożarów, konfrontując te dane z obecnością fuzynitu, dla którego także pomierzono wartości refleksyjności.

Ostatni, 9 rozdział przedstawia wyniki modelowań numerycznych D-1, gdzie Autor dokonał rekonstrukcji historii geologicznej obszaru pod kątem ewolucji termicznej segmentów mogileńsko-łódzkiego i kujawskiego dokumentując zróżnicowanie czasu wejścia poszczególnych ich części w tzw. "okno ropne", czyli początek wydzielania ropy naftowej. W rozdziale tym oceniono też występowanie spodziewanych najlepszych warunków generacji węglowodorów w poszczególnych regionach. Rozdział ten uważam za najbardziej wartościowy z całości pracy, gdyż podsumowuje całość dotychczasowych badań oraz prezentuje wnioski, które posiadają wartość z punktu widzenia prospekcji węglowodorów.

Pracę zamykają wnioski (rozdział nienumerowany), bibliografia (174 pozycje), 46 załączników graficznych, zawierających chromatogramy jonowe oraz 23 załączniki uzupełniające dane do modelowań.

Podsumowując, wyniki uzyskane przez mgr inż. Adama Zakrzewskiego oraz wyciągnięte na ich podstawie wnioski są poprawne, oryginalne i znacząco poszerzają rozpoznanie geochemii organicznej skał jury środkowej. Autor rozprawy wykazał się

umiejętnością łączenia wyników różnych metod analitycznych, co jest absolutnie niezbędne w geochemii organicznej, dla uzyskania spójnego obrazu historii geologicznej badanego obszaru.

3. Uwagi szczegółowe

Opracowując obszerną pracę, której wyniki opierają się na złożonej procedurze metodycznej, nie udało się Autorowi uniknąć błędów, przy czym w znacznej mierze są to błędy językowe, stylistyczne i redakcyjne.

Struktura pracy

W opinii recenzenta mankamentem układu pracy jest brak wydzielenia celu pracy w postaci osobnego rozdziału, a zamiast tego umieszczenie go jako części wstępu. Cel jest sformułowany bardzo pobieżnie w pierwszym zdaniu, po czym Autor przechodzi od razu do opisu tego, co dokonano w pracy, tworząc we wstępie rodzaj streszczenia swoich działań.

W rozdziale 6 "Metodyka ..." należałoby ujednolicić tytuły podrozdziałów, albo jako nazwy poszczególnych technik (np. Rock Eval, GC-MS, mikroskopia w świetle odbitym), albo jako skutek analityczny (np. rozdział grupowy, analiza rozkładu biomarkerów). W obecnej wersji panuje tutaj chaos.

Opis składu macerałowego powinien pojawić się w wynikach, a nie dopiero w dyskusji (str. 82). Logiczne byłoby dołączyć go do rozdziału 7.5.2, gdzie są omówione wyniki pomiarów refleksyjności witrynitu. Informacja o wykonaniu i procedurze takiego badania powinna również zostać zamieszczona w metodyce w rozdziale 6.6. "Mikroskopowa analiza materii organicznej", a rezultaty w osobnej tabeli. Jakie były zawartości poszczególnych grup macerałów? Informacji o tym próżno szukać w tekście pracy. Należałoby również poinformować czytelnika, na jakiej podstawie wydzielono trzy populacje fuzynitu i jaki był tego cel.

Zdaniem recenzenta przegląd literaturowy sposobu interpretacji danych pochodzących z biomarkerów powinien się znaleźć w osobnym rozdziale jako tło badań, a nie w rozdziale poświęconym metodyce.

Metody badań

Opis metod badawczych przedstawionych przez Autora jest co najmniej niekonsekwentny: część metod została opisana z nadmierną ilością szczegółów technicznych, np. procedura ekstrakcji rozpuszczalnikowej w aparacie Soxhleta, będącej standardową techniką, podobnie jak bezciśnieniowa chromatografia kolumnowa użyta do rozdziału grupowego, a część została potraktowana bardzo pobieżnie. Jednocześnie brak w tekście informacji odnośnie czystości rozpuszczalników, uziarnienia sorbentów, itp. danych mających wpływ na jakość procedur analitycznych. Zamieszczono szczegółowy opis działania aparatu Rock Eval, przy braku danych dotyczących samego sprzętu, modelu, producenta, czy oprogramowania.

