



Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,  
Wydział Matematyki, Fizyki i Informatyki  
Instytut Fizyki  
Katedra Biofizyki  
Pracownia Spektrometrii Mas

---

Plac Marii Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin  
tel. (+48 81) 5376178, fax (+48 81) 537 61 91  
e-mail: Andrzej.Pelc@poczta.umcs.lublin.pl

Dr hab. Andrzej Pelc,  
prof. UMCS

Lublin, 06.09.2021

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny M. Pierchały  
pt. “Pomiary pełnego składu izotopowego wody ( $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{17}\text{O}$ ) – zagadnienia  
metodyczne i zastosowania w hydrologii”.**

Badania składu izotopów stabilnych w różnego typu próbkach to fascynująca i dynamicznie rozwijająca się domena nauki. W tego typu badaniach analizuje się najczęściej skład najbardziej rozpowszechnionych w przyrodzie izotopów stabilnych pierwiastków lekkich jak wodór, węgiel, tlen czy siarka. W przypadku tych pierwiastków stosunkowo duże względne różnice mas poszczególnych izotopów wchodzących w skład związków chemicznych czy minerałów mogą prowadzić do wystąpienia znacznych wahań składu izotopowego względem uśrednionej - naturalnej abundancji izotopowej. To tzw. wyróżnienie izotopowe, czyli wzbogacenie lub zubożenie próbki w rzadziej występujący izotop danego pierwiastka jest bezpośrednio powiązane z procesami jakim podlegała dana próbka, oraz co jest równie istotne, dostarcza informacji o warunkach (np. temperaturze) panujących podczas tych przemian. Jak więc można się domyślać analiza izotopów stabilnych jest źródłem niesłychanie cennych informacji z punktu widzenia wielu dziedzin nauki jak np. geologii, hydrologii, kryminalistyki, medycyny, klimatologii, itd... Dzięki opracowaniu w ostatnich latach nowych metod analitycznych, możliwe jest także rozpoznanie składu izotopów o

mniejszej abundancji jak np.  $^{17}\text{O}$  czy  $^{33}\text{S}$ . Te techniki pomiarowe są ciągle rozwijane, a analiza „niestandardowych” izotopów w próbce niesie ze sobą dodatkowe dane, które umożliwiają bardziej dokładną charakterystykę procesów przeobrażania i warunków powstania dla danej próbki.

Pani mgr. inż. A. M. Pierchała w swoich badaniach zajmuje się analizą izotopów stabilnych próbek wody o różnym pochodzeniu. Oprócz standardowych badań  $\text{d}^2\text{H}$  i  $\text{d}^{18}\text{O}$  przeprowadza również analizę zawartości mniej rozpowszechnionego izotopu  $^{17}\text{O}$  w  $\text{H}_2\text{O}$ , bada więc pełny skład izotopowy wody. Badania izotopowe wody dostarczają cennych informacji na temat genezy i obszarów zasilania wód podziemnych, mieszania różnego typu wód czy też do określenia temperatury podczas zmian klimatu w historii Ziemi. W ramach swojej pracy Doktorantka skupia się zarówno na aspektach teoretycznych wymiany izotopowej, wykonuje szereg eksperymentów laboratoryjnych jak i bada skład izotopowy próbek z naturalnych systemów hydrologicznych. W swoich pomiarach Doktorantka stosuje nowoczesną metodykę badawczą – laserową spektroskopię absorpcyjną, choć również w jednym z eksperymentów, w celach porównawczych wykonuje badania konwencjonalną metodą – za pomocą spektrometru mas stosunków izotopowych (IRMS). Autorka przeprowadza analizę składu izotopowego ( $^2\text{H}$ ,  $^{17}\text{O}$  oraz  $^{18}\text{O}$ ) w następujących eksperymentach i próbkach  $\text{H}_2\text{O}$ :

- układ laboratoryjny: woda – para,
- wody opadowe (stacje: Kasprowy Wierch, Kraków) – trzyletni monitoring dobowych opadów atmosferycznych,
- wody podziemne (sześć kategorii wód, między innymi solanek z Kłodawy),
- wody jeziora Kryspinów – monitoring trwający 1 rok.

W dysertacji oprócz wyników pomiarów znajduje się dogłębna analiza i interpretacja otrzymanych wyników. Autorka swoje badania nakierowuje na podane już we wprowadzeniu dwie hipotezy badawcze, które w moim odczuciu po części pokrywają się ze sobą. Obie dotyczą zastosowania dodatkowego znacznika  $^{17}\text{O}$  w badaniach, a przez to otrzymanie nowych informacji mogących pomóc w określeniu genezy wód podziemnych i bilansu wodnego zbiorników powierzchniowych.

