

Załącznik 2

Autoreferat (w j. polskim)

1. Imię i Nazwisko: **Maciej Bogusław Górka**

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/ artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

Stopień naukowy doktora uzyskałem w czerwcu 2007 r. na podstawie uchwały Rady Naukowej Instytutu Nauk Geologicznych Uniwersytetu Wrocławskiego po obronie pracy doktorskiej pt. *„Analizy izotopowe $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{34}\text{S}$ i $\delta^{13}\text{C}$ opadów atmosferycznych jako narzędzie do oceny stopnia antropopresji środowiska miejskiego Wrocławia”*

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/ artystycznych.

09.2007 - 09.2008 Samodzielny geolog w Zakładzie Geologii Stosowanej i Geochemii
Instytut Nauk Geologicznych, Wydział Nauk o Ziemi i Kształtowania
Środowiska Uniwersytetu Wrocławskiego

09.2008 - 09.2009 Asystent w Zakładzie Geologii Stosowanej i Geochemii
Instytut Nauk Geologicznych, Wydział Nauk o Ziemi i Kształtowania
Środowiska Uniwersytetu Wrocławskiego

09.2009 - aktualnie Adiunkt w Zakładzie Geologii Stosowanej i Geochemii
Instytut Nauk Geologicznych, Wydział Nauk o Ziemi i Kształtowania
Środowiska Uniwersytetu Wrocławskiego

4. Jako osiągnięcie naukowe wynikające z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.) przedstawiam cykl siedmiu jednotematycznych publikacji pod zbiorczym tytułem *„Analizy izotopowe zanieczyszczeń atmosferycznych jako nowe narzędzie do monitoringu i oceny antropopresji środowiska”*.

a) (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa),

[A.1] Górka M., Zwolińska E., Malkiewicz. M., Lewicka-Szczebak D. and Jędrysek M.-O., 2012, Carbon and nitrogen isotopic analysis coupled with palynological data of PM10 in Wrocław city (SW Poland) – assessment of anthropogenic impact, *Isotopes in Environmental and Health Studies*, DOI: 10.1080/10256016.2012.639449 (**mój udział 60%**)

Wkład jaki wniosłem w w/w publikację polegał na samodzielnym: (i) zaplanowaniu powyższych nowatorskich badań (pomysł); (ii) eksperymentalnym opracowaniu metodyki analiz składu izotopowego azotu z pyłu PM10; (iii) pomiarze spektrometrycznym stosunków izotopowych C i N w pyłe PM10; (iv) interpretacji całościowych wyników izotopowych i palinologicznych; (v) wykonaniu analiz statystycznych oraz przede wszystkim na (vi) samodzielnym napisaniu w/w publikacji.

[A.2] Górka M., Jędrysek M.O, Lewicka-Szczebak D. and Krajniak J., 2011, Mineralogical and oxygen isotopic composition of inorganic dust fall in Wrocław (SW Poland) urban area – test of a new monitoring tool , *Geological Quarterly* 55(1): 71-80 (**mój udział 70%**)

Wkład jaki wniosłem w w/w publikację polegał na samodzielnym: (i) zaplanowaniu powyższych nowatorskich badań (pomysł); (ii) wykonaniu badań terenowych i poborze prób pyłów naturalnych i antropogenicznych oraz gleby (iii) analizie składu izotopowego tlenu z pyłów antropogenicznych i naturalnych oraz gleby (na preparacyjnej linii laserowej do ekstrakcji tlenu z tlenków i krzemianów w atmosferze związków fluoru); (iv) pomiarze spektrometrycznym stosunków izotopowych O z w/w prób; (v) interpretacji całościowych wyników izotopowych i mineralogicznych; (vi) wykonaniu analiz statystycznych oraz przede wszystkim na (vii) samodzielnym napisaniu w/w publikacji.

[A.3] Górka M., Sauer P. E., Lewicka-Szczebak D. and Jędrysek M.-O., 2011, Carbon isotope signature of dissolved inorganic carbon (DIC) in precipitation and atmospheric CO₂, *Environmental Pollution*, 159 (2011): 294-301 (**mój udział 65%**)

Wkład jaki wniosłem w w/w publikację polegał na samodzielnym: (i) zaplanowaniu powyższych nowatorskich badań (pomysł); (ii) wykonaniu badań terenowych oraz poborze prób gazowych i opadu atmosferycznego (iii) analizie składu izotopowego węgla z atmosferycznego dwutlenku węgla metodą off-line (projekt butli stalowych oraz linii próżniowej); (iv) pomiarze spektrometrycznym stosunków izotopowych C z w/w prób; (v) interpretacji całościowych wyników izotopowych i chemicznych; (vi) wykonaniu analiz statystycznych oraz przede wszystkim na (vii) samodzielnym napisaniu w/w publikacji.

[A.4] Zwoździak A., **Górka M.**, Sówka I., Lewicka-Szczebak D., Zwoździak J., Jędrysek M.O., 2010, Air pollution origin using PM10 data and CO₂ isotopic analysis., *Polish J. of Environ. Stud.*, Vol. 19, No. 6 (2010): 1345-1352 (**mój udział 34%**)

Wkład jaki wniosłem w w/w publikację polegał na samodzielnym: (i) zaplanowaniu badań izotopowych atmosferycznego CO₂ i ich zastosowaniu wraz z danymi klasycznego monitoringu (pomysł); (ii) wykonaniu badań terenowych oraz poborze prób gazowych (iii) analizie składu izotopowego węgla z atmosferycznego dwutlenku węgla metodą off-line (projekt butli szklanych oraz linii próżniowej); (iv) pomiarze spektrometrycznym stosunków izotopowych C z w/w prób; (v) interpretacji wyników izotopowych; (vi) wykonaniu analiz statystycznych i graficznej obróbce wyników (vii) samodzielnym napisaniu części dotyczącej badań izotopowych w w/w publikacji.

