

Prof. dr hab. inż. **Zbigniew Sawłowicz**

Kraków, 14 maja, 20143.

Uniwersytet Jagielloński

Instytut Nauk Geologicznych

Zakład Mineralogii, Petrologii i Geochemii

**Recenzja pracy doktorskiej**

**mgr Krzysztofa Otwockiego**

zatytułowanej

**„Środowisko pogrzebania kredowych dinozaurów z Pustyni Gobi, Mongolia”**

Przedstawiona do zaopiniowania praca doktorska została wykonana w Instytucie Paleobiologii Polskiej Akademii Nauk im. Romana Kozłowskiego w Warszawie pod kierunkiem prof. dr. hab. Józefa Kaźmierczaka i dr hab. Barbary Kremer. Praca zawiera: 158 stron tekstu wraz ze spisem literatury, 6 tabel, 34 figury, 385 pozycji cytowanej literatury oraz załączniki: 46 plasz ze zdjęciami i figurami oraz 11 tabel.

**Analiza treści pracy doktorskiej**

**Tytuł** pracy nie jest najszcześniejszy, bowiem środowisko pogrzebania kości dinozaurów na Pustyni Gobi zostało lepiej poznane w ramach badań sedimentologicznych, aniżeli może to wynikać z badań kości w niniejszej pracy. Lepszy byłby chyba tytuł „Geochemia, mineralogia i tafonomia kości...”.

**Spis treści** i układ pracy są nieco niespójne. Np.: 1/dlaczego tylko „Geochemia lantanowców” we wprowadzeniu? 2/ dlaczego geochemię w podrozdziałach rozrzucono po całej dyskusji? 3/ dlaczego nie zgrupowano wpływu organizmów żywych w jednym podrozdziale?, czy bakterie nie są częścią świata mikobialnego?4/ szkoda, że nie rozdzielono budowy geologicznej obszaru od badanych próbek, etc. W dyskusji brak omówienia izotopów stabilnych.

**Streszczenie** jest dyskusyjne, ale generalnie oddaje treść pracy. Jest ono jednak zdecydowanie zbyt rozbudowane. Znalazło się tu zbyt dużo niezbyt fortunnych opisów i stwierdzeń, bądź to dość akademickich, bądź też co najmniej dyskusyjnych, które nie mogą tu, z natury swojej, być omówione. Czytelnik nieznający bliżej budowy geologicznej Mongolii czuje się też zagubiony, gdy raz stosowany jest podział na Kotlinę (innym razem

Basen) Nemegt i Basen Ulan Noor, a następnie używa się wyłącznie nazw stanowisk z tego ostatniego.

Krótki **Rozdział 1 - Wstęp** wprowadza w tematykę pracy i wymienia jej najważniejsze zagadnienia. Jednym z czterech jest „Porównanie zmienności środowiska pogrzebania szczątków dinozaurów w profilu (zmienność w czasie) i różnic pomiędzy poszczególnymi stanowiskami (zmienność w przestrzeni). „. Podczas gdy porównanie pomiędzy stanowiskami jest wykonane, choć nienajlepiej przedstawione, to brak jest porównania zmienności w profilu. Czwartym zagadnieniem jest „Zbadanie struktur mikrobialnych obecnych wewnątrz i na powierzchni kości i określenie ich wpływu na stan zachowania materiału kopalnego”. Określenie wpływu ogranicza się w pracy do jednego dyskusyjnego zdania.

**Rozdział 2 – Kość: budowa i funkcje**”, z pewnością niezbędny, krótko i generalnie dobrze opisuje budowę kości. Szkoda, że zabrakło tu kilku określeń, które są używane dalej w pracy, często wymiennie, np. kanał Haversa i kanał naczyńiowy. Mały słownik byłby z pewnością przydatny dla „niehistologów”.

**Rozdział 3** omawia **diagenetyczne zmiany wewnątrz kości** w oparciu o literaturę. Wybór z bardzo szerokiej gamy publikacji jest dobrze zrobiony, choć z oczywistych względów nie uniknięto wielu uproszczeń. Zaskakującym brakiem (także w całej pracy) jest klasyczna praca dotycząca wypełnień mineralnych w kościach Wings (2004)(Authigenic minerals in fossil bones from the Mesozoic of England: poor correlation with depositional environments. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 204, 15–32.). Na str. 21 Autor pisze „...w kościach starszych niż miocen mogą się zachować kolagen...”, zaś na str. 23 „Skład skamieniałej kości odzwierciedla zatem częściowo środowisko pogrzebania kości zapisane w niej w procesie wczesnej diagenety...” – szkoda, że nie wykonano żadnych badań w tych tematach.

Szkoda, że szereg informacji z tego rozdziału nie zostało wykorzystane w dyskusji lub stoi z nią nieco w sprzeczności. Np. na str.24 Autor pisze - „Kalcyt i baryt są zwykle uważane za późno diagenetyczne fazy wypełniające kanały Haversa, Volkmanna oraz pustki w kości gąbczastej. Nie można jednak wykluczyć ich szybkiej krystalizacji krótko po rozkładzie materii organicznej.” Jednocześnie na str. 6 (oraz w dyskusji) pisze „Typowymi minerałami późno diagenetycznymi są kalcyt i baryt.” oraz „ Szybka krystalizacja kalcytu w pustkach kostnych była kluczowa dla dobrego stanu zachowania zmineralizowanych biofilmów.” (str.131) . Widzę tu pewne zagubienie.

W pracy znajdujemy niezbyt spójnych stwierdzeń, np. "...działalność biomineralizacyjna takich asocjacji mikroorganizmów ma pozytywny wpływ na stan zachowania kości, gdyż wytrącone fazy mineralne blokują drogę migracji innym mikroorganizmom, które mogłyby penetrować i niszczyć strukturę wewnętrzną kości." (str.6) jak i "Szybko krystalizujące fazy mineralne mogą blokować migracje mikroorganizmów i agresywnych roztworów wewnątrz kości, chroniąc ją przed degradacją ((Kaye i in. 2008..." (str. 24, N.B. –cytacja niewłaściwie dobrana).

