

Mgr inż. Anna Pierchała

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH

Katedra Zastosowań Fizyki Jądrowej

Streszczenie rozprawy doktorskiej „Pomiary pełnego składu izotopowego wody ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{17}\text{O}$) – zagadnienia metodyczne i zastosowania w hydrologii”

Skład izotopów trwałych tlenu i wodoru w molekułach wody wykorzystywany jest od dziesięcioleci, jako znacznik w badaniach hydrologicznych. Skład ten wyrażany jest zwykle poprzez wielkość δ zdefiniowaną, jako $\delta = \frac{R_{\text{próbka}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}}$, gdzie R oznacza odpowiedni stosunek izotopowy (np. $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) w badanej próbce i w standardzie. Dzięki rozwojowi metod analitycznych (spektrometrii mas stosunków izotopowych, metod spektrometrii laserowej), możliwy stał się również pomiar stosunków izotopowych rzadziej występującego

w przyrodzie izotopu tlenu ^{17}O . Zaowocowało to rozpoczęciem badań nad możliwymi zastosowaniami pomiarów pełnego składu izotopowego wody ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{17}\text{O}$) w badaniach środowiskowych, szczególności w hydrologii i paleoklimatologii.

Podstawowym celem badań prowadzonych w ramach realizowanej rozprawy doktorskiej była szeroka ocena możliwości wykorzystania pełnego składu izotopowego wody w hydrologii. W ramach tego celu ogólnego testowane są dwie hipotezy badawcze: (i) włączenie informacji na temat zawartości ^{17}O w różnych typach wód podziemnych na terenie Polski dostarczy dodatkowego narzędzia badawczego w procesie wnioskowania o genezie tych wód; (ii) wykorzystanie trzech znaczników izotopowych w cząsteczce wody umożliwi bardziej wiarygodne oceny podziemnych składników bilansu wodnego zbiorników wód powierzchniowych, w porównaniu z dotychczas wykorzystywanymi izotopami tlenu i wodoru (^2H , ^{18}O). Są to jedne z pierwszych tego typu badań na świecie.

Integralną częścią procesu testowania sformułowanych powyżej hipotez jest teoretyczny opis procesu ewolucji składu izotopowego wody podlegającej procesowi parowania w oparciu o tzw. model Craiga-Gordona, postulujący występowanie cienkiego obszaru przylegającego do powierzchni parującej, w którym transport pary wodnej kontrolowany jest przez proces dyfuzji molekularnej. Prawidłowy opis ewolucji składu izotopowego parującego rezerwuaru wody wymaga zatem znajomości odpowiednich współczynników frakcjonowania dyfuzyjnego dla molekuł wody zawierających ciężkie izotopy ^2H , ^{18}O i ^{17}O . Podczas gdy dla dwóch pierwszych izotopów zostały one wyznaczone w kilku eksperymentach i są dostępne w literaturze, współczynnik frakcjonowania dyfuzyjnego dla ^{17}O został do tej pory wyznaczony tylko raz. We wrześniu 2020 roku opublikowana została natomiast praca Hellmanna i Harvey'a, w której podano teoretyczne wartości współczynników frakcjonowania dyfuzyjnego dla izotopologów $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$, $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$, $^1\text{H}_2^{17}\text{O}$ wyznaczone na drodze obliczeń kwantowo-mechanicznych. W ramach zrealizowanej pracy doktorskiej zweryfikowano uzyskaną przez Hellmanna i Harvey'a wartość współczynnika frakcjonowania dyfuzyjnego dla tlenu ^{17}O , w oparciu o serię odpowiednio zaplanowanych eksperymentów laboratoryjnych. Ponadto, doświadczalnie zweryfikowana została zależność kinetycznego wzbogacenia izotopowego w procesie parowania wody dla trzech jej izotopologów ($^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$, $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$, $^1\text{H}_2^{17}\text{O}$) od wilgotności względnej.

Wykorzystanie izotopów trwałych wody, jako znaczników izotopowych w konstruowaniu bilansów izotopowych jezior i zbiorników powierzchniowych oraz wykorzystaniu tych znaczników w badaniach wód podziemnych o różnej genezie i wieku wymaga również znajomości czasowych i przestrzennych zmian składu izotopowego opadów atmosferycznych. W ramach pracy prowadzony był monitoring składu

izotopowego dobowych opadów atmosferycznych zbieranych na dwóch stacjach o zróżnicowanych charakterystykach, położonych na terenie południowej Polski (nizinny obszar miejski (Kraków) oraz stacja wysokogórska położona na terenie Tatr – Kasprowy Wierch).

Testowanie sformułowanych wyżej hipotez badawczych wymagało również od strony analitycznej opracowania odpowiedniej procedury pomiarowej umożliwiającej wykonywanie rutynowych pomiarów pełnego składu izotopowego wody metodą spektrometrii laserowej. Przeprowadzono szczegółową analizę niepewności pojedynczego pomiaru, która wykazała, że w przypadku $\delta^2\text{H}$ istotnym składnikiem niepewności złożonej jest niepewność dostępnych standardów kalibracyjnych. Analiza statystyczna wyników wykazała, że zastosowana procedura pomiarowa pozwala uzyskać precyzję zbliżoną do tej gwarantowanej przez producenta spektrometru.

Kraków, 26.07.2021r