W przypadku mikroskopii w świetle odbitym, Autor informuje jedynie o pomiarach refleksyjności dla witrynitu i fuzynitu, podczas gdy z dalszej części tekstu (rozdział 8 Dyskusja) wynika, że badał także skład macerałowy. Na przykład, na str. 46 wspomniano o liptynicie, którego występowania nie omawiano na kolejnych stronach pracy. W odniesieniu do tej metody pojawia się również pytanie: na ilu punktach dokonano pomiaru refleksyjności? Oraz: dlaczego tak znacznie ograniczono liczebność próbek, dla których zmierzono refleksyjność witrynitu i fuzynitu oraz jakie kryteria użyto wybierając te próbki z całej populacji? Np. w segmencie kujawskim zmierzono refleksyjność dla 3 próbek, przy całej populacji badanych próbek liczącej 118 próbek. W sumie wykonano dla całej populacji próbek liczącej 168 zaledwie 6 pomiarów, co stanowi 3,5% wszystkich próbek. Zdaniem recenzenta tak znaczne zawężenie może prowadzić do przekłamań, tym bardziej, że pobrano próbki z różnych odwiertów. Czy skontrolowano zmienność refleksyjności witrynitu, np. w obrębie próbek bajosu w jednym wybranym segmencie, co by pozwoliło chociaż oszacować poziom błędu?

W odczuciu recenzenta ilość próbek (19) skierowanych na analizę składu pod kątem biomarkerów i węglowodorów aromatycznych również powinna być znacznie większa.

W rozdziale 6. poświęconym wykorzystanym metodykom badawczym nie zamieszczono żadnych danych odnośnie metody analizy biomarkerów i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. W podrozdziale 6.5 pt. Analiza rozkładu biomarkerów zamiast informacji o metodyce (dane sprzętu, program temperaturowy, metoda identyfikacji związków i integracji pików itp.) znalazł się, jak wspomniano wyżej, przegląd literaturowy na temat występowania biomarkerów i wykorzystania ich w interpretacji geochemicznej. Z tekstu trudno dowiedzieć się nawet, że użyto chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS), co recenzent wnioskuje z własnego doświadczenia i wyglądu fragmentogramów prezentujących grupy związków. Być może jednak użyto np. LC-MS, czy GC-MS/MS?

<u>Terminologia</u>

Autor nie uniknął następujących błędów i uproszczeń terminologicznych:

- Używanie terminu „izoprenoidy" w znaczeniu „izoprenoidy liniowe" jest błędne (str. 41, wiersz 12 od góry). Izoprenoidy dzielą się na dwie klasy: izoprenoidy liniowe i izoprenoidy cykliczne. Termin szerszy nie jest synonimem terminu węższego. Na przykład, hopany są izoprenoidami cyklicznymi z punktu widzenia struktury cząsteczki, a dokładniej triterpanami pentacyklicznymi. Podobnie nieprecyzyjnie używany jest szeroki termin terpany, który nie jest zamiennikiem terminu triterpany pentacykliczne (tu: hopany).
- Autor raz używa skrótu angielskiego PAH (nie powinno się stosować go w tekście polskim), kiedy indziej terminu policykliczne węglowodory aromatyczne. Polska nazwa wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne ma skrót WWA.
- W świetle lampy UV związki nie opalizują, ale fluoryzują (str. 40, w. 14 od dołu).
- Na str. 42 jest Autor użył symboli ab, bb i ba. Prawidłowe skróty opisujące stereometrię hopanów to $\alpha\beta$, $\beta\beta$ i $\beta\alpha$. W dalszej części tekstu podobnie brak

greckich liter, w tym w Załącznikach 14 i 21 w tabelach podających nazwy związków oraz w tytułach Załączników 8-14.

- Termin rośliny nienaczyniowe nie jest używany w naukowej nomenklaturze.
- Powinno się używać ogólnie znanego skrótu Pr/Ph, a nie "stosunek pristan/fitan" (sic!). Jeśli już to stosunek pristanu do fitanu.
- Identyfikację związków w chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometria mas prowadzi się za pomocą widm masowych, a nie nałożenia fragmentogramów, jak chce Autor.
- Zwrot "wartości fluorantenu", użyty np. na str. 62, jest niepoprawny, powinno być wartości stężeń lub zawartości fluorantenu. Błąd ten pojawia się wielokrotnie w tekście w odniesieniu do różnych związków.
- Str. 58 tytuł podrozdziału 7.1.3. - powinno być frakcji węglowodorów nasyconych, nie frakcji nasyconej.
- Niepoprawne jest używanie symbolu R_o dla wartości refleksyjności witrynitu przybliżonych na podstawie wartości MPI-1, czy MDR. Należało użyć innego kodu, np. R_{obl}.
- Pewne zastrzeżenie budzi identyfikacja oleananów przy tak małych stężeniach. Piki praktyczne znajdują się w tle chromatogramu. Bardziej przekonujące byłoby zamieszczenie widm.
- Na stronie 101 (w. 5 od dołu) Autor dokonuje skrótu myślowego, który może sugerować niezrozumienie pewnych pojęć, cytuję: "Mimo częstych i długotrwałych pożarów część lądowej materii organicznej (...) nie została uwęglona". Uwęglenie to proces dokonujący się w osadzie, po depozycji materiału organicznego, niemający nic wspólnego z pożarami.
- Sformułowanie: "Wyniki dojrzałości materii organicznej w skali refleksyjności witrynitu" (np. str. 116) jest niezręczne, lepiej: "Średnia refleksyjność witrynitu w badanej próbce wynosi...".