Tematyka badań podjętych przez Doktorantkę, jest niezwykle interesująca i aktualna. Geneza wód podziemnych ma ogromne znaczenie chociażby z punktu widzenia zapewnienia odpowiedniej ilości wody dla społeczeństwa. Rozpoznanie źródeł wody ma również niezwykle ważne znaczenie dla bezpieczeństwa w kopalniach. Bilans oraz tempo wymiany wody w zbiornikach powierzchniowych ma też bardzo istotne znaczenie zarówno

hydrologiczne jak i ekologiczne. Określenie paleotemperatury na podstawie badań izotopowych umożliwia z kolei rozpoznanie historycznych i obecnych zmian klimatycznych, co jest niesłychanie istotne w świetle postępującego ocieplenia klimatu, prowadzącego do dużych zmian środowiskowych. Badania tego typu są prowadzone w wielu ośrodkach naukowych na całym świecie. Dzięki takim badaniom jesteśmy w stanie lepiej zrozumieć procesy hydrologiczne zachodzące w danym zbiorniku oraz chronić ważne i cenne ekologicznie rezerwuary wody.

Przedstawiona do oceny rozprawa obejmuje 124 stron. Praca składa się z 8 głównych rozdziałów, w których omawiane są kolejno kwestie związane z: podstawami teoretycznymi analizy izotopowej i frakcjonowania (rozdziały 2 i 3), opis aparatury badawczej, metodyki pomiarów oraz problemów napotkanych w badaniach (rozdział 4), wyniki pomiarów i ich interpretacja (rozdziały 5 i 6). Dodatkowo w pracy umieszczono również zwięzłe posumowanie oraz bibliografię. Rozprawa zawiera również trzy dodatki i jest zilustrowana licznymi tabelami, rysunkami i wykresami.

Bibliografia składa się z ponad 140 pozycji źródłowych odnoszących się do problemów rozważanych w pracy. Zdecydowana większość publikacji ukazała się po 2000 r., co wskazuje, że temat pracy jest bardzo aktualny, cieszy się zainteresowaniem i jest wciąż nie do końca poznany. W spisie literatury brakuje jednak szczegółowych informacji o osiągnięciach Doktorantki w tej materii (np. udział w konferencjach). Miałem sposobność spotkać panią mgr inż. A.M. Pierchałę na międzynarodowej konferencji ESIR Isotope Workshop XV w 2019 roku, na której otrzymała nagrodę za prezentację swoich badań, więc jest się czym chwalić.

We wprowadzeniu Autorka jasno opisuje motywy przeprowadzenia opisanych w rozprawie badań. Pojawiają się tu także dwie hipotezy badawcze dotyczące nowych danych, uzyskanych przez jednoczesną analizę trzech izotopów stabilnych  $^2\text{H}$ ,  $^{17}\text{O}$  i  $^{18}\text{O}$  w wodzie. Podane są tu także podstawowe informacje dotyczące abundancji izotopowej w molekułę wody jak i podstawowe wielkości stosowne do opisu składu izotopowego.

Rozdział drugi zawiera omówienie procesów frakcjonowania izotopowego i porównanie teorii opisującej frakcjonowanie z wynikami eksperymentalnymi opisanymi w literaturze. Autorka skupia się na opisie frakcjonowania w warunkach równowagi, związanego z ruchem molekuł (efekt kinetyczny), w procesie mieszania substancji i kondensacji fazy ciekłej i gazowej. Na szczególną uwagę zasługuje zwłaszcza opis frakcjonowania kinetycznego – w którym autorka bierze pod rozwagę wiele czynników warunkujących ten proces, jak wilgotność względna, współczynnik dyfuzji czy parametr

zderzenia molekuł. Już ten rozdział sugeruje, że Doktorantka doskonale orientuje się w tematyce rozprawy. Niemniej jednak pojawiło się tu kilka drobnych niejasności, związanych prawdopodobnie z tym, iż Autorka traktuje je jako oczywiste. Mianowicie czy  $N$  we wzorze (2.6) rzeczywiście oznacza ilość atomów izotopu o większej abundancji (zdefiniowane na podstawie wzoru 1.1)? We wzorze (2.7) współczynnik frakcjonowania powinien zależeć odwrotnie proporcjonalnie do temperatury, jej kwadratu itd... Co oznacza wielkość  $(u)$  we wzorach (2.13)?

Rozdział trzeci to opis zależności między stosunkami izotopów trwałych w wodzie. Autorka omawia istotne zależności między „standardowymi” izotopami - Globalna Linia Wód Opadowych (z ang. GMWL), jak również takie wielkości jak nadmiar deuteru ( $d$ -excess) i nadmiar  $^{17}\text{O}$  ( $^{17}\text{O}$  – excess). Autorka bardzo dokładnie opisuje też powiązanie zmian składu izotopowego z procesami mającymi miejsce w przemianach wody (parowanie, kondensacja, resublimacja, ...) z naciskiem na praktyczną stronę wykorzystania analizy zawartości  $^{17}\text{O}$  w wodzie.

