

Prof. dr hab. inż. Kazimierz Różański  
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej  
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica  
al. Mickiewicza 30  
30-059 Kraków

## **RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

**mgr Beaty Gebus**

**"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"**

### **1. Wprowadzenie**

Rozprawa doktorska Pani mgr Beaty Gebus dotyczy możliwości wykorzystania składu izotopowego azotanów, siarczanów oraz fosforanów rozpuszczonych w wodach powierzchniowych (rzeki, jeziora, sztuczne zbiorniki zaporowe) jako indykatorów procesów eutrofizacji tych wód. Mimo iż punkt ciężkości rozprawy leży niewątpliwie po stronie rozwiązywania trudnych zagadnień metodycznych związanych z analizą składu izotopowego azotu, siarki i tlenu zawartych w badanych substancjach (stosunki izotopowe  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  oraz  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  w azotanach,  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  oraz  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  w siarczanach i  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  w fosforanach), doktorantka zaprezentowała również przykład wykorzystania rozwiniętych przez nią metod pomiarowych w badaniach realnego obiektu (Zalew Zemborzycki koło Lublina). Rozprawa doktorska Pani Beaty Gebus jest dobrym przykładem podejścia interdyscyplinarnego do rozwiązywania problemów środowiskowych, w którym łączy się metody i narzędzia wypracowane na gruncie fizyki, chemii, biologii i nauk o Ziemi w celu lepszego zrozumienia procesów kontrolujących stan środowiska i roli człowieka w modyfikowaniu tego stanu. Rolą fizyka jest tutaj dostarczenie odpowiednich narzędzi analitycznych do tego typu badań.

Odpowiednie rozpoznanie i zarządzanie krajowymi zasobami wody ma istotne znaczenie dla gospodarki naszego kraju, szczególnie w świetle postępujących zmian klimatu. Polska jest krajem ubogim w wodę i postępujące globalne ocieplenie powodować będzie coraz silniejszą presję na istniejące zasoby wód powierzchniowych i podziemnych w celu zaspokojenia rosnących potrzeb przemysłu i rolnictwa a także zaopatrzenia ludności kraju w wodę pitną dobrej jakości. W tym kontekście jakość wód powierzchniowych i podziemnych w Polsce nabiera szczególnego znaczenia. W przypadku wód powierzchniowych, jak słusznie zauważa Autorka rozprawy, jednym z głównych problemów jest eutrofizacja. Przedmiot rozprawy Pani mgr Beaty Gebus dobrze wpisuje się w tą ważną tematykę badawczą.

### **2. Struktura pracy**

Rozprawa doktorska liczy 156 stron. Składa się na nią Wprowadzenie, dziesięć Rozdziałów, Podsumowanie oraz Bibliografia. We Wprowadzeniu Autorka przedstawia tematykę badawczą i formułuje cele rozprawy. Zawiera ono również słowniczek stosowanych akronimów i terminów. Rozdział 1 definiuje podstawowe wielkości stosowane w badaniach składu izotopów trwałych oraz zawiera ogólne informacje o procesach frakcjonowania izotopowego. Rozdziały 2, 3 i 4 stanowią obszernie omówienie własności fizyko-chemicznych, transformacji w środowisku oraz dostępnych informacji o zmienności składu izotopowego związków chemicznych będących przedmiotem zainteresowania Autorki (azotany, siarczany, fosforany). W Rozdziale 5 Autorka podaje podstawowe informacje dotyczące procesu eutrofizacji i metod jego opisu. Opis badanego obiektu (Zalew Zemborzycki) przedstawiony został w Rozdziale 6. Rozdziały 7, 8 oraz 9 zawierają szczegółowy opis procedur przygotowania prób do analiz składu izotopowego azotanów, siarczanów oraz fosforanów zastosowanych przez doktorantkę. W szczególności, dotyczy to nowej metody przygotowania prób do

analiz składu izotopowego azotanów zaproponowanej przez Autorkę. Rozdział 10 jest opisem wykonanych przez Autorkę badań terenowych wykonanych na Zalewie Zemborzyckim, uzyskanych rezultatów i wniosków z nich wypływających. Pracę zamyka Podsumowanie oraz obszerny spis literatury zawierający 216 pozycji