[A.5] **Górka M.**, Jędrysek M.O., Maj J., Worobiec A., Buczyńska A., Stefaniak E., Krata A., Van Grieken R., Zwoździak A., Sówka I., Zwoździak J. and Lewicka-Szczebak D., 2009, Comparative assessment of air quality in two health resorts using carbon isotopes and palynological analyses, *Atmospheric Environment* 43: 682-688 (**mój udział 55%**)

Wkład jaki wniosłem w w/w publikację polegał na samodzielnym: (i) zaplanowaniu powyższych nowatorskich badań (pomysł); (ii) wykonaniu badań terenowych oraz poborze prób pyłu TSP; (iii) opracowaniu metodyki i wykonaniu analiz izotopowych węgla z pyłu TSP (metoda off-line); (iv) pomiarze spektrometrycznym stosunków izotopowych C w pyłe TSP; (iv) interpretacji całościowych wyników izotopowych i palinologicznych; (v) wykonaniu analiz statystycznych i obliczeniach izotopowego bilansu mas oraz przede wszystkim na (vi) samodzielnym napisaniu w/w publikacji.

[A.6] **Górka M.**, Jędrysek M.O., Strapoć D., 2008, Isotopic composition of sulphates from meteoric precipitation as an indicator of pollutant origin in Wrocław (SW Poland), *Isotopes in Environmental and Health Studies* 44(02): 177 – 188 (**mój udział 80%**)

Wkład jaki wniosłem w w/w publikację polegał na samodzielnym: (i) zaplanowaniu powyższych nowatorskich badań (pomysł); (ii) wykonaniu badań terenowych oraz poborze prób opadu atmosferycznego (iii) wykonaniu analiz składu izotopowego tlenu i wodoru z wody (metoda off-line) oraz siarki i tlenu z siarczanów (metoda off-line); (iv) pomiarze spektrometrycznym stosunków izotopowych O z wody oraz S i O z siarczanów; (v) interpretacji całościowych wyników izotopowych i chemicznych; (vi) wykonaniu analiz statystycznych oraz przede wszystkim na (vii) samodzielnym napisaniu w/w publikacji.

[A.7] Górką M., Jędrysek M.O., 2008, $\delta^{13}\text{C}$ in organic atmospheric dust deposited at Wrocław (SW Poland): critical remarks on the passive method, *Geological Quarterly*, 52 (2): 115-126 (mój udział 85%)

Wkład jaki wniosłem w w/w publikację polegał na samodzielnym: (i) zaplanowaniu powyższych nowatorskich badań (pomysł); (ii) wykonaniu badań terenowych i poborze prób pyłów naturalnych i antropogenicznych oraz gleby (iii) analizie składu izotopowego węgla pyłów naturalnych oraz gleby (metoda off-line); (iv) pomiarze spektrometrycznym stosunków izotopowych C z w/w prób; (v) interpretacji całościowych wyników izotopowych i meteorologicznych; (vi) wykonaniu analiz statystycznych oraz przede wszystkim na (vii) samodzielnym napisaniu w/w publikacji.

b) omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

Komentarz autorski do zbioru publikacji pod zbiorczym tytułem „**Analizy izotopowe zanieczyszczeń atmosferycznych jako nowe narzędzie do monitoringu i oceny antropopresji środowiska**” będących przedstawionym osiągnięciem naukowym.

b1) Wiadomości wstępne

Wpływ źródeł zanieczyszczeń atmosferycznych, zarówno na przyrodę ożywioną jak i nieożywioną, pomimo wysiłków na rzecz poprawy jakości powietrza, jest wciąż znaczący. Klasyczny monitoring jakości powietrza wykonywany m.in. przez Wojewódzkie Inspektoraty Ochrony Środowiska (WIOŚ) wnosi jedynie informacje ilościową dotyczącą m.in. stężeń pyłu zawieszonego PM10, ozonu, tlenku węgla oraz tlenków azotu i siarki, nie dając odpowiedzi na temat pochodzenia danego zanieczyszczenia - informacji jakościowej. Obecnie światowe standardy badań atmosfery obligują do poszukiwania takich narzędzi w monitoringu zanieczyszczeń atmosferycznych, które dadzą jak najszerszą informację o pochodzeniu zanieczyszczeń gazowych oraz cząstek stałych (informację jakościową), proporcjach mieszania, kierunkach migracji oraz procesach, które ukształtowały ich właściwości. Analizy izotopowe w połączeniu z analizami stężenia cząstek stałych, gazów atmosferycznych i jonów rozpuszczonych w opadzie, dostarczyć mogą istotnych informacji na temat ich pochodzenia w atmosferze. Wynika to z odmiennego fizykochemicznego zachowania się substancji o takim samym składzie chemicznym, a odmiennych stosunkach izotopowych pierwiastków wchodzących w ich strukturę. W większości przypadków zarówno związki gazowe, cząstki stałe jak i jony rozpuszczone w opadzie atmosferycznym mogą pochodzić

ze źródeł zarówno naturalnych jak i antropogenicznych. W praktyce bardzo często źródła te wykazują zasadnicze różnice w składzie izotopowym, stąd analizy izotopowe mogą być z powodzeniem wykorzystywane do oceny pochodzenia oraz obliczeń udziałów ilościowych poszczególnych źródeł za pomocą izotopowego bilansu mas. Ten swoisty „izotopowy odcisk palca” poszczególnych analizowanych substancji był kluczem do podjęcia pracy nad niniejszymi badaniami.

