

P O L I T E C H N I K A Ś L Ą S K A

INSTYTUT FIZYKI
CENTRUM NAUKOWO – DYDAKTYCZNE
ZAKŁAD ZASTOSOWAŃ
RADIOIZOTOPÓW

GADAM Centre of Excellence

KONARSKIEGO 22b
44-100 GLIWICE, POLAND
T: +48 32 237 22 54
Anna.Pazdur@polsl.pl
www.carbon14.pl

NIP: 631-020-07-36 / REGON: 000001637 / ING BANK ŚLĄSKI SA O/GLIWICE / NR RACHUNKU: 60 1050 1230 1000 0002 0211 3056

Gliwice, 1 września 2016 r.

Ocena pracy doktorskiej

Mgr Beaty Gebus

Tytuł pracy:

**Badania składu izotopowego azotanów ($\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$), siarczanów ($\delta^{34}\text{S}$, $\delta^{18}\text{O}$)
i fosforanów ($\delta^{18}\text{O}$) w zbiornikach wodnych – metody i zastosowania**

Promotor pracy:

Prof. dr hab. Stanisław Hałas

Praca została wykonana w Zakładzie Spektrometrii Mas Instytutu Fizyki UMCS

Praca doktorska posiada charakter wybitnie eksperymentalny, związany z metodyką pomiarów składu lekkich izotopów stabilnych azotu, tlenu i siarki w azotanach, siarczanach i fosforanach występujących pospolicie w lądowym środowisku wodnym Ziemi. Związki te występują w postaci jonowej w roztworze wodnym, a skład izotopów stabilnych, w szczególności w jonach NO_3^- , SO_4^{2-} oraz PO_4^{3-} , pozwala uzyskać ważne informacje dla hydrogeologii o źródle tych jonów, a w konsekwencji o pochodzeniu mas wody mieszających się w zbiorniku wodnym oraz o udziale poszczególnych wód w mieszaninie. Praca została wykonana w laboratorium spektrometrii mas, laboratorium o wieloletniej tradycji badawczej w zakresie analizy izotopów stabilnych w różnych środowiskach Ziemi, znanym w kraju i na świecie, pod kierunkiem wybitnego specjalisty w dziedzinie spektrometrii mas Profesora Stanisława Hałasa.

Autorka pracy postawiła sobie za cel:

1. Opracowanie nowej metody „off-line” równoczesnego otrzymywania N_2 i CO_2 z badanych próbek azotanów, a następnie rozdzielenie tych gazów do pomiaru względnej zawartości izotopów ^{15}N i ^{18}O metodą spektrometrii mas. Pomiar $\delta^{15}N$ i $\delta^{18}O$ wykonany w tak spreparowanych próbkach powinien zapewnić wysoką precyzję pomiaru, w odróżnieniu od stosowanej zwykle metody „on-line”. Dla potrzeb preparatyki próbek azotanów zostało zbudowane stanowisko do oczyszczania próbek wody oraz ekstrakcji azotanów na żywicach anionowymiennych jak również linia próżniowa do otrzymywania N_2 i CO_2 . Wykonane zostały badania poprawności nowej metody poprzez badanie jej wydajności, wykonanie wielu analiz wzorców laboratoryjnych, badanie powtarzalności wyników pomiarów. Ta część eksperymentalna pracy została wykonana z wielką wnikliwością i starannością i stanowi oryginalny, najważniejszy w pracy dorobek naukowy autorki.
2. Zbudowanie stanowiska do ekstrakcji jonów PO_4^{3-} z fosforanów rozpuszczonych w wodzie i ich konwersji do związku Ag_3PO_4 . Związek ten był źródłem CO_2 uzyskiwanego na stanowisku zbudowanym wcześniej w Zakładzie Spektrometrii Mas i służył do dalszej analizy składu izotopowego tlenu w fosforanach (wyznaczenie $\delta^{18}O$) za pomocą spektrometru masowego.
3. Pomiar składu izotopowego siarki ($\delta^{34}S$) i tlenu ($\delta^{18}O$) w siarczanach wytrąconych z wody w postaci siarczanu baru $BaSO_4$ poprzez analizę, za pomocą spektrometru masowego, gazów SO_2 i CO_2 uzyskanych z siarczanu, z wykorzystaniem istniejących już w Zakładzie stanowisk.

Metodyka warsztatu badań autorki pracy świadczy zarówno o umiejętności organizacji warsztatu badań, jak również posługiwania się różnorodną metodyką pomiarową stosowaną w spektrometrii mas. Na poprawne opanowanie metod pomiarowych przez autorkę pracy wskazuje prezentacja wyników badań, ich interpretacja i wyciągnięte wnioski.