### 3. Ocena pracy

#### Uwagi ogólne

Jak wspomniano wyżej, recenzowana rozprawa dobrze wpisuje się w nurt interdyscyplinarnych badań dotyczących ważnych problemów środowiskowych. Jest to również pierwsza próba na gruncie krajowym wykorzystania informacji o składzie izotopowym azotanów, siarczanów i fosforanów obecnych w wodach powierzchniowych kontekście badań jakości wód tych wód. Na szczególne uznanie zasługuje autorska metoda *off-line* przygotowania prób do analiz składu izotopowego azotanów, opracowana przez doktorantkę. Pozwala ona na uproszczenie i przyspieszenie procedury analitycznej a także wydatne zmniejszenie wielkości próby wody koniecznej do analizy w porównaniu z podobnymi rozwiązaniami znanymi z literatury. W opinii recenzenta jest to najbardziej wartościowa część pracy. W stopniowym doskonaleniu opracowywanej procedury przygotowywania prób do analiz izotopowych widać jak na dłoni podejście fizyka do rozwiązywanego problemu. Doktorantka przeprowadza dogłębną analizę przyczyn niepowodzeń na kolejnych etapach rozwoju metody, na tej podstawie proponuje odpowiednie modyfikacje, przeprowadza eksperyment sprawdzający, itd. Cennym wkładem autorki jest również krytyczne podejście do stosowanych obecnie metod *off-line* przygotowania prób, wskazanie słabych punktów w tych metodach i przyczyn błędów systematycznych.

Do pomiarów składu izotopowego siarczanów ( $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) oraz tlenu  $^{18}\text{O}$  w fosforanach Autorka wykorzystała metody opracowane wcześniej w Zakładzie Spektrometrii Mas Instytutu Fizyki UMCS. Włożyła natomiast mnóstwo wysiłku we wdrożenie i przetestowanie skomplikowanej procedury wydzielania fosforanów z wód powierzchniowych, charakteryzujących się bardzo niskim stężeniem tych związków, przy obecności dużych stężeń rozpuszczonego węgla organicznego. Jest to również duże osiągnięcie Autorki.

Dużą wartość w opinii recenzenta niosą w sobie rozdziały 2, 3 i 4 rozprawy. Autorka dokonała w nich obszernego przeglądu stanu wiedzy na temat azotanów, siarczanów i fosforanów, ich roli w procesach środowiskowych oraz dostępnych informacji dotyczących zmienności składu izotopowego tych związków w środowisku wodnym. Przegląd ten, wsparty obszerną literaturą, stanowi cenne źródło informacji dla wszystkich tych którzy chcieliby pójść w ślady Autorki i stosować metody izotopowe w badaniach procesów eutrofizacji.

Należy zgodzić się z Autorką która w podsumowaniu rozprawy pisze że niepewność oznaczania składu izotopowego azotanów rozpuszczonych w wodach przy pomocy opracowanej przez nią metody wynosząca ok.  $\pm 0.3\%$  dla  $\delta^{18}\text{O}$  oraz  $\pm 1\%$   $\delta^{15}\text{N}$  jest zupełnie wystarczająca dla zastosowań środowiskowych tego typu analiz. Autorka pomija jednak milczeniem kwestię błędów systematycznych. Z zestawienia wyników analiz standardu laboratoryjnego o znanym składzie izotopowym oraz standardu IAEA- $\text{NO}_3$  (str. 120) wynika że (i) poprawki te nie są pomijalnie małe, (ii) wielkość tych poprawek jest funkcją mierzonego składu izotopowego. To oznaczałoby problemy z liniowością skali spektrometru mas. Zabrakło w pracy analiz składu izotopowego materiałów referencyjnych o znacząco różnym składzie izotopowym (np. USGS-35 i USGS-32), co mogłoby umożliwić wprowadzenie odpowiednich korekt będącymi funkcją mierzonych wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^{15}\text{N}$ .

Pewien niedosyt pozostawia przedstawiona przez Autorkę w Rozdziale 10 próba wykorzystania narzędzi izotopowych prezentowanych w pracy do badania rzeczywistego obiektu jakim jest Zalew Zemborzycki. Co prawda Autorka zastrzega się że jej pomiary miały charakter rekonesansowy i że potrzebne byłyby bardziej szczegółowe badania (co jest niewątpliwie zgodne z prawdą) niemniej

jednak nawet te skromne dane uzyskane przez Autorkę dostarczają szeregu interesujących informacji o badanym obiekcie, które nie do końca zostały przez nią wyartykułowane w tekście rozprawy.

