

dr hab. inż. Natalia Piotrowska, prof. PŚ  
Politechnika Śląska  
Instytut Fizyki – Centrum Naukowo-Dydaktyczne  
Zakład Geochronologii i Badań Izotopowych Środowiska  
ul. Konarskiego 22B  
44-100 Gliwice

Gliwice, 17.09.2021

## RECENZJA

Rozprawy doktorskiej

**mgr inż. Anny Magdaleny 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”**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska została wykonana pod kierunkiem naukowym Pana prof. dr hab. inż. Kazimierza Różańskiego w Katedrze Zastosowań Fizyki Jądrowej, na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie.

### 1. Uwagi ogólne

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska dotyczy określania składu izotopowego wodoru i tlenu budujących cząsteczki wody i ich zastosowania do badania procesów hydrologicznych. Techniki izotopowe oparte na wskaźnikach  $\delta^2\text{H}$  oraz  $\delta^{18}\text{O}$  od kilkudziesięciu lat umożliwiają śledzenie obiegu wody na naszej planecie: od parowania wody morskiej, przez opady, infiltrację, spływy powierzchniowe i ewapotranspirację, a następnie powrót do oceanu lub atmosfery. Jako klasyczne narzędzie hydrologów pozwalają m. in. na określenie pochodzenia wód podziemnych, bilansu hydrologicznego zbiorników śródlądowych, śledzenia transportu i mieszania się wód różnej proveniencji.

Niemniej jednak i w tej dziedzinie badań następuje ciągły rozwój, a w ostatnich kilkunastu latach jego istotną część stanowią badania oparte o analizy pełnego składu izotopowego wody, uwzględniającego również izotop tlenu  $^{17}\text{O}$ . Udoskonaleniu podlegają również techniki pomiarowe, zwłaszcza te oparte o laserową spektrometrię absorpcyjną. Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Anny Magdaleny Pierchały wpisuje się w te aktualne trendy i stanowi ich cenny element.

### 2. Układ rozprawy doktorskiej

Manuskrypt pracy to 124 strony maszynopisu, w tym 19 tabel oraz 59 rysunków. Rozprawa zawiera siedem rozdziałów, w tym wprowadzenie do zagadnienia badawczego i cele pracy (rozdział 1, 3 strony), omówienie podstaw fizycznych (rozdziały 2 i 3, 13 stron), szczegółowy opis metodyki wyznaczania pełnego składu izotopowego wody (rozdział 4, 21

stron). Kolejne dwa rozdziały (5 i 6, 60 stron) stanowią przedstawienie wyników eksperymentalnych oraz ich interpretację i dyskusję. W rozdziale 7 znajduje się 3-stronicowe podsumowanie, a w rozdziale 8 – spis cytowanej literatury naukowej. Układ ten jest prawidłowy i typowy dla prac doktorskich o charakterze doświadczalnym.

Bibliografia zawiera 140 pozycji pochodzących z przedziału czasu kilkudziesięciu lat - od fundamentalnych prac dotyczących składu izotopowego wody do najnowszej literatury przedmiotu. Dobór cytowanych pozycji oceniam bardzo dobrze.

W skład rozprawy doktorskiej wchodzi również trzy dodatki. W mojej opinii dodatki A oraz B mogłyby z powodzeniem stanowić fragmenty (na przykład podrozdziały) rozdziałów odpowiednio 2 oraz 5. Dodatek C stanowią stabelaryzowane wyniki analiz i ze względu na ich ogromną liczbę uzasadnione jest zamieszczenie tabel w postaci elektronicznej na płycie CD załączonej do manuskryptu.

### **3. Język naukowy i strona edytorska rozprawy**

Język naukowy rozprawy jest staranny, a opisywane przez Autorkę zagadnienia nie budzą wątpliwości co do ich zrozumienia. Strona graficzna pracy jest niezwykle staranna, wszystkie rysunki są czytelne – nawet te przedstawiające zestawienie dziesiątek wyników analiz wraz z wynikami modelowania. W pracy odnalazłam jedynie kilka błędów edytorskich i nieścisłości (por. pkt. 6 recenzji), które nie mają wpływu na wysoką jakość jej odbioru.

