

Dr hab. Barbara Kremer, prof. PAN
Instytut Paleobiologii PAN
ul. Twarda 51/55
00-818 Warszawa
Tel. (22) 6978886
Email: kremer@twarda.pan.pl

Warszawa, 28 czerwca 2020 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Alicji Wudarskiej pod tytułem
Badania wczesnoarchaicznej formacji geologicznej Isua (płd.-zach.
Grenlandia) w oparciu o analizy izotopów H i Cl w apatycie
(Eng. *Exploring history of the early Archean Isua supracrustal belt (SW Greenland) by*
investigation of H and Cl isotopes in apatite)

Struktura pracy

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska powstała w Instytucie Nauk Geologicznych PAN pod kierunkiem prof. dr hab. Ewy Słaby (ING PAN) oraz dr. Michaela Wiedenbecka (GFZ German Research Centre for Geosciences). Badania prowadzone przez Doktorantkę w ramach przewodu doktorskiego dotyczą rekonstrukcji procesów geochemicznych wczesnoarchaicznej formacji Isua na Grenlandii z wykorzystaniem izotopów wodoru i chloru. Rozprawa została przygotowana w formie dwóch tematycznie spójnych artykułów opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych (*Halogen chemistry and hydrogen isotopes of apatite from the >3.7 Ga Isua supracrustal belt, SW Greenland* opublikowany w *Precambrian Research* 5-letni Impact Factor za 2018: 4.726 oraz *Chlorine isotope composition of apatite from the >3.7 Ga Isua supracrustal belt, SW Greenland* opublikowany w *Minerals* 5-letni Impact Factor za 2018: 2.453) wraz z materiałami dodatkowymi (supplementary informations). Ponadto rozprawa została opatrzona rozszerzonym 10-stronicowym streszczeniem w jęz. angielskim, zatytułowanym Executive summary, składającym się z sześciu podrozdziałów i opatrzonym literaturą (34 pozycje). Zgodnie z wymaganiami ustawowymi rozprawa zawiera streszczenia w języku polskim (3 strony) oraz angielskim (1,5 strony). Na końcu pracy znajdują się oświadczenia współautorów o ich udziale w przygotowaniu obu stanowiących rozprawę doktorską publikacji (9 oświadczeń), opatrzone krótkim komentarzem i wyliczonym szacunkowym udziałem procentowym.

Ocena wyboru tematu pracy, celu i hipotez badawczych

Tematem pracy doktorskiej są badania geochemiczne i izotopowe apatytów z jednego z najstarszych kompleksów skał na Ziemi, datowanego na 3,8 -3,7 mld lat, zwanego pasem zieleńcowym Isua położonego w południowo-zachodniej Grenlandii. Skały formacji Isua, zawierające sekwencje wulkaniczne i osadowe, są dobrze zbadane pod wieloma aspektami, ale ze względu na swój wiek stanowią szczególnie ważny element w badaniach historii geologicznej naszej planety. Skały z tego pasa były w ostatnich latach co najmniej dwukrotnie wskazane jako potencjalne miejsce zapisu śladów najwcześniejszego życia na Ziemi. W latach dziewięćdziesiątych zeszłego stulecia zapis izotopowy węgla w graficie z apatyty Isua został zinterpretowany jako świadectwo istnienia w tym czasie bakterii, a kilkanaście lat później laminowane metadolomity Isua (~ 3700 mld lat) zostały zinterpretowane jako relikty stromatolitów z płytkiego morskiego basenu archaiku. W wyniku kolejnych badań cały kompleks Isua został jednak zreinterpretowany jako wielokrotnie deformowany i poddany intensywnemu metamorfizmowi. Część utworów z formacji Isua zawierająca węglany została uznana za wtórnie metasomatyczna i nie będąca pierwotnie skałami osadowymi. Nowsze badania dowiodły również, iż grafit nie ogranicza się tylko do inkluzji w kryształach apatyty, ale występuje także jako domieszka w innych fazach mineralnych. Dowody petrograficzne i geochemiczne sugerują więc, że grafit nie jest pochodzenia biologicznego i powstał epigenetycznie w wyniku termicznego rozkładu węglanów żelaza (ferrous carbonates). Dodatkowo zapis ziem rzadkich (REE) w apatytyce zawierającym grafit jest wyraźnie różny od zapisu w apatytyce powstającym w skałach osadowych, co przemawia za jego niesedymentacyjnym pochodzeniem. Pomimo niepewnych dowodów na istnienie zapisu kopalnego życia, skały Isua są w dalszym ciągu obiektem wieloaspektowych badań. W tym kontekście szczególnie interesujący wydaje się być apatyt, którego kryształy rozrzucone są w matriksie skał z Isua. Ponieważ fosfor jest pierwiastkiem wykorzystywanym przez organizmy żywe, jego obecność w skałach archaiku w postaci tego minerału może świadczyć o tym, że fosfor był powszechnie dostępny dla pierwszych form życia już na tak wczesnym etapie ewolucji planety. Z tego względu badania skał Isua, a w szczególności pochodzących z nich apatytów, są atrakcyjne i ważne dla poznania najwcześniejszej historii ewolucji życia i procesów jakie temu wydarzeniu towarzyszyły.