**Wybrane drobne uwagi:**

str.19 – powinno być „Trueman i Martill (2002)”, nie na odwrot.

str.23 – co to jest piryt „modularny”?

str.23 – co to jest „nasycony roztwór siarczku żelaza”?

Krótki **Rozdział 4 – Geochemia lantanowców** wydaje się być uzasadniony faktem, iż poświęcono im w pracy dużo czasu, a dla wielu geologów jest to obszar nieznany, jednakże przy braku dyskusji innych pierwiastków, szersze uzasadnienie dla tego rozdziału wydaje się być niezbędne. Brakuje w tym rozdziale rozróżnienia pomiędzy pierwiastkami ziem rzadkich (lantanowce + Sc + Y) a lantanowcami, a jest to problem powszechnie przyprawiający o ból głowy osoby zajmujące się tą grupą. Jeśli Autor chce stosować zamiennie terminy lantanowce i REE, to powinien to wyraźnie określić, szczególnie, że używa dalej terminy „suma REE”. Brakuje tu omówienia klasycznych anomalii Eu\* i Ce\*. Nie jestem pewien, czy tak uproszczony, jak w tym rozdziale, pogląd na lantanowce nie przynosi więcej szkody niż pożytku.

Na końcu rozdziału Autor pisze – „Podsumowując należy stwierdzić, że badanie koncentracji pierwiastków ziem rzadkich może być użytecznym narzędziem tafonomicznym, lecz należy zawsze uwzględnić wiele czynników środowiskowych, mogących wyprodukować podobne sygnatury w skamieniałych kościach, oraz zawsze uwzględniać proces frakcjonowania REE w trakcie ich wychwytu podczas fosylizacji ...”. Z pewnością jest to słuszne stwierdzenie, problem jednak w tym, iż na ogół nie znamy wszystkich czynników ‘wpływających’, a wiele z nich oddziałuje przeciwstawnie. Typowe artykuły poświęcone REE wykorzystują dobrze oznaczone materiały i nieliczne dominujące czynniki środowiskowe, dlatego przedstawione w nich konkluzje mają często większy sens. Niestety, wykorzystanie tych wniosków (często zresztą odmiennych w różnych publikacjach) do pojedynczych obiektów o zróżnicowanej historii jest zadaniem dość karkołomnym („na dwoje babka wróżyła) i podziwiać należy doktoranta, iż się go podjął w tak szerokim zakresie.

**Rozdział 5 – Materiał.** Opis próbek powinien się znaleźć raczej po budowie geologicznej obszaru. Omówiono tu badany materiał, określając jego przynależność gatunkową i miejsce pochodzenia. Niestety w tym ostatnim przypadku istnieje duże zamieszanie, poczynając od pierwszego zdania – ‘Badany materiał kostny został zebrany przez Polsko-Mongolskie Ekspedycje Paleontologiczne..... z basenu Nemegt, natomiast materiał porównawczy pochodzi w większości z basenu Ulaan Noor.’ O co tu chodzi z tym porównaniem? Opis stanowisk jest zagmatwany i niekonsekwentny. Tabela I jest niezbyt pomocna, nie wiadomo zupełnie dlaczego powstała w takiej formie, z dowolną kolejnością okazów. Brak jest wydzielenia poszczególnych lokalizacji. Osad powinien być przyporządkowany do kości lub lokalizacji. Spis zawiera uproszczone numery próbek, natomiast w tekście opisy próbek są niezmiernie skomplikowane i na dodatek Autor wykazał tu całkowity brak konsekwencji. Np. czy „ZPAL MgD I/33” w tekście to „33” w spisie? Lub czy „ZPAL MgD II/16” w tekście to „II/16” w spisie? Czy „ZPAL MgD I” jest niezbędne w tekście? Szkoda, że nie przyjęto w tekście uproszczonej numeracji, a jeszcze lepiej byłoby, gdyby z opisu wynikało miejsce pobrania. Tabela dokumentacyjna załatwiłaby tu sprawę w tym zakresie. Niestety użycie w tekście niepotrzebnie skomplikowanych symboli próbek i nieokreślenie lokalizacji w znaczącym stopniu utrudniło ocenę pracy i jej wymowę.

Brak jest informacji gdzie i jak były przechowywane próbki, czy i kiedy czyszczone, ile jest osadu, etc.

**Budowa geologiczna.** Ważny rozdział, szczególnie dla tych, którzy w Mongolii nie byli, niestety potraktowany trochę „po macoszemu”. Brakuje choćby uproszczonej mapy geologicznej Basenu Gobijskiego, nie mówiąc już o braku map jego mniejszych jednostek, z których pobrano próbki.

**W rozdziale 6** omówiono krótko „wcześniejsze badania”.

**Rozdział 7** omawia wykorzystane **metody** badawcze. Opis przygotowania próbek jak i opis metod są generalnie dostatecznie szczegółowe (co niestety nieczęsto się zdarza w pracach geologicznych). Należałoby sprecyzować, jakie badania doktorant wykonał osobiście, w jakich uczestniczył, a jakie były wyłącznie zlecone „na zewnątrz”. W tekście pracy kilkakrotnie wspomina się o badaniach metodą katodoluminescencji, szczególnie kalcytu, natomiast zarówno w samej pracy, jak i w opisie metodycznym brak jest tej metody. Nie

wyjaśniono, dlaczego nie wykonano żadnych badań dyfraktometrycznych apatytu kości, co jest dość standardową metodą ich badania. Szkoda!

W opisie mikrosondy elektronowej Autor pisze – „Wyniki pomiarów mogą być wyrażone w stężeniach bezwzględnych (tzw. *standardless*)” (str. 44). „Standardless”-bezwzorcowa metoda jest przeciwieństwem badań przy użyciu mikrosondy, która wykorzystuje wzorce. Procedura bezwzorcowa jest stosowana w przypadku oznaczeń bezwzględnych stężeń np. metodą EDS (w SEM). Dalej – „W niniejszej pracy wyniki przedstawiono jako koncentracje pierwiastków w procentach wagowych, oraz w przeliczeniu na tlenki...” – niestety niekonsekwentnie.

