

Załącznik 2 do wniosku o  
przeprowadzenie postępowania  
habilitacyjnego z dnia 20.09.2018

## AUTOREFERAT

Informacje o dorobku i osiągnięciach naukowych

### **System kwasowo-zasadowy w Morzu Bałtyckim i jego działanie.**

dr Karol Kuliński  
Instytut Oceanologii  
Polskiej Akademii Nauk w Sopocie  
ul. Powstańców Warszawy 55  
81-712 Sopot

Sopot, 2018

## 1. Dane osobowe

Imię i nazwisko: Karol Kuliński  
Data i miejsce urodzenia: 06.03.1981, Człuchów  
Miejsce pracy: Instytut Oceanologii Polskiej Akademii Nauk  
ul. Powstańców Warszawy 55  
81-712 Sopot  
tel. (+48) 58 73 11 738  
e-mail: kroll@iopan.gda.pl

## 2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/ artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

- doktor nauk o Ziemi w zakresie oceanologii, Instytut Oceanologii Polskiej Akademii Nauk w Sopocie, 24.02.2010  
tytuł rozprawy doktorskiej: Obieg węgla w Morzu Bałtyckim
- magister, ochrona środowiska, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, 20.05.2005

## 3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/artystycznych

- 01.2015 – obecnie: kierownik Pracowni Biogeochemii Morza, Instytut Oceanologii Polskiej Akademii Nauk w Sopocie
- 01.2012 – 12.2013: postdoc, Leibniz Institute for Baltic Sea Research, Warnemuende, Niemcy
- 03.2010 – obecnie: adiunkt, Instytut Oceanologii Polskiej Akademii Nauk w Sopocie
- 02.2008 – 02.2010: asystent, Instytut Oceanologii Polskiej Akademii Nauk w Sopocie

## 4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki

- a) Tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego

### *System kwasowo-zasadowy w Morzu Bałtyckim i jego działanie*

- b) autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa, recenzenci wydawniczy

[O1] Kuliński K., Schneider B., Hammer K., Machulik U., Schulz-Bull D., 2014, The influence of dissolved organic matter on the acid-base system of the Baltic Sea. *Journal of Marine Systems* 132, 106-115.

IF (2014): 2,508; pkt MNiSW (2013-2016) – 40; liczba cytowań: wg Scopus – 30, wg WoS – 27.

Mój wkład w powstanie tej publikacji wyniósł 77% i polegał na:

- zaplanowaniu koncepcji badań,
- udziale w wykonywaniu analiz chemicznych,
- opracowaniu i interpretacji wyników,
- przeglądzie i wyborze literatury,
- napisaniu manuskryptu wraz z przygotowywaniem rysunków i tabel.

[O2] Ulfso A., Kuliński K., Anderson L.G., Turner D.R., 2015, Modelling organic alkalinity in the Baltic Sea using a Humic-Pitzer approach. *Marine Chemistry* 168, 18-26.

IF (2015): 3,412; pkt MNiSW (2013-2016) – 40; liczba cytowań: wg Scopus – 13, wg WoS – 11.

Mój wkład w powstanie tej publikacji wyniósł 20% i polegał na:

- udziale w przygotowywaniu koncepcji badań,
- udziale przy interpretacji wyników,
- udziale przy redagowaniu manuskryptu.

**[O3] Kuliński K., Hammer K., Schneider B., Schulz-Bull D., 2016, Remineralization of terrestrial dissolved organic carbon in the Baltic Sea. Marine Chemistry 181, 10-17.**

IF (2016): 2,457; pkt MNiSW (2013-2016) – 40; liczba cytowań: wg Scopus – 7, wg WoS – 7.

Mój wkład w powstanie tej publikacji wyniósł 80% i polegał na:

- zaplanowaniu koncepcji badań,
- organizacji i wykonaniu badań terenowych – kierownik rejsu badawczego RV Oceania w maju 2012,
- przeprowadzeniu eksperymentów laboratoryjnych,
- udziale w wykonywaniu analiz chemicznych,
- opracowaniu i interpretacji wyników, w tym opracowaniu modelu matematycznego mineralizacji materii organicznej oraz wyznaczeniu stałych mineralizacji materii organicznej oraz czasów jej półtrwania,
- przeglądzie i wyborze literatury,
- napisaniu manuskryptu wraz z przygotowywaniem rysunków i tabel.

**[O4] Hammer K., Schneider B., Kuliński K., Schulz-Bull D.E., 2017, Acid-base properties of Baltic Sea dissolved organic matter. Journal of Marine Systems 173, 114-121.**

IF (2017): 2,506; pkt MNiSW (2013-2016) – 40; liczba cytowań: wg Scopus – 3, wg WoS – 3.

Mój wkład w powstanie tej publikacji wyniósł 20% i polegał na:

- udziale w opracowywaniu koncepcji badań,
- udziale w zaprojektowaniu eksperymentów laboratoryjnych,
- udziale w opracowaniu i interpretacji wyników,
- przeglądzie literatury,
- udziale przy redagowaniu manuskryptu.

**[O5] Kuliński K., Schneider B., Szymczycha B., Stokowski M., 2017, Structure and functioning of the acid-base system in the Baltic Sea. Earth System Dynamics 8(4), 1107-1120.**

IF (2017): 3,769; pkt MNiSW (2013-2016) – 40; liczba cytowań: wg Scopus – 2, wg WoS – 2.

Mój wkład w powstanie tej publikacji wyniósł 77% i polegał na:

- zaplanowaniu koncepcji publikacji,
- przeglądzie i wyborze literatury,
- krytycznej syntezie wiedzy na temat systemu-kwasowo zasadowego w Morzu Bałtyckim na podstawie badań własnych i doniesień literaturowych,
- identyfikacji i kwantyfikacji procesów biogeochemicznych kształtujących strukturę systemu kwasowo-zasadowego, zarówno tych występujących powszechnie jak również tych charakterystycznych dla ekosystemu Morza Bałtyckiego.
- napisaniu manuskryptu wraz z przygotowywaniem części rysunków.

**[O6] Kuliński K., Szymczycha B., Koziorowska K., Hammer K., Schneider B., 2018, Anomaly of total boron concentration in the brackish waters of the Baltic Sea and its consequence for the CO<sub>2</sub> system calculations. Marine Chemistry 204, 11-19.**

IF (2017): 3,337; pkt MNiSW (2013-2016) – 40; liczba cytowań: wg Scopus – 0, wg WoS – 0.

Mój wkład w powstanie tej publikacji wyniósł 75% i polegał na:

- zaplanowaniu koncepcji badań,
- organizacji i koordynacji badań terenowych – kierownik rejsów badawczych RV Oceania w maju 2014, czerwcu 2015, kwietniu 2017,
- wykonaniu badań numerycznych pozwalających na oszacowanie zmienności alkaliczności boranowej w Morzu Bałtyckim w zależności od zasolenia i pH,
- wykonaniu badań numerycznych pozwalających oszacować ilościowo, jaki błąd w modelowaniu systemu węglanowego w Morzu Bałtyckim generuje nieuwzględnianie lokalnych anomalii stężeń boru,
- przeglądzie i wyborze literatury,
- napisaniu manuskryptu wraz z przygotowaniem rysunków.

Tabela 1. Współczynniki wpływu (IF) czasopism i liczba cytowań publikacji stanowiących osiągnięcie habilitacyjne

Numer publikacji	Czasopismo	Rok publikacji	IF w roku publikacji	Liczba punktów MNiSW*	Liczba cytowań**
O1	Journal of Marine Systems	2014	2,508	40	27
O2	Marine Chemistry	2015	3,412	40	11
O3	Marine Chemistry	2016	2,457	40	7
O4	Journal of Marine Systems	2017	2,506	40	3
O5	Earth System Dynamics	2017	3,769	40	2
O6	Marine Chemistry	2018	3,337***	40	0

\*za lata 2013-2016

\*\*wg Web of Science (WoS)

\*\*\*IF za 2017 ze względu na brak IF za 2018

**Sumaryczny IF** dla czasopism, w których opublikowano wyżej wymienione prace wynosi **17,989**.

**Sumaryczna liczba punktów MNiSW** (na podstawie listy 2013-2016) wynosi **240**

- c) omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

## Wprowadzenie

Intensywne spalanie paliw kopalnych, produkcja cementu oraz zmiany w użytkowaniu powierzchni Ziemi powodują ciągły wzrost ciśnienia cząstkowego CO<sub>2</sub> (pCO<sub>2</sub>) w atmosferze i w konsekwencji również w wodzie morskiej. Ponieważ CO<sub>2(aq)</sub> w wodzie morskiej tworzy dwuprotonowy kwas węglowy (IV), rosnące pCO<sub>2</sub> prowadzi do uwalniania jonów wodorowych (w rzeczywistości jonów hydroniowych H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>). Mimo, że większość uwalnianych jonów wodorowych jest wychwytywana przez aniony węglanowe, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, w reakcji buforowej, część z nich pozostaje w wodzie. Powoduje to wzrost aktywności jonów wodorowych, czyli obniżenie pH. Proces ten określany jest jako „zakwaszanie oceanów” (ang. ocean acidification) mimo, że woda morska nie przyjmuje odczynu kwaśnego, a tylko przesuwa swój alkaliczny charakter w kierunku niższego pH. Zakwaszanie oceanów jest uznane za jedno z największych zagrożeń ekosystemów morskich zarówno przez społeczność naukową, jak również w aktach prawnych Unii Europejskiej (UE). W Ramowej Dyrektywie w sprawie Strategii Morskiej wskazuje się, że kraje członkowskie UE powinny przeciwdziałać zakwaszaniu oceanów i uwzględniać w opisie stanu obszarów morskich wyniki pomiarów pH i pCO<sub>2</sub>. Uważa się powszechnie, że poziom zakwaszania oceanów można oszacować znając atmosferyczne pCO<sub>2</sub> oraz wielkość wymiany

CO<sub>2</sub> przez granicę woda morską/powietrze atmosferyczne. Podejście takie działa dobrze dla wód oceanicznych. W przypadku mórz szelfowych jest to zbyt duże uproszczenie, ponieważ cały szereg procesów i mechanizmów oddziałuje tu na pH wody morskiej. Tworzą one tzw. system kwasowo-zasadowy, który jest skomplikowanym układem zależności pomiędzy składnikami wody morskiej i procesami kształtującymi pH. Wiedza na temat składników i zasad funkcjonowania systemu kwasowo-zasadowego jest niezbędna przy przewidywaniu przyszłych, potencjalnych zmian pH w środowisku morskim.

W systemie kwasowo-zasadowym wyróżnia się cztery podstawowe składniki, których wielkość (stężenie) można zmierzyć. Są to: pCO<sub>2</sub>, pH, alkaliczność całkowita (A<sub>T</sub>) i stężenie całkowite węgla nieorganicznego (C<sub>T</sub>). A<sub>T</sub> jest zdefiniowana jako nadmiar akceptorów jonów wodorowych (zasady utworzone w wyniku dysocjacji słabych kwasów o stałej dysocjacji  $K \leq 10^{-4.5}$  w temp. 25 °C) nad donorami jonów wodorowych (kwasy o  $K > 10^{-4.5}$ ) wyrażony jako ekwiwalent jonów wodorowych w jednym kilogramie próbki (Dickson i in., 2007):

$$A_T = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] + [HPO_4^{2-}] + 2[PO_4^{3-}] + [SiO(OH)_3^-] + [NH_3] + [HS^-] + [inne zasady] - [H^+] - [HSO_4^-] - [HF] - [H_3PO_4] - [inne kwasy] \quad (1)$$