Opis części eksperymentalnej i wyników badań zawarty w rozdziałach od 6. do 9. pracy, poprzedza pięć rozdziałów obszernego wstępu, który zawiera opis podstawowych pojęć stosowanych w praktyce pomiarów metodą spektrometrii mas, objaśnienia zjawisk fizycznych i chemicznych prowadzących do frakcjonowania izotopów, ich podstawy teoretyczne, opis cykli biogeochemicznych azotu, siarki i fosforu i wpływu człowieka na obieg tych pierwiastków na Ziemi, przedstawienie zjawiska eutrofizacji naturalnej i antropogenicznej zbiorników wodnych. Wstęp napisany jest przejrzyście, z uwzględnieniem najnowszych opracowań literaturowych i uzasadnia podjęte badania doświadczalne. W rozdziale 10. autorka przedstawia opis terenowy stanowiska hydrologicznego z którego

pochodzą badane próbki wody (3 stanowiska w Zalewie Zemborzyckim), własności fizykochemiczne wód, własne wyniki ich analiz izotopowych tlenu, siarki i azotu oraz próbę interpretacji środowiskowych uzyskanych wyników badań. Rozdział 11. zawiera podsumowanie wyników pracy.

Za główne osiągnięcia pracy można uznać:

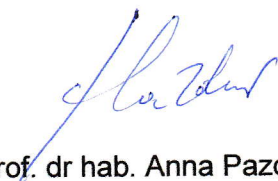
1. Opracowanie nowej metody „off-line” do precyzyjnego wyznaczania składu izotopów stabilnych tlenu i azotu w azotanach rozpuszczonych w wodzie (w jonach NO_3^-), po równoczesnej konwersji próbek azotanu do postaci N_2 i CO_2 . Poprawność metody potwierdziła autorka licznymi testami pomiarowymi odpowiednich delt izotopowych. Osiągnięta została wysoka precyzja pomiarów $\delta^{15}\text{N}$ i $\delta^{18}\text{O}$. Niepewność pomiarów obydwu delt, wynikająca z powtarzalności preparatyki próbek, wynosi odpowiednio 1‰ i 0,3‰ i jest porównywalna do precyzji osiąganey w innych metodach preparatyki próbek do analiz składu izotopowego azotanów metodą spektrometrii mas. Na podkreślenie zasługuje również bardzo wysoka, prawie 100 % wydajność konwersji pośredniego związku AgNO_3 do postaci N_2 i CO_2 , co ma istotne znaczenie w optymalizacji wielkości próbek wody przeznaczonych do analiz izotopowych.
2. Powyższą metodę autorka zastosowała do analizy wód mieszających się w dużym rezerwarze wody, jaką stanowi Zalew Zemborzycki. Wykonane analizy składu izotopowego tlenu i azotu w azotanach oraz tlenu i siarki w siarczanach umożliwiły określenie pochodzenia tych związków chemicznych (pochodzenie naturalne lub antropogeniczne) oraz stopnia eutrofizacji zbiornika. Wynik ten ma ważne znaczenie z punktu widzenia zastosowania metody izotopów stabilnych do badań z zakresu ochrony jakości wód i stanowi niewątpliwy sukces wykonanych badań. Nie udało się autorce wykonać analiz izotopowych tlenu w fosforanach próbek wody (w jonach PO_4^{3-}) pochodzących z Zalewu, metodą „off-line”, ze względu na zbyt małe stężenia fosforanów, co nie umniejsza w istotny sposób znaczenia i wartości pracy.

Praca zawiera 11 rozdziałów uporządkowanych w przejrzystą i łatwo czytelną całość, w tym podsumowanie i wnioski końcowe, wykaz cytowanych publikacji zawierający 225 pozycje oraz „słowniczek” – wykaz stosowanych podczas redakcji pracy skrótów nazw wraz z objaśnieniami, zamieszczony tuż przed rozdziałem 1. Redakcja pracy jest bardzo staranna, a tekst napisany bardzo poprawną polszczyzną.

W podsumowaniu oceny stwierdzam, że autorka pracy wykonała dużą i rzetelną pracę eksperymentalną. Wykazała się znajomością zagadnień z fizyki jądrowej – spektrometrii

mas, geologii, geochemii izotopów, która umożliwiła poprawne wykonanie badań fizycznych, chemicznych, ocenę wiarygodności badań i ich interpretację. Praca ma charakter interdyscyplinarny, z głównym naciskiem na aspekt badań fizycznych, na styku fizyki i chemii oraz nauk o naturalnym i przekształconym przez człowieka środowisku Ziemi. Skupia się na zastosowaniu metod fizycznych i chemicznych w badaniach składu izotopowego wód w środowisku lądowym Ziemi, co stanowi niewątpliwie jej cenny walor.

Uważam, iż mgr Beata Gebus w pełni zrealizowała założony cel swojej pracy, a praca spełnia wszelkie wymagania stawiane pracom doktorskim. Za ogromny wkład pracy i rzetelność badań wnoszę o jej wyróżnienie.



Prof. dr hab. Anna Pazdur