Niestety analizy w skali mikro, do jakich zaliczyć można omawiane analizy stosunków izotopów trwałych pierwiastków lekkich (H,O,C,N,S), uważane są powszechnie za bardzo skomplikowane i kosztowne eksperymenty naukowe dostępne jedynie dla wąskiej grupy specjalistów. Pogląd ten nie jest uzasadniony, gdyż badania te mają potencjalnie szerokie praktyczne zastosowanie, a ich koszty stają się sukcesywnie coraz niższe. Dlatego też nadrzędnym celem przyświecającym moim badaniom naukowym była próba stworzenia prostego i wiarygodnego narzędzia do jakościowej oceny zanieczyszczeń atmosferycznych, które, oddane w ręce służb zajmujących się monitoringiem zanieczyszczeń atmosferycznych w Polsce, pozwoliłoby wzbogacić znacząco ich warsztat badawczy. Proponowane przeze mnie wzbogacenie klasycznej wiedzy przez zastosowanie analiz stosunków izotopów trwałych pierwiastków lekkich w badaniach zanieczyszczeń atmosferycznych może być zastosowane zarówno dla zanieczyszczeń gazowych [A.3; A.4], jonów wnoszonych wraz z opadem atmosferycznym [A.3; A.6] jak i atmosferycznych cząstek stałych [A.1; A.2; A.5; A7].

b2) Analizy izotopowe stałych organicznych i nieorganicznych cząstek atmosferycznych

Badania nad wykorzystaniem analiz izotopowych w identyfikacji ilościowej i jakościowej stałych cząstek atmosferycznych rozpocząłem jeszcze na etapie rozprawy doktorskiej. Na tym etapie badań analizowałem pył opadowy (pozyskiwany metodą słoika Wecka) osadzający się grawitacyjnie w określonym czasie w naczyniu o znanej powierzchni. Wyniki wstępnych badań po dogłębnej analizie i uzupełniających eksperymentach pozwoliły na wyciągnięcie wniosków, iż w naszym klimacie nie jest to właściwa metoda do poboru prób na analizy składu izotopowego węgla ($\delta^{13}\text{C}$) organicznej frakcji pyłu [A. 7]. Pomimo jej niskich kosztów i ogólnej dostępności otrzymane wyniki, szczególnie dla sezonu wegetacyjnego (z silnie rozwiniętym wpływem życia mikrobiologicznego), dają zafałszowany obraz izotopowy dla organicznej frakcji pyłu opadowego. Spowodowane jest to szybkim rozkładem organicznej frakcji pyłu w środowisku wodnym (pył opadowy wraz z ciekłym opadem atmosferycznym) przez mikroorganizmy (bakterie, glony, grzyby), które preferencyjnie przyswajając wzbogacony w ^{12}C węgiel pozostawiają rezydualny węgiel w

organicznej frakcji pyłu ze zmienionym pierwotnym składem izotopowym. Zdeponowane cząstki pyłowe zostają wzbogacone w węgiel ^{13}C (uzyskane wartości $\delta^{13}\text{C}$ wahały się pomiędzy $-20,5$ a $-26,9\text{‰}$). W sezonie grzewczym (poza-wegetacyjnym), kiedy ewentualny rozwój mikroorganizmów w kolektorach pasywnych jest znikomy, uzyskiwane wyniki $\delta^{13}\text{C}$ organicznej frakcji pyłu są wiarygodne (wartości $\delta^{13}\text{C}$ wahały się pomiędzy $-24,5$ a $-27,8\text{‰}$), jednak z powodów opisanych powyżej zdecydowano zdyskredytować tę metodę jako potencjalnie użyteczną do poboru pyłu na analizy składu izotopowego węgla. Ważnym osiągnięciem niniejszej pracy wykorzystywanym w następnych moich badaniach było wykonanie analiz składu izotopowego węgla potencjalnych paliw kopalnych, produktów ich spalania oraz przykładowej materii organicznej z obszaru Wrocławia.