Styl pracy

W swojej pracy mgr inż. Zakrzewski nie ustrzegł się również błędów edycyjnych, zarówno w części tekstowej, jak i w opisie rysunków i tabel. Oto niektóre z nich:

- W większości testu używany jest zwrot pristan/*n*-C_{17} i odpowiednio fitan/*n*-C_{18}, ale na Fig. 9 i 15 pojawia się Pr/*n*-$C_{17}H_{36}$ i Ph/*n*-$C_{18}H_{38}$, w tytule Fig. 14 i na osiach Pristan/*n*-C_{17} i Fitan/*n*-C_{18}, a w Tabeli 25 Pr/*n*-C_{17} i Ph/*n*-C_{18}. Jak czytelnik nieznający dobrze geochemii organicznej może zorientować się w tej mnogości wariantów zapisu, że chodzi o te same dwa współczynniki? Podobnie skrót Ts podano raz jako Ts, a czasem jako TS, np. w Tab. 14. Proponuję ujednolicenie.
- Bardzo liczne w pracy są błędy interpunkcji, np. nagminny brak przecinka przed zwrotem "jak i...", czy brak przecinków odgraniczających wtrącenia w zdaniu.
- Fig. 5. i in. - chromatogram powinien zostać opracowany graficznie, a nie zamieszczony jako zbiór fragmentogramów.

- Załączniki 8, 15, 23, 29 i 40 mają nieskorelowane pozycje pików na chromatogramach, a linia bazowa chromatogramu powinna być umieszczona jak najbliżej osi poziomej, a nie w połowie rysunku (np. Załącznik 37).
- Str. 47 w. 4-6 od góry - nazwy wzorców refleksyjności należy przetłumaczyć na język polski, str. 182, w objaśnieniach skrótów termin "extended" oraz na str. 215 załączniki 59 i 61 zawierają opisy i terminy po angielsku.
- Str. 58 w. 16 od dołu - stigimistany zamiast stigmastany, wiersz 15. - co to są składniki steranów?
- Tytuł figury 5, str. 61- róznicę zamiast różnicę oraz diaromatycznym z dużej litery. Na figurze 5 brak kropki po skrócie "głęb".
- str. 78 - stwierdzenie "diaromatyczny totaran występuje tylko w 1 próbce" wymagałoby podania w której próbce.
- Tytuły tabel 7, 8, 9 oraz 19, 20 i 21 podające wyniki Rock-Eval powinny zawierać nie tylko informację o wieku, ale także o segmencie, do którego się odnoszą. Ta informacja pojawia się zaledwie w jednej tabeli, tj. tabeli 20.
- tzw. literówki: str. 61 w. 12 od dołu - trifenylonaflatelu, chyba trifenylonaftalenu, albo trifenylenu, str. 63 w. 16 od dołu - ograniczona zamiast ograniczoną, str. 63, w. 8 od dołu - coronenu zamiast koronenu, str. 67 w. 5 od góry - dodatkwo zamiast dodatkowo, str. 67 w. 5 od dołu - wahaja sie zamiast wahają się, str. 80, w. 4 od góry - ograniczona zamiast ograniczoną, str. 86 w. 4 od dołu - korelacjiu zamiast korelacji.

4. Ocena ogólna

Powyższe uwagi krytyczne nie odnoszą się do merytorycznej wartości pracy, jej istotnych walorów poznawczych, czy poprawności wyciągniętych przez Autora wniosków, a raczej jej marginalnych elementów i łatwej do skorygowania warstwy językowej i redakcyjnej. Niezależnie od nich ogólna ocena pracy jest bardzo dobra. Systematyczny, ale jednocześnie szeroki sposób prowadzenia badań, złożony aparat badawczy wykorzystujący zróżnicowane metody oraz wnikliwe wnioski poprawnie korelujące uzyskane dane świadczą o bardzo dobrym przygotowaniu Autora do samodzielnej pracy badawczej. Praca zawiera oryginalne i wartościowe wyniki, stąd spełnia formalne warunki stawiane rozprawom doktorskim. Cele postawione na początku rozprawy zostały w pełni przez Autora osiągnięte. Z powyższych względów, na podstawie przepisów ustawy z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. Nr 65, poz. 595), z późniejszymi zmianami, zgodnie ustawą z dn. 20 lipca 2018 r. "Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce", Art. 187 (Dz. U. 2018 poz. 1669) i rozporządzeniu MNiSW z dn. 19 stycznia 2018 r. wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Adama Zakrzewskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Monika Fabiańska