Wymienione zmienne są ze sobą związane i kontrolują pH poprzez szereg zależności opisanych termodynamicznymi równaniami równowagowymi. Zależności te umożliwiają wyliczenie dwóch spośród czterech zmiennych, jeśli pozostałe dwie są znane (np. zostały zmierzone) i kiedy znane są stałe dysocjacji oraz ich zależności od temperatury i zasolenia dla wszystkich istotnych reakcji kwasowo-zasadowych. Fakt ten jest powszechnie wykorzystywany, ponieważ znacznie rozszerza możliwości interpretacyjne w badaniach naukowych. Daje choćby możliwość wyznaczenia tych właściwości wody morskiej, które są trudno mierzalne ze względu na ograniczenia metodyczne. Jest tak w przypadku, między innymi, pomiarów pCO<sub>2</sub>, które wymagają ciągłego przepływu badanej wody morskiej i dlatego są trudne do wykonania w eksperymentach laboratoryjnych ze względu na ograniczoną objętość próbki. Do obliczeń stosuje się różne, powszechnie dostępne, programy komputerowe, jak na przykład CO2SYS (Lewis and Wallace, 1998). Możliwość wyznaczenia dwóch brakujących właściwości wody morskiej jest także stosowana w modelach biogeochemicznych badających zmienność systemu węglanowego w wodzie morskiej. Funkcjonowanie wszystkich modeli biogeochemicznych oparte jest na transporcie i zmianach stężenia C<sub>T</sub> i A<sub>T</sub>, ponieważ obie te zmienne zachowują się konserwatywnie (są niezależne od temperatury i ciśnienia) (Dickson i in., 2007). Jednak wykorzystywanie tej właściwości systemu kwasowo-zasadowego nie jest wolne od ograniczeń. W celu uzyskania dużej dokładności przy obliczeniach, szczególnie z wykorzystaniem A<sub>T</sub> i C<sub>T</sub> jako danych wejściowych, niezbędna jest znajomość stężeń i stałych dysocjacji wszystkich niewęglanowych składników systemu kwasowo-zasadowego. Wymóg ten jest w przybliżeniu spełniony dla wody oceanicznej, gdzie stężenia niewęglanowych składników są albo pomijalnie małe, albo można je określić jako funkcję zasolenia (stężenia są wprost proporcjonalne do zasolenia) (Riebesell et al., 2010). W przypadku mórz szelfowych, w których zwykle skład wody morskiej zależy od regionalnych anomalii, wymóg ten nie zawsze jest spełniony. Tak jest w przypadku Morza Bałtyckiego, które ma unikalny skład wody morskiej. Niskie zasolenie powoduje, że skład chemiczny wody bałtyckiej jest w znacznym stopniu warunkowany dopływem z rzek. Powoduje to, że zastosowanie modelu termodynamicznego wody morskiej opracowanego i powszechnie wykorzystywanego dla wody oceanicznej jest znacznie ograniczone dla Morza Bałtyckiego. Z tego względu używanie w badaniach 'bałtyckich' kopii schematów analizy danych eksperymentalnych i modelowych funkcjonujących dobrze dla rejonów

oceanicznych może potencjalnie prowadzić do znacznych rozbieżności uzyskanych wyników lub ich błędnej interpretacji. Ograniczenia te są tym bardziej znaczące, gdy uwzględnia się małą pojemność buforową wody bałtyckiej, której miarą jest  $A_T$ . Powoduje to, że Bałtyk jest potencjalnie wrażliwy na proces zakwaszania, co wraz z silną presją antropogeniczną może stanowić zagrożenie dla ekosystemu. Morze Bałtyckie jest jednym z największych słonawowodnych ekosystemów na świecie. Równoległe do małego zasolenia (S),  $A_T$  jest również mała w znacznej części Morza Bałtyckiego.  $A_T$  kontroluje z kolei strukturę przestrzenną i zmienność pH wody morskiej. W różnych częściach Bałtyku wyróżnia się kilka różnych zależności między  $A_T$  i S (Beldowski i in., 2010). Różnice te są konsekwencją różnych stężeń  $A_T$  w wodzie rzecznej spływającej z różnych geologicznie obszarów zlewni Bałtyku. Skandynawia zdominowana jest przez skały granitowe podczas gdy kontynentalna część zlewni przez skały węglanowe. Mniejsze wartości  $A_T$  (mała pojemność buforowa) i, co za tym idzie, mniejsze średnie wartości pH są obserwowane w zatokach: Botnickiej i Fińskiej. Natomiast wyższe wartości  $A_T$  i dlatego również nieco wyższe pH są charakterystyczne dla zatok: Ryskiej i Gdańskiej (Kuliński i in., 2014; Beldowski i in., 2010). W centralnej części Bałtyku (tzw. Bałtyku Właściwym) mieszane są różne masy wodne, w tym również woda pochodząca z Morza Północnego. Wynikiem tego mieszania jest średnia  $A_T$  w wodzie powierzchniowej rzędu 1600-1700  $\mu\text{mol kg}^{-1}$  przy zasoleniu ok. 7.

Duża zmienność sezonowa pH jest charakterystyczna dla wód powierzchniowych Morza Bałtyckiego (Omstedt et al., 2009). Najniższe pH w Bałtyku Właściwym równe ok. 7,8 jest obserwowane zimą, kiedy woda z głębszych warstw jest wynoszona do powierzchni przez intensywne mieszanie. Jest ona wzbogacona w  $\text{CO}_2$  na skutek mineralizacji materii organicznej. Powoduje to do przesylenia wód powierzchniowych dwutlenkiem węgla ( $p\text{CO}_2=500-600 \mu\text{atm}$ ) i, co za tym idzie, do spadku pH. Wiosną, kiedy zaczyna się kształtować stratyfikacja termalna i rozpoczyna się okres wzmożonej produkcji pierwotnej,  $\text{CO}_2$  jest zużywane w trakcie procesu fotosyntezy. Przyczynia się to do spadku  $p\text{CO}_2$  i wzrostu pH do nawet ok. 8,5. Część materii organicznej wyprodukowanej w warstwie eufotycznej opada do podpowierzchniowych warstw wody i osadów powierzchniowych, gdzie ulegając częściowej mineralizacji prowadzi do uwalniania  $\text{CO}_2$  i obniżenia pH. W niektórych głębokowodnych obszarach Bałtyku Właściwego występują dłuższe okresy (lata) stagnacji, kiedy, z powodu braku tlenu materia organiczna jest utleniana w wyniku redukcji siarczanów. Mimo, że  $\text{CO}_2$  jest również produkowane w tym procesie, pH nie ulega dalszemu obniżaniu, ponieważ uwalnianie siarczków, będących składnikiem  $A_T$ , zwiększa jednocześnie pojemność buforową. Mechanizm ten jest dodatkowo wzmacniany przez denitryfikację, która również przyczynia się do wzrostu  $A_T$  (Ulfsbo et al., 2011).

### **Cele naukowe cyklu publikacji**

Specyfika Morza Bałtyckiego i związane z nią liczne ograniczenia w badaniach systemu kwasowo-zasadowego były dla mnie motywacją do podjęcia badań zmierzających do ilościowej charakterystyki tych ograniczeń. Ich zasadniczym celem było scharakteryzowanie struktury i funkcjonowania systemu kwasowo-zasadowego w Morzu Bałtyckim uwzględniając jego osobliwości i anomalie. Kolejne publikacje składające się na, zgłoszony jako osiągnięcie naukowe, cykl poświęcone są identyfikacji i charakteryzowaniu kolejnych składowych bałtyckiego systemu kwasowo-zasadowego, których obecność i/lub stężenie czynią go zasadniczo różnym od mechanizmu kształtującego pH wody oceanicznej.

## Zakres badań i uzyskane wyniki

### Publikacja [O1]: The influence of dissolved organic matter on the acid-base system of the Baltic Sea

Praca ta powstała, jako efekt moich badań w Leibniz Institute for Baltic Sea Research w Warnemünde (IOW) w Niemczech w trakcie stażu podoktorskiego finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach programu Mobilność Plus. Jest to pierwsza praca poświęcona oddziaływaniu rozpuszczonej materii organicznej na system kwasowo-zasadowy w Morzu Bałtyckim.

W trakcie rejsu na RV Meteor w listopadzie 2011 prowadzono ciągle pomiary zasolenia, temperatury i  $p\text{CO}_2$  w wodzie powierzchniowej. Dodatkowo na 19 stacjach badawczych rozciągniętych w gradiencie zasolenia pomiędzy Zatoką Botnicką na północy i Zatoką Meklemburską na południowym zachodzie Bałtyku zmierzono  $C_T$ ,  $A_T$  i pH w próbkach wody powierzchniowej. Wysoka dokładność i precyzja wyników umożliwiły wyznaczenie stężenia alkaliczności organicznej ( $A_{\text{org}}$ ) w wodzie bałtyckiej. W tym celu zaproponowano metodę polegającą na porównaniu zmierzonych i wyliczonych wartości  $A_T$ . Do obliczeń wykorzystano program CO2SYS (Lewis and Wallace, 1998) oraz dwie różne pary danych wejściowych:  $C_T$  i pH oraz  $C_T$  i  $p\text{CO}_2$ . Zmierzona alkaliczność całkowita jest sumą alkaliczności nieorganicznej i organicznej. Natomiast alkaliczność wyliczona zarówno z  $C_T$  i pH jak i z  $C_T$  i  $p\text{CO}_2$  jest alkalicznością nieorganiczną, ponieważ powszechnie stosowany model termodynamiczny w programie CO2SYS zawiera wyłącznie nieorganiczne składowe systemu kwasowo-zasadowego. Stąd różnica między  $A_T$  zmierzoną oraz wyliczoną z modelu została przypisana  $A_{\text{org}}$ . Ta pośrednia metoda wyznaczania  $A_{\text{org}}$  została zweryfikowana dodatkowym eksperymentem. W tym celu pobrano bogatą w rozpuszczoną materię organiczną (DOM) wodę z ujść Odry i Wisły. W próbkach tych zatężano wielkocząsteczkową frakcję DOM (>1 kDa) w pięciu kolejnych krokach. W każdym z tych kroków wyznaczano  $A_{\text{org}}$  zgodnie z opisaną powyżej metodą, tj. jako różnicę między  $A_T$  zmierzoną i wyliczoną z  $C_T$  i pH. Uzyskane wyniki  $A_{\text{org}}$  zestawiono ze stężeniami rozpuszczonego węgla organicznego (DOC). Dla obu rzek otrzymano bardzo silną zależność liniową ( $R^2$  równe 0,99 dla Wisły i 0,98 dla Odry) między  $A_{\text{org}}$  i DOC potwierdzającą słuszność założeń metodycznych.

Wyniki analiz wody morskiej wskazywały, że  $A_{\text{org}}$  w powierzchniowej wodzie bałtyckiej mieściła się w granicach 22-58  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ , co stanowiło 1,5-3,5%  $A_T$ , przy czym największy udział w  $A_T$  odnotowano w próbkach z Zatoki Botnickiej, co było związane z niską  $A_T$  w tamtym rejonie. W kolejnym etapie przeprowadzono eksperymenty numeryczne z użyciem programu CO2SYS mające na celu oszacowanie, jaki błąd jest popełniany przy matematycznym (modelowym) wyznaczaniu  $p\text{CO}_2$  i pH, gdy jednym z parametrów wejściowych jest  $A_T$  i gdy ignoruje się obecność  $A_{\text{org}}$ . Postawiona przeze mnie hipoteza zakładała, że wykorzystywanie danych eksperymentalnych  $A_T$ , które uwzględniają sumarycznie alkaliczność organiczną i nieorganiczną, w badaniach numerycznych, które w modelu termodynamicznym zawierają wyłącznie nieorganiczny komponent  $A_T$ , generuje duże błędy przy wyznaczaniu  $p\text{CO}_2$  i pH. Hipotezę tę zweryfikowano porównując bezpośrednio zmierzone  $p\text{CO}_2$  i pH z wynikami wyznaczonymi z różnych kombinacji, w których zawsze jedną z danych wejściowych była  $A_T$ . Największe różnice (błędy) zaobserwowano dla obliczeń z użyciem kombinacji  $A_T$  i  $C_T$ . Wyliczone  $p\text{CO}_2$  było w tym przypadku niższe o 27-56% od wartości zmierzonych, a pH wyższe nawet o 0,4. Wielkość błędu była wprost proporcjonalna do udziału  $A_{\text{org}}$  w  $A_T$ .

Kombinacja  $A_T$  i  $C_T$  jest powszechnie stosowana w modelach biogeochemicznych, które są jedynym narzędziem do prognozowania przyszłych zmian systemu kwasowo-zasadowego akwenów morskich. Oczekuje się, że w modelach tych ostateczne błędy  $p\text{CO}_2$  i pH będą mniejsze od tych wykazanych w niniejszej publikacji. Efekt błędnych obliczeń ujawni się natomiast w wielkości strumienia wymiany  $\text{CO}_2$  między morzem i atmosferą. Jest tak ponieważ woda morska w modelu ma ciągły kontakt z atmosferą. Powoduje to, że niedoszacowanie  $p\text{CO}_2$  powinno zostać po paru krokach modelowych

skompensowane zwiększonym pochłanianiem CO<sub>2</sub> z atmosfery lub zmniejszoną emisją do atmosfery. Dlatego też ważne jest aby uwzględniać w modelach biogeochemicznych A<sub>org</sub>, szczególnie w rejonach bogatych w DOM jak np. Bałtyk. Ze względu na ograniczoną wiedzę na temat składu DOM i jej właściwości kwasowo-zasadowych zaproponowano w niniejszej pracy zastosowanie w modelach biogeochemicznych jednej uśrednionej stałej dysocjacji dla wszystkich grup kwasowych w DOM, K<sub>DOM</sub>. Na podstawie danych eksperymentalnych wyznaczono, że pK<sub>DOM</sub> dla powierzchniowych wód Bałtyku wynosi 7,53, przy czym 14% atomów DOC jest nośnikiem kwasowych grup funkcyjnych.