W tabeli 1 (EPMA) Autor podaje „limity detekcji” (lepszy byłby polski termin „granice wykrywalności”). Niestety nie podał, skąd się wzięły te wartości. W tabelach z wynikami badań chemicznych Autor podaje często „poniżej granicy wykrywalności – bdl”. Lepiej byłoby podawać te granice w konkretnych tabelach, a nie żądać od czytelnika ustawicznego powracania do tabeli 1, tym bardziej, że te granice mogą się zmieniać w zależności od koncentracji towarzyszących pierwiastków.

**Podrozdział 7.5.** – opisując izotopy stabilne Autor pisze – „Stabilne izotopy węgla i tlenu z diagenetycznych wypełnień kości dinozaurów analizowano w Instytucie...” . Jaki materiał wypełnień był analizowany? Zapewne kalcyt, ale może też O w barycie?

**Podrozdział 7.6.** – brak modelu spektrometru ICP-MS. Tab. 2 – granice wykrywalności – patrz komentarz dot. EPMA. Autor pisze – „Uzyskane wyniki zostały znormalizowane do post-archaicznego łupku australijskiego (PAAS- Taylor i McLennan, 1985) w celu usunięcia efektu ilościowego Oddo-Harkinsa...” . Nie jest to nieprawdą, jednak głównym celem normalizacji jest wygładzenie diagramu i uwypuklenie różnic pomiędzy próbkami.

#### **Wybrane drobne uwagi:**

Podrozdział 7.6. – Autor pisze „Stężenie pierwiastków w miejscu stopionym laserem mierzono w trybie *time-of-flight* spektrometrem masowym typu LECO...” – Nie ma czegoś takiego jak typ. LECO to producent, powinno się podawać model urządzenia i producenta, np. model Pegasus 4D firmy LECO. (także wcześniej – spektrometr EDS model ECON-6 firmy EDAX).

## **Wyniki**

**Rozdział 8. Opis histologiczny i mineralogiczny.** Bardzo ważny i cenny rozdział, który z pewnością wymagał od Autora wejścia w nieznanne obszary wiedzy (i chwala mu za odwagę i

jak się wydaje niezłe poznanie histologii). Omówione zostały w podrozdziałach poszczególne próbki z kolejnych stanowisk. Ten dokumentacyjny rodzaj opisu moim zdaniem nie jest najlepszym rozwiązaniem. Jego efektem są liczne powtórzenia, a przede wszystkim gubią się zaobserwowane prawidłowości. Przede wszystkim lepiej byłoby zorganizować ten rozdział wg typów środowisk, np. Nemegt (kanały rzeczne) i pozostałe (eoliczne?). Po drugie wg opisywanych elementów, np. histologiczny opis mikroskopowy; mineralogia, analizy chemiczne i strukturalne apatytu, wypełnień i naskorupienia; spękania; osad. A propos tych ostatnich. Spękania, ich następstwo i wypełnienia stanowią niezwykle istotny element tafonomii kości, niestety zostały w pracy potraktowane zupełnie marginalnie. Szkoda! Skomplikowane symbole próbek dodatkowo utrudniają czytanie. Czasem wskazywany jest gatunek, z którego pochodzi kość, a czasem nie (np. str.51 i inne).

**Opis mikroskopowy** budzi skrajne uczucia. Generalnie jest dostatecznie obszerny i bardzo dobry, a jednocześnie jego wysoką jakość bardzo obniża kilka niedoskonałości. Większość zdjęć jest bardzo dobrej jakości. Niestety duża część zdjęć, zarówno z mikroskopu optycznego jak i SEM, jest zdecydowanie zbyt ciemna i opisywane cechy są zupełnie niewidoczne. Duża część opisów w tekście nie pokrywa się, lub sobie przeczy, z opisami zdjęć na planszach. Słaby jest opis na samych zdjęciach. Zapewne spowodowane jest to faktem, że dla Autora pewne widoki były oczywistością, ale obawiam się, że dla wielu czytelników takie nie są. Na wielu zdjęciach wrysowane są różnego rodzaju strzałki, jednakże brak ich opisu w tekście. Zaskakujący jest fakt, że skład chemiczny wielu form jest nieznanym. Ze względów czasowych i finansowych mikrosonda była zapewne stosowana do „wyższych celów”, co jest zrozumiałe, jednakże SEM, z którego pochodzi większość zdjęć, był wyposażony w spektrometr dyspersji energii.

Nie wiadomo, jak wygląda osad, z czego się składa, etc.

**Tlenki** – stwierdzono obecność tlenków (dobrze byłoby zaznaczyć, że obejmują one także wodorotlenki) Fe, Mn i Ba, zarówno oddzielnie jak i w mieszaninach. Występowanie często oddzielnie i w charakterystycznych miejscach i próbkach wydaje się być niezmiernie istotne. Niestety zupełnie dowolny jest ich opis i rzadko wiadomo na podstawie opisu, jaki jest ich skład. Brakuje tabeli lub schematu, jakie tlenki i gdzie występują. Brak jest dyskusji na temat mineralogii tlenków Fe, która jest dość skomplikowana, a jednocześnie opisywany jest często goetyt i hematyt, co bez XRD jest dość karkołomne. Jedną z opisywanych form są „tlenki manganowo-barowe”, jednakże nic na ich temat bliżej nie wiadomo, nieznanne są nawet przybliżone zawartości Ba.

Specyficzne formy tlenków żelaza są opisywane przez Autora na ogół jako „sfery” (rzadziej „mikrokonkrecje”). Podczas gdy termin mikrokonkrecje jest do przyjęcia, to termin sfery zdecydowanie nie. Sfera to powierzchnia kuli. Ten ostatni termin byłby lepszy, bowiem kula to część przestrzeni, ograniczona sferą. Sugerowałbym jednak termin „owalne” lub „kuliste skupienia”, ewentualnie sferule lub mikrokonkrecje.

Jedną z poważniejszych wad opisów w tekście, a szczególnie w tabelach, która bardzo utrudnia ocenę tekstu, jest brak określenia, jakimi metodami uzyskano oznaczenia składu chemicznego.