Metodę pasywnego poboru prób nieorganicznej (mineralnej) frakcji pyłu opadowego starałem się wykorzystać w pionierskiej analizie składu izotopowego tlenu ($\delta^{18}\text{O}$) nieorganicznej frakcji pyłu. Konsekwencją wielu przemyśleń i eksperymentów rozpoczętych na etapie pracy doktorskiej była publikacja [A. 2] dotycząca kalibracji nowego narzędzia bazującego na składzie izotopowym tlenu nieorganicznej frakcji pyłu. Na tym etapie zdawałem sobie sprawę z konieczności używania metod aktywnych z głowicami pobierającymi jak najdrobniejszą frakcję pyłu (tj. TSP – całkowity pył zawieszony, PM10 – cząstki $10\mu\text{m}$ i mniejsze etc.), lecz znaczące ilości próby niezbędne do oznaczenia wartości $\delta^{18}\text{O}$ minerałów tlenkowych i krzemianowych zdecydowały o wyborze metody pasywnej. Pionierskim założeniem na jakim oparto badania w tej pracy była wymiana/wzbogacenie w izotop tlenu ^{18}O naturalnych minerałów tlenkowych/krzemianowych/glinokrzemianowych istniejących np. w stałym paliwie kopalnym (węgiel kamienny) z tlenem atmosferycznym ($\delta^{18}\text{O}$ ok. $23,5\text{‰}$) w wyniku wysokotemperaturowego spalania węgla w procesach przemysłowych (np. elektrociepłownie). Ideę tę zaczerpnięto z eksperymentalnych prac nad wymianą izotopową z tlenem atmosferycznym cienkich warstw minerałów w wyniku ich podgrzewania (Burkhard, 2001; Trimaille and Ganem, 1997). Jednocześnie na przeciwnym biegunie tej idei był szereg prac (szczególnie z pogranicza geochemii izotopowej i archeologii) bazujących na niezmienności wartości $\delta^{18}\text{O}$ kwarcu użytego do wyrobu ceramiki w wyniku działania wysokiej temperatury (Brill, 1970; Henderson et al., 2005; Silvestri et al., 2010). Pył opadowy zebrany w kolektorach pasywnych stanowi mieszaninę cząstek pochodzenia naturalnego (głównie wywianego z gleby) oraz antropogenicznego (z niskiej emisji- paleniska domowe oraz wysokiej emisji- przemysł). Aby nowe izotopowe narzędzie mogło zostać z powodzeniem zastosowane konieczne jest spełnienie warunku z równania (1), a mianowicie wartości $\delta^{18}\text{O}$ cząstek naturalnych różnią się od cząstek antropogenicznych oraz analizowane cząstki atmosferyczne wykazują wartości $\delta^{18}\text{O}$ mieszczące się w zakresie wyznaczonym przez potencjalne źródła podane powyżej.

$$(1) \delta^{18}O_{NAT} < \delta^{18}O_{ATHMO} < \delta^{18}O_{ANTH}$$

$$(2) \delta^{18}O_{ATHMO} = X_{NAT} \cdot \delta^{18}O_{NAT} + X_{ANTH} \cdot \delta^{18}O_{ANTH}$$

$$(3) \%ANTH = \frac{\delta^{18}O_{ATHMO} - \delta^{18}O_{NAT}}{\delta^{18}O_{ANTH} - \delta^{18}O_{NAT}}$$

W takim też przypadku możliwe jest skorzystanie z izotopowego bilansu mas (2) oraz finalne wyznaczenie procentowego udziału cząstek antropogenicznych (3), a co za tym idzie, ocenę antropopresji środowiska. Jako że nigdzie w literaturze nie notowano wartości $\delta^{18}O$ dla cząstek antropogenicznych (pyłów przemysłowych) powyższe badania były pionierskie w skali światowej i obarczone dużym ryzykiem niepotwierdzenia postawionej hipotezy badawczej. Uzyskane wartości $\delta^{18}O_{ATHMO}$ mineralnej frakcji cząstek pyłu opadowego wahały się w granicach od 8,6 do 21,8‰. Dla wytypowanego źródła naturalnego (fazy mineralne gleby z okolicy kolektorów pasywnych) wartości $\delta^{18}O_{NAT}$ wahały się w granicach od 9,3 do 16,0‰. Dwa wytypowane źródła antropogeniczne pozwoliły na wyznaczenie następujących wartości $\delta^{18}O_{ANTH}$: (1) 7,4‰ dla źródła niskiej emisji (mineralne fazy popiołu z paleniska domowego) (2) od 13,4 do 16,1‰ dla źródła wysokiej emisji (mineralne fazy magnetyczne i niemagnetyczne z pyłów z elektrofiltrów dwóch lokalnych największych elektrociepłowni). Mimo odnotowania istnienia mullitu (fazy wysokotemperaturowej) w pyłach z wysokiej emisji, nie odnotowano tak znaczącego wzbogacenia w izotop tlenu ^{18}O jak zakładano. Może to wynikać ze: (i) zbyt krótkiego czasu przebywania w wysokiej temperaturze minerałów tlenkowych /krzemianowych/ glinokrzemianowych, aby nastąpiła oczekiwana wymiana z tlenem atmosferycznym lub (ii) zbyt niskich temperatur spalania węgla kamiennego (zawierającego fazy mineralne) w warunkach przemysłowych, aby zaistniały warunki do pełnego zajścia tego procesu. Z powodu nie spełnienia warunku opisanego w równaniu (1) nie możliwe było dokonanie obliczeń procentowej zawartości cząstek antropogenicznych z użyciem izotopowego bilansu mas (2-3). Warunek ten byłby spełniony, gdyby udało się wytypować źródło antropogeniczne charakteryzujące się wartościami $\delta^{18}O$ powyżej 21,8‰, jakie odnotowano dla pyłów atmosferycznych. Pomimo nie osiągnięcia założonego rezultatu, jakim było stworzenie narzędzia precyzyjnie określającego antropopresję, to uzyskanie wyników $\delta^{18}O$ dla faz z pyłów przemysłowych (według mojej wiedzy pionierskich na świecie) uważam za istotne osiągnięcie.

