

Prof. dr hab. Arkadiusz Derkowski  
Instytut Nauk Geologicznych PAN  
Ośrodek Badawczy w Krakowie  
Ul. Senacka 1, 31-002 Kraków

Kraków, 13.12.2023

## **RECENZJA**

rozprawy doktorskiej mgr Magdaleny Makiel pt.

„Mechanizmy wietrzenia glaukonitu w glebach klimatu umiarkowanego”.

wykonana na zlecenie Rady Dyscypliny Nauki o Ziemi i Środowisku Wydziału Geografii i Geologii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie, zgodnie z dokumentami z dnia 30.10.2023r.

### **Forma pracy doktorskiej**

Praca doktorska wykonana została w Instytucie Nauk Geologicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego pod opieką naukową dr hab. Michała Skiby, prof. UJ.

Rozprawa oparta została o zbiór dwóch artykułów w języku angielskim opublikowanych przez Doktorantkę i Jej promotora w wysokoimpaktowym czasopiśmie o światowym zasięgu z zakresu gleboznawstwa, i opatrzona została dwudziestostronicowym, wyczerpującym streszczeniem w języku polskim. Oba artykuły składające się na rozprawę są wieloautorskie, a Pani mgr. Magdalena Makiel (Skoneczna) jest w nich pierwszym autorem. Wśród otrzymanych dokumentów znajdują się deklaracje Doktorantki oraz współautorów dotyczące zakresu ich wkładu w publikację, zarówno w formie opisowej jak i procentowej. Wynika z nich, że w obu publikacjach wkład ilościowy (60 i 62%) oraz merytoryczny Doktorantki był dominujący.

### **Ocena ogólna Rozprawy**

Rozprawa dotyczy określenia przemian mineralogicznych i ewolucji chemiczno-strukturalnej glaukonitu podczas wietrzenia w klimacie umiarkowanym na podstawie analizy materiału z profili wietrzeniowych rozwiniętych na różnych skałach macierzystych. Z oczywistego powodu formowania glaukonitu głównie w piaskach i piaskowcach, niekiedy w marglach, zmienność skały macierzystej profilu wietrzeniowego jest ograniczona. Pomimo tego, Doktorantka zdołała zidentyfikować i opróbować profile różniące się zakresem pH, co daje pracy dodatkową wartość badawczą.

Obie publikacje składające się na rozprawę pokazują dobre zaplanowanie badań i umiejętne dobranie materiału badawczego. W pracach użyto wielu metod analitycznych, odpowiednich dla tego typu

studiów mineralogii gleb oraz dających szansę na realizację celu pracy. Cel badań został zdefiniowany, a wyniki i interpretacja są klarownie opisane. Publikacje i rozprawa zawierają oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, opartego na dogłębnej znajomości wcześniejszych prac z zakresu tematu badań oraz metodologii.

Pierwsza publikacja doktorantki, z roku 2019, ograniczona jest do jednego profilu wietrzeniowego. Wygląda ona na skromny wstęp do kolejnej publikacji, z roku 2022, w której zarówno zakres badanego materiału (pięć profili wietrzeniowych), jak i ilość i jakość wyników pokazują ewolucję naukową Doktorantki w trakcie Jej studiów.

Rozprawę kończą wnioski na temat mechanizmów i kierunków przeobrażenia glaukonitu podczas wietrzenia w klimacie umiarkowanym w zależności od warunków geochemicznych gleby. Doktorantka przedstawiła dwa generalne mechanizmy: transformację w dioktaedryczny smektyt glinowy oraz rozpuszczanie i wytrącanie kaolinitu i współwystępujących tlenowodorotlenków żelaza(III).