W przedłożonej rozprawie apatyt poddany został szczegółowym analizom geochemicznym z celem rozpoznania źródeł substancji lotnych Cl^- , F^- , $(\text{OH})^-$ we wczesnym archaiku oraz

identyfikacji i charakterystyki procesów przeobrażeń apatyty. W pierwszej pracy Doktorantki założono, że izotopy wodoru z apatyty archaiku można będzie wykorzystać do rozpoznania pochodzenia i ewolucji wody, analogicznie jak to było robione w przypadku próbek ze skał księżycy i meteorytów. W tym samym celu zbadano rozkład zawartości składników lotnych Cl^- , F^- , $(\text{OH})^-$ w apatycie. W drugiej pracy po raz pierwszy dla skał Isua wykonano analizy stosunków izotopowych chloru celem przetestowania przydatności tej metody do rozpoznania genezy apatyty i odtworzenia charakteru i przebiegu procesów wtórnych w skałach archaiku. Jest to ambitnie postawione zadanie ze względu na stosunkowo słabe poznanie izotopów chloru jako narzędzia w analizie skał mocno przeobrażonych termicznie. Sądzę, że Doktorantka obiema pracami uzupełniła lukę w wiedzy na temat wykorzystania izotopów chloru i wodoru ze skał przeobrażonych do interpretacji środowiska. Podkreślam, że jako niespecjalistka w zakresie geologii izotopów chloru i wodoru nie mogę od tej strony ocenić poprawności przeprowadzonych analiz izotopowych oraz ich interpretacji. Ponieważ obie prace ukazały się w renomowanych czasopismach naukowych mam podstawę sądzić, że wszelkie niedociągnięcia i ewentualne błędy w tym zakresie zostały wyeliminowane na etapie recenzji redakcyjnych.

Metody

Recenzowana rozprawa została napisana w oparciu o szereg analiz izotopowych i geochemicznych kryształów apatyty. Wykonano szczegółowe analizy petrograficzne oraz analitykę posługując się nowoczesnymi metodami i sprzętem. W pierwszej pracy zastosowano stosunki izotopowe deuteru i wodoru (D/H) w apatycie do scharakteryzowania pochodzenia substancji lotnych. Analizy wykonano spektrometrią mas jonów wtórnych (SIMS). Ponadto przy użyciu mikroskopy elektronowej wykonano pomiary zawartości pierwiastków głównych oraz składników lotnych F-Cl-OH, a metodą ablacji laserowej (LA-ICP-MS) zbadano zawartość pierwiastków ziem rzadkich (REE). W drugiej pracy zanalizowano stosunki izotopów $^{27}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ przy użyciu mikroskopy jonowej SIMS. Strukturę kryształów apatyty zbadano za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), zaś do określenia stopnia heterogeniczności badanych kryształów wykorzystano metodę katodoluminescencji.

Uważam, że dobór metod badawczych jest właściwy i adekwatny do postawionych w obu pracach problemów. Zaproponowany zestaw analiz daje w miarę pełny wgląd w obraz mineralogiczny i geochemiczny badanych próbek.