Zdecydowany sprzeciw recenzenta budzi strona redakcyjna rozprawy. Stwierdzam że Autorce zabrakło chyba czasu (a może i chęci) do uważnego przeczytania całości rozprawy przed jej opracowaniem. Moje uwagi krytyczne dotyczą układu pracy, jak również bibliografii. We Wprowadzeniu do tekstu rozprawy pojawia się 2-stronicowy Słowniczek który zawiera szereg definicji i wyjaśnienia stosowanych akronimów. Nie wszystkie z nich występują w tekście rozprawy a z kolei w tekście pojawia się szereg akronimów które nie występują w Słowniczku. Ponadto, brak jest konsekwencji w stosowanych akronimach; raz są to pierwsze litery nazwy angielskiej (np. AOB - Ammonia Oxidizing Bacteria) a innym razem skrót tworzony jest od nazwy polskiej (np. BRS - bakterie redukujące siarczany). W tekście powtarzane są również definicje występujące w Słowniczku. Nie jest dla mnie jasna rola tego Słowniczka. Uważam, że lepiej byłoby gdyby się w ogóle nie pojawił w pracy.

Rozdział 6 zawierający informacje nt. Zalewu Zembrzyckiego powinien być włączony do Rozdziału 10 gdzie przedstawione są wyniki badań prowadzonych na tym obiekcie. Z kolei, podrozdział 10.3 (Pomiar  $\delta^{15}\text{N}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^{34}\text{S}$  na zmodernizowanym spektrometrze mas MI-1305) umieszczony w rozdziale opisującym badania Zalewu Zembrzyckiego, powinien być przeniesiony do części metodycznej pracy i stanowić osobny rozdział (kolejny po obecnym Rozdziale 9).

W obszernej bibliografii która liczy 216 pozycji recenzent nie odnalazł aż 35 pozycji cytowanych w tekście rozprawy. Z kolei, 37 pozycji występujących w spisie literatury nie jest cytowane w tekście. Aby ułatwić Autorce ewentualne korekty tekstu, w aneksie do niniejszej recenzji pozycje te zostały wyszczególnione.

#### Uwagi szczegółowe

Str. 6, wiersz 2 od góry - proponuje zamiast słowa "surowiec" słowo "substancja"

Str. 6, wiersz 3 od dołu - powinno być "...  $\delta^{18}\text{O}$  w  $\text{SO}_4^{2-}$ "

Str. 7, wiersz 9 od dołu - powinno być " (odpowiednio  $\delta^{34}\text{S}$  i  $\delta^{18}\text{O}$ )."

Str. 7, wiersz 1 od dołu - powinno być "Przedstawiono procesy, w których...."

Str. 8, wiersze 9 i 13 od góry - powinno być "...nowej metody przygotowania prób"

Str. 11, wiersz 8 od góry -  $^{32}\text{Si}$  jest również izotopem kosmogenicznym produkowanym w atmosferze

Str. 11, wiersz 7 od dołu - powinno być "...własności fizykochemicznych cząsteczek...."

Str. 11, wiersz 3 od dołu - powinno być "...bliżej przedstawiony."

Str. 11, wiersz 1 od dołu - powinno być "...metod pomiaru...."

Str. 16, wzór 1.13 - pomyłka w nawiasie. Powinno być " $=(1 + ^{17}\epsilon)^2$ "

Str. 16, wiersz 6 od dołu - brak wyjaśnienia skrótu "amu"

Str. 17, brak uzasadnienia wzoru 1.18 ew. odpowiedniej referencji. Współczynnik liczbowy wynosi 0.529.

Str. 17, wiersz 5 od dołu - brak wyjaśnienia skrótu VCDT

Str. 18, zależność 1.22 - stała równowagi K jest definiowana dla odpowiednich stężeń molowych substratów i produktów reakcji wymiany i dopiero z tej definicji wynika zależność 1.22 a nie odwrotnie.

Str. 19, wiersz 11 od góry - skreślić "przyjmuje"

Str. 20, wiersz 6 od dołu - co to są "procesy niepełne"?