## **Szczegółowe uwagi**

### ***Streszczenie***

- Strona 3. Swierdzenie typu „mechanizm XY nie został jak dotąd dobrze poznany” jest zaskakujące w świetle przedstawionego na kolejnych stronach stanu badań uwzględniającego przynajmniej kilkanaście pozycji literaturowych dotyczących tematu rozprawy. Takie generalizujące konkluzje aktualnego stanu badań nie powinny mieć miejsca w literaturze naukowej gdyż sugerują brak głębszej motywacji prowadzonych badań a „dobre poznanie” zagadnienia jest niedefiniowalne i arbitralne.
- Strona 10: Figura 2 jest mało czytelna i niewiele wnosi do zrozumienia metodologii badawczej, a wręcz zaciemnia obraz.
- Str. 17-18. W konkluzjach rozprawy Doktorantka pisze o usuwaniu K, Mg i Fe ze struktury glaukonitu jako modelu transformacyjnym w glinowy smektyt w kontraście do modelu rozpuszczania i wytrącania. Niestety, autorka nigdzie nie wspomina, jaki taki mechanizm może wyglądać. Podczas, gdy znane są mechanizmy uwalniania potasu z przestrzeni międzypakietowej minerałów mikowych bez znaczących zmian w strukturze pakietu 2:1, usuwanie kluczowych kationów oktaedrycznych musi być związane z gruntowną przebudową struktury pakietu. Trudno wyobrazić sobie przebudowę pakietu glaukonitu w glinowy smektyt tylko poprzez transformację w fazie stałej i bez lokalnego rozpuszczania i precypitacji. Jaki pogląd ma Doktorantka na ten problem?

*Artykuł Skoneczna et al. (2019)*

- Str. 148, Tabela 1. Choć obecny w opisie metod w streszczeniu (str. 7), w rozdziale Methods artykułu brakuje opisu metody pomiaru  $\text{CaCO}_3$  i SOC.
- Na stronie 8 streszczenia opis analiz FTIR wskazuje na nacycenie próbek in-situ  $\text{D}_2\text{O}$ . Nie dotyczy to analiz transmisyjnych materiału w postaci pastylek z KBr w artykule z 2019 r, które były suszone w  $150^\circ\text{C}$  w celu usunięcia zaadsorbowanej wody. W rozdziale Methods opisano, że widma zarejestrowane były natychmiast po wykonaniu pastylek (w stanie powietrzno-suchym?) oraz po wygrzewaniu przez noc w  $150^\circ\text{C}$ . Które z tych widm przedstawiają zatem figury 7 i 8? Usuwanie zaadsorbowanej wody musiało być nieudane gdyż jakość przedstawionych widm jest tak niska i zawierają one tak duży komponent zaadsorbowanej wody, że dekompozycja zakresu rozciągającego OH w celu analiz ilościowych dla frakcji  $<0.2 \mu\text{m}$  (Tabela 5) nie ma fizycznego sensu (por. Zviagina et al., 2004). Ponadto, autorzy nie uwzględnili pasma zaadsorbowanej wody (tzw. dangling mode), które znajduje się w zakresie  $3500\text{-}3650 \text{ cm}^{-1}$  (w zależności od ładunku pakietu) i nie reprezentuje grup OH w strukturze minerału (Kuligiewicz et al., 2015a,b), co było już wiadome podczas prac Doktorantki. Pomijając nawet wymienione powyżej problemy, widma FTIR frakcji  $<0.2 \mu\text{m}$  są zdominowane przez kaolinit (pasma  $\sim 3700$  i  $3620 \text{ cm}^{-1}$  oraz pasma pomiędzy nimi), który zawiera ok. trzy razy więcej grup OH niż smektyt i glaukonit. Z natury glinowe pasma OH kaolinitu zaciemniają obraz ewolucji fazy G-S i smektytu, powodując, że – w połączeniu z niską jakością widm - przedstawione wnioski o aluminizacji tych faz mogą być fałszywe.
- Prezentacja danych z separowanych frakcji jest bardzo niespójna. W jakim celu wyseparowano frakcję  $<0.2 \mu\text{m}$  skoro jej skład mineralny nie jest pokazany i omówiony? Pokazano dyfraktogramy peletów oraz frakcji  $<2 \mu\text{m}$  podczas gdy analizy FTIR prowadzono na frakcji  $<0.2 \mu\text{m}$ . Skoro frakcja  $<0.2 \mu\text{m}$  jest zapewne najbardziej reaktywna, dlaczego nie powiązano jej przemian mineralogicznych z danymi chemicznymi z FTIR? Z uwagi na problem adsorpcji wody w pastylkach KBr, łatwiej byłoby także pokazać ewolucję peletów (Fig. 4) oraz frakcji  $<2 \mu\text{m}$  (Fig. 5), które pokazują wzrost faz pęczniejących, wiążąc je z analizą pasm OH w FTIR i refleksów XRD zakresu 060 w celu wirtualnego odjęcia udziału kaolinitu z obrazu próbki.
- Doktorantka interpretuje wzrost zawartości kaolinitu jako niekongruentne rozpuszczanie glaukonitu, co może być prawdą, choć – jak wskazuje – jest to zaskakujące w tak alkalicznym pH. Innym wytłumaczeniem jest po prostu stabilność kaolinitu pochodzenia przed-wietrzeniowego (występuje w materiale macierzystym we frakcji  $<2 \mu\text{m}$ ) w lokalnym pH a obniżenie ilości glaukonitu poprzez rozpuszczanie lub transformację w G-S i smektyt.