### **Publikacja [O2] Modelling organic alkalinity in the Baltic Sea using a Humic-Pitzer approach**

Chcąc pogłębić wiedzę na temat oddziaływania materii organicznej na system kwasowo-zasadowy wszedłem we współpracę z zespołem naukowców z University of Gothenburg, którzy dysponują modelem numerycznym opisującym właściwości organicznych i nieorganicznych składników wody morskiej. Efekty tej współpracy zostały opisane w artykule opublikowanym w Marine Chemistry.

W badaniach wykorzystano program GIVAKT. Zawiera on w sobie klasyczny model Pitzer'a (Pitzer, 1991) opisujący nieidealny charakter elektrolitów ze względu na oddziaływania jonowe, typowe dla wody morskiej (Millero and Pierrot, 1998). Dodatkowo program, bazując na modelu WHAM VII, uwzględnia również oddziaływanie materii organicznej reprezentowanej przez kwasy humusowe i fulwowe. Dzięki takiej kombinacji możliwe było oszacowanie siły wiązania protonów (jonów H<sup>+</sup>) przez materię organiczną w wodzie bałtyckiej. Wyrażono ją jako pochodną ilości związanych protonów w różnym pH, dn/dpH [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ]. Powierzchnia pod krzywymi dn/dpH (oś OY) wyrysowanymi względem pH (oś OX) określa ilość jonów H<sup>+</sup> wymienianych z materią organiczną w danym zakresie pH. Wyniki wskazują, że zarówno dla kwasów fulwowych jak i humusowych jony H<sup>+</sup> są wymieniane z wodą morską w szerokim zakresie pH. Znaczne wartości dn/dpH obserwowane przy pH $\leq$ 4,5 sugerują, że istotna liczba grup kwasowych w materii organicznej ma charakter mocnego kwasu. Jednocześnie znaczna koncentracja grup kwasowych w okolicach punktu końcowego miareczkowania potencjometrycznego (pH $\sim$ 2,8) wykorzystywanego przy pomiarach A<sub>T</sub> w wodzie morskiej może wpływać na jakość tych pomiarów. Aby to oszacować w pierwszej kolejności porównano trzy powszechnie stosowane metody wyznaczania punktu końcowego miareczkowania: metodę Grana, zmodyfikowaną metodę Grana oraz metodę dopasowania nieliniowego. Porównanie to zrobiono w programie GIVAKT wykonując teoretyczne miareczkowania wody bałtyckiej. Jako wodę bałtycką wzięto rozcieńczoną wodę oceaniczną z dodatkiem znanej ilości materii organicznej o znanych właściwościach kwasowo-zasadowych. Uzyskane wyniki sugerują, że zmodyfikowana metoda Grana oraz metoda dopasowania nieliniowego są nieco lepsze od klasycznej metody Grana, natomiast różnice między testowanymi trzema metodami są nieznaczne. Interpretując te wyniki należy jednak pamiętać, że w programie GIVAKT zaliśmy dokładnie skład miareczkowanej (teoretycznie) wody zarówno pod względem stężeń jak i stałych dysocjacji wszystkich nieorganicznych i organicznych składników. W przypadku próbek rzeczywistych, szczególnie tych zawierających znaczne stężenia materii organicznej, udział poszczególnych komponentów składających się na A<sub>T</sub> nie jest dobrze znany. Dlatego też obok wyżej wymienionych miareczkowań 'teoretycznej' wody bałtyckiej zasymulowano miareczkowanie próbek rzeczywistych badanych w publikacji [O1] w trzech wariantach reprezentujących różne metody wyznaczania punktu końcowego. Uzyskane wyniki miareczkowań w różnych kombinacjach wykorzystano do wyznaczenia alkaliczności organicznej (różnica między A<sub>T</sub> i alkalicznością nieorganiczną), którą następnie porównano do danych eksperymentalnych z [O1]. W efekcie uzyskano znaczną niepewność wyników A<sub>org</sub> sięgającą 12  $\mu\text{mol kg}^{-1}$  (ok. 30 % A<sub>org</sub>). Analiza wyników wskazała, że w miareczkowaniu rzeczywistych próbek wody bałtyckiej o nieznanym składzie, A<sub>T</sub> jest błędnie wyznaczana na skutek błędnej identyfikacji punktu końcowego miareczkowania. Dzieje się tak



ponieważ w okolicy tego punktu w dalszym ciągu protonowane są grupy funkcyjne w materii organicznej mające właściwości mocnych kwasów. W konsekwencji część mocnych kwasów organicznych ( $pK_a \leq 4,5$ ) jest błędnie przypisywana, jako składnik  $A_T$ . Dzieje się tak niezależnie od zastosowanej metody wyznaczania punktu końcowego.

Przeprowadzone badania potwierdzają wnioski z publikacji [O1], że obecność materii organicznej w wodzie bałtyckiej w znaczny sposób ogranicza możliwości interpretacyjne wyników  $A_T$ . Dodatkowo wykazano, że materia organiczna wpływa w znaczący sposób na identyfikację punktu końcowego miareczkowania, a tym samym na jakość pomiarów  $A_T$ . Dlatego też w publikacji tej rekomenduje się, aby do badań systemu węglanowego w akwenach o dużej zawartości materii organicznej (w tym Bałtyku) używać jego innych mierzalnych właściwości ( $C_T$ , pH,  $pCO_2$ ). Używanie  $A_T$  bez należytej interpretacji komponentu organicznego może prowadzić bowiem do błędnych wniosków. Rekomendacja ta jest niemożliwa do spełnienia w modelach biogeochemicznych, gdzie przemiany systemu węglanowego opisywane muszą być przez  $A_T$  i  $C_T$ . Dodatkowe badania z wykorzystaniem programu GIVAKT potwierdziły słuszność rozwiązań które zaproponowałem w publikacji [O1], zalecających aby oddziaływanie materii organicznej na  $A_T$  w modelach biogeochemicznych uwzględnić przez połączenie go ze stężeniem DOC oraz przez zastosowanie jednej średniej stałej dysocjacji  $K_{DOM}$  dla całej materii organicznej. Przeprowadzone obliczenia wskazały, że rozwiązanie to w bardzo dobry sposób przybliża stężenia  $A_{org}$ . Tym samym zasugerowano je jako najlepsze dostępne obecnie rozwiązanie do zastosowania w modelach biogeochemicznych na Bałtyku. Jednocześnie wyniki badania skorygowały nieco uprzednio wyznaczone wartości  $pK_{DOM}$  (z 7,53 do 7,34) i udziału kwasowych grup funkcyjnych w DOC (z 14 % do 12 %).

### **Publikacja [O3] Remineralization of terrestrial dissolved organic carbon in the Baltic Sea**

Materia organiczna, poza bezpośrednim oddziaływaniem na system kwasowo-zasadowy przez kwasowe grupy funkcyjne, może modyfikować pH wody morskiej również pośrednio poprzez uwalnianie  $CO_2$  powstałego w procesie jej mineralizacji. Eksperymenty, których celem było określenie dynamiki mineralizacji materii organicznej w wodzie bałtyckiej prowadziłem w Leibniz Institute for Baltic Sea Research w Warnemünde (IOW) w Niemczech w trakcie stażu podoktorskiego finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach programu Mobilność Plus.

Motywacją do podjęcia tych badań były wyniki Kulińskiego i Pempkowiaka (2011), którzy wskazali, że do Morza Bałtyckiego docierają znaczne ładunki węgla organicznego ( $4,1 \text{ mln ton C rok}^{-1}$ ) głównie w postaci DOM, z wodami rzek. Niejasne są natomiast losy lądowej DOM, gdy trafi ona do morza, a w szczególności jaka jej część ulega mineralizacji (jest labilna). Część eksperymentalna składała się z serii równoległe prowadzonych inkubacji. W tym celu w wodzie rzecznej pobranej z Wisły i Odry zatężono DOM z użyciem ultrafiltracji w dwóch frakcjach różniących się masą cząsteczkową: wielkocząsteczkowej ( $>1\text{kDa}$ ), HMW DOM, i małowcząsteczkowej ( $<1\text{kDa}$ ), LMW DOM. Tak przygotowane ekstrakty dodano do wody bałtyckiej i inkubowano przez 188 dni. Równoległe inkubowano wodę morską bez żadnych dodatków. W kolejnych krokach czasowych mierzono  $C_T$ , i  $O_2$ . Zarówno przyrost  $C_T$  jak i ubytek  $O_2$  w czasie miał charakter wykładniczy. Do opisu kinetyki procesu mineralizacji wykorzystano nieco zmodyfikowane równanie pierwszego rzędu. Wyróżniono w nim 3 różne frakcje DOM różniące się stabilnością biochemiczną: frakcję labilną ( $DOC_L$ ), frakcję częściowo labilną ( $DOC_{SL}$ ) oraz frakcję stabilną ( $DOC_R$ ) nie ulegającą mineralizacji. Uzyskane wyniki wskazują, że  $DOC_R$  dominował w próbkach niezależnie od pochodzenia (woda bałtycka, Wisła, Odra). W obu rzekach  $DOC_R$  stanowił 80% całkowitego DOC, natomiast w DOC bałtyckim (mieszanka morskiego i lądowego DOC) stanowił 66%. Pozostała część była biodostępna. Dominowała w niej frakcja  $DOC_{SL}$ . W wodzie morskiej stanowiła ona 24% całkowitego DOC natomiast w Wiśle i Odrze udziały te były

niższe i wynosiły odpowiednio 15% i 14%. Najmniejszą frakcją był  $\text{DOC}_L$ , który stanowił ok. 3% lądowego DOC (niezależnie od frakcji masowej) i 10% bałtyckiego DOC.  $\text{DOC}_L$  był frakcją znacznie bardziej reaktywną. Oszacowano, że czas półtrwania  $\text{DOC}_L$  wynosi od 3-6 dni, podczas gdy czas półtrwania  $\text{DOC}_{SL}$  jest mierzony w tygodniach/miesiącach. Istotne różnice zaobserwowano w czasach półtrwania pomiędzy HMW i LMW  $\text{DOC}_{SL}$ . LMW  $\text{DOC}_{SL}$  okazał się znacznie bardziej reaktywny od HMW  $\text{DOC}_{SL}$ , a jego czasy półtrwania były kilkakrotnie mniejsze niż te dla HMW  $\text{DOC}_{SL}$ . Szybka mineralizacja obu biodostępnych frakcji ( $\text{DOC}_L$  i  $\text{DOC}_{SL}$ ) w LMW DOC była najprawdopodobniej powodem ich ogólnie niskich udziałów w całkowitym LMW DOC, dla którego stabilna biochemicznie frakcja stanowiła ponad 90% w obu rzekach.

Biorąc pod uwagę wyznaczoną eksperymentalnie biodostępność lądowej DOM oraz dane literaturowe (Kuliński i Pempkowiak, 2011) na temat ładunków lądowej DOM wnoszonych do Bałtyku oszacowano, że ok. 0,72 mln ton lądowego węgla organicznego rocznie ulega w Bałtyku mineralizacji powodując uwalnianie 2,64 mln ton  $\text{CO}_2 \text{ rok}^{-1}$ . Tym samym proces ten, będąc istotnym dla funkcjonowania systemu kwasowo-zasadowego (wzrost stężenia  $\text{CO}_2$  powoduje obniżanie pH) oraz obiegu węgla w Bałtku powinien być uwzględniany w modelach biogeochemicznych. Wyznaczone eksperymentalnie w niniejszej pracy stałe szybkości mineralizacji dla lądowej i bałtyckiej DOM umożliwiając odpowiednie skalibrowanie równań opisujących mineralizację materii organicznej w modelach.

#### **Publikacja [O4] Acid-base properties of Baltic Sea dissolved organic matter**

Pierwsze badania nad alkalicznością organiczną w Bałtyku [O1] i [O2] dotyczyły wyłącznie wód powierzchniowych i opierały się na próbkach zebranych w okresie jesiennym. Rozszerzenie tych badań o inne sezony oraz kolumnę wody morskiej było zasadniczą motywacją do podjęcia kolejnych badań. Jednocześnie chcąc zweryfikować hipotezę postawioną w [O2], że nośnikiem  $A_{org}$  są przede wszystkim kwasy humusowe wykonano serię eksperymentów, w których obserwowano zmiany w strukturze systemu kwasowo-zasadowego wody morskiej po dodaniu do niej substancji humusowych o znanym składzie i właściwościach. Ze względów logistycznych badania te realizowałem w bliskiej współpracy z naukowcami z Leibniz Institute for Baltic Sea Research w Warnemuende w Niemczech. Pierwszym autorem tej publikacji jest Karoline Hammer. Sprawowałem opieką nad jej doktoratem będąc członkiem jej komitetu doktorskiego.