Str. 21, wiersze 3, 7, 12 od dołu - brak rozszyfrowania skrótu KIE (Kinetic Isotope Effect).

Str. 21, nie wiadomo o jaką autorkę chodzi (wiersz 4 od dołu). To samo dotyczy "kompleksu aktywnego (wiersz 2 od dołu).

Str. 22, rys. 1.4 - brak składu izotopowego oceanu

Str. 23, wiersz 6 od dołu - powinno być "do najlepiej poznanych..."

Str. 25, wiersz 1 od góry - powinno być "Gebus i in., 2012"

Str. 27, wiersz 15 od dołu - autorka myli się pisząc, cytuje "Na podstawie badań rdzeni lodowych, w których stwierdzono stałe stężenie  $\text{N}_2\text{O}$  (285 ppbv), zakłada się że cykl azotu w czasach przedindustrialnych był zrównoważony...). Na przykład, w publikacji Schilt i in. - Earth Planet. Sci.

Let. 300 (2010) 33-43) pokazano przebieg zmian stężenia  $N_2O$  w atmosferze w ostatnich 130 tysiącach lat uzyskany z badań rdzeni lodowych. Wynika z niego, że stężenie tego gazu podlegało w przeszłości silnym zmianom (między ok. 270 a 200 ppbv).

Str. 27, wiersz 6 od dołu - "preantropoceniczny" - niezbyt zręczny twór językowy. To samo w podpisie rys. 2.3 na str. 28. Nie wiadomo co Autorka miała tutaj na myśli.

Str. 29, tytuł Tabeli 2.1 - powinno być "czas jego przebywania"

Str. 30, rysunek 2.4 nie przedstawia modelu obiegu azotu, pokazuje natomiast ewolucję czasową strumienia azotu. Opis lewej osi: powinno być "Przepływ masy N związany....". W jakich jednostkach wyrażona jest wielkość do której odnosi się prawa oś?

Str. 30, wiersz 5 o góry - powinno być "do głównych ingerencji...". Pomyłka w numeracji

Str. 31, przypis 1 - powinno być "szybkości zmian..."

Str. 32, 33 - rysunki 2.7, 2.8 i 2.9 oraz podpisy pod nimi są niejasne i wymagają dodatkowego wyjaśnienia

Str. 35, wiersz 11 od dołu - powinno być Fenchel & Blackburn, 1997.

Str. 35, wiersz 5 od dołu - chodzi o równanie 2.6

Str. 36, wiersz 6 od dołu - powinno być Anthosien i in., 1976

Str. 37, wiersz 11 od dołu - brak wyjaśnienia skrótów w nawiasie. Powinno być - niektórych oczyszczalniach...."

Str. 39, Tabela 2.3 - zgodnie z definicją podana wcześniej przez Autorkę (str. 16), chodzi o współczynniki wzbogacenia izotopowego a nie frakcjonowania izotopowego.

Str. 40, wiersz 5 od dołu - powinno być "z tych dwóch...."

Str. 40, wiersz 4 od dołu - w spisie literatury jest: Stryer, 2000.

Str. 41 wiersz 2 od góry - skreślić "Do"

Str. 41, rys. 2.12 - tutaj przydałaby się uaktualniona wersja tego rys. pokazana np. w pracy cytowanej przez Autorkę w bibliografii (Kendall et al., 2007).

Str. 44, mylna numeracja rysunku, powinno być rys. 2.13. Rysunek ten jest zasadniczo powtórzeniem rys. 2.12 z poprzedniej strony i może być usunięty.

Str. 45, rys. 2.14 rysunek wymaga dodatkowego wyjaśnienia.

Str. 45, wiersz 4 od dołu - powinno być "głównych źródeł azotanów...."

Str. 47, wiersz 4 od góry - powinno być "intensywnym zabarwieniem..."

Str. 47, wiersz 9 od dołu - powinno być "kwasu siarkawego (IV)."

Str. 49, wiersz 5 od dołu - o jaką "żelazną czapę" chodzi?

Str. 51, o jakie "komisje europejskie ds. środowiska" chodzi?