Stosunkowo dużo miejsca (str.57-63) poświęcono badaniom przy użyciu spektroskopii ramanowskiej kulistych skupień, które są z pewnością interesujące, choć ich geneza co najmniej dyskusyjna. Ponieważ fragment ten jest w znacznym stopniu oparty o opublikowany już zbiorowy artykuł (Kremer et al. 2012), którego doktorant jest współautorem, należałoby wyraźnie określić, jaki jest udział doktoranta w tym temacie. Skupienia na fig. 14 nie są ponumerowane, co utrudnia zrozumienie dalszych opisów. Fig. 16 – stwierdzono na podstawie mapowania pasma  $1607\text{ cm}^{-1}$ , iż centralna część skupienia zawiera materię organiczną (z nieznanymi powodów Autor używa terminu „węglista substancja”). problem w tym, że pasmo  $1614\text{ cm}^{-1}$  jest też jednym z głównych pasm absorpcji w araldycie, jak pokazuje to fig. 17. Brak podsumowania tego interesującego fragmentu.

Szkoda, że nie zastosowano spektroskopii ramanowskiej lub FTIR również do badań składu apatyty kości.

#### ***Wybrane drobne uwagi:***

- fig.11 – A-zamiast P powinien być Ca. Poza tym też błędny opis w tekście. Kanał Haversa jest wypełniony głównie przez tlenki Mn, a nie Fe, itd.
- plansza IV G – w opisie mamy „...mieszaniiny tlenków żelaza i manganu o strukturze pasmowej”, podczas gdy na zdjęciu widać bardzo wyraźne zróżnicowanie składu chemicznego, a nie tylko mieszaninę. Podobne sytuacje spotykamy w przypadku wielu innych zdjęć i opisów.
- nie ma analiz w rodzaju „EDAX” (np. str. 55). Jest albo EDS albo EDX. EDAX to producent spektrometrów.
- używane są często niepotrzebne terminy genetyczne, np. „późno diagenetyczny kalcyt” (raczej późnodiagenetyczny?)( pl. IV H) bez komentarza w tekście i uzasadnienia.
- pl. IV H – „Widoczne drobne przerosty włóknistych tlenków z kostnym fosforanem...”- Choć włóknistości tu nie widać, to forma jest b. ciekawa- szkoda, że nic więcej na ten temat nie wiadomo.

- Wypełnienie kanalików przez tlenki może optycznie podkreślać ich wygląd i wielkość w SEMie (czasem mamy też do czynienia z efektem krawędziowym), a niekoniecznie są one nadtrawiane
- Termin „mglista struktura” jest nie najszcześniejszy.
- w opisach badań spektr. Ramana Autor używa często terminu pik zamiast pasmo, co nie jest poprawne.
- tab.3 i inne-., b.d.l. – poniżej limitu detekcji” – po co skrót angielski w polskim tekście. Lepiej podać konkretne granice wykrywalności, tym bardziej, że w niektórych przypadkach są one uzależnione od zawartości innych pierwiastków w próbce.
- określenia „identyczny”, np., stan zachowania (str.56) są niezbyt szczęśliwe. Lepiej używać podobne lub b. podobne.”Identyczne” rzadko występuje w przyrodzie, a z pewnością nie tutaj.
- str. 61 – „, Pasma 1085  $\text{cm}^{-1}$  obecne w analizowanej kości jest wskaźnikowe dla grup  $\text{CO}_3^{2-}$ . Pozostałe pasma kalcytu 152, 279, 712, 1143, 1752  $\text{cm}^{-1}$  są również wyraźnie zaznaczone w analizowanych widmach.” Nie wiadomo w czym konkretnie zostało to oznaczone? Co z grupami  $\text{CO}_3^{2-}$  w apatycie?
- fig.14 i 16 – co to za dziwna sferula (sample 1)?
- str. 62 – brak opisu (przyporządkowania do typów drgań) pasm absorpcji!
- fig.21A – duże zróżnicowanie, a w opisie tylko sparyt. Fig.21A – „sfery nieprzeźroczystych tlenków” niewidoczne. Podobna sytuacja na wielu innych zdjęciach.

**Rozdział 9. Geochemia.** Rozdział kluczowy dla pracy i bardzo trudny. Jak na młodego uczonego Autor wykonał tu „dobrą robotę”.

**9.1. Skład kostnego fosforanu** określono na podstawie rozmaitych metod badawczych, dlatego metody te powinny być wskazane przy konkretnych opisach. Ich brak utrudnia rzetelną ocenę danych. Niezrozumiałe są zawartości Ba w barycie (np. str.73 i inne) sięgające wg Autora 10 000ppm lub nawet 50 000pp, podczas gdy zawartość Ba w barycie to ok.700 000 ppm! Brak powołań na tabele z wynikami.

**9.2. Zawartość lantanowców i uranu mierzona metodą ICP-MS.** Wyniki przedstawiono oddzielnie dla poszczególnych stanowisk. Autor bardzo rozbudował tę sekcję. Jest tu wiele interesujących obserwacji, które trudno byłoby znaleźć w innych opracowaniach dotyczących kości. Inną kwestią jest czy wszystkie analizy są niezbędne i co z nich wynika, ale próba tak szerokiego potraktowania tematu z pewnością zasługuje na uznanie.



Szkoda, że na diagramach, np. fig.22, nie przedstawiono pozycji PAAS, do którego normalizowano. Dlaczego nie zestawiono danych dla osadów (str.75) z kośćmi, które z nich pochodzą? W dyskusji Autor kwestionuje dane z pracy Samoilo i in. (2011) – powinien to zrobić już teraz prezentując te wyniki.

Brak podania wartości anomalii cerowej.

**9.3 Profile lantanowców wykonane metodą LA-ICP-MS.** Rozdział ten z pewnością wnosi szereg interesujących obserwacji do rozważań nt. zastosowania badań lantanowców w kościach. Rozdział napisano w oparciu o kilkadziesiąt profili, przy czym nie jest jasne, na jakiej zasadzie przedstawiono jedynie przykładowe. Interesujące jest spostrzeżenie dotyczące interferencji gadolinu z kompleksami barowo-fluorowymi.