Próbki środowiskowe z kolumny wody na Głębi Gotlandzkiej (stacja BY15) zebrano w trakcie siedmiu rejsów w lutym, marcu, maju i listopadzie w latach 2014-2015. Zmierzono w nich  $C_T$ ,  $A_T$ , pH i DOC. Następnie zgodnie z metodą zaproponowaną w [O1] wyznaczono  $A_{org}$  jako różnicę między  $A_T$  zmierzoną i alkalicznością nieorganiczną wyznaczoną przy użyciu programu CO2SYS z  $C_T$  i pH. Zmienność w profilu pionowym zmierzonych zmiennych jak również wyznaczonej z obliczeń  $A_{org}$  była bezpośrednio związana z profilem zasolenia w kolumnie wody. Powyżej halokliny, zlokalizowanej na głębokości 65-70 m, wartości  $C_T$  i  $A_T$  były wyraźnie niższe niż w warstwach głębszych. Odwrotnie kształtowały się profile pH i DOC, których wartości były wyższe w wodach powierzchniowych. Niskie wartości pH poniżej halokliny są związane z mineralizacją materii organicznej i uwalnianiem  $\text{CO}_2$ . Dzięki wysokiemu stężeniu  $A_T$  w głębokich warstwach wody, pH nie spadło tu poniżej 6,9. Zmienność  $A_{org}$  w kolumnie wody jest bezpośrednio związana z wahaniami pH i DOC. W warstwie powierzchniowej  $A_{org}$  oscyluje między 30 i 55  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ , podczas gdy poniżej halokliny spada do wartości poniżej 10  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ . W przypadku  $C_T$ , pH i  $A_{org}$  dostrzec można wyraźne zmiany sezonowe. W okresie wzmożonej produkcji pierwotnej obserwuje się spadek  $C_T$  w warstwie powierzchniowej związany z konsumpcją  $\text{CO}_2$  w procesie fotosyntezy. W ślad za spadkiem  $\text{CO}_2$  rośnie w tym czasie pH. W okresach wzrostu produkcji pierwotnej rośnie również  $A_{org}$  w warstwie powierzchniowej. Co ciekawe, wzrost ten nie jest powiązany ze wzrostem DOC. Po wnikliwej analizie okazało się, że za

wzrost  $A_{org}$  odpowiedzialne jest pH, którego wzrost zwiększa dysocjację kwasowych grup funkcyjnych w DOM. Oznaczałoby to, że struktura DOM tworzącej  $A_{org}$  jest w miarę stała w trakcie roku pod względem właściwości kwasowo-zasadowych. Ustalenie tej zależności uzasadnia zastosowanie jednej, uśrednionej, stałej dysocjacji dla DOM, jako rozwiązania optymalnego w modelowaniu biogeochemicznym. Uzyskana w tych badaniach  $pK_{DOM}$  o wartości 7,27 dla całego zbioru próbek jest zgodna z wcześniejszymi szacunkami:  $pK_{DOM}$  7,34 wyznaczone w [O2].

W pracy tej wykonano również serię eksperymentów laboratoryjnych w których do sztucznej wody morskiej dodawano w różnych stężeniach różnych kwasów humusowych i fulwowych. W tym celu wykorzystano materiały wzorcowe kwasów humusowych i fulwowych wyekstrahowane z rzeki Suwannee w USA dostarczone przez IHSS (International Humic Substance Society). Dodatkowo w eksperymentach użyto również techniczny wzorec kwasów humusowych produkowany przez Sigma Aldrich. W otrzymanych roztworach mierzono  $C_T$ ,  $A_T$ , pH i DOC i wyznaczano  $A_{org}$  zgodnie z opisaną wyżej metodyką. Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują, że wszystkie materiały wzorcowe były bardziej kwasowe ( $pK_{DOM} < 6,4$ ) od DOM występującej w wodzie bałtyckiej. Wskazuje to, że bałtyckie substancje humusowe i fulwowe mają nieco inne właściwości kwasowo-zasadowe od tych użytych jako wzorce i/lub, że nośnikiem  $A_{org}$  są tu również inne mniej kwasowe substancje organiczne.

### **Publikacja [O5] Structure and functioning of the acid-base system in the Baltic Sea**

Publikacja ta jest pracą przeglądową na temat struktury i funkcjonowania systemu kwasowo-zasadowego w Morzu Bałtyckim. Z jednej strony zawiera ona rzetelny przegląd literatury dotyczącej tej problematyki, z drugiej podsumowuje ona prowadzone przez mnie badania pozwalając je przedstawić w kontekście systemu kwasowo-zasadowego, jako całości. W pracy tej możliwe było przedstawienie i przedyskutowanie niektórych aspektów zagadnienia, które, mimo, że niezmiernie ważne dla funkcjonowania systemu kwasowo-zasadowego, są często pomijane w klasycznych artykułach naukowych, w których z natury rzeczy narracja koncentruje się wokół głównego wątku i problemu badawczego. Przykładem może tu być choćby zmienność stałych dysocjacji kwasu węglowego względem temperatury i zasolenia. Zagadnienie to jest zasadniczą kwestią w badaniach, zarówno eksperymentalnych jak również modelowych, systemu kwasowo-zasadowego w słonawych wodach Bałtyku, a mimo to jest ono powszechnie pomijane lub traktowane powierzchownie w publikacjach naukowych. Tym samym, w moim zamyśle, praca ta ma stanowić kompendium wiedzy na temat systemu kwasowo-zasadowego w Bałtyku przedstawiającym jego osobliwości i wskazującym wyzwanie do dalszych badań.

Praca ta została podzielona na dwa zasadnicze działy. W pierwszym dyskutowane są ogólne mechanizmy i procesy uniwersalne dla systemu kwasowo-zasadowego opartego na systemie węglanowym. Przedstawione i scharakteryzowane są tu mierzalne zmienne w systemie węglanowym:  $C_T$ ,  $A_T$ , pH,  $pCO_2$ , oraz zależności między nimi oparte na termodynamicznych zależnościach równowagowych. W tej części jest również scharakteryzowany mechanizm tzw. „zakwaszania oceanów”, czyli procesu obniżania pH wody morskiej na skutek rosnącego globalnie  $pCO_2$  w atmosferze, a tym samym również w wodzie morskiej. Przedstawione są tu również konsekwencje procesu zakwaszania oceanów dla struktury systemu kwasowo-zasadowego oraz aspekty ekologiczne związane z tym zagadnieniem.

W drugiej części publikacji przedstawione są osobliwości bałtyckiego systemu kwasowo-zasadowego na tle charakterystyki hydrologicznej i biogeochemicznej akwenu. W pierwszej kolejności przedyskutowana została reprezentatywność stałych dysocjacji kwasu węglowego (IV) dla niskiego zasolenia. Mimo, że jest cały szereg opracowań pokazujących zależności stałych dysocjacji od zasolenia

i temperatury tylko nieliczne uwzględniają zakres zasolenia obserwowany w Bałtyku. W sposób jednoznaczny w niniejszej pracy wskazano pracę Millero (2010), jako tę polecaną dla badań w Bałtyku. Przedstawiono również w sposób graficzny zależność obu stałych dysocjacji od zasolenia w zakresie 0-35 dla trzech różnych temperatur: 0, 10 i 20°C. Istotnym zagadnieniem diskutowanym w tej części pracy jest centralna rola  $A_T$  w kształtowaniu pH wody bałtyckiej. Dla zobrazowania istotności  $A_T$  przedstawiono graficznie, jakie pH będzie miała woda bałtycka będąca w równowadze z atmosferą przy różnych  $A_T$ . W zakresie  $A_T$  obserwowanym w Bałtyku pH takiej wody może się wahać w szerokim zakresie od ok. 7,7 do ok. 8,3. Dyskutując zróżnicowanie przestrzenne  $A_T$  wskazano również na zidentyfikowany ostatnio długookresowy wzrost  $A_T$  w Bałtyku, szczególnie w jego północnej części (Müller et al., 2016). Jest to istotny mechanizm ograniczający skutki zakwaszania wód morskich. W dalszym ciągu nie wiadomo jednak jakie są jego przyczyny. W kontekście zmienności przestrzennej i czasowej  $A_T$  w Bałtyku przedyskutowano również rolę materii organicznej uwzględniając zdobytą wiedzę opisaną w publikacjach [O1], [O2] i [O4]. W niniejszej pracy zauważono również, że definicja  $A_T$  na Bałtyku może w błędny sposób uwzględniać alkaliczność boranową – trzeci pod względem istotności składnik  $A_T$ . Rozważania dotyczące tego zagadnienia były motywacją do podjęcia bardziej szczegółowych badań eksperymentalnych, których wyniki opublikowane zostały przez mnie w [O6].

Znaczna część pracy związana z osobliwościami bałtyckiego systemu kwasowo-zasadowego poświęcona jest roli produkcji i mineralizacji materii organicznej. W tym przypadku przedyskutowane zostały wnikliwie dwa przeciwstawne mechanizmy. Pierwszy z nich związany jest pochłanianiem i emisją  $CO_2$  w wyniku fotosyntezy i mineralizacji materii organicznej. W tym aspekcie przedyskutowana została sezonowa zmienność tych procesów i ich oddziaływanie na pH wody bałtyckiej. Zwrócono tu również uwagę, że obok procesów związanych z obiegiem materii wewnątrz akwenu istotnym mechanizmem kształtującym  $pCO_2$  wody bałtyckiej, a tym samym jej pH, jest mineralizacja lądowej materii organicznej. Zagadnienie to zostało szerzej przedyskutowane w kontekście wyników uzyskanych w publikacji [O3]. Drugim z mechanizmów związanych z mineralizacją materii organicznej jest uwalnianie  $A_T$ . O ile mineralizacja zachodzi w warunkach tlenowych nie oddziałuje w znaczący sposób na  $A_T$ . Jeśli jednak w utlenianiu materii organicznej biorą udział inne utleniacze wówczas  $A_T$  jest uwalniana, czasami w znacznych ilościach. Większość z tych reakcji jest odwracalna i w warunkach tlenowych powstała  $A_T$  jest konsumowana. Niektóre z reakcji (denitryfikacja, powstawanie i zagrzebywanie pirytu w osadach) powodują jednak nieodwracalny wzrost  $A_T$ . W niniejszej pracy przedstawiony został bilans  $A_T$  dla każdego z równań diagenetycznych.

Publikacja kończy się przedstawieniem skondensowanego podsumowania istniejącej wiedzy na temat struktury i funkcjonowania systemu kwasowo-zasadowego w Bałtyku. W tym kontekście zidentyfikowane zostały również wyzwania i cele do dalszych badań zarówno eksperymentalnych jak również modelowych.

### **Publikacja [O6] Anomaly of total boron concentration in the brackish waters of the Baltic Sea and its consequence for the $CO_2$ system calculations**

Wstępne analizy sposobu uwzględniania boranów w  $A_T$  przedstawione w publikacji [O5] były podstawą do podjęcia bardziej wnikliwych badań w tym zakresie. O istotności podjętego tematu świadczy fakt, że alkaliczność boranowa jest trzecim pod względem udziału składnikiem  $A_T$ .