Po zdyskredytowaniu metody pasywnej [A. 7] do poboru pyłu atmosferycznego zdecydowałem, iż do ewentualnych analiz izotopowych węgla $\delta^{13}C$ oraz azotu $\delta^{15}N$

organicznej frakcji pyłu próby mogą być pobierane jedynie w sposób aktywny (odpowiednimi pompami z dobranym filtrem w zależności od specyfiki analiz). Podczas współpracy nad wspólnym bilateralnym projektem pomiędzy Politechniką Wrocławską, Katolickim Uniwersytetem Lubelskim, Uniwersytetem Wrocławskim a Uniwersytetem w Antwerpii zdecydowałem się na zastosowanie pomp wysokoprzepływowych z głowicami TSP (całkowity pył zawieszony) do poboru prób powietrza w wybranych dolnośląskich uzdrowiskach (Świeradów-Zdrój/ Czerniawa oraz Cieplice). Efektem tym badań była praca poświęcona ocenie stopnia antropopresji w w/w uzdrowiskach z wykorzystaniem analiz izotopowych węgla $\delta^{13}\text{C}$ oraz analiz palinologicznych [A. 5]. Nowatorskie na skalę światową połączenie metod izotopowych i palinologicznych z tych samych prób pyłu zawieszono (TSP) pozwoliło na publikację w/w badań w uznanym periodyku, jakim jest *Atmospheric Environment*. W wyniku przeprowadzonych czterech opróbowań (lipiec 2006 i 2007 oraz luty 2007 i 2008) uzyskano następujące wyniki organicznej frakcji węgla $\delta^{13}\text{C}$ z filtrów kwarcowych ze zdeponowanym pyłem TSP: (i) dla miejscowości Czerniawa (od $-27,4$ do $-25,6\text{‰}$) (ii) dla miejscowości Cieplice (od $-27,1$ do $-25,5\text{‰}$). Zauważalna sezonowa zmienność dla prób z Cieplic oraz Czerniawy wytłumaczona została wzbogaceniem w izotop węgla ^{13}C prób z miesięcy zimowych (luty) w związku z osadzaniem cząstek sadzy (EC – elemental carbon) pochodzącej ze spalania paliw kopalnych (głównie węgla kamiennego), podczas gdy w miesiącach letnich zaobserwowano znaczny udział naturalnej materii organicznej (OC – organic carbon) pochodzącej głównie z cząstek roślin, pyłków, fragmentów owadów etc. W celu oszacowania wpływu antropogenicznego niezbędne było wyznaczenie średniej wartości $\delta^{13}\text{C}(\text{OC})$ reprezentowanej przez uśredniony skład roślin C3, którą wyznaczono na podstawie składu izotopowego atmosferycznego dwutlenku węgla. Jako drugi skrajny człon izotopowego bilansu mas przyjęto wartości $\delta^{13}\text{C}$ dla węgla kamiennego (z publikacji [A. 7]). Wyznaczone na tej podstawie udziały cząstek ze spalania węgla kamiennego w sezonie grzewczym wynoszą odpowiednio 72% dla Czerniawy i 79% dla Cieplic. Dodatkowe i nowatorskie w skali światowej wykonanie analiz palinologicznych z filtrów kwarcowych ze zgromadzonym pyłem TSP, pozwoliło na jednoznaczne rozróżnienie pyłków roślin C3/C4, co przy dominujących gatunkach C3 na naszym terytorium wykluczyło wpływ dalekiego transportu zanieczyszczeń pyłowych. Dodatkowo analizy palinologiczne pozwoliły na określenie ryzyka alergicznego w badanych uzdrowiskach.

Znając światowe trendy i zalecenia dotyczące monitoring zanieczyszczeń pyłowych o jak najmniejszych frakcjach (PM10, PM2.5, PM1) oraz wykorzystując doświadczenie zdobyte przy pracy nad publikacją [A. 5] kolejne badania poświęcę próbie oszacowania wpływu antropogenicznego z frakcji pyłu PM10 [A. 1]. W stosunku do publikacji [A. 5] postanowiono rozszerzyć zakres badań o dodatkowe analizy $\delta^{15}\text{N}$. Dotychczas wykonywane były analizy

izotopowe węgla $\delta^{13}\text{C}$ z różnych frakcji pyłu atmosferycznego (Court et al., 1981; Widory et al., 2004; [A 18-19 i AB. 6]; Grassi et al.; 2007; [A. 7]; López-Veneroni, 2009)), jak również analizy izotopowe azotu $\delta^{15}\text{N}$ z różnych frakcji pyłu atmosferycznego (Yaetman et al., 2001; Widory, 2007). Do tej pory nikt jednak nie próbował z tej samej próby wykonać jednocześnie analiz izotopowych zarówno węgla jak i azotu i interpretować tych wyników łącznie. Dodatkowo połączenie tych analiz z analizami palinologicznymi było kolejnym nowatorskim spojrzeniem na wykorzystanie badań izotopowych w ocenie zanieczyszczeń atmosferycznych. Dzięki nawiązaniu współpracy z WIOŚ we Wrocławiu udało mi się pozyskać wystarczające ilości materiału archiwalnego, aby wykonać w/w analizy. Uzyskane wartości $\delta^{13}\text{C}$ z pyłu PM10 wahały się sezonowo i mieściły w zakresie od $-26,9$ do $-25,1\text{‰}$. Dla składu izotopowego azotu wartości $\delta^{15}\text{N}$ z pyłu PM10 wykazywały chaotyczny przebieg sezonowy i mieściły się w zakresie od $5,0$ do $13,7\text{‰}$. W przeciwieństwie do analiz palinologicznych całkowitego pyłu zawieszonego (TSP), jakie były wykonane w pracy [A. 5], w przypadku badań pyłu o mniejszej frakcji (PM10) ich skuteczność jest dużo mniejsza. Ze względu na selektywny pobór cząstek o średnicy $10\mu\text{m}$ i mniejszych, większość potencjalnych pyłków roślin (mających średnicę pomiędzy $10\mu\text{m}$ a $200\mu\text{m}$) nie była absorbowana na powierzchni filtra. Pomimo tego ograniczenia analizy palinologiczne wniosły cenną informację, zarówno na temat dalekiego transportu (pyłki roślin subtropikalnych lub tropikalnych), jak i lokalnej sytuacji alergologicznej. Generalne wnioski z zastosowania jednoczesnej analizy izotopowej węgla i azotu wskazały w sezonie grzewczym na pochodzenie cząstek pyłu PM10 z lokalnych systemów grzewczych, podczas gdy w sezonie wegetacyjnym pochodzą one głównie z zanieczyszczeń transportowych oraz częściowo z zakładów przemysłowych spalających węgiel kamienny, usytuowanych poza terytorium Wrocławia. Jak wykazano w publikacji [A. 1] ze względu na brak wyników analiz izotopowych azotu $\delta^{15}\text{N}$ potencjalnych źródeł powyższe wnioski oparto głównie na analizach izotopowych węgla $\delta^{13}\text{C}$ z pyłu PM10. Powyższy problem polega na tym, iż znany jest skład izotopowy paliw kopalnych, oraz powstających z nich tlenków azotu (NO_x), lecz brak jest w literaturze danych dotyczących wartości $\delta^{15}\text{N}$ tworzących się w atmosferze soli azotanowych i amonowych, które są później deponowane na filtrze wraz z pyłem PM10. W przyszłości dalsze swoje badania skoncentruję nad eksperymentalnym oznaczeniem składu izotopowego azotu na ścieżce przeobrażeń: *paliwo kopalne* – NO_x – *sole azotowe* (NO_3^- i NH_4^+).