**9.4. Profile koncentracji uranu** – ten króciutki podrozdział przedstawia znaczne zróżnicowanie pomiędzy próbkami, natomiast stosunkowo małe w obrębie profilu. Szkoda, że nie porównano tych danych z wartościami uzyskanymi dla całkowitej zawartości U metodą ICP-MS.

**9.5 Analizy stabilnych izotopów węgla i tlenu.** Oznaczono 41 próbek kalcytu z kości i kalcytowego cementu z osadu, rozważając szczególnie temperatury jego powstawania. Niestety niedostatecznie jest opisany rodzaj kalcytu. Zupełnie nie wiadomo, jak wygląda kalcyt w osadzie. Podrozdział obfituje w interpretacje, które powinny być przeniesione do dyskusji, gdzie są całkowicie nieobecne, podobnie zresztą jak w streszczeniu. Brak jest porównania kalcytu z osadu i z kości. Wniosek „...precypitacja kalcytu miała miejsce w trakcie, lub tuż po chłodnej, zimowej porze deszczowej...” nie wydaje się być dostatecznie uzasadniony. Jak sam Autor zauważa „Diagenetyczny kalcyt jest wciąż problematycznym narzędziem do pomiaru paleotemperatur...”, dlatego jego badania nie były chyba celowe? Szkoda, że nie oznaczono izotopów stabilnych tlenu w apatycie, choć zdaje sobie sprawę, że jest to metodycznie i laboratoryjnie trudniejsze niż badania prostych węglanów.

***Wybrane drobne uwagi:***

- zamiast „Koncentracje chloru w badanych kościach nie przekraczają limitu detekcji mikros sondy elektronowej” (str.72) lepiej byłoby podać tę wartość.
- str. 72 – zamiast pl. XXIa powinno być chyba XXXIa?
- str.73 – „Łączna koncentracja lantanowców” czy też REE razem z Y i Sc?
- str. 74 – „Większość kości ma znormalizowaną krzywą zawartości lantanowców, nieznacznie wzbogaconą w średnie lantanowce...” co Autor miał na myśli, jeśli sam normalizował?

- str. 74 – „Jedynie próbki pobrane z głębszych części trzonów kości długich (np. ZPAL Mgd I/29) wykazują wzbogacenie w ciężkie lantanowce (ang. *HREE-enriched pattern*)” . Gdzie te diagramy? Czy łatwo jest je znaleźć?
- str. 74 – „W badanych kościach stosunki masowe itru do holmu dają wartości niechondrytowe (33.52-90.91).” A jakie są chondrytowe?
- str. 75 – co to jest „niefrakcjonowany” kształt diagramu pajęczego?
- fig. 23 – przeliczenie danych z Samoilov i in. (2011) jest chyba błędne!?
- fig. 24 – brak zaznaczenia grup wg Truemana i in. (2006)
- fig. 25 – gdzie dane z Samoilov i in. (2011)?
- str. 79 - Samoilov i in. (2011) to nie jest „praca rosyjska”!
- str. 79 i fig. 26– „pozytywne anomalie lantanu” to nie ważny wskaźnik, jakby to wynikało z opisu, lecz jedynie określenie służące ocenie wartości anomalii cerowej.
- fig. 28 – „W przypadku stanowisk Nemegt i Tsagan Khushu diagramy mają trend wzbogacony w lekkie średnie lantanowce...” – nie widzę takiego trendu!

**Rozdział 10. Dyskusja** jest interesująca i pokazuje dobre zapoznanie się jej Autora z literaturą. Układ dyskusji nie jest jednak najszcześniejszy. Mówiąc o formach wczesno- i późnodiagenetycznych należałoby określić, gdzie wg Autora jest ta tajemna granica między tymi okresami.

**10.1 Histologia i mineralogia kości.** Autor stwierdza (str.88), iż „Zniszczenia tkanki kostnej dokonane przez mikroorganizmy są... ograniczone do zewnętrznej części kości”, podczas gdy w wynikach są opisane też zniszczenia od strony jamy szpikowej. Na str. 89 Autor omawia widmo ramanowskie kości dinozaura... (Figura 18) w porównaniu z kością dzisiejszej fokii...”. Cytowanie tutaj Thomas i in. (2007, 2011) jest niepoprawne. Samo stwierdzenie obecności wybranych pasm absorpcji nie wskazuje wysokiego stopnia krystaliczności. Zdanie (str.89) „Brak innych pasm w widmie fosforanu skamieniałej kości sugeruje, że pierwiastki poboczne i śladowe są rozproszone w sieci krystalicznej apatytu i nie tworzą inkluzji odrębnych faz mineralnych.” jest zupełnie bezsensowne z punktu widzenia metodyki. na str. 89 Autor stwierdza też, iż „W skamieniałych kościach zawartość grup  $[CO_3^{2-}]$  w apatycie zależy przede wszystkim od warunków ich pogrzebania (Timlin i in., 2000).”, jednakże decyduje o tym również wiele innych czynników. Dalej „W analizowanych kościach dinozaurów grupy węglanowe stanowią 5 do 14% wag. kostnego fosforanu, co znaczy, że w niektórych przypadkach w czasie rekrytalizacji mogło dojść do zwiększenia zawartości komponentu węglanowego przy założeniu, że udział grup  $[CO_3^{2-}]$  *in vivo* w kostnym

apatycie dinozaurów był taki jak w ludzkich kościach. „. Nie wiem skąd pochodzą te dane i jaki materiał był analizowany. Czy nie było w nim domieszek kalcytu? Co z typowym dla grup CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> pasmem drgań rozciągających 1085 cm<sup>-1</sup>?

Na str. 90 Autor omawia obecność kolagenu w kościach, jednakże sam nie podjął próby znalezienia czy też oznaczenia ilości kolagenu, a szkoda!