Czwarty rozdział to kompletny i szczegółowy opis aparatury badawczej i procedury wykonania eksperymentów. Na szczególną uwagę zasługuje fakt podjęcia się przez Autorkę trudnego tematu związanego z problemami pojawiających się podczas prac eksperymentalnych, jak efekt pamięci, dryf aparaturowy, czy analiza próbek wody o dużej mineralizacji. Doktorantka dość dokładnie opisuje również problematykę związaną z niepewnością, precyzją i powtarzalnością pomiarów, co nie zawsze jest spotykane w rozprawach doktorskich. W związku z dokładnymi opisami procedur pojawia się tu pytanie dotyczące liczby iniekcji badanych próbek. Mianowicie w tabeli 3.2 jest mowa o 4 dozowaniach każdej próbki, gdy tymczasem z rysunku 4.4 wynika, że efekt pamięci zanika po około 10 wstrzyknięciach próbki. Z czego wynika ta różnica w ilości pomiarów danej próbki wody?

Rozdziały 5 i 6 są osobistym wkładem pani mgr inż A. M. Pierchały do dziedziny nauki, którą Autorka się zajmuje. Ze względu na ich oryginalność, otrzymane wyniki i ich interpretację, rozdziały te trzeba uznać również za bardzo interesujące i wartościowe. W piątym rozdziale Doktorantka opisuje przeprowadzone eksperymenty mające na celu poznanie parametrów frakcjonowania kinetycznego. W ramach tych prac wykonano trzy serie pomiarowe mające na celu określenie wartości wzbogacenia dyfuzyjnego  $^1\text{H}_2^{17}\text{O}$  w powietrzu nad powierzchnią wody jak i jego zależności od temperatury i wilgotności. Znajduje się tu także dokładna analiza zjawisk zachodzących na granicy ciecz – powietrze w odniesieniu do procesów frakcjonowania izotopowego. Na szczególną uwagę, według mnie, zasługują

otrzymane przez Doktorantkę wyniki badań zmian izotopowych pary wodnej w funkcji wilgotności, pokazujące dodatnie korelacje  $d^2H$  i  $^{17}O$ -excess z wilgotnością. Autorka określiła również wartość powierzchniowego wzbogacenia izotopowego w warstwie laminarnej parującej cieczy. Okazuje się że wzbogacenie jest wyraźne tylko dla  $^2H$ , a dla  $^{17}O$  i  $^{18}O$  prawie nie występuje. Czy Autorka ma hipotezę – z czego wynika ten efekt? Opisane w tej części wyniki badań są niezwykle cenne i mogą być wykorzystane w wyjaśnieniu zjawisk występujących w warunkach naturalnych, co zresztą czyni Autorka w kolejnym - 6 rozdziale dysertacji.

W pierwszym podrozdziale tego fragmentu rozprawy pani mgr inż. A. M. Pierchała zajmuje się badaniem transportu pary wodnej w atmosferze. W tym celu przeprowadza trzyletni monitoring dobowych opadów w dwóch stacjach o odmiennych warunkach klimatycznych (Kasprowy Wierch, Kraków), jednak o podobnej charakterystyce źródeł pary wodnej. Otrzymane przez Autorkę wyniki wskazują na podniesione wartości d-excess dla opadów z Kasprowego Wierchu oraz, co ciekawe, brak sezonowych zmian tego parametru dla tej stacji. Z kolei wartość d-excess wyznaczonego dla opadów w Krakowie uwidacznia sezonowe zmiany – z najniższymi wartościami tego znacznika w okresach letnich. Autorka po szczegółowych rozważaniach wyjaśnia ten efekt odparowaniem kropeł wody podczas opadów. W kolejnym podrozdziale (6.2) Doktorantka opisuje swoje dokonania na polu rozpoznania genezy wód podziemnych. W tym celu bada i określa pełny skład izotopowy 6 kategorii wód podziemnych z obszaru Polski. Tu należy podkreślić, że według mojej wiedzy, są to pierwsze tego typu badania przeprowadzone dla wód z terenu Polski. Wprowadzenie dodatkowego znacznika  $^{17}O$  zdecydowanie poprawiło możliwości określenia genezy wód podziemnych (rys 6.9). Za bardzo interesujące i wartościowe należy też uznać rozważania Autorki na temat wpływu współczynnika aktywności wody na efekty izotopowe. Trzeba też wyraźnie podkreślić, że badania genezy wód podziemnych są niezwykle ważne z punktu widzenia bezpieczeństwa hydrologicznego kopalń. Pani mgr inż. A. M. Pierchała wykorzystuje znaczniki izotopowe w określeniu pochodzenia wód pochodzących z kopalni soli Kłodawa.