Rezultaty

Badania składników lotnych F-OH-Cl w apatytych wykazały dużą różnorodność w składzie, zarówno w próbkach apatytów pochodzących z tej samej litologii (wstępowej formacji żelazistej), jak i różnych skał (metawęglany i dajki maficzne). Analiza pierwiastków ziem rzadkich została częściowo powtórzona na próbkach analizowanych już przez innych autorów. Otrzymane wyniki pokryły się z wcześniejszymi rezultatami. Wielka szkoda natomiast, że w recenzowanej pracy wykonano tylko dwie analizy REE z nowych, dotychczas nieprzebadanych próbek. Na podstawie przeprowadzonych analiz wywnioskowano, że rozkład pierwiastków ziem rzadkich (REE) ze wstępowej formacji żelazistej wskazuje na chemiczne wytrącanie apatyty z roztworu o parametrach wody morskiej i hydrotermalnych roztworów zbliżonych do ich hipotetycznej mieszaniny 100:1. Dowodem na udział roztworów hydrotermalnych miałyby być pozytywna anomalia europu, charakterystyczna dla archaiku, a występująca we wszystkich próbkach poza próbką z dajki maficznej. Niskie wartości sygnałów izotopowych δD_{vsmow} dla apatytów z Isua wypadające w zakresie -93‰ do -56‰ nie dają się wprost skorelować z wynikami uzyskanymi z analizy pierwiastków głównych i śladowych. Tak znaczny rozrzut pomierzonych wartości wskazuje natomiast, zdaniem Autorów, na różne pochodzenie apatytów z odmiennych pod względem chemizmu środowisk. Jak wskazują wyniki artykułu w *Precambrian Research*, sygnały izotopowe wodoru w apatytach pochodzących z kompleksu skał Isua nie odzwierciedlają źródła pochodzenia składników lotnych we wczesnoarchaicznym środowisku. Sygnały te są wyjątkowo zróżnicowane i nie dają spójnego obrazu wskazującego na jedno źródło fluidów. Badania izotopów wodoru pokazały, że apatyty uległy wtórnym przeobrażeniom i skład izotopowy wodoru mógł się znacząco zmienić. Tym samym minerał ten nie nadaje się do oceny pochodzenia wody.

W drugiej pracy opublikowanej w czasopiśmie *Minerals* wykorzystano izotopy chloru $\delta^{37}\text{Cl}$ do odtworzenia stopnia przeobrażenia apatyty. Przebadano 11 próbek apatytów pochodzących z wstępowej formacji żelazistej, metacertów, metawęglanów oraz dajki maficznej. Pochodzenie badanych apatytów określono na podstawie analizy REE. Badania katodoluminiscencyjne apatytów wykazały ich dużą heterogeniczność w większości badanych próbek. W sześciu próbkach pomierzono stosunki izotopowe $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$. Otrzymane wartości $\delta^{37}\text{Cl}$ wykazały korelację z koncentracją Cl, F, i H_2O w próbkach z osadowych formacji żelazistych (BIFów) i metawęglanów. Fluoroapatyty z formacji żelazistej wykazały

największy rozrzut wartości. Nie wykazano korelacji wartości izotopowych chloru z sygnaturami izotopowymi wodoru. W rezultacie, pomiary izotopów chloru ze skał Isua wykazały dużą heterogeniczność w składzie izotopowym pomiędzy poszczególnymi kryształami z tej samej próbki, jak również pomiędzy różnymi typami skał. Praca kończy się wnioskiem, że ze względu na wiele procesów wtórnych, które dotknęły kompleks skał Isua na przestrzeni ich historii geologicznej, nie jest możliwe stosowanie izotopów chloru do odtworzenia typu, czasu trwania i sekwencji procesów wtórnych.

Doktorantka zmierzyła się z trudnym problemem interpretacji zapisów sygnałów izotopowych Cl i H w skałach kompleksu Isua dotkniętych wielokrotnie wtórnymi procesami przeobrażeniowymi. Wraz ze współautorami wskazała, że zapis izotopowy nie jest pierwotny, a sygnały izotopowe Cl i H z pochodzących z tych skał apatytów nie mogą być wiarygodnie używane do oceny procesów geochemicznych i pochodzenia wody. Wykazano, że ze względu na dużą podatność na procesy dyfuzji składników lotnych Cl i H interpretacja taka staje się niejednoznaczna. Zdaniem Doktorantki, uzyskane wyniki potwierdziły jednak, że izotopy chloru nadają się lepiej do oceny procesów geologicznych w archaiku, niż izotopy wodoru.

Konkludując, przyjęte założenia wstępne rozprawy, że uda się odczytać skład pierwotnych wód środowiska archaicznego nie sprawdziły się jeśli chodzi o izotopy wodoru i chloru. Apatyty z badanej formacji są geochemicznie zróżnicowane, co zdaniem Autorów oznacza, że prawdopodobnie krystalizowały w odmiennych warunkach. Choć badania nie przyniosły rozstrzygających wyników dla oceny procesów geochemicznych w archaiku, obie prace dostarczyły wielu cennych danych uzupełniających wiedzę o geologii archaiku i stanowią tym samym ważny wkład w dyscyplinę nauk o Ziemi i środowisku.