b3) Analizy (SO_4^{2-}) oraz rozpuszczonego w opadzie atmosferycznym

Monitoringowe analizy izotopowe jonu siarczanowego w opadach atmosferycznych prowadziła dotychczas niewielka grupa badaczy, m.in. Holt et al., 1981; Holt and Kumar, 1984; Krouse and Grinenko, 1991; Trembaczowski, 1991; Jemieson and Wadleigh, 1999; Jędrsyek, 2000; Tichomirowa, 2007. Badania izotopowe nad wykorzystaniem jonu siarczanowego rozpuszczonego w opadzie do identyfikacji jego pochodzenia zapoczątkowałem na etapie pracy doktorskiej i kontynuowałem przez następne kilka lat. Zaowocowało to publikacją [A. 6], w której zaprezentowano wyniki rocznego (2004-2005) monitoringu jonu siarczanowego, natomiast wyniki monitoringu 5-letniego (2004-2009) prezentowałem na konferencjach X Isotope Workshop (2009) oraz XI Isotope Workshop (2011) – Załącznik 3 ([AB. 2 i A. 10]) . Ze względu na znaczną ilość prób (179), z których z każdej wykonywane były zarówno analizy składu izotopowego tlenu i wodoru z wody ($\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ i $\delta\text{D}(\text{H}_2\text{O})$) jak i stężenia jonu siarczanowego oraz analizy składu izotopowego tlenu i siarki z SO_4^{2-} ($\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4)$ i $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$) publikacja z w/w wyników obecnie jest w przygotowaniu. Stężenia jonu siarczanowego notowane dla prób z lat 2004-2005 wahały się pomiędzy 1,84 a 19,67 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, wartości $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4)$ wahały się od 9,0 do 16,7‰ (średnia 13,8‰), wartości $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ wahały się od 1,1 do 4,2‰ (średnia 2,5‰), podczas gdy wartości $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ wahały się od -0,8 do -16,3‰ (średnia -8,2‰). Głównymi osiągnięciami pracy [A. 6] było: (i) wyznaczenie LLWM (Lokalnej Linii Wody Meteorycznej) dla Wrocławia ($\delta\text{D}=6,373\cdot\delta^{18}\text{O}-0,047$) oraz (ii) wskazanie dwóch głównych procesów/źródeł dla siarczanów notowanych w opadach we Wrocławiu, a mianowicie:

(1) niskotemperaturowe wtórne siarczany tworzące się *in-situ* we Wrocławiu z lokalnego atmosferycznego SO_2 z wilgocią atmosferyczną (heterogeniczna i homogeniczna ścieżka utleniania)

(2) wysokotemperaturowe pierwotne siarczany tworzące się w wyniku gwałtownego wysokotemperaturowego uwodnienia SO_3^- w najbliższej odległości wylotu kominów dużych emiterów.

Reasumując stwierdziłem, iż z dużym prawdopodobieństwem można przypuszczać, że wtórne siarczany niskotemperaturowe generowane są z lokalnej puli siarki, podczas gdy siarczany wysokotemperaturowe są w większości allochtoniczne i transportowane wraz z opadem nad terytorium Wrocławia. Wyniki dla pięciokrotnie dłuższego okresu badawczego (2004-2009) planowane do publikacji Górka et al., 2012 (w przygotowaniu) pokazują ciekawe długofalowe cykliczne zmiany charakteru izotopowego, zarówno siarki jak i tlenu w jonie siarczanowym, a wnioski z nich wyciągnięte będą cennym uzupełnieniem tych już opublikowanych w pracy [A. 6].

b4) Analizy izotopowe atmosferycznego CO₂ oraz (HCO₃⁻) rozpuszczonego w opadzie atmosferycznym