Badania rozpoczęto od przeglądu literatury. Alkaliczność boranowa nie jest mierzona wprost, ale przybliża się ją z liniowej zależności stężeń boru (TB) od zasolenia (S) przy uwzględnieniu stałej dysocjacji kwasu borowego. Powszechnie używane zależności liniowe TB od S w badaniach

oceanograficznych (Lee i in., 2010; Uppström, 1974) nie mają wyrazu wolnego ( $b$  w równaniu  $TB=a*S+b$ ) zakładając tym samym, że woda rzeczna ( $S=0$ ) nie zawiera boru. Obie te zależności zostały eksperymentalnie wyznaczone dla wody oceanicznej charakteryzującej się wysokim zasoleniem, dla których to właśnie zasolenie jest podstawowym wskaźnikiem stężenia boru, a ewentualne oddziaływanie rzek jest pomijalnie małe. W przypadku Morza Bałtyckiego, badania historyczne sugerują obecność boru w wodzie o zasoleniu  $S=0$ . Łącznie przeanalizowano 161 wyników eksperymentalnych zebranych w 5 rejsach w latach 1968, 1969 i 1970 i opublikowanych w 2 pracach (Kremling 1970, 1972). Próbki te były zbierane na 21 stacjach badawczych zlokalizowanych w różnych rejonach Bałtyku i pokrywały zakres zasolenia od 2,9 do 19,9. Poza interpretacją danych historycznych przeprowadzono również własne badania eksperymentalne. Łącznie zebrano 133 próbki zarówno ze stacji pełnomorskich, jak również bezpośrednio z ujść dużych rzek kontynentalnych, w zakresie zasolenia od 0,1 do 14,0. Nasze wyniki wskazują jednoznacznie na obecność boru w wodzie rzecznej:  $TB [\mu\text{mol kg}^{-1}]=10.838*S+13.821$ . Wyniki te są zbieżne z danymi historycznymi mimo zastosowania odmiennych metod analitycznych. W naszym przypadku wykorzystano technikę ICP MS podczas gdy badania Kremlinga (1970, 1972) bazowały na dwóch metodach: miareczkowaniu potencjometrycznym i detekcji spektrofotometrycznej.

Wszystkie narzędzia do numerycznych badań systemu kwasowo-zasadowego (modele biogeochemiczne, programy obliczeniowe typu CO2SYS) zawierają wbudowane równania do przybliżania stężeń boru i dalej alkaliczności boranowej na podstawie badań Lee i in. (2010) lub Uppström (1974). Dlatego też, w kolejnym etapie badań sprawdzono, jakie konsekwencje może mieć zastosowanie „równań oceanicznych”, nieuwzględniających anomalii występujących w Bałtyku, w badaniach systemu kwasowo-zasadowego. Badania te przeprowadzono w programie CO2SYS porównując wyniki otrzymane z zastosowaniem równania Uppström (1974) oraz tego wyznaczonego przez nas eksperymentalnie. Zauważono, że zastosowanie „rozwiązań oceanicznych” w badaniach bałtyckich powoduje niedoszacowanie alkaliczności boranowej w niskich zasoleniach. Efekt widoczny jest wyłącznie przy wysokich wartościach pH (powyżej 8), co ma związek z niską stałą dysocjacji dla kwasu borowego ( $pK_a = 8.60$  przy zasoleniu 35 i temperaturze 25 °C).

W kolejnym kroku sprawdzono, jak te różnice w wyznaczaniu alkaliczności boranowej przekładają się na dokładność numerycznie wyznaczanych wartości  $pCO_2$  i pH z  $A_T$  i  $C_T$  (para danych używana w modelowaniu biogeochemicznym). W tym celu przeprowadzono serie analiz numerycznych dla trzech różnych  $A_T$  reprezentujących różne rejony Morza Bałtyckiego: 500  $\mu\text{mol kg}^{-1}$  – wartości charakterystycznych dla Zatoki Botnickiej, 1700  $\mu\text{mol kg}^{-1}$  – wartości obserwowanych w centralnej części Bałtyku oraz 3000  $\mu\text{mol kg}^{-1}$  –  $A_T$  charakterystycznych dla ujść dużych rzek kontynentalnych. Zauważono, że użycie zależności nieuwzględniających anomalii bałtyckich powoduje największe błędy w próbkach o niskim zasoleniu. W przypadku  $pCO_2$  największe niepewności (ok. 13  $\mu\text{atm}$ ) obserwuje się dla obszarów o największej wartości  $A_T$  podczas gdy dla pH największe błędy (ok. 0,05) pojawiają się przy najmniejszej wartości  $A_T$ .

Wyniki uzyskane w tej pracy jednoznacznie wskazują, że zastosowanie właściwej funkcji opisującej stężenie boru w Bałtyku może znacząco polepszyć dokładność badań prowadzonych przy użyciu modeli numerycznych do wyznaczania  $pCO_2$  i pH. Dlatego też w konkluzji sugeruje się, aby funkcję tę włączyć powszechnie w badania bałtyckiego systemu kwasowo-zasadowego.

### **Podsumowanie oraz opis wykorzystania uzyskanych wyników**

Badania opisane w zgłaszającym jako osiągnięcie habilitacyjne cyklu publikacji w znaczący sposób pogłębiają wiedzę na temat systemu kwasowo-zasadowego w Morzu Bałtyckim. Zidentyfikowałem oraz

scharakteryzowałem w sposób ilościowy mechanizmy i procesy, które są powszechnie ignorowane w badaniach wody oceanicznej ze względu na ich znikome znaczenie, a które są istotne dla wody bałtyckiej. Badania te w znaczący sposób przyczyniają się do udoskonalenia modeli biogeochemicznych w zakresie obiegu węgla oraz badań systemu kwasowo-zasadowego. Jest to ważne, ponieważ modele biogeochemiczne są jedynymi narzędziami pozwalającymi na prognozowanie przyszłych zmian środowiska morskiego i przewidywanie jego odpowiedzi na rosnącą antropopresję. Ciągła współpraca z naukowcami zajmującymi się modelowaniem ekosystemu Morza Bałtyckiego umożliwiła mi identyfikację problemów i wyzwań naukowych. W kolejnych pracach, charakteryzując ilościowo kolejne procesy i oddziaływania, zaproponowałem konkretne rozwiązania wprowadzenie których jest istotne w modelowaniu numerycznym. Dwa duże bałtyckie modele biogeochemiczne stworzone przez naukowców z Uniwersytetu w Sztokholmie (Gustafsson et al., 2015) oraz Uniwersytetu w Geteborgu (Omstedt et al., 2015) wdrożyły już zaproponowane tu rozwiązania w zakresie uwzględnienia oddziaływania materii organicznej na pH i system kwasowo-zasadowy w Bałtyku. W przypadku trzeciego modelu, tworzono go przez badaczy z Leibniz Institute for Baltic Sea Research w Warnemuende w Niemczech, trwają prace wdrożeniowe. W przypadku ostatniej z cyklu publikacji [O6] uzyskana charakterystyka anomalii stężeń boru oraz alkaliczności boranowej w wodzie bałtyckiej została, natychmiast po opublikowaniu, włączona do programu SeaCarb v3.2.8, który jest powszechnie wykorzystywanym na świecie narzędziem do badań morskiego systemu kwasowo-zasadowego:

<https://www.rdocumentation.org/packages/seacarb/versions/3.2.8/topics/bor>.

Realizacja wszystkich moich badań składających się na powyższy cykl publikacji była wsparta finansowaniem pozyskiwanym w drodze konkursu z zewnętrznych instytucji finansujących naukę: MNiSW, NCN, BONUS (6PR UE+NCBR). Uzyskane wyniki badań regularnie poddawałem rzetelnej krytyce przedstawiając je na międzynarodowych konferencjach naukowych i publikując w dobrych, recenzowanych czasopismach naukowych. Opublikowane prace spotykały się (i spotykają się) ze znacznym zainteresowaniem społeczności naukowej, o czym świadczy liczba cytowań (Tabela 1).

## Literatura

Bełdowski J., Loeffler A., Schneider B., Joensuu L., 2010, Distribution and biogeochemical control of total CO<sub>2</sub> and total alkalinity in the Baltic Sea, *Journal of Marine Systems* 81, 252-259.

Dickson A. G., Sabine C. L., and Christian J. R., 2007, Guide to best practices for ocean CO<sub>2</sub> measurements, PICES Special Publication 3, North Pacific Marine Science Organization, Sidney, British Columbia.

Gustafsson E., Omstedt A., Gustafsson B.G., 2015, The air-water CO<sub>2</sub> exchange of a coastal sea - A sensitivity study on factors that influence the absorption and outgassing of CO<sub>2</sub> in the Baltic Sea. *Journal of Geophysical Research: Oceans* 120(8), 5342-5357.

Kremling K., 1970 Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Meerwassers aus der Ostsee II. Frühjahr 1967 – Frühjahr 1968. *Kiel Meeresforsch*, 26, 1-20.

Kremling K., 1972 Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Meerwassers aus der Ostsee III. Frühjahr 1969 – Herbst 1970. *Kiel Meeresforsch*, 27, 99-118.

Kuliński K. and Pempkowiak J., 2011, The carbon budget of the Baltic Sea, *Biogeosciences* 8, 3219-3230.

Kuliński K., Schneider B., Hammer K., Machulik U., Schulz-Bull D., 2014, The influence of dissolved organic matter on the acid-base system of the Baltic Sea. *Journal of Marine Systems* 132, 106-115.

- Lee K., Kim T.W., Byrne R.H., Millero F.J., Feely R.A. and Liu Y.M., 2010, The universal ratio of boron to chlorinity for the North Pacific and North Atlantic oceans, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 1801-1811.
- Lewis E., Wallace D., 1998, Program Developed for CO<sub>2</sub> System Calculations. ORNL/ CDIAC-105 Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- Millero F.J., 2010, Carbonate constants for estuarine waters, *Marine Freshwater Research* 61, 139-142.
- Millero F., Pierrot D., 1998, A chemical equilibrium model for natural waters, *Aquatic Geochemistry* 4(1), 153-199.
- Müller J.D., Schneider B., Rehder G., 2016, Long-term alkalinity trends in the Baltic Sea and their implications for CO<sub>2</sub>-induced acidification, *Limnology and Oceanography* 61, 1984-2002.
- Omstedt A., Edman E., Claremar B., and Rutgersson A., 2015, Modelling the contributions to marine acidification from deposited SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, and NH<sub>x</sub> in the Baltic Sea: Past and present situations. *Continental Shelf Research* 111, 234-249.
- Omstedt A., Gustafsson E., Wesslander K., 2009, Modelling the uptake and release of carbon dioxide in the Baltic Sea surface water, *Continental Shelf Reserach* 29, 870-885.
- Pitzer K.S., 1991, Ion interaction approach: theory and data correlation, [w:] Pitzer, K.S. [red.], *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 75-153.
- Riebesell U., Fabry V. J., Hansson L., Gattuso J.-P., 2010, Guide to best practices for ocean acidification research and data reporting, 260, Luxembourg, Publications Office of the European Union.
- Ulfsbo A., Hulth S., Anderson L.G., 2011, pH and biogeochemical processes in the Gotland Basin of the Baltic Sea, *Marine Chemistry* 127, 20-30.
- Uppström L.R., 1974, The boron/chlorinity ratio of deep-sea water from the Pacific Ocean, *Deep-Sea Research* 21, 161-162.

## **5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych (artystycznych).**

### ***Osiągnięcia przed uzyskaniem stopnia doktora***

W latach 2000-2005 byłem studentem dziennych studiów magisterskich na kierunku ochrona środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Po trzecim roku studiów rozpocząłem realizację pracy magisterskiej na katedrze ekologii roślin pod kierunkiem prof. Małgorzaty Latałowej. Praca ta zatytułowana „Analiza zawartości lignin w stropowych osadach jezior lobeliowych Pojezierza Pomorskiego” poświęcona była zestawieniu klasycznych badań palinologicznych z badaniami geochemicznymi zawartości lignin w osadach jeziornych w celu odzwierciedlenia zmian szaty roślinnej w okolicach trzech jezior Pojezierza Pomorskiego: Czarne, Kuchenek, Ząbinowskie. Eksperymentalną część tej pracy związaną z analizami zawartości lignin w osadach wykonywałem pod opieką prof. Janusza Pempkowiaka w Instytucie Oceanologii PAN w Sopocie. Pracę magisterską obroniłem z powodzeniem 20.05.2005, a wyniki uzyskane w trakcie jej realizacji zostały opublikowane w *Journal of Paleolimnology* [A4]. W tym czasie pojawiła się sposobność kontynuowania badań pod kierunkiem prof. Janusza Pempkowiaka na studiach doktoranckich funkcjonujących przy IO PAN. Mój doktorat dotyczący obiegu węgla w Morzu Bałtyckim realizowany był w ramach dużego, międzynarodowego projektu CARBOOCEAN [G1]. Dodatkowo prowadzone przeze mnie badania wsparte były finansowaniem uzyskanym w ramach grantu promotorskiego [G2]. Zasadniczym celem mojej pracy doktorskiej było stworzenie budżetu węgla dla Morza Bałtyckiego uwzględniając najważniejsze źródła i ubytki [A1]. Wśród nich były: wymiana węgla pomiędzy Bałtykiem i Morzem Północnym, dopływ z