### **4. Tytuł rozprawy, cele pracy, dobór metodyki badań**

Tytuł sformułowany został prawidłowo i bardzo dobrze oddaje treść rozprawy. Podobnie, postawione przez Autorkę we wprowadzeniu cele i hipotezy badawcze określone są w ścisły sposób. Prace eksperymentalne i rozważania teoretyczne przedstawione w rozprawie bez wątplenia służą realizacji celów i weryfikacji hipotez.

Metoda spektroskopii strat we wnęce optycznej (CRDS) zastosowana przez Autorkę do wyznaczania pełnego składu izotopowego wodoru i tlenu w wodzie jest adekwatna do celów pracy oraz hipotez badawczych.

### **5. Wartość naukowa rozprawy doktorskiej**

Pracę rozpoczyna wprowadzenie (rozdział 1), w którym Autorka przedstawiła syntetycznie motywację do podjęcia tematu badań, określiła cele pracy i sformułowała hipotezy (por. pkt. 4). Podała również podstawowe informacje o trwałych izotopach wodoru i tlenu oraz definicje stosowanych do wyrażania składu izotopowego wielkości.

Rozdział 2 zawiera opis procesów, które wpływają na zmienność składu izotopowego wód: frakcjonowanie izotopowe równowagowe i kinetyczne, mieszanie oraz proces Rayleigha. Opisy oparte zostały na studiach literatury przedmiotu i objęły definicje oraz równania matematyczne wiążące współczynniki frakcjonowania izotopowego zachodzącego podczas procesów fizycznych takich jak parowanie, dyfuzja, kondensacja, z parametrami obserwowanego systemu, takimi jak temperatura oraz wilgotność.

W rozdziale 3 Autorka opisała współzależności pomiędzy stosunkami izotopowymi  $\delta^2\text{H}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  oraz  $\delta^{17}\text{O}$  i  $\delta^{18}\text{O}$ , w tym podstawową dla tematu Globalną Liniją Wód Opadowych (GMWL). Szczegółowo omówione zostały procesy globalnego obiegu wody na Ziemi i ich wpływ na zmienność składu izotopowego  $\text{H}_2\text{O}$  rejestrowaną dla różnych obszarów

geograficznych dzięki sieci GNIP. Szczególny nacisk Autorka położyła na przegląd literatury dotyczącej wyjaśnienia obserwowanej na Ziemi zmienności  $\delta^{17}\text{O}$ .

Obszerny rozdział 4 rozprawy zawiera istotną część metodyczną pracy, która opisana została w sposób wyczerpujący. Na początku Autorka przedstawiła podstawy techniki spektroskopii strat we wnęce optycznej (CRDS) oraz zasadę działania stosowanego do analiz spektrometru Picarro L2140-*i* (rozdział 4.1), który umożliwia wyznaczenie pełnego składu izotopowego w próbce o objętości 1,8  $\mu\text{l}$  w czasie rzędu 1 sekundy. Protokół pomiarowy przedstawiony w rozdziale 4.2 został opracowany tak, aby zapewniać kontrolę procesu i określić odpowiednie poprawki niezbędne do korekty uzyskanych bezpośrednio wyników: efekt pamięci oraz dryft krótkookresowy, szczegółowo omówione w rozdziale 4.3. Dla ich określenia niezbędne jest wykonanie co najmniej 4 iniekcji z każdej badanej próbki oraz analizy próbek wzorców w odpowiedniej sekwencji. Przepustowość aparatury jest mimo to stosunkowo wysoka i wynosi 18 próbek o nieznanym składzie izotopowym na dobę, co w połączeniu z automatyzacją pomiarów pozwala na bardzo sprawne ich prowadzenie.

Kolejny rozdział (4.4) zawiera opis kalibracji wyników pomiarowych, wykonywaną w oparciu o co najmniej dwa wzorce dla każdej serii pomiarowej. Szczegóły dotyczące kalibracji wzorców wewnętrznych zostały przez Autorkę wraz z zespołem opublikowane w czasopiśmie i jako takie nie zostały włączone do rozprawy doktorskiej, lecz dowodzą świetnego opanowania podstaw metodyki pomiarowej.