**Wybrane drobne uwagi:**

- str.88 – Jeśli „Stosunek stechiometryczny wapnia do fosforu w kostnym fosforanie wynosi 1,67, zaś stosunek masowy 2,16 (Wopenka i Pasteris, 2005).” a „W badanych kościach dinozaurów stosunek stechiometryczny jest zbliżony do 1,67 osiągając skrajne wartości 1,52-1,73 zaś stosunek masowy wynosi 2,46-2,83” to coś tu się nie zgadza!

**10.2 Pierwiastki śladowe w kostnym fosforanie.** Autor obszernie omawia sposób występowania lub włączania różnych pierwiastków w kości. Interesujące jest porównanie zawartości w „żywych” kościach i badanych. Szkoda tylko, że nie wnosi to zbyt wiele do problematyki pracy, bowiem z jednej strony brak jest szczegółowych badań, zaś z drugiej strony jest zbyt wiele przyczyn takiego a nie innego występowania pierwiastków śladowych w kościach oraz w ich wypełnieniach, co nie jest łatwe do rozdzielenia. Interesujące jest stwierdzenie, że „Wysoka zawartość tych pierwiastków [Fe i Mn] w kościach dinozaurów jest jednoznacznie związana z diagenезą kości, i jest szczególnie wysoka w tych okazach, gdzie kostny fosforan pod wpływem działalności mikroorganizmów, które rozkładały kolagen, tworzy przerosty...” (str. 92), niestety brak jest szczegółowego opisu i wyjaśnienia.

**Wybrane uwagi:**

-str. 90 – nie jest prawdą, że ‘W literaturze natomiast brak jest danych dotyczących ptaków i krokodyli.’. Zobacz np. Agusa et al. (2005) lub Kim et al. (2007).

str. 93 – powinno być „Plansza XXXa” i plansza XXXb.

Tab. 4 – skąd pochodzą dane o koncentracjach w kościach z Mongolii?

**10.3 Działalność mikrobialna na powierzchni kości.** Mógłby to być bardzo interesujący podrozdział, niestety jest on niezbyt rozbudowany. Autor pisze (str. 96) – „Obecność drążeń mikrobialnych charakterystycznych dla sinic i alg stwierdzono na powierzchni kości ZPAL MgD I/30 , ZPAL MgD I/36 i ZPAL MgD I/61.” Jak skromny czytelnik ma wykorzystać te skomplikowane informacje? Dalej „Tlenkowe nieregularne skupienia wypełniające drążenia mikrobialne... mają skład niestechiometrycznego tlenku manganu, w którym występują licznie owalne pustki o średnicy 1,5-3 mikrometrów. Tlenki te swoją strukturą i składem są uderzająco podobne do zmineralizowanych otoczek glikokaliksowych sinic i glonów...” Być

może, jednakże dokumentacja jest daleka od wystarczającej. Sugerowałbym również dużą ostrożność przy stwierdzaniu „uderzających podobieństw” morfologicznych.

**10.4 Działalność grzybów wewnątrz kości** to ciekawy podrozdział, który mógłby być bardziej rozbudowany. Skąd wiadomo, że „...strzępki są w środku puste, zaś ich ściany są zbudowane z półprzezroczystego hematytu.”? Tego nie da się określić ani mikroskopowo ani „mikrosondowo”!

**Wybrane drobne uwagi:**

-str. 96 – co to są „tlenkowe włókna”?

str. 97 – liczne błędy w pisowni nazw minerałów Mn.

**10.5 Ślady działalności bakterii.** Podrozdział tyleż interesujący, co dyskusyjny. Nieźle wykorzystana obszerna literatura. Autor uważa, że „Obecność substancji organicznej w sferach, a także położenie mikrokonkrecji w kości, wyraźnie sugerują ich biologiczne (bakteryjne pochodzenie).”, związane z biogenicznym wytrącaniem tlenków Fe i Mn. Autor jest zafascynowany tym pomysłem i w zasadzie cały rozdział poświęcony jest udowodnieniu, iż te tlenki są pierwotne i ”bakteryjne”. Nie mogąc odrzucić takiego poglądu, pragnę jedynie zauważyć, że opisywane formy są bardzo podobne do framboidów pirytowych, często z obwódkami (o których zresztą pisze we wstępie Autor, a tu jakby o tej możliwości zapomniał?), które są pospolite zarówno w osadach jak i w kościach, a których związek z bakteriami i materią organiczną sprowadza się do faktu, że bakterie zjadają materię organiczną i produkują siarkowodór i polisiarczki, które w połączeniu z Fe dają najpierw monosiarczki Fe, a potem piryt. Tenże piryt pospolicie ulega utlenieniu do (wodoro)tlenków Fe lub siarczanów Fe i jedynie sporadycznie jest w tym przypadku nadtrawiana otaczająca substancja mineralna. Ponieważ ten proces jest bardzo pospolity, dobrze zbadany i stosunkowo prosty, zgodnie z regułą „brzytwy Ockhama” powinien być rozważany w pierwszym rzędzie. Szczegółowe rozważania termodynamiczne dotyczące tworzenia i przeobrażania tlenków Fe nie prowadzą do niczego.

**Wybrane uwagi:**

str.97 – „...mikrokonkrecje w kształcie mikrosfer...” – czyli nic? Brrr...

str.98 – „...kulki manganowo-żelaziste o rdzeniach wypełnionych framboidami lub owalnymi skupieniami niestechiometrycznych tlenków manganowo-barowych.” – z czego zbudowane są framboidy? jaki jest skład tlenków Mn-Ba? jaki ich związek z barytem?

str. 98 – co to jest „dzisiejsza materia organiczna”???

**10.6 Mikrodrażenia mechaniczne.** Bardzo interesująca sugestia nt. drażeń przez nicienie.

**10.7 Diagenetyczne tlenki.** Interesujący podrozdział, szkoda, że nie połączony z podrozdziałem nt. śladów działalności bakterii. Byłby on też znacznie bardziej interesujący, gdyby opisano wcześniej bardziej precyzyjnie wzajemne relacje tlenków Fe, Mn i Ba(?). Zdanie „...tlenki mają charakter pierwotny zachowując kształt struktur histologicznych.” jest co najmniej niejasne. Rozważania dotyczące niemożności powstania mikrokonkrecji w wyniku utleniania pirytu są moim zdaniem nie do obrony. Szkoda, że nie poświęcono więcej uwagi niezmiernie istotnej kwestii relacji przestrzennych i czasowych pomiędzy tlenkami Mn i Fe. W rozdziale tym i kolejnym brakuje wyraźnie odniesienia do pracy Wings (2004) o wypełnieniach mineralnych w kościach.