Analizy zarówno stężeń jak i składu izotopowego dwutlenku węgla wykonywane są na całym świecie od wielu lat (Szaran et al, 2002; Bush et al., 2007; Clark-Thorne and Yapp, 2003; Demeny and Haszpra, 2002; Kuc, 1991; Kuc et al., 2003; Longinelli and Selmo, 2005; Pataki et al., 2003; Pataki et al., 2005; Pataki et al., 2007; Widory and Javoy, 2003; Zimnoch et al., 2004). W większości przypadków są to prace poświęcone jedynie temu gazowi oraz procesom wpływającym na zmiany jego stężenia i składu izotopowego węgla. Nowatorskim podejściem zastosowanym w mojej pracy było kompleksowe spojrzenie na zanieczyszczenia atmosferyczne i wspólna interpretacja wyników z klasycznego monitoringu zanieczyszczeń atmosferycznych (stężenia pyłu PM₁₀, NO_x, SO₂, O₃ etc.) oraz badań izotopowych, dodatkowo uzupełniona interpretacją danych satelitarnych z modelu Hysplit. W ramach realizacji projektu (2006-2008) dotyczącego jakości powietrza w wybranych dolnośląskich uzdrowiskach (Świeradów-Zdrój/ Czerniawa oraz Cieplice) zdecydowałem się na rozpoczęcie analiz składu izotopowego węgla z atmosferycznego CO₂. Wynikiem tych badań było powstanie we współpracy z autorami z Politechniki Wrocławskiej pracy [A. 4]. Otrzymane w niej wartości zarówno stężeń jaki i składu izotopowego dwutlenku węgla ($\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$) wykazują zmienność sezonową. Minimalne stężenia atmosferycznego dwutlenku węgla notowano w lutym 2008 w Czerniawie (349 ppm), a maksymalne w lipcu 2007 w Cieplicach (566 ppm). Wartości $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ wahały się pomiędzy -11,5‰ (luty 2007, Cieplice) a -9,2‰ (lipiec 2006, Cieplice). Interpretacja zarówno klasycznych danych monitoringowych, jak i danych izotopowych, pozwoliła na wyciągnięcie zbieżnych wniosków, iż uzdrowiska w Czerniawie i Cieplicach poddawane są różnej presji środowiskowej. Na charakter zanieczyszczeń w Czerniawie wpływ mają głównie zanieczyszczenia regionalne, podczas gdy w Cieplicach dominuje wpływ lokalny (głównie zanieczyszczenia transportowe). Dwuletni cykl obserwacyjny pozwolił również na wyciągnięcie wniosków, iż stan powietrza w Cieplicach uległ w tym okresie poprawie, natomiast zanieczyszczenia atmosferyczne w Czerniawie pozostały na podobnym poziomie [A. 4].

W trakcie badań nad wykorzystaniem analiz izotopowych węgla z dwutlenku węgla $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ prowadzonych w pracy [A. 4] postawiłem sobie dodatkowy problem badawczy, a mianowicie, czy istnieje możliwość oceny antropopresji gazowego CO₂ na podstawie rozpuszczonego jonu węglanowego w opadzie. Temat był wielce obiecujący, szczególnie, iż w literaturze nie notowano dotąd wartości składu izotopowego rozpuszczonego węgla nieorganicznego (DIC – dissolved inorganic carbon) z opadu atmosferycznego, a jedynie przyjmowano matematyczne wyliczenia (Das et al., 2005; Lee and Krothe 2001) dla założenia, iż DIC w opadzie będzie w równowadze z atmosferycznym CO₂. Frakcjonowanie

izotopowe węgla w układzie HCO_3^- - $\text{CO}_{2(g)}$ według Clark and Fritz (1997) waha się pomiędzy +10,9 ‰ dla 0 °C a +7,9 ‰ for 25 °C. Stąd można się spodziewać, iż hipotetyczna wartość $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ będąca w równowadze z średnią wartością $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2) = -8,1$ ‰ (White and Vaughn, 2009) powinna wynosić od +2,8 ‰ dla 0 °C do -0,2 ‰ dla 25 °C. Wartości z tego przedziału świadczące o równowadze DIC z atmosferycznym CO_2 notowano w wielu pracach dotyczących wód powierzchniowych (Amiotte-Suchet et al., 1999; Aucour et al., 1999; Helie et al., 2002; Yang et al., 1996). W ramach prac nad powyższym problemem wykonałem roczny (2008 rok) monitoring stężeń i składu izotopowego dwutlenku węgla ($\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$) w cotygodniowym cyklu pomiarowym oraz monitoring stężeń i składu izotopowego rozpuszczonego węgla nieorganicznego ($\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$) po każdym opadzie atmosferycznym **[A. 3]**. W wyniku przeprowadzonych analiz otrzymałem stężenia atmosferycznego CO_2 w przedziale 337÷448 ppm; wartości $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ od -14,4 do -8,4‰; stężenia DIC w opadzie w przedziale 0,6÷5,5 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ oraz wartości $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ od -22,2 do +0,2‰. Nie zaobserwowałem żadnych statystycznie istotnych zależności pomiędzy stężeniami i składem izotopowym węgla atmosferycznego CO_2 i rozpuszczonego w opadzie DIC. Pokazuje to, iż ogólnie przyjmowane założenie o prostej i bezpośredniej równowadze pomiędzy atmosferycznym CO_2 a DIC (w naszym przypadku średnia $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC}) = -13,2$ ‰) w opadzie jest błędne. W celu wyjaśnienia otrzymanych wartości $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ postawiono 2 hipotezy: (i) DIC powstał z otaczającego atmosferycznego CO_2 , ale w innej temperaturze oraz (ii) DIC powstał w temperaturze otoczenia, lecz jego prekursorem był CO_2 o odmiennym składzie izotopowym. Obie hipotezy testowane były z zastosowaniem równania Mook et al. (1974):