Analizy niepewności pomiarowych zawarte w rozdziale 4.5 przeprowadzone zostały poprawnie i wnikliwie, łącznie z analizą wpływu niepewności poszczególnych wielkości podlegających pomiarowi na niepewność końcowej wartości  $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^{17}\text{O}$ . Rozdział 4.6 zawiera dyskusję i opracowanie statystyczne dotyczące precyzji krótko- i długoterminowej, którą Autorka osiągnęła w ciągu 4 lat prowadzenia analiz. Na tę drugą niebagatelną wpływ miała czystość modułu iniekcji, która staje się problematyczna przy analizach izotopowych próbek silnie zmineralizowanych. Zagadnienie to porusza Autorka w kolejnym rozdziale (4.7). Eksperymenty przeprowadzone dla próbek solanek przygotowanych w laboratorium spektrometrii mas ZFS AGH wskazały, że analizy wód zawierających sole magnezowe są szczególnie kłopotliwe. Ostatni rozdział części metodycznej Autorka poświęciła na omówienie specyfiki pomiarów wykonywanych przy pomocy spektroskopii laserowej dla próbek zawierających związki organiczne pomimo, że takich próbek praktycznie nie analizowała.

Rozdział 5 rozprawy prezentuje oryginalne wyniki eksperymentalne uzyskane przez Autorkę nad badaniem efektów izotopowych występujących w procesie parowania wody, wykonanych przede wszystkim w celu doświadczalnej weryfikacji teoretycznie określonych wartości: wzbogacenia dyfuzyjnego  $^{17}\epsilon_{diff}$ , jak również zależności wzbogacenia izotopowego związanego z frakcjonowaniem kinetycznym w procesie parowania od temperatury i wilgotności względnej. Z zadania tego Autorka wywiązała się znakomicie, uzyskując zgodną z przewidywaniami teorii wartość współczynnika  $^{17}\epsilon_{diff}$ . Również charakter zależności współczynników frakcjonowania dyfuzyjnego dla  $^2\text{H}$ ,  $^{18}\text{O}$  i  $^{17}\text{O}$  od wilgotności względnej został potwierdzony w eksperymentach Autorki, określona doświadczalnie zależność od temperatury jednak jest rozbieżna z teorią. Nowatorskim osiągnięciem Autorki jest wyznaczenie powierzchniowego wzbogacenia izotopowego w ciekłej warstwie laminarnej parującej cieczy.

W rozdziale 6 rozprawy Autorka zaprezentowała i zweryfikowała trzy różne przykłady możliwości wykorzystania informacji o pełnym składzie izotopowym wody w hydrologii.

Pierwszym z nich jest trzyletni ciąg danych izotopowych uzyskany dla dobowych opadów atmosferycznych dla Krakowa i Kasprowego Wierchu (rozdział 6.1). Wyniki te Autorka korelowała z temperaturą, sumą opadów oraz wilgotnością względną. Wykreśliła też lokalne linie wód opadowych (LMWL). Istotnym wnioskiem z analiz wyników jest stwierdzenie wpływu częściowego odparowania kropel deszczu na ich drodze od podstawy chmur do powierzchni ziemi na skład izotopowy wody w opadach zbieranych w Krakowie. Wniosek ten Autorka poparła rozważaniami modelowymi. Modelowanie trajektorii wstecznych wilgotnych mas powietrza przy pomocy modelu HYSPLIT pozwoliło na stwierdzenie, że obszary źródłowe pary wodnej dla obu stacji są podobne. Tak długi ciąg danych izotopowych o wysokiej dobowej rozdzielczości jest unikalny i stanowi cenne narzędzie do testowania modeli transportu pary wodnej w atmosferze.