W dalszej części rozprawy (rozdział 6.3) Doktorantka zajmuje się określeniem bilansu izotopowego dla wód powierzchniowych – jeziora Kryspinów położonego w pobliżu Krakowa. Głównym celem tych badań było określenie dopływów i odpływów wód podziemnych dla tego zbiornika jak także weryfikacja wcześniejszych badań, w których przy użyciu konwencjonalnych znaczników ( $^2H$  i  $^{18}O$ ) otrzymano niejednoznaczne wartości bilansu wody. W ramach tej części rozprawy przeprowadzono roczny monitoring wody w

jeziorze, a próbki wody zostały pobrane w różnych lokalizacjach na powierzchni jak i różnych głębokości jeziora. Co warto podkreślić otrzymane wartości dopływów i odpływów podziemnych wyznaczone niezależnie przy użyciu trzech znaczników izotopowych przy uwzględnianiu oddziaływania pary wodnej z powierzchni jeziora oraz z pochodzącej ze swobodnej atmosfery mają praktycznie takie same wartości. Pokazuje to, że zastosowanie nowego znacznika  $^{17}\text{O}$  dodatkowo weryfikuje wyniki otrzymane przy zastosowaniu standardowych znaczników izotopowych wody. Na bazie otrzymanych danych i pomiarów oszacowano również czas całkowitej wymiany wody w jeziorze. Dane te można dalej odnieść do jakości i czystości wody w jeziorze. W wynikach prezentowanych w tej części rozprawy pojawiła się pewna nie opisana w treści pracy anomalia – dotycząca parowania w zimnych miesiącach (tabela 6.2). Stąd też moje pytanie - co oznacza ujemna wartość parowania?

Badania Doktorantki oraz otrzymane przez nią wyniki pokazują jak bardzo użyteczne są znaczniki izotopowe w określeniu pochodzenia i bilansu wody. Wykorzystanie dodatkowego znacznika  $^{17}\text{O}$  umożliwi jeszcze głębszy wgląd w skomplikowane procesy zachodzące w układach hydrologicznych. Muszę podkreślić, że uzyskane wyniki są bardzo interesujące a ich interpretacja jest dokładna i uwzględnia wielopłaszczyznowość procesów hydrologicznych. Na uwagę zasługuje również fakt komplementarności i sekwencji czasowej przeprowadzonych badań – od prostszych w interpretacji eksperymentów laboratoryjnych poprzez coraz to bardziej złożone układy hydrologiczne i ostatecznie rozpatrzenie powierzchniowego zbiornika wodnego z zasilaniem wodami podziemnymi i opadami atmosferycznymi.

Podsumowując, rozprawa prezentuje bardzo wysoki poziom treści, a zastosowana metodologia w pełni odpowiada przedmiotowi i celowi pracy. Autorka potrafi celująco analizować uzyskane przez siebie wyniki, a dyskusja odnosi się także do innych wyników z literatury. Uważam, że zaprezentowane w rozprawie badania i ich wyniki są bardzo ważne i oryginalne, o dużym potencjale aplikacyjnym. Praca jest napisana bardzo starannie – zauważyłem w niej jedynie parę (!) drobnych błędów - literówek. Wszelkie niedociągnięcia zauważone w pracy, a zawarte w recenzji mają raczej niewielkie znaczenie i nie mają większego wpływu na jakość pracy i jej wysoką ocenę.

### **Wniosek końcowy**

Moim zdaniem recenzowana praca zatytułowana “Pomiary pełnego składu izotopowego wody ( $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{17}\text{O}$ ) – zagadnienia metodyczne i zastosowania w hydrologii”, autorstwa mgr inż. Anny M. Pierchały spełnia wszystkie wymagania dotyczące

rozpraw doktorskich stawiane w ustawie z dnia 20 lipca 2018 r., Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018, poz. 1668 z późn. zm.) w sprawie kryteriów oceny osiągnięć osoby ubiegającej się o nadanie stopnia doktora. Biorąc powyższe pod uwagę, składam wniosek do Rady Dyscypliny Nauki Fizyczne Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie o przyjęcie rozprawy złożonej przez mgr inż. Annę M. Pierchałę i dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Jednocześnie z uwagi na bardzo wysoki poziom treści i jakość rozprawy, jak również oryginalność i wartość naukową i aplikacyjną pracy doktorskiej pani mgr inż. A. M. Pierchały stawiam wniosek do Rady Dyscypliny Nauki Fizyczne AGH o wyróżnienie rozprawy.