**10.8 Kalcyt i baryt.** Lepiej byłoby połączyć ten rozdział z poprzednim. Relacja kalcyt-baryt jest interesująca, jednak poświęcono jej tu niewiele miejsca. Autor powołuje się tu na badania metodą katodoluminescencji, jednak brak tej metody zarówno w metodyce jak i w wynikach. Co to jest „...kalcyt zamykający biomineralizację...” (str. 107)? Niezrozumiałe są rozważania „Przypuszczalnie szybka krystalizacja kalcytu mogła pośrednio przyczynić się do doskonałego zachowania biofilmów i strzępek grzybów w takich kościach jak....., zaś mineralizacja powolniejsza prawdopodobnie spowodowała rekrytalizację biogenicznych tlenków i zatarcie ich pierwotnej struktury, jak to miało miejsce w okazach takich jak....”.

***Wybrane drobne uwagi:***

str. 107 – strefa aeracji to strefa wadyczna, a nie freatyczna.

**10.9 Gips.** Być może przegapiłem jego opis w wynikach, poza wspomnieniem jednego z pasm absorpcji.

**10.10 Wypełnienia osadem.** Niejasne zdania „Arkozowy osad wypełnia jamy szpikowe jedynie w kościach z Bajn Dzak i Khulsan. W kościach z Kotliny Nemegt osad taki stwierdzono jedynie wewnątrz jam szpikowych kości ZPAL MgD I/10 oraz ZPAL I/191.” Szkoda, że nie ustosunkowano się szerzej do otrzymanych wyników, które swoją drogą mogłyby być obszerniejsze.

**10.11 Interpretacja sygnatur geochemicznych lantanowców.** Stosownie do otrzymanych wyników niezwykle obszerny podrozdział. Autor wykazał tu znakomite opanowanie literatury. Z punktu widzenia rozkładu lantanowców w kościach profile ich rozmieszczenia są bardzo interesujące (dość nowatorskie podejście warte podkreślenia), choć niezbyt przydatne dla oceny środowiska pogrzebania. Lepsze jest tu zróżnicowanie na podstawie analiz całych kości, które dobrze pokazało różnice pomiędzy basenami. Ciekawy jest rozrzut wyników w kościach z Nemegt, który dobrze ilustruje ich przemieszczenia. Pisząc, że „Sygnatury uzyskane dla kości ze stanowisk Nemegt, Tsagan Khushu i Altan Ula (**Figura 25**) są takie

same jak sygnatury uzyskane przez Truemana (1999) oraz Rogersa i in. (2010) dla kości znalezionych w korytach rzecznych, natomiast sygnatury kości ze stanowiska Bajn Dzak wykazują wzbogacenie w średnie lantanowce, co jest typowe dla środowisk morskich i eolicznych.” należałoby przedstawić graficznie to porównanie. Interesujące jest wskazanie źródła lantanowców w masywach krystalicznych i metamorficznych, choć źródła w tym wypadku mogły być wielorakie. Rozważania nt. lantanowców w mikrokonkrecjach są zbyteczne, bowiem sygnał nie może być czysty. Bardziej interesujące byłoby rozbudowanie rozważań dotyczących skorup. Dlaczego tabeli 5 nie ma w wynikach? Ciekawe i cenne są rozważania nt. anomalii gadolinu, choć szkoda, że tak późno.

**Wybrane drobne uwagi:**

- str.110 – zamiast plansze XXXVI-XLIII, powinno być XXXVIII-XL.

- fig.35 – prosi się o dodatkowe zróżnicowanie opisów na grupy genetyczne, a nie epatowanie skomplikowanymi symbolami

- str. 114 – „Zarówno mikrokonkrecje, jak i fosforan beleczek kostnych, mają nabytą pozorną pozytywną anomalie gadolinu.” – niejasne.

str. 115 – brak w pracy wskazania lokalizacji stanowiska Naran Bulak.

**10.12 Anomalie geochemiczne.** Lepiej byłoby rozważania dotyczące REE włączyć do tego podrozdziału. Rozważania nieco poprzestawiane, lepiej byłoby opisać najpierw znaczenie anomalii cerowych, a dopiero potem je oceniać. Rozdział ten dobrze pokazuje, że wnioski z badań REE w dużym stopniu zależą od wyboru cytowanych prac, tak bardzo są one zróżnicowane. Nie bardzo wiadomo skąd się wzięły takie stwierdzenia jak:

„W badanych osadach z kotliny Nemegt **nie stwierdzono** obecności anomalii cerowych, więc można założyć, że obecność anomalii w kościach jest odziedziczona po roztworach wczesno diagenetycznych...” (str.116) – a fig. 23A? A fragment dalej „...negatywne anomalie cerowe w kościach dinozaurów z Kotliny Nemegt mogą być odziedziczone po powierzchniowych natlenionych wodach rzecznych...” (str. 118, N.B. rozważania w tym akapicie wydają się być nieuprawnioną nadinterpretacją)

czy

„...pierwotne negatywne anomalie cerowe...” (str.116) – skąd wiadomo, że pierwotne?

Dużo miejsca poświęcono Ce, a gdzie La, o którym była wcześniej mowa?

**10.13 Uran w kościach i diagenetycznych tlenkach.** Ciekawy rozdział, pokazujący zróżnicowanie środowisk pogrzebienia kości – chwała Autorowi. Szkoda, że nie wykorzystano stosunku U/Th, który pospolicie jest wykorzystywany w badaniach kości i osadów. Na str. 121 Autor pisze – “W obrębie tych kratonów występuje późnojurajska mineralizacja F-Mo-U

związana ze strukturami wulkanicznymi (Mironov i in., 1995; Enkhbat i in., 2010), która mogła być potencjalnym źródłem uranu dla ówczesnych wód rzecznych i podziemnych.” – być może, ale stwierdzone zawartości mogą pochodzić skądkolwiek, ważniejszy jest sposób unieruchomienia. Rozsądna jest konkluzja, że „Wątpliwe jest, czy uda się kiedykolwiek jednoznacznie potwierdzić, czy i w jakim stopniu, mikroorganizmy przyczyniły się do wzbogacenia tlenków (i być może także samych kości dinozaurów) w uran.” Synchrotron w tym kontekście bym sobie darował, nawet gdybym był bogaty.