Drugim przykładem zastosowania w hydrologii jest uzupełnienie przeprowadzanych wcześniej analiz izotopowych  $\delta^2\text{H}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  wód podziemnych o wyznaczenie  $\delta^{17}\text{O}$  (a właściwie  $\Delta^{17}\text{O}$ ). Pomiary wykonała Autorka dla sześciu różnych typów genetycznych wód podziemnych, a wyniki pozwoliły na dodatkową weryfikację określonej wcześniej genezy wód. Problematyczne okazały się wody solankowe Kłodawy, ze względu na wysoką niepewność uzyskanych wartości  $\Delta^{17}\text{O}$  spowodowaną trudnościami technicznymi omówionymi wcześniej w rozdziale 4. Wszystkie wyniki mają jednak wysoką wartość naukową jako badania nowatorskie w skali świata.

Trzecim obiektem badań było jezioro Kryspinów, które zasilane jest wodami podziemnymi. Dzięki rocznemu monitoringowi meteorologicznemu, hydrologicznemu oraz wyznaczeniu składu izotopowego wód jeziornych, podziemnych i opadu atmosferycznego Autorka uchwyciła sezonowość zmian badanych wielkości. Wykonane zostały obliczenia bilansu masowo-izotopowego uwzględniające dopływ i odpływ podziemny, opad oraz parowanie. Istotne okazało się uwzględnienie mieszania się pary wodnej pochodzącej z odparowanej wody jeziornej z parą wchodzącą w skład tzw. wolnej atmosfery. Końcowym efektem obliczeń jest oszacowanie istotnego z praktycznego punktu widzenia czasu wymiany wody w jeziorze na ok. 16 miesięcy. Ważnym osiągnięciem Autorki jest uzyskanie spójnych wyników bilansu wykorzystującego izotopy  $^2\text{H}$ ,  $^{18}\text{O}$  i  $^{17}\text{O}$  oraz wniosek, że zastosowanie dodatkowego znacznika w postaci  $\delta^{17}\text{O}$  nie prowadzi do znaczącego udoskonalenia bilansu. Zastosowane przez Autorkę skrupulatne podejście do analiz może z powodzeniem być stosowane w przyszłości do badania kolejnych zbiorników.

## 6. Uwagi krytyczne i pytania

- Autorka nie podała sposobu poboru dobowych próbek opadów na dwóch stacjach badawczych (rozdział 6.1). Wydaje się to być istotnym zagadnieniem, jak również wyzwaniem logistycznym i technicznym, na przykład w dni, kiedy opad był znikomy (np. 0,1 mm). Z jakiej powierzchni zbierany był opad? Czy stosowano automatyzację tego procesu?
- Podobnie, nie został podany sposób poboru próbek wód podziemnych; co do kłodawskich solanek Autorka wspomina jedynie, że pochodzą one z lat 2017 i 2018. Jeżeli korzystano z próbek archiwalnych to warto byłoby to wyraźnie zaznaczyć, jeśli możliwe to z odniesieniem do wcześniejszych opracowań. Pobór wód w Wysowej

Zdroju został krótko opisany, a opróbowanie wód jeziora Kryspinów przedstawione wystarczająco szczegółowo.