wodami rzek i źródeł punktowych, rybołówstwo, depozycja do osadów dennych oraz strumień powrotny z osadów do kolumny wody. W efekcie możliwe było oszacowanie wymiany CO<sub>2</sub> netto przez powierzchnię morze/atmosfera. Okazało się, że Bałtyk, jako całość, ma charakter heterotroficzny i jest słabym źródłem CO<sub>2</sub> do atmosfery. Moje badania obejmowały szerokie studia literaturowe oraz prace eksperymentalne. Te ostatnie związane były z badaniami terenowymi prowadzonymi głównie z pokładu RV Oceanii, a także uwzględniały wdrożenie metod do analiz zawieszoności i rozpuszczonego węgla organicznego oraz stabilnych izotopów węgla i azotu w laboratoriach Zakładu Chemii i Biochemii Morza IO PAN. W 2006 roku chcąc pogłębić wiedzę o zależnościach łączących obieg węgla w środowisku morskim ze zmianami klimatycznymi wziąłem udział w dwutygodniowej szkole letniej "Climate Change Impacts on Marine Ecosystems" współorganizowanej przez NATO w Ankarze w Turcji. Dzięki uczestnictwu w projekcie CARBOOCEAN miałem okazję od samego początku przedstawiać wyniki swoich badań na dużych międzynarodowych konferencjach organizowanych corocznie przez ten projekt: [P3], [P5], [R2], [R4], [R9]. Poza tym brałem aktywny udział w międzynarodowych konferencjach zarówno o zasięgu regionalnym (rejon Morza Bałtyckiego): [R1], [R6], [R7], [R8], [P7], jak i globalnym [R3], [P3], [P4], [P6]. W 2008 wyszła drukiem moja pierwsza publikacja w czasopiśmie z listy JCR dotycząca obiegu węgla w Bałtyku [A5]. Pod koniec studiów doktorskich zacząłem aktywnie uczestniczyć w kolejnym międzynarodowym projekcie Baltic-C [G4], [R5], w którym badania kontynuowałem również po doktoracie. Stopień doktora Nauk o Ziemi w zakresie oceanologii otrzymałem decyzją Rady Naukowej Instytutu Oceanologii PAN 24 lutego 2010.

#### ***Prace opublikowane przed uzyskaniem stopnia doktora***

- A1. Kuliński K.,** Pempkowiak J., 2007, Budgeting approach for the CO<sub>2</sub> uptake estimations, SOLAS Newsletter 5, 2.
- A2. Dzierzbicka-Głowacka L., Kuliński K.,** Pempkowiak J., 2007, Simulations of the particulate organic carbon (POC) in the Southern Baltic Sea, a pilot Study, BALTEX Newsletter 10, 10-11.
- A3. Pempkowiak J., Beldowski J., Kuliński K.,** 2009, Global change vs. threats to and from the Baltic Sea. Papers on Global Change IGBP 16, 111-123.
- A4. Kuliński K.,** Swieta-Musznicka J., Staniszewski A., Latalowa M., Pempkowiak J., 2007, Lignin degradation products as paleoenvironmental proxies in the sediments of small lakes, Journal of Paleolimnology 38, 555-567.
- A5. Kuliński K.,** Pempkowiak J., 2008, Dissolved organic carbon in the southern Baltic Sea: Quantification of factors affecting its distribution, Estuarine Coastal and Shelf Science 78, 38-44.

#### ***Granty naukowe realizowane przed uzyskaniem stopnia doktora***

- G1. Doktorant:** "Marine carbon sources and sinks assessment, CARBOOCEAN", 6 Program Ramowy UE, 19.226.486 EUR, koordynator: prof. Christoph Heinze, 2005-2009.
- G2. Główny wykonawca:** „Transport węgla z Bałtyku do Morza Północnego”, 50.000 PLN, MNiSW, grant promotorski, kierownik: prof. Janusz Pempkowiak, 2007-2010.
- G3. Wykonawca:** „Określenie narażenia obszarów przybrzeżnych Południowego Bałtyku na obecność pochodnych farmaceutyków”, 172.400 PLN, MNiSW, kierownik: dr hab. Ksenia Pazdro, 2009-2011.
- G4. Doktorant/postdoc:** "Baltic-C Building predictive capability regarding the Baltic Sea organic/inorganic carbon and oxygen systems", 1.100.000 EUR, BONUS+, koordynator: prof. Anders Omstedt, 2009-2011.



### ***Referaty naukowe wygłoszone przed uzyskaniem stopnia doktora***

- R1.** Pempkowiak J., **Kuliński K.**, Zaborska A., Staniszewski A., Walkusz-Miotk J., 2007, Establishing return flux of organic (DOC) and inorganic (DIC) carbon from bottom sediments, BSSC, Rostock, Niemcy.
- R2.** **Kuliński K.**, Pempkowiak J., 2007, Factors affecting organic carbon concentration in the Baltic Sea water, 3<sup>rd</sup> CarboOcean Annual Meeting, Bremen, Niemcy.
- R3.** **Kuliński K.**, She J., Pempkowiak J., 2008, Short and medium time dynamics of carbon exchange between Baltic and the North Sea, EGU, Wiedeń, Austria.
- R4.** **Kuliński K.**, She J., Pempkowiak J., 2008, Carbon exchange between Baltic and the North Sea - a key factor for the Baltic Sea carbon budget, 4<sup>th</sup> CarboOcean Annual Meeting, Paryż, Francja.
- R5.** **Kuliński K.**, Maciejewska A., Szczepańska A., Pempkowiak J., 2009, Carbon return flux from the Baltic Sea sediments, Baltic-C 1<sup>st</sup> Scientific Study Workshop, Uppsala, Szwecja.
- R6.** Beldowski J., Beldowska M., **Kuliński K.**, Darecki M., 2009, Selected toxic metals profiles in the water stratification areas in the Southern Baltic, BSSC, Tallinn, Estonia.
- R7.** Kosakowska A., Pempkowiak J., **Kuliński K.**, Beldowski J., 2009, Effects of high CO<sub>2</sub> concentrations on the *Phaeodactylum tricornutum* (Bacillariophyceae) and *Nodularia spumigena* (Cyanophyta) growth and organic matter production, BSSC, Tallinn, Estonia.
- R8.** **Kuliński K.**, Beldowski J., Pempkowiak J., She J., 2009, Short and medium time dynamics of carbon exchange between the Baltic Sea and the North Sea, BSSC, Tallinn, Estonia.
- R9.** **Kuliński K.**, Pempkowiak J., 2009, Carbon cycle in the Baltic Sea, CarboOcean Final Meeting, Bergen, Norwegia.

### ***Plakaty naukowe zaprezentowane przed uzyskaniem stopnia doktora***

- P1.** Pempkowiak J., **Kuliński K.**, Zaborska A., Lewandowska J., Łotocka M., Hapter R., Wieczorek P., Walczowski W., 2006, Biogeochemical fluxes in the Arctic Front Zone, Shelf-Basin Exchange at the Margins of the Arctic: IPY and Beyond, Sopot.
- P2.** **Kuliński K.**, Pempkowiak J., Zaborska A., 2006, Seasonal variability of the dissolved organic carbon in the Baltic-North Sea seawater salinity gradient, 2<sup>nd</sup> CarboOcean Annual Meeting, Gran Canaria, Hiszpania.
- P3.** **Kuliński K.**, Pempkowiak J., 2007, Budgeting approach for the CO<sub>2</sub> uptake estimations, SOLAS Open Science Conference, Xiamen, Chiny.
- P4.** **Kuliński K.**, Pempkowiak J., 2007, DOC concentrations variability in the seashore zone of the Gdańsk Bay, Baltic Sea, EGU, Wiedeń, Austria.
- P5.** **Kuliński K.**, Pempkowiak J., 2007, Optimization of temporal resolution in averaging of the carbon exchange between the Baltic and the North Sea, 3<sup>rd</sup> CarboOcean Annual Meeting, Bremen, Niemcy.
- P6.** **Kuliński K.**, Dzierzbicka-Głowacka L., Pempkowiak J., 2008, Parametrization of a particulate pelagic detritus model, EGU, Wiedeń, Austria.

**P7. Kuliński K.,** Dzierzbicka-Głowacka L., Pempkowiak J., 2008, Modelling the seasonal dynamics of the Particulate Organic Carbon in the southern Baltic Sea, Tellus - BALTEX Workshop on Biogeochemical Land and Baltic Sea Interactions driven by Climate and Land Use, Göteborg, Szwecja.

### *Osiągnięcia po uzyskaniu stopnia doktora*

Po obronie pracy doktorskiej nadal uczestniczyłem w realizacji projektu Baltic-C: [R10], [R13]. Jednocześnie skoncentrowałem się na opublikowaniu zgromadzonych przeze mnie wyników: [A9], [A10], [A14]. Za monografię [A14] podsumowującą efekty moich badań nad obiegiem węgla w Morzu Bałtyckim otrzymałem, wspólnie z prof. Januszem Pempkowiakiem, nagrodę Wydziału III PAN im. Stanisława Staszica. Aktywnie pracowałem również jako wykonawca w projektach NCN [G5] i [G6] oraz innych projektach naukowych [A6], [A12], [A15], [A20], [A25], [A27], [A30], [R28], [P16], [P17], [P22], w których mogłem wykorzystywać swoją wiedzę w zakresie obiegu węgla w Morzu Bałtyckim. Zaangażowałem się także we współpracę przy rozwoju modelu matematycznego opisującego dynamikę stężeń węgla organicznego w Bałtyku: [A7], [A8], [A11], [P9], [P12], [P15].

Lata 2012-2013 spędziłem na stażu podoktorskim w Leibniz Institute for Baltic Sea Research w Warnemünde w Niemczech, na który zdobyłem finansowanie w ramach programu Mobilność Plus, MNiSW [G8]. Moimi opiekunami naukowymi byli prof. Detlef Schulz-Bull oraz dr Bernd Schneider. Staż ten pozwolił mi zdobyć i usystematyzować wiedzę z zakresu systemu węglanowego. W połączeniu z moim dotychczasowym doświadczeniem z zakresu obiegu węgla oraz roli materii organicznej w środowisku morskim zaowocowało to serią badań, prowadzonych zarówno w Niemczech, jak również po powrocie do Polski, w Instytucie Oceanologii PAN w Sopocie, nad strukturą i funkcjonowaniem systemu kwasowo-zasadowego w Morzu Bałtyckim, które stanowią moje osiągnięcie habilitacyjne: [O1], [O2], [O3], [O4], [O5], [O6]. Współpracując z partnerami z Niemiec uczestniczyłem również w prowadzeniu doktoratu M.Sc. Karoline Hammer będąc członkiem jej komitetu doktorskiego. W efekcie powstała wspólna publikacja [A21], a wyniki były przedstawiane na międzynarodowych konferencjach: [R19], [R22], [R29].

Obok Morza Bałtyckiego moje zainteresowania były również związane z obiegiem węgla w Arktyce europejskiej. Współpracowałem między innymi przy realizacji interdyscyplinarnego projektu [G7], koordynowanego przez dr hab. Monikę Kędrę, w którym biogeochemiczne metody wykorzystywane były do opisu sieci troficznych. W efekcie tej współpracy powstały dwie publikacje: [A13] i [A19]. Badania rejonów arktycznych zaowocowały również dwiema kolejnymi publikacjami: [A16] i [A28]. Zaangażowanie w badania arktyczne kontynuowałem, będąc od 2014 promotorem pomocniczym mgr Katarzyny Koziorowskiej, doktorantki Interdyscyplinarnego Studium Polarnego KNOW (promotor prof. J. Pempkowiak, planowana obrona: październik 2018). Efektem tych prac jest pięć publikacji: [A23], [A24], [A29], [A31], [A32], a wyniki były prezentowane na kilku konferencjach o zasięgu globalnym: [R25], [R30], [R31], [P19], [P20].

Moja aktywność na międzynarodowych konferencjach z serii Baltic Sea Science Congress: [R1], [R6], [R7], [R8], [R14], [R15], [R17], [R32], [P13], [P14], [P18], [P25], [P26] została zauważona i doceniona przez kolejnych organizatorów, którzy dla konferencji organizowanych kolejno w 2017 w Rostoku i 2019 w Sztokholmie zaprosili mnie do udziału w komitetach naukowych.