### **11. Rekonstrukcja środowisk pogrzebania kredowych dinozaurów z Pustyni Gobi.**

Bardzo ładnie i przekonująco napisany rozdział podsumowujący. Ważny jest schemat dla Nemegt na figurze 34, jednakże powinien on zostać znacząco rozbudowany, bowiem jego prostota może wprowadzać w błąd. Szkoda, że nie stworzono podobnego schematu dla pozostałych lokalizacji. Brak jest następstwa różnych procesów. Granice między wczesną a późną diagenezą są zawsze dyskusyjne, ale Autor powinien je wyznaczyć na użytek tej pracy. Ważniejsze jest jednak następstwo różnych procesów, co w dużym stopniu da się zrobić, poprzez analizę wypełnień i spękań, czego niestety tu brak. Nie wiadomo, skąd wersja o późnodiagenetycznym kalcycie i barycie, podczas gdy wcześniej sugerowano możliwość powstania w różnym czasie. Brak określenia źródeł Fe we wczesnych etapach diagenety. Co oznaczają „sezonowe” zmiany składu wód porowych w kontekście strefowego kalcytu? Lato/zima?

Rozdział **Wnioski końcowe** generalnie odpowiada wcześniejszej dyskusji, niosąc jej wady i zalety. Poza trzema pierwszymi, wnioski końcowe nie odzwierciedlają tytułu pracy. Lepszy w tym wypadku byłby tytuł zaproponowany wcześniej przeze mnie. Szkoda, że nie skupiono się w pracy na ocenie wg typów środowisk pogrzebania.

### **Bibliografia**

Bardzo solidnie przygotowana, niemalże bezbłędnie. Dobrze, że Autor podaje pełne nazwy czasopism. Jest to obecnie, przy zalewie nowych czasopism, bardzo dobra praktyka. Drobne niekonsekwencje w spisie. Większość cytowań jest poprawnych.

### **Załączniki**

Generalnie niejednorodne symbole próbek. Szkoda, że opisy zdjęć z plansz są na poprzedzającej stronie. Lepiej byłoby, gdyby były obok. Przy opisie koncentracji pierwiastków powinna być podana metoda. Na profilach nie wiadomo gdzie się zaczynają.

Tabela 1- zła kolejność i symbole. Brak jednostek w wielu tabelach. Co oznaczają takie symbole „-,„? Po co w analizach trzy miejsca po przecinku? Zamiast bdl lepiej podać wartości. Tabela IV – brak metody, szkoda, że nie podano, które próbki były bogate w wypełnienia mineralne. Co to za próbki z nazwą stanowiska, np. Nemegt? Tab.V – oprócz lantanowców z tytułu jest też Th (niewykorzystany w pracy!) i Y, dlaczego „małe” anomalie? Po co wartości dla osadu przy braku kości? Tab. VIII – co to za próbki Bajn Dzak? tab. X – wszystkie próbki z jamy szpikowej? Tab. XI – skąd pochodzą analizowane próbki? Czy to są pojedyncze analizy (tylko trzy?) czy też średnie wartości?

### **Uwagi edytorskie**

Praca napisana jest poprawnym językiem polskim i dobrze się ją czyta. Niestety jest nienajlepiej przygotowana od strony edytorskiej. Brak wyróżnienia rozdziałów od podrozdziałów. Szkoda, że w tekście nie wyróżniono, np. przez wytłuszczenie, ważniejszych nazw stanowisk, próbek, etc., których dotyczy dany akapit. Układ podrozdziałów nie jest najlepszy. Zazwyczaj w pracach doktorskich brakuje przecinków, natomiast w tej jest ich nadmiar, zarówno przed “i” i “oraz”, jak i w wielu innych miejscach.

Podstawowym problemem są też zbyt skomplikowane symbole próbek. Jakość fotografii jest bardzo zróżnicowana, od bardzo dobrych do takich, które są nieczytelne (zazwyczaj zbyt ciemne) i nie do zaakceptowania.

Drobne uwagi umieszczono na marginesach pracy.

### **Ogólna refleksja.**

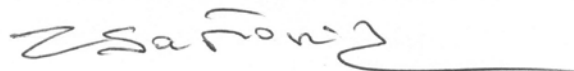
Praca jest ciekawa, nowoczesna, celowa i rzetelna. Warsztat badawczy i znajomość literatury są bardzo dobre. Biorąc pod uwagę ogrom przeprowadzonych badań, bardzo dobrą znajomość literatury tematu oraz generalnie rzeczowe wnioski, a także wysoki poziom naukowy, bardzo dobrze oceniam przedstawioną pracę.

### **Podsumowanie i wniosek**

Obowiązkiem recenzenta jest przede wszystkim wskazanie niedociągnięć w pracy, które mogą zostać poprawione przed złożeniem pracy do druku, stąd też być może nierównowaga pomiędzy uwagami „przeciw” i „za”. Należy podkreślić, że praca stanowi wysokiej klasy studium mineralogiczno-geochemiczne bardzo wartościowych i słynnych kości z Gobi. Dobrze, że takie opracowanie w końcu powstało.



Reasumując, całość pracy oceniam bardzo pozytywnie. Uważam, że opiniowana praca spełnia wymagania ustawy oraz Rozporządzenia MENiS z dnia 15 stycznia 2004 r. i może stanowić podstawę do ubiegania się jej Autorki o stopień naukowy doktora, zgodnie z obowiązującymi przepisami.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Z Sawłowicz', with a long horizontal flourish extending to the right.

Prof. dr hab. inż. Zbigniew Sawłowicz