Str. 60, rys. 3.10 a-d. Rysunek wymaga obszerniejszego komentarza. W procesach mieszania dwuskładnikowej substancji rozpuszczonych w wodzie, ewolucja sygnatury izotopowej mieszaniny zależy nie tylko od składu izotopowego składników ale również od ich stężenia w wodzie.

Str. 62, Tabela 4.1 - przy pH 6 składniki nie bilansują się dokładnie do 100 %.

Str. 65, Tabela 4.2 - w tytule chodzi prawdopodobnie o stan ustalony obiegu fosforu a nie o "stan stabilny"

Str. 66, Rys. 4.3, legenda na górze rysunku - powinno być "strumień P w  $10^{11}$  moli/rok.

Str. 67, wiersz 2-3 od góry - stwierdzenie Autorki "...w cyklu fosforu nie ma składowej atmosferycznej" jest w sprzeczności z rys. 4.3

Str. 68, wiersz 2 od góry - powinno być "...z sedymentacją cząsteczkowego P...."

Str. 68, wiersze 6-10 od góry, pojęcie "down-welling" i "up-welling" zostało już wyjaśnione w Słowniczku

Str. 68, wiersz 11 od dołu - powinno być "...i nie daje znaczącego wkładu do rezerwuaru rozpuszczonego P...."

Str. 71, rys. 4.7 - brak bliższego komentarza do informacji przedstawionej na rysunku. Rysunek ten przynależy raczej do rozdz. 4.5. który traktuje o składzie izotopowym fosforanów

Str. 73, rys. 4.8. ekstrapolacje zachowania się obiegu fosforu do roku 3600 są co najmniej wątpliwe. Na przykład, skąd autorzy wiedzą że od roku 2200 do 3400 strumień P z wylesiania i gleb będzie się utrzymywał na stałym poziomie a następnie spadnie do zera w ciągu zaledwie 100 lat?

Str. 73, podpis pod rys. 4.8 - powinno być "Intergovernmental Panel on Climate Change"

Str. 74, wiersz 12 od góry - powinno być "jeden izotop stabilny.."

Str. 74, wiersz 5-6 od dołu - Autorka pisze: "izotopowo lżejszy fosforan,  $P^{16}O_4$ , jest preferowany do sorbowanej fazy. Po dłuższym czasie > 100 godzin, efekt ten jest już właściwie niezauważalny i jest pomijany". Czyżby frakcjonowanie było funkcją czasu? Konieczne tutaj jest bliższe wyjaśnienie.

Str. 75, wiersz 6 od dołu - chodzi o współczynnik wzbogacenia izotopowego  $\epsilon$

Str. 76, tytuł Tabeli 4.3 - chodzi o współczynnik wzbogacenia izotopowego  $\epsilon$ .

Str. 76, wiersz 9-10 od dołu - chodzi o identyfikację źródeł fosforu znaczonego promieniotwórczym  $^{32}P$ .

Str. 77, wiersz 4 od góry - powinno być ".....przeprowadzili badania osadów...."

Str. 77, wiersz 1-2 od dołu, rys. 4.10 - należałoby wyjaśnić w jaki sposób zasolenie wpływa na wielkość równowagowego frakcjonowania izotopowego między  $PO_4$  a otaczającą wodą.

Str. 81, wiersz 11 od dołu - hamujący wpływ czego?

Str. 81, wiersz 1 i 8 od dołu - powinno być odpowiednio rys. 5.4 i rys. 5.3

Str. 83, wiersz 1 od dołu - chodzi chyba o autora a nie autorkę?

Str. 85, przypis b - bardziej poprawny termin to "czas przebywania wody"

Str. 90, wiersz 5 od dołu - chodzi chyba o tabelę 6.2

Str. 91, wiersz 5 od dołu - powinno być Bremner & Shaw, 1955

Str. 92, wiersz 13 od dołu - powinno być Kornexl i in. 1999

Str. 93, wiersz 5 od góry - w najlepszych rozwiązaniach dla metody denitryfikacyjnej wystarcza tylko ok. 20 nmoli  $NO_3$ , a nie kilkanaście  $\mu$ moli.

Str. 97, wiersz 7 od dołu - powinno być "...potrzebną do konwersji  $NO_2$  i  $O_2$ ...."