- Jak długo prowadzona była ekwilibracja próbek wód solankowych z CO<sub>2</sub> w celu pomiarów przy pomocy techniki IRMS (rozdział 6.2.1.2)? Autorka wspomina na str. 43, że „może ona trwać nawet dwa miesiące”, na str. 84 wspomina „długotrwałą ekwilibrację”, lecz brak jest konkretnej wartości.
- Niedopowiedzenie wystąpiło w jednostce zmian objętości jeziora (str. 94, równanie 6.5 z opisem), gdzie  $dV_L/dt$  powinno być wyrażone w jednostkach objętości na jednostkę czasu, np. m<sup>3</sup>/rok. Autorka postuluje natomiast, że „składowe po prawej stronie równania bilansowego są funkcjami czasu i mogą być wyrażone np. w mm/rok” i w jednostkach mm podaje roczne wartości dopływu i odpływu wynikające z modelowania (tab. 6.4 i 6.5). Strumienie objętościowe w m<sup>3</sup>/rok podane są dopiero na stronie 104, jako wartości odniesione do powierzchni jeziora.
- Nie zostało jasno sprecyzowane, jaką część wyników i wniosków dotyczących modelowania trajektorii wstecznych mas powietrza przy pomocy modelu HYSPLIT wykonał Piotr Kukiełka na potrzeby pracy inżynierskiej, a jaka jest dziełem Autorki i wkładem do rozprawy doktorskiej.
- Używanie żargonu naukowego, którego trudno się całkowicie pozbyć, jak np.:
  - „...każda z analizowanych próbek zmierzona została...” (str. 84, akapit 2), „...zmierzone ponad 3000 próbek...” (str. 108, akapit 1) oraz w kilku innych miejscach, podczas gdy próbki poddać można analizie, wyznaczyć ich skład izotopowy, itp.;
  - „wody o początkowym składzie izotopowym [...] parującej do atmosfery o składzie izotopowym...” (str. 51, podpis rys. 5.2), gdzie w drugiej części zdania chodzi o skład izotopowy pary wodnej w atmosferze;
  - „wartość frakcjonowania izotopowego” zamiast „wartość współczynnika frakcjonowania izotopowego” (np. str. 108, akapit 2).
- Rysunek na stronie 43 powinien mieć numer 4.11 zamiast 4.3.
- Prowadzenie tak szerokiego zakresu badań i analizy tysięcy próbek wymagały niewątpliwie odpowiednich środków finansowych i prac organizacyjnych. Dla zaspokojenia ciekawości recenzentki – czy badania Autorki związane były z realizacją projektów badawczych?

## 7. Wnioski końcowe

Za pierwsze kluczowe osiągnięcie mgr inż. Anny Magdaleny Pierchały uważam opracowanie metodyki wyznaczania pełnego składu izotopowego wód o różnym pochodzeniu przy pomocy spektrometru CRDS. To cenne narzędzie umożliwia uzyskanie wyników o wysokiej rozdzielczości w stosunkowo niedługim czasie, co ma niebagatelne znaczenie przy współczesnych wymaganiach, zwłaszcza we współpracy z potencjalnymi beneficjentami badań spoza jednostek naukowych – jednostkami samorządowymi lub przedsiębiorstwami hydrogeologicznymi.

Drugim istotnym w mojej opinii osiągnięciem jest konfrontacja opublikowanych rozważań teoretycznych na temat frakcjonowania izotopowego podczas parowania wody z wynikami badań eksperymentalnych wykonanych przez Autorkę. W swoich rozważaniach Autorka uwzględniła kompletny model parowania Craiga-Gordona. Wyznaczyła doświadczalne parametry turbulencji oraz współczynnik frakcjonowania izotopowego zachodzącego

w procesie dyfuzji molekuł  $^1\text{H}_2^{17}\text{O}$  w powietrzu. Uważam, że to osiągnięcie przyczyniło się do rozwoju nauk fizycznych.

Trzecim osiągnięciem Autorki jest skrupulatne przetestowanie metodyki na różnorodnych rzeczywistych obiektach badań i wyciągnięcie gruntownych wniosków, na których bazować mogą prace badawcze nad kolejnymi stanowiskami.

Podsumowując recenzję stwierdzam, że Autorka rozprawy wykonała rzetelną pracę eksperymentalną, popartą dogłębnym zrozumieniem i opisem zjawisk frakcjonowania izotopowego przy pomocy równań matematycznych. Autorka bez wątpienia posiada odpowiednią wiedzę oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. W podsumowaniu rozprawy nakreśliła kilka tematów badań naukowych wartych kontynuacji i wyrażam nadzieję, że podejmie się tego wyzwania.

Pragnę również podkreślić interdyscyplinarny charakter rozprawy, który obejmuje zastosowanie izotopowych, fizycznych metod badań, do rozwiązania zagadnień hydrologicznych, których znajomości również Autorka dowiodła.

Uważam, iż mgr inż. Anna Magdalena Pierchała w pełni zrealizowała założony cel swojej pracy, a recenzowana rozprawa spełnia wszelkie wymagania stawiane pracom doktorskim według Art.187. Ustawy *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce*.

Wnoszę o dopuszczenie Autorki rozprawy do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Wnioskuję również o wyróżnienie rozprawy w uznaniu jej wysokiej wartości naukowej.