Od 2013 jestem członkiem zarządu i aktywnym uczestnikiem programu Baltic Earth (następca BALTEX-u), [A17]. Angażuję się w organizowanie kolejnych konferencji Baltic Earth (2013, Borgholm, Szwecja; 2016, Nida, Litwa; 2018, Helsingor, Dania), na których przedstawiam również wyniki swoich badań: [R18], [R26], [R34], [P27], [P28], [P29], [P30]. Będąc w ramach Baltic Earth wiceprzewodniczącym grupy roboczej „Land-Sea biogeochemical linkages in the Baltic Sea region”

współorganizuję na konferencjach sesje dotyczące biogeochemii Morza Bałtyckiego, na których, wspólnie z naukowcami z innych krajów staramy się z jednej strony przedyskutować najnowsze doniesienia w tej tematyce, z drugiej zidentyfikować najważniejsze wyzwania naukowe. W ramach programu Baltic Earth staram się również uczestniczyć w zajęciach edukacyjnych i popularyzujących naukę. W 2018 roku byłem współprowadzącym szkołę letnią „Climate of the Baltic Sea region” zorganizowaną w stacji badawczej Uniwersytetu w Sztokholmie na wyspie Askö.

Po powrocie do Polski ze stażu podoktorskiego skupiłem się na rozwoju badań biogeochemicznych w Zakładzie Chemii i Biochemii Morza IO PAN. Od stycznia 2015 jestem kierownikiem Pracowni Biogeochemii Morza i staram się budować wokół siebie aktywny zespół angażując do współpracy w dużej mierze osoby młode. W chwili obecnej sprawuję bezpośrednią opiekę nad 3 doktorantami. Fundusze na funkcjonowanie zespołu oraz prowadzenie badań pozyskuję aktywnie zarówno ze środków krajowych [G10], [G11] jak również europejskich [G9], [G12]. Moje obecne zainteresowania związane są nadal z obiegiem węgla. Przy czym aktualnie w centrum mojego zainteresowania jest system węglanowy oraz jego wykorzystanie w szacowaniu produkcji netto ekosystemów morskich. W dalszym ciągu staram się rozwijać również problemy naukowe zidentyfikowane w trakcie moich badań ujętych w moim osiągnięciu habilitacyjnym. Staram się również patrzeć na biogeochemię morza w sposób bardziej holistyczny, współpracując zarówno z eksperymentalistami jak również teoretykami (modelarzami) uwzględniając przy tym obiegi biogeochemiczne innych pierwiastków biogenicznych oraz procesy i mechanizmy związane ze zmianami globalnymi oraz antropopresją, np. [G13].

#### ***Prace opublikowane po uzyskaniu stopnia doktora***

**A6.** Kowalczyk P., Zabłocka M., Sagan S., **Kuliński K.**, 2010, Fluorescence measured in situ as a proxy of CDOM absorption and DOC concentration in the Baltic Sea. *Oceanologia* 52(3), 431-471.

**A7.** Dzierzbicka-Głowacka L., **Kuliński K.**, Maciejewska A., Jakacki J., Pempkowiak J., 2010, Particulate organic carbon in the southern baltic sea: Numerical simulations and experimental data. *Oceanologia* 52(4), 621-648.

**A8.** Dzierzbicka-Głowacka L., **Kuliński K.**, Maciejewska A., Jakacki J., Pempkowiak J., 2011, Numerical modelling of POC dynamics in the southern Baltic under possible future conditions determined by nutrients, light and temperature. *Oceanologia* 53(4), 971-992.

**A9.** **Kuliński K.**, She J., Pempkowiak J., 2011, Short and medium term dynamics of the carbon exchange between the Baltic Sea and the North Sea. *Continental Shelf Research* 31(15), 1611-1619.

**A10.** **Kuliński K.**, Pempkowiak J., 2011, The carbon budget of the Baltic Sea. *Biogeosciences* 8(11), 3219-3230.

**A11.** **Kuliński K.**, Maciejewska A., Dzierzbicka-Głowacka L., Pempkowiak J., 2011, Parameterisation of a zero-dimensional pelagic detritus model, Gdańsk Deep, Baltic Sea. *Rocznik Ochrona Środowiska* 13(1), 187-206.

**A12.** Szczepańska A., Zaborska A., Maciejewska A., **Kuliński K.**, Pempkowiak J., 2012, Distribution and origin of organic matter in the baltic sea sediments dated with <sup>210</sup>Pb and <sup>137</sup>Cs. *Geochronometria* 39(1), 1-9.

**A13.** Kedra M., **Kuliński K.**, Walkusz, W., Legeżyńska J., 2012, The shallow benthic food web structure in the high Arctic does not follow seasonal changes in the surrounding environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 114, 183-191.

- A14. Kuliński K.**, Pempkowiak J., 2012, Carbon Cycling in the Baltic Sea. Springer, Berlin-Heidelberg, 129 str., ISBN: 978-3-642-19387-3.
- A15.** Beldowski J., Beldowska M., **Kuliński K.**, Darecki M., 2012, Vertical mercury, cadmium and lead distribution at two stratified stations in the Southern Baltic Sea, 237-256, [w:] Heavy Metals in the Environment, [red.] Nriagu J., Pacyna J., Szefer P., Market B., Wünschmann S., Namieśnik J., Maralte, ISBN 978-94-90970-00-0, 376 str.
- A16.** Wróbel B., Filippini M., Piwowarczyk J., Kędra M., **Kuliński K.**, Middelboe M., 2013, Low virus to prokaryote ratios in the cold: benthic viruses and prokaryotes in a subpolar marine ecosystem (Hornsund, Svalbard). *International Microbiology* 16, 45-52.
- A17.** Meier H. E. M., Rutgersson-Owenius A., Reckermann M., Aigars J., Berger F., Dailidienė I., Haapala J., Keevalik S., **Kuliński K.**, Lehmann A., Myrberg K., Nilsson C., Omstedt A., Partasenok I., Post P., Rehder G., Smith B., Stendel M., von Storch H., Zorita E., Zhuravlev S., 2013, Baltic Earth – Earth System Science for the Baltic Sea region. *Baltic Earth Newsletter* 1, 1-3.
- A18.** Pempkowiak J., **Kuliński K.**, Szczepanska A., 2013, Carbon cycling in the Baltic Sea. *Annual Report Polish Academy of Sciences*, 70-71.
- A19. Kuliński K.**, Kędra M., Legeżyńska J., Głuchowska M., Zaborska A., 2014, Particulate organic matter sinks and sources in high Arctic fjord. *Journal of Marine Systems* 139, 27-37.
- A20.** Jankowska E., Włodarska-Kowalczyk M., Kotwicki L., Balazy P., **Kuliński K.**, 2014, Seasonality in vegetation biometrics and its effects on sediment characteristics and meiofauna in Baltic seagrass meadows. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 139, 159-170.
- A21.** Hammer K., Schneider B., **Kuliński K.**, Schulz-Bull D.E., 2014, Precision and accuracy of spectrophotometric pH measurements at environmental conditions in the Baltic Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 146, 24-32.
- A22.** Zielinski T., Węśławski M., **Kuliński K.**, Petelski T., Szymczycha B., 2015, Introduction, 1-6, [w:] Impact of Climate Changes on Marine Environments, [red.] Zielinski T., Węśławski M., **Kuliński K.**, Springer, ISBN 978-3-319-14282-1, 148 str.
- A23.** Koziarowska K., **Kuliński K.**, Pempkowiak J., 2016, Sedimentary organic matter in two Spitsbergen fjords: Terrestrial and marine contributions based on carbon and nitrogen contents and stable isotopes composition. *Continental Shelf Research* 113, 38-46.
- A24.** Koziarowska K., **Kuliński K.**, Pempkowiak J., 2016, Accuracy and precision of selected analytical methods used in marine geochemical studies. *Inżynieria Morska i Geotechnika* 3/2016, 123-129.
- A25.** Jędruch A., Kwasigroch U., Beldowska M., **Kuliński K.**, 2017, Mercury in suspended matter of the Gulf of Gdańsk: Origin, distribution and transport at the land–sea interface. *Marine Pollution Bulletin* 118, 354-367.
- A26.** Schneider B., Dellwig O. **Kuliński K.**, Omstedt A., Pollehne F., Rehder G., Savchuk O., 2018, Biogeochemical cycles, [w:] *Biological Oceanography of the Baltic Sea*, [red:] Snoeijs-Leijonmalm P., Schubert H., Radziejewska T. Springer, Berlin-Heidelberg, ISBN 978-94-007-0667-5, 683 str.
- A27.** Szymczycha B., Winogradow A., **Kuliński K.**, Koziarowska K., Pempkowiak J., 2017, Diurnal and seasonal DOC and POC variability in the land-locked sea. *Oceanologia* 59(3), 379-388.
- A28.** Pawłowska J., Łącka M., Kucharska M., Szymańska N., Koziarowska K., **Kuliński K.**, Zajączkowski M., 2017, Benthic foraminifera contribution to fjord modern carbon pools: A seasonal study in Adventfjorden, Spitsbergen. *Geobiology* 15(5), 704-714.

**A29.** Koziarowska K., **Kuliński K.**, Pempkowiak J., 2017, Distribution and origin of inorganic and organic carbon in the sediments of Kongsfjorden, Northwest Spitsbergen, European Arctic. *Continental Shelf Research* 150, 27-35.

**A30.** Gębka K., Bełdowska M., Saniewska D., **Kuliński K.**, Bełdowski J., 2018, Watershed characteristics and climate factors effect on the temporal variability of mercury in the southern Baltic Sea rivers. *Journal of Environmental Sciences* 68, 55-64.

**A31.** Koziarowska, K., **Kuliński, K.**, Pempkowiak, J., 2018, Comparison of the burial rate estimation methods of organic and inorganic carbon and quantification of carbon burial in two high Arctic fjords. *Oceanologia* 60(3), 405-418.

**A32.** Koziarowska, K., **Kuliński, K.**, Pempkowiak, J., 2018, Deposition, return flux, and burial rates of nitrogen and phosphorus in the sediments of two high-Arctic fjords. *Oceanologia* 60(4), 431-445.

#### ***Granty naukowe realizowane po uzyskaniu stopnia doktora***

**G5.** Wykonawca: „Rola Morza Bałtyckiego w oceanicznym obiegu węgla”, 250.000 PLN, MNiSW, kierownik: prof. Janusz Pempkowiak, 2010-2012.

**G6.** Wykonawca: „Wisła - główny dostawca zawiesiny do Morza Bałtyckiego. Transport i zachowanie materiału terygenicznego w Zatoce Gdańskiej”, 394.800 PLN, NCN, kierownik: dr hab. Marek Zajączkowski, 2011-2013.

**G7.** Wykonawca: „Pochodzenie i obieg materii organicznej w arktycznym fiordzie”, 150.800 PLN, NCN, kierownik: dr Monika Kędra, 2011-2013.

**G8. Kierownik:** „Ocena oddziaływania lądowego dopływu rozpuszczonego węgla organicznego (DOC, ang. dissolved organic carbon) na system węglanowy i odczyn pH wody w Morzu Bałtyckim”, 429.600 PLN, MNiSW, Mobilność Plus, 2012-2013.

**G9. Kierownik:** „BONUS PINBAL: Development of a spectrophotometric pH-measurement system for monitoring in the Baltic Sea”, 38.856 EUR, BONUS Innovation, 2014-2017.

**G10. Kierownik:** „DOMINO – ocena oddziaływania rozpuszczonej materii organicznej na system kwasowo-zasadowy w Morzu Bałtyckim”, 471.690 PLN, NCN, 2015-2018.

**G11. Kierownik:** „SALSA: Struktura i funkcjonowanie system kwasowo-zasadowego w Morzu Bałtyckim”, 617.400 PLN, NCN, 2016-2019.

**G12. Kierownik:** “BONUS INTEGRAL: Integrated carboN and TracE Gas monitoRing for the bALtic sea”, 252.000 EUR, BONUS Blue Baltic, 2017-2020.

**G13. Wykonawca:** ID: 343927, “Modelowanie wpływu gospodarstw rolnych i struktur użytkowania terenu zlewni na przykładzie Gminy Puck na jakość wód lądowych i morskich zlokalizowanych w strefie przybrzeżnej Morza Bałtyckiego - Zintegrowany Serwis informacyjno-predykcyjny WaterPUCK”, 5 587 358 PLN, NCBiR, BIOSTRATEG III, koordynator: Lidia Dzierzbicka-Głowacka, 2017-2020.

#### ***Referaty naukowe wygłoszone po uzyskaniu stopnia doktora***

**R10. Kuliński K.**, Pempkowiak J., 2010, Carbon burial in the Baltic Sea sediments, Baltic-C 2<sup>nd</sup> Scientific Study Workshop, Lund, Szwecja.