Str. 98, rys. 7.2 - jaka jest rola wymrażarki W2? Dotyczy to również rys. 7.4 (wersja 2 aparatury) oraz rysunku 7.5 (wersja 3 aparatury). W wersji 4 (rys. 7.8) zmieniają się oznaczenia wymrażarek.

Str. 99, Tabela 7.1. - Tytuł bardzo niezgrabny. Jeżeli dokładność wyznaczania temperatury wynosiła  $\pm 10^\circ C$  (str. 98), to podawanie temperatur w Tabeli 7.1 z dokładnością do pojedynczych stopni nie ma sensu. To samo dotyczy Tabeli 7.7. na str. 109

Str. 101, wiersz 4 od dołu - w spisie jest Revesz & Bohlke, 2002.

Str. 102, Tabela 7.2 - należy wyjaśnić sens podawanych niepewności w ostatniej kolumnie Tabeli (dotyczy to również rys. 7.3). Dotyczy to również szeregu innych tabel (np. 7.5, 7.6, 7.10, 7.12, 7.13). Czy jest to precyzja pomiaru na spektrometrze masowym wynikająca z wielokrotnej analizy tej samej próbki gazu?

Str. 111, wiersz 6 od góry - skreślić "dla"

Str. 113, 114, 115 - trzy rysunki mają ten sam numer (7.10). Potem, na str. 116 pojawia się rys. 7.9 !! Brak jest Tabeli 7.8.

Str. 113, środkowy wiersz - brak numeru rysunku

Str. 119, wiersz 16 od dołu - proponowana korekta (+0.56‰) jest tego samego rzędu co niepewność pojedynczego pomiaru ( $\pm 0.61\%$ , Tabela 7.11).

Str. 122, wiersz 7 od dołu - właściwy termin to "suszarka".

Str. 123, rys. 8.1 - na schemacie brakuje U-rurki widocznej na zdjęciu przedstawionym na rys. 8.2. W tekście brak wyjaśnienia roli elementu aparatury oznaczonego "suche powietrze". To samo dotyczy rys. 9.2 na str. 129.

Str. 125, wiersz 5 od góry, powinno być "Hałas & Szaran, 2001"

Str. 126, jaką rolę w reakcji opisanej zależnością (8.4) spełnia  $NaPO_3$ ?

Str. 127, wiersz 8 od dołu - w spisie publikacji występuje McLaughlin i in., 2006

Str. 128, wiersz 4 od góry - jak długo trwała redukcja objętości próbki z 20-30 litrów do 0.5 litra przez odparowywanie w  $80^\circ C$  ?

Str. 128, wiersz 5 od dołu - w procedurze przedstawionej na rys. 9.1 dodaje się 0,1 M  $FeSO_4$

Str. 130, wiersz 9 od góry - powinno być "Pelc & Hałas, 2010"

Str. 130, Tabela 9.1 - użycie sformułowania "wartość katalogowa" sugeruje że standard UMCS-1 jest produktem komercyjnym. Czy tak jest w istocie?

Str. 134 - wiersz 1 od dołu, brak bliższych informacji nt. zastosowanych metod (przyrządy, kalibracja, itp.).

Str. 135, Tabela 10.1 - brak informacji o niepewnościach analiz chemicznych. Podawanie dwóch miejsc znaczących po przecinku sugeruje że analizy zawartości  $NO_3^-$  prowadzono z niepewnością mniejszą niż 0,1 mg/L co jest mało realne w przypadku metod spektrofotometrycznych.

Str. 136, wiersz 8 od dołu. - rysunek 10.4 jak również fotografia na rys. 10.7 nie wskazują na to aby spektrometr stosowany w pomiarach (MI-1305) był spektrometrem podwójnie ogniskującym jak pisze Autorka. Spektrometr podwójnie ogniskujący zawiera dwa analizatory (radialne pole elektryczne i jednorodne pole magnetyczne) ustawione jeden za drugim. Również stosunkowo niska rozdzielczość instrumentu MI-1305 (ok. 300 - str. 138) świadczy o tym że jest to instrument wyposażony w pojedynczy analizator.

Str. 139, wiersz 3-6 od dołu, NBS-127 jest materiałem referencyjnym dla analiz składu izotopowego siarki. Niepewność oznaczenia  $^{18}\text{O}$  w tym materiale jest znaczna ( $\text{SD} = \pm 0.4 \text{ ‰}$ ) i do kalibracji pomiarów stosunku  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  w  $\text{CO}_2$  należałoby raczej użyć materiałów referencyjnych które są rekomendowane do tego celu (VSMOW, NBS19).