- Doktorantka nie zauważyła także oczywistej niespójności w wynikach analiz ilościowych frakcji <2 mm, które reprezentuje całość materiału glebowego. Przy dość stabilnej zawartości skalenia, wtórne minerały ilaste mogą tworzyć się wyłącznie z glaukonitu, zatem zawartość glaukonitu powinna spadać (co faktycznie można obserwować w Table 2) natomiast suma glaukonit+smektyt+kaolinit znormalizowana do sumy krzemianów (bez potencjalnie autogenicznych węglanów) powinna pozostać stała lub spadać w górę profilu. Jej lokalny wzrost świadczy albo o migracji faz (zapewne smektytu) lub niedokładności analizy.

**Artykuł Makiel et al. (2022).**

- Str. 5: Podobnie jak w poprzedniej publikacji: jaka była idea separacji frakcji <0.2  $\mu\text{m}$  skoro nie jest ona w ogóle pokazana na figurze ani omówiona? Wydawałoby się, że – jako najbardziej reaktywna - powinna ona zostać dogłębnie zanalizowana, obok lub zamiast frakcji <2  $\mu\text{m}$ .
- Str. 13, Fig. 10: Jaka dokładnie frakcja pokazana jest na figurze?
- Str. 14 Table 4: nie ma żadnych szans, żeby rozróżnić czcionkę gray od black.
- Str. 15, Fig. 12: Określenie „clays” dotyczy frakcji ilastej? Jeśli tak, to której?
- Str. 16, Table 5: skąd pochodzą dwa zupełnie różne wyniki dla poziomów 2Cca2 i 2Cca3 z profilu Zabierzów?

**Wniosek końcowy**

Przedstawione powyżej krytyczne uwagi nie zmieniają mojej pozytywnej oceny rozprawy doktorskiej mgr Magdaleny Makiel pt. „Mechanizmy wietrzenia glaukonitu w glebach klimatu umiarkowanego”. W rozprawie Doktorantka pokazała niezbędną wiedzę w zakresie tematu studiów, umiejętność stawiania i rozwiązywania problemów badawczych, posiadała zaawansowany warsztat naukowy i zdolność pisania publikacji. Recenzowana rozprawa doktorska stanowi oryginalne rozwiązanie problemu badawczego i pokazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Panią mgr Magdalenę Makiel. Rozprawa całkowicie spełnia warunki merytoryczne i formalne stawiane rozprawom doktorskim, określone w Art. 187 ust. 1-3 Ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z 20 lipca 2018 r. (z późniejszymi zmianami). Wniosuję o dopuszczenie Pani mgr Magdaleny Makiel do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.

prof. dr hab. Arkadiusz Derkowski