- R11. Kuliński K.**, Pempkowiak J., 2010, Carbon budget of the Baltic Sea, 6<sup>th</sup> Study Conference on BALTEX, Międzyzdroje, Polska.
- R12. Kuliński K.**, 2010, Czy Morze Bałtyckie jest współodpowiedzialne za globalne ocieplenie???, Sopot Forum Młodych, Sopot, Polska.
- R13. Kuliński K.**, Pempkowiak J., 2011, Carbon stable isotopes - a useful tool for the carbon cycling study in the Baltic Sea, Baltic-C 4<sup>th</sup> Scientific Study Workshop, Sopot, Polska.
- R14. Bełdowski J., Kuliński K., Massel S.**, 2011, Lead transport through water stratification areas in the Southern Baltic. 8<sup>th</sup> Baltic Sea Science Congress, Sankt Petersburg, Rosja.
- R15. Bełdowski J., Kuliński K., Schneider B.**, 2011, Contribution of rivers Odra and Vistula to Baltic Sea Carbon Cycle. 8<sup>th</sup> Baltic Sea Science Congress, Sankt Petersburg, Rosja.
- R16. Kuliński K.**, 2013, Dissolved organic matter – a missing component in the acid-base system, Baltic Earth workshop “Challenges for biogeochemistry research in the Baltic Sea Region”, Sopot, Polska.
- R17. Kuliński K., Schneider B., Hammer K., Machulik U., Schulz-Bull D.**, 2013, The influence of the dissolved organic matter (DOM) on the acid-base system of the Baltic Sea, 9<sup>th</sup> Baltic Sea Science Congress, Kłajpeda, Litwa.
- R18. Kuliński K., Schneider B., Hammer K., Schulz-Bull D.**, 2013, The role of the terrestrial dissolved organic matter mineralization for the acid-base system of the Baltic Sea, 7<sup>th</sup> Study Conference on BALTEX, Borgholm, Szwecja.
- R19. Kuliński K., Schneider B., Hammer K., Schulz-Bull D.**, 2014, Rozpuszczona materia organiczna – brakujący element w opisie systemu kwasowo-zasadowego wody morskiej, XI Konferencja „Chemia, Geochemia i Ochrona Środowiska, Sopot, Polska.
- R20. Kuliński K.**, 2014, Dissolved organic matter – a missing component in the CO<sub>2</sub> system. COST Conference “The Predictive Power of Marine Science in a Changing Climate”, Sopot, Polska.
- R21. Kuliński K.**, 2015, Badania biogeochemiczne i biochemiczne z pokładu Oceanii, XII Doroczna Konferencja Naukowa Instytutu Oceanologii PAN, Sopot, Polska.
- R22. Kuliński K., Schneider B., Hammer K., Schulz-Bull D.**, 2015, The influence of dissolved organic matter on the acid-base system of the Baltic Sea: A pilot study, EGU, Wiedeń, Austria.
- R23. Kuliński K., Szymczycha B., Schneider B., Winogradow A., Hammer K., Pempkowiak J.**, 2015, Structure and functioning of the acid-base system in the Baltic Sea, Goldschmidt2015, Praga, Czechy.
- R24. Stokowski M., Kuliński K.**, 2016, Porównanie dwóch metod pomiaru pCO<sub>2</sub> w wodzie morskiej opartych na pełnej oraz częściowej równowadze fazy ciekłej i gazowej, XII Konferencja “Chemia, Geochemia i ochrona środowiska morskiego”, Sopot, Polska.
- R25. Koziorowska K., Kuliński K., Pempkowiak J.**, 2016, Kongsfiord (Spitsbergen): właściwości stratyfikowanych osadów dennych jako wskaźniki zmian klimatycznych, XII Konferencja “Chemia, Geochemia i ochrona środowiska morskiego”, Sopot, Polska.
- R26. Kuliński K., Schneider B., Szymczycha B., Hammer K., Winogradow A., Stokowski M., Koziorowska K.**, 2016, Peculiarities of the Baltic Sea acid-base system, 1<sup>st</sup> Baltic Earth Conference, Nida, Litwa.

- R27.** Stokowski M., Schneider B., Müller J., Rehder G., **Kuliński K.**, 2017, The characteristics of the carbonate system in the Odra river estuary (Poland), International Sopot Youth Conference, Sopot, Polska.
- R28.** Winogradow A., Szymczycha B., Kozirowska K., Stokowski M., **Kuliński K.**, Pempkowiak J., 2017, Stabilne izotopy węgla jako wskaźniki pochodzenia materii organicznej w Morzu Bałtyckim. Ograniczenia związane z obszarem badań, sezonowością oraz głębokością, I Konferencja Naukowa Polskich Badaczy Morza 2017, Sopot, Polska.
- R29.** **Kuliński K.**, Szymczycha B., Winogradow A., Stokowski M., Kozirowska K., Pempkowiak J., 2017, Struktura i funkcjonowanie systemu kwasowo-zasadowego w Morzu Bałtyckim, I Konferencja Naukowa Polskich Badaczy Morza 2017, Sopot, Polska.
- R30.** Kozirowska K., **Kuliński K.**, Pempkowiak J., 2017, Inorganic and organic carbon budget in sediments of high Arctic fjords, ASLO 2017 Aquatic Sciences Meeting, Honolulu, USA.
- R31.** Kozirowska K., **Kuliński K.**, Pempkowiak, 2017, Distribution and origin of inorganic and organic carbon in the sediments of Kongsfjord (European Arctic), Goldschmidt2017, Paryż, Francja.
- R32.** Winogradow A., Szymczycha B., Kozirowska K., Stokowski M., **Kuliński K.**, Pempkowiak J., 2017, Stable carbon isotopic signatures of the Baltic organic matter - revisited. Constrains related to the origin, season, area and depth, The 11<sup>th</sup> Baltic Sea Science Congress, Rostock, Niemcy.
- R33.** **Kuliński K.**, Schneider B., Szymczycha B., Hammer K., Winogradow A., Stokowski M., Kozirowska K., Pempkowiak J., Turner D., 2018, Peculiarities of the Baltic Sea acid-base system, 5<sup>th</sup> Annual Meeting of the GOA-ON Executive Council, Sopot, Polska.
- R34.** **Kuliński K.**, Stokowski M., Szymczycha B., Hammer K., Kozirowska K., Winogradow A., Lengier M., Kłostowska Ż., Schneider B., 2018, The acid-base system of the Baltic Sea, 2<sup>nd</sup> Baltic Earth Conference The Baltic Sea Region in Transition, Helsingor, Dania.

***Plakaty naukowe zaprezentowane po uzyskaniu stopnia doktora***

- P8.** **Kuliński**, Szczepańska A., Pempkowiak J., 2010, Determination of carbon return flux from the Baltic bottom sediments, 6<sup>th</sup> Study Conference on BALTEX, Międzyzdroje, Polska.
- P9.** Maciejewska A., Dzierzbicka-Głowacka L., **Kuliński K.**, Pempkowiak J., 2010, Particulate organic carbon in the southern Baltic Sea, 6<sup>th</sup> Study Conference on BALTEX, Międzyzdroje, Polska.
- P10.** **Kuliński K.**, Pempkowiak J., 2011, The carbon budget of the Baltic Sea, EGU, Wiedeń, Austria.
- P11.** **Kuliński K.**, Kędra M., Walkusz W., Legeżyńska J., 2011, How do winter conditions change shallow benthic food webs in high Arctic - stable isotopes approach, EGU, Wiedeń, Austria.
- P12.** Maciejewska A., Szymczycha B., **Kuliński K.**, Pempkowiak J., 2011, Factors controlling DOC in the Baltic seawater as derived from measurements and segment regression modeling. 8<sup>th</sup> Baltic Sea Science Congress, Sankt Petersburg, Rosja.
- P13.** Szczepańska A., Zaborska A., Maciejewska A., **Kuliński K.**, Pempkowiak J., 2011, Determination of both organic carbon and total nitrogen accumulation rates in the Baltic sediment cores. 8<sup>th</sup> Baltic Sea Science Congress, Sankt Petersburg, Rosja.
- P14.** Szczepańska A., **Kuliński K.**, Pempkowiak J., 2011, Carbon budget of the Baltic Sea. 8<sup>th</sup> Baltic Sea Science Congress, Sankt Petersburg, Rosja.

- P15.** Maciejewska A., Dzierzbicka-Głowacka L., **Kuliński K.**, Pempkowiak J., 2011, Dissolved organic carbon in the southern Baltic Sea - numerical simulations and experimental data. 8<sup>th</sup> Baltic Sea Science Congress, Sankt Petersburg, Rosja.
- P16.** Borszcz T., Nowak M., Piwoni A., Piszewska A., Koszarowski K., Grzelak Ł., Kędra M., Kukliński P., Beldowski J., Walkusz-Miotk J., Kuliński K., 2012, Geochemia, krystalooptyka, mikrostruktury i masy szkieletów polarnych szkarłupni – pilot, Paleontologia w Oceanologii Oceanologia w Paleontologii, Młodzi w Paleontologii IV, Sopot, Polska.
- P17.** Kędra M., **Kuliński K.**, Legeżyńska J., Głuchowska M., 2013, Organic matter sources and sinks in high Arctic fjord, The Arctic Science Summit Week 2013, Kraków, Polska.
- P18.** Hammer K., **Kuliński K.**, Schneider B., Schulz-Bull D., 2013, Precision and accuracy of spectrophotometric pH measurements at environmental conditions in the Baltic Sea, 9<sup>th</sup> Baltic Sea Science Congress, Kłajpeda, Litwa.
- P19.** Koziorowska K., **Kuliński K.**, Pempkowiak J., 2014, Znaczenie obiegu węgla w rejonie Arktyki. XI Konferencja „Chemia, Geochemia i Ochrona Środowiska, Sopot, Polska.
- P20.** Koziorowska K., **Kuliński K.**, Pempkowiak J., 2015, The spatial variability of organic carbon concentrations, C/N ratios and  $d^{13}C$  in surface sediments of two high Arctic fjords (Spitsbergen). EGU, Wiedeń, Austria.
- P21.** Kuliński K., Szymczycha B., Schneider B., 2015, Structure and functioning of the acid-base system in the Baltic Sea, Euromarine Foresight Symposium "Future Coast – Europe", Berlin Niemcy.
- P22.** Pempkowiak J., Pazdro K., **Kuliński K.**, Winogradow A., Zaborska A., Węsławski M., 2015, Sedimentary carbon burial - an overlooked service of the marine environment to the mankind; quantification and evaluation, Euromarine Foresight Symposium "Future Coast – Europe", Berlin Niemcy.
- P23.** Stokowski M., Schneider B., Müller J., Rehder G., **Kuliński K.**, 2017, Charakterystyka systemu węglanowego w estuarium rzeki Odry, I Konferencja Naukowa Polskich Badaczy Morza 2017, Sopot, Polska.
- P24.** **Kuliński K.**, Schneider B., Hammer K., Winogradow A., Szymczycha B., Koziorowska K., Stokowski M., 2017, The Influence of organic matter on the acid-base system of the Baltic Sea, ASLO 2017 Aquatic Sciences Meeting, Honolulu, USA.
- P25.** Stokowski M., Schneider B., Müller J., Rehder G., **Kuliński K.**, 2017, The characteristics of the carbonate system in the Odra river estuary (Poland), The 11<sup>th</sup> Baltic Sea Science Congress, Rostock, Niemcy.
- P26.** **Kuliński K.**, Schneider B., Szymczycha B., Hammer K., Winogradow A., Stokowski M., Koziorowska K., 2017, Structure and functioning of the acid-base system in the Baltic Sea, The 11<sup>th</sup> Baltic Sea Science Congress, Rostock, Niemcy.
- P27.** Kłostowska Ż., Szymczycha B., **Kuliński K.**, Lengier M., Łęczyński L., 2018, Hydrochemical characterization of SGD in the Bay of Puck, Southern Baltic Sea, 2<sup>nd</sup> Baltic Earth Conference The Baltic Sea Region in Transition, Helsingor, Dania.
- P28.** Stokowski M., Schneider B., Rehder G., Müller J., **Kuliński K.**, 2018, The characteristics of the carbonate system in the Odra river estuary (Poland), 2<sup>nd</sup> Baltic Earth Conference The Baltic Sea Region in Transition, Helsingor, Dania.



**P29.** Lengier M., Szymczycha B., Kuliński K., Brodecka-Goluch A., Kłostowska Ż., 2018, Sediments of the Baltic Sea as a source of C, N and P, 2<sup>nd</sup> Baltic Earth Conference The Baltic Sea Region in Transition, Helsingor, Dania.

**P30.** Hammer K., Kuliński K., Szymczycha B., Koiorowska K., Stokowski M., Schneider B., 2018, The structure of the CO<sub>2</sub> system in the mouths of the continental rivers: Odra, Vistula, Leba and Slupia, 2<sup>nd</sup> Baltic Earth Conference The Baltic Sea Region in Transition, Helsingor, Dania.