Str. 140, Tabela 10.2: (i) pierwsze trzy kolumny: niezgodność z Tabelą 10.1, (ii) brak informacji czy w wynikach izotopowych ( $\delta^{15}\text{N}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  w azotanach) zostały wprowadzone korekty na błędy systematyczne raportowane na str. 120, (iii) brak informacji co oznaczają niepewności raportowane w kolumnach 5 i 7 tabeli.

Str. 141, rys. 10.9 - wyniki analiz  $\delta^{15}\text{N}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  w azotanach należało przedstawić na tle rys. 2.12 gdzie zaznaczono typowe zakresy zmienności tych parametrów dla różnych źródeł azotanów w wodach. To by ułatwiło interpretację uzyskanych rezultatów. To samo dotyczy prezentacji wyników pomiaru składu izotopowego siarczanów (Tabela 10.3 i rys. 10.11) które należało przedstawić na tle rys. 3.9.

Str. 143, Tabela 10.3, pierwsze trzy kolumny: niezgodność z Tabelą 10.1

#### Bibliografia:

Str. 148, - pierwsza pozycja niezgodnie z przyjętym porządkiem alfabetycznym

Str. 151, - Kalyuzhnyi i in. 1998 - brak części referencji

Str. 151, - Lécuyer i in. 1998 - brak tytułu czasopisma

Str. 153, dwukrotnie cytowana pozycja Mikołajczuk (1999)

Str. 153, - błędnie cytowana pozycja literaturowa

Str. 153, - wiersz 11 od dołu - oderwany kawałek tekstu

Str. 154, - dwukrotnie cytowana pozycja Rehm (1988)

Str. 154, -wiersz 3 od dołu - jaki poster?

Str. 155, - Staszewski (2012) - brak wydawcy.

#### 4. Podsumowanie

Mimo stosunkowo licznych uwag krytycznych przedstawionych powyżej, oceniam pozytywnie przedstawioną mi do recenzji rozprawę doktorską Pani mgr Beaty Gebus. Główny cel pracy jakim było zaproponowanie odpowiednich narzędzi do analiz składu izotopowego azotanów, siarczanów i fosforanów rozpuszczonych w wodach, został osiągnięty. Doktorantka wykonała ogromną pracę eksperymentalną budując i testując kolejne wersje systemu preparatyki prób do analiz składu izotopowego azotanów. Autorska metoda przedstawiona w rozprawie pozwala na uproszczenie i przyspieszenie procedury analitycznej a także na wydatne zmniejszenie wielkości próby wody koniecznej do analizy w porównaniu z podobnymi rozwiązaniami znanymi z literatury, co ma niebagatelne znaczenie praktyczne. Autorka przetestowała również szczegółowo odpowiednie procedury do ekstrakcji i analizy składu izotopowego rozpuszczonych siarczanów i fosforanów. Rozprawa doktorska jest pierwsza w kraju próbą wykorzystania informacji o składzie izotopowym azotanów, siarczanów i fosforanów do badań problemów związanych z eutrofizacją zbiorników wodnych. Obszerny przegląd stanu wiedzy na temat roli azotanów, siarczanów i fosforanów w procesach środowiskowych oraz zróżnicowania ich składu izotopowego, zawarty w rozprawie, pokazuje bardzo dobre opanowanie przez Autorkę tej obszernej i niełatwej tematyki badawczej.

Rozprawa doktorska Pani mgr Beaty Gebus spełnia w moim odczuciu wymagania ustawy o stopniach i tytułach naukowych i wnoszę o dopuszczenie jej do publicznej obrony.