Po przeczytaniu obu prac nasuwają się pytania. Nie jest całym jasne, czy pochodzenie apatytów badanych w tej rozprawie było rozpoznane przez Doktorantkę w ramach przygotowywania rozprawy, czy ich geneza była już znana z wcześniejszych prac? Dlaczego izotopy chloru pomierzone zostały tylko z sześciu kryształów, a nie ze wszystkich 11 wytypowanych do badań? Ciekawi mnie także, czy w badanych apatytach znaleziono inkluzje grafitu.

Ocena wkładu współautorów do publikacji

Oba artykuły przedstawione jako rozprawa doktorska zostały przygotowane we współpracy z badaczami polskimi i zagranicznymi, w tym specjalistami w dziedzinie geochemii. W pierwszym z przedstawionych dwóch artykułów uczestniczyło sześciu, w drugim dziewięciu autorów. Specyfika tematyki rozprawy uniemożliwiła wykonanie jej samodzielnie i współautorstwo jest w tym przypadku całkowicie zrozumiałe. Z ustawy wynika, że jeśli rozprawa jest pracą zbiorową, recenzja powinna zawierać ocenę indywidualnego wkładu kandydata w powstanie tej pracy. W tym przypadku jest to trudne, ponieważ nie da się prosto oddzielić wkładu poszczególnych współautorów, pomimo dołączonych oświadczeń. W obu pracach mgr inż. Alicja Wudarska deklaruje 51% udział, co w zasadzie znaczy, że przedłożoną rozprawę doktorską przygotowała w połowie. Drugą połowę wykonali współautorzy. Przygotowywanie rozpraw doktorskich z udziałem współautorów jest oczywiście dozwolone, jednak zdaniem recenzenta udział samego zainteresowanego powinien być wyraźnie dominujący. W zawiązku z taką deklaracją pojawia się wątpliwość, co do dominującej roli Doktorantki. Z opisu zamieszczonego na stronach 1 i 2 rozprawy wynika jednak, że Doktorantka brała aktywny i wszechstronny udział w przygotowaniu rozprawy na wszystkich etapach jej powstawania (za wyjątkiem zbierania materiału w terenie), w tym w przygotowaniu materiału do analiz, wykonywaniu samych analiz, interpretacji danych oraz w pisaniu pierwszych wersji manuskryptu. Ponadto Doktorantka jest pierwszym i korespondencyjnym autorem w obu publikacjach. Wydaje się zatem, że jej udział w przygotowaniu rozprawy mógł być zdecydowanie wiodący i większy, niż deklarowane 51%.

Podsumowanie

Prace o wąskiej specjalizacji nie prezentują z reguły ogólnej wiedzy teoretycznej kandydata, a raczej wiedzę wąską dotyczącą wybranego problemu. W takiej sytuacji niezwykle trudno jest recenzentowi ocenić rozprawę zgodnie z wymogami Ustawy, czyli teoretyczną wiedzę ogólną w dyscyplinie. Dodatkowo, rozprawa doktorska w formie opublikowanych w czasopiśmie naukowym artykułów naukowych nie daje możliwości przedstawienia pełnego studium literatury przedmiotu tak, jak byłoby to możliwe w tradycyjnej monograficznej formie rozprawy. W tym przypadku literatura cytowana w obu składających się na rozprawę publikacjach jest dość obfita (odpowiednio 76 i 100, częściowo powtarzających się pozycji) co moim zdaniem daje w miarę dobry wgląd w znajomość tematyki.

Podsumowując, przedstawione w ocenianej rozprawie wyniki pracy uważam za bardzo wartościowe, ciekawe i poszerzające wiedzę na temat środowiska i charakteru procesów geochemicznych na wczesnej Ziemi. Uważam, że badany problem jest ważny, ponieważ daje możliwość pogłębienia wiedzy o najwcześniejszym środowisku Ziemi, które dało podwaliny rozwijającemu się już z pewnością w tym czasie życiu. Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Alicji Wudarskiej pt. *Badania wczesnoarchaicznej formacji geologicznej Isua (płd.-zach. Grenlandia) w oparciu o analizy izotopów H i Cl w apatycie* stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego i w pełni spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim określonym w ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595, z 2003 r. z późn. zmian.) i wnoszę o dopuszczenie jej do dalszych etapów obrony.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'A. Wudarska', written in a cursive style.