Kraków, 30 sierpnia 2016 roku

Aneks do recenzji rozprawy doktorskiej mgr Beaty Gebus dotyczący bibliografii

| Lp. | Pozycja cytowana w tekście, brak w spisie literatury | Lp. | Pozycja cytowana w spisie literatury, brak odniesienia w tekście |
|-----|------------------------------------------------------|-----|------------------------------------------------------------------|
| 1   | Bigeleisen, 1952, (str. 19)                          | 1   | Aravena i in. (1993)                                             |
| 2   | McGuirk i in. 1989, (str. 27)                        | 2   | Biegeleisen & Mayer, (1947)                                      |
| 3   | Bouchez i in. - w przygotowaniu - (str. 27)          | 3   | Biegeleisen & Wolfsberg, (1958)                                  |
| 4   | Young i in., 2013 (str. 31)                          | 4   | Brunning-Fann & Kaneene, (1993)                                  |
| 5   | Sheaer & Kohl, 1986, (str. 37)                       | 5   | Casciotti i in., (2013)                                          |
| 6   | Hiscock i in., 1991 (str. 37)                        | 6   | Cline & Kaplan, (1975)                                           |
| 7   | Mikhailovskaya, 2008 (str. 38)                       | 7   | Geng i in., (2013)                                               |
| 8   | Strous i in., 1997, (str. 38)                        | 8   | Gierak & Leboda, (1999)                                          |
| 9   | Ahn i in., 2006, (str. 38)                           | 9   | Gradoń, (2003)                                                   |
| 10  | Kettler, 1997, (str. 38)                             | 10  | Hofmann & Pack, (2010)                                           |
| 11  | Egli i in., 2007, (str. 38)                          | 11  | Hosono i in., (2013)                                             |
| 12  | Rutkowka, 1996, (str. 40)                            | 12  | Jakszyn & Gonzales (2006)                                        |
| 13  | Wojciechowska, 2005, (str. 40)                       | 13  | Jetten i in., (1998)                                             |
| 14  | Piątek i in. 2005, (str. 43)                         | 14  | Kendal i in., (2007)                                             |
| 15  | Krouse i in. 1991, (str. 49)                         | 15  | Kim i in., (2015)                                                |
| 16  | Kasprzyk & Bukowski, 2009, (str. 52)                 | 16  | Lasek, (2011)                                                    |
| 17  | Pierre, 1988, (str. 52)                              | 17  | Lefohn i in., (1999)                                             |
| 18  | Weiner, 2005, (str. 53)                              | 18  | Leis i in., (2015)                                               |
| 19  | Lloyd, 1968, (str. 53)                               | 19  | MacKown i in., (1987)                                            |
| 20  | Szaran i in. 1998, (str. 54)                         | 20  | McIlvin & Casciotti, (2011)                                      |
| 21  | Hao i in., 1996, (str. 55)                           | 21  | Michalski i in., (2004)                                          |
| 22  | Łomotowski, 1999, (str. 62)                          | 22  | Michalski i in., (2002)                                          |
| 23  | Halliwel i in. 2001, (str. 63)                       | 23  | Michalski i in., (2003)                                          |
| 24  | Sapek & Sapek, 2011, (str. 67)                       | 24  | Nehlich, (2015)                                                  |
| 25  | Kruse i in. 2015, (str. 69, 70)                      | 25  | Niżyńska, (2003)                                                 |
| 26  | Jadczyszyn, 2015, (str. 72)                          | 26  | Price, (1998)                                                    |
| 27  | Zohar i in. 2010, (str. 75)                          | 27  | Rick & Stuart, (2001)                                            |
| 28  | Coleman, 2002, (str. 77)                             | 28  | Rock & Mayer, (2004)                                             |
| 29  | Neverowa-Dziopak & Kowalewski, 2013 (str. 80, 84)    | 29  | Rosman & Taylor, (1999)                                          |
| 30  | Bielański, 1995, (str. 104)                          | 30  | Schauer i in., (2012)                                            |
| 31  | Karl & Tien, 1992, (str. 127)                        | 31  | Schauer i in., (2009)                                            |
| 32  | O'Neil i in. 1994, (str. 127)                        | 32  | Tanaka & Saino, (2002)                                           |
| 33  | Thode, 1949, (str. 139)                              | 33  | Tang i in., (2009)                                               |
| 34  | Taylor i in. 1984, (str. 145)                        | 34  | Unger & Heumann, (1983)                                          |
| 35  | Taylor & Wheeler, 1994, (str. 145)                   | 35  | Velinsky i in., (1989)                                           |
|     |                                                      | 36  | Zamorowski, (1998)                                               |
|     |                                                      | 37  | Zamorowski, (2013)                                               |