$$1000 \ln \alpha = 9.55 \frac{10^3}{T} - 24.10$$

Dla pierwszej hipotezy otrzymano wartości temperatury z zakresu od 3 do 570 °C ze średnią 203 °C, jednak ze względu, iż krzywa frakcjonowania jest poprawna w zakresie od 5 do 125°C odrzucono te obliczenia. Wartości $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ hipotetycznego CO_2 otrzymane dla drugiej hipotezy mieściły się w przedziale od -31,4 do -11,0‰ ze średnią -23,2‰ **[A. 3]**. Wartość ta jest bardzo zbliżona do otrzymanej z tzw. Keeling plot (zależności odwrotności stężenia i $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ – wskazującej antropogenicznego prekursora atmosferycznego CO_2) zmierzonego atmosferycznego CO_2 , która wynosiła -22,3‰. Wskazuje to na fakt, iż obie metody interpretacji dały zbliżone wyniki i druga hipoteza wydaje się być słuszna. Reasumując powyższe rozważania, w mojej opinii prekursorem do powstania w opadzie we Wrocławiu DIC o takim składzie izotopowym był w czasie sezonu grzewczego dwutlenek węgla pochodzący ze spalania węgla kamiennego, podczas gdy w sezonie wegetacyjnym był to CO_2 z respiracji roślin C3 **[A. 3]**.

b5) Podsumowanie

Do najważniejszych osiągnięć przedkładanego cyklu publikacji zaliczam:

1) Udokumentowanie wpływu poboru prób pyłu opadowego metodą pasywną na finalny skład izotopowy węgla stałych organicznych cząstek atmosferycznych we Wrocławiu. Udało się określić wyraźną zmianę pierwotnego składu izotopowego węgla cząstek atmosferycznych i zdyskredytowano w/w metodę jako przydatną do poboru prób na analizy izotopowe węgla.

2) Pionierskie analizy i wyniki $\delta^{18}\text{O}$ nieorganicznej frakcji pyłów antropogenicznych (z niskiej i wysokiej emisji). Wykonano ponadto negatywną próbę kalibracji narzędzia do oceny stopnia antropopresji na podstawie izotopowego bilansu mas $\delta^{18}\text{O}$ z nieorganicznych frakcji naturalnych i antropogenicznych pyłów atmosferycznych i udokumentowano mniejszą od oczekiwanej wymianę izotopową tlenu z tlenem atmosferycznym.

3) Pionierskie zastosowanie połączonych analiz izotopowych węgla ($\delta^{13}\text{C}$ z pyłu TSP) wraz z izotopowym bilansem mas oraz analiz palinologicznych do oceny zarówno antropopresji jak i stanu alergologicznego środowiska. Wyznaczono udziały cząstek OC i EC w ogólnym bilansie pyłów, a na tej podstawie wraz z interpretacją wniosków palinologicznych oszacowano jakość powietrza w uzdrowiskach Czerniawa i Cieplice.

4) Dzięki pionierskiemu zastosowaniu połączonych analiz izotopowych węgla i azotu ($\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{15}\text{N}$) z pyłu PM10 oraz analiz palinologicznych, do oceny zarówno antropopresji jak i stanu alergologicznego środowiska Wrocławia, wykazano mniejszą przydatność analiz palinologicznych dla frakcji PM10 oraz wskazano kierunek, w jakim powinny zostać ukierunkowane badania izotopowe azotu z cząstek stałych, aby narzędzie do oceny antropopresji oparte zarówno na analizach izotopowych C jak i N było bardziej przydatne.

5) Wyznaczenie równania Lokalnej Linii Wody Meteorycznej (LLWM) dla Wrocławia będącego cennym narzędziem zarówno dla geochemików jak i hydrologów wykorzystujących je zarówno do określania genezy, jak i bilansowania opadów na danym terenie.

6) Wykazanie, na podstawie analiz izotopowych S i O z jonu siarczanowego rozpuszczonego w opadzie atmosferycznym we Wrocławiu, istnienia dwóch grup siarczanów o odmiennej genezie. Pierwszą stanowią wtórne siarczany niskotemperaturowe generowane z lokalnej

puli siarki, podczas gdy drugą stanowią siarczany wysokotemperaturowe w większości allochtoniczne i transportowane wraz z opadem nad terytorium Wrocławia.

7) Wykazanie przydatności analiz izotopowych węgla atmosferycznego dwutlenku węgla ($\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$) jako narzędzia wspomagającego wspólną interpretację danych pochodzących z klasycznego monitoringu środowiska.

8) Udowodnienie na przykładzie miasta Wrocławia braku równowagi pomiędzy lokalnym dwutlenkiem węgla, a rozpuszczonym w opadzie węglem nieorganicznym (DIC). Ponadto zaproponowano hipotezę, która tłumaczy zmierzone wartości $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ istniejącą w rzeczywistej temperaturze powietrza wymianą izotopową pomiędzy DIC a CO_2 pochodzącym z odmiennych źródeł, niż uśredniony atmosferyczny dwutlenek węgla.

b6) Literatura

Amiotte-Suchet, P., Aubert, D., Probst, J.L., Gauthier-Lafaye, F., Probst, A., Andreux, F., Viville, D., 1999, $\delta^{13}\text{C}$ pattern of dissolved inorganic carbon in a small granitic catchment: the Strengbach case study (Vosges mountains, France). *Chem. Geol.* 159: 129–145.

Aucour, A.-M., Sheppard, S.M.F., Guyomar, O., Wattelet, J., 1999, Use of ^{13}C to trace origin and cycling of inorganic carbon in the Rhône river system. *Chem. Geol.* 159: 87–105.

Brill R.H., Lead and oxygen isotopes in ancient objects, *Philosophical Transactions of the Royal Society*, London 269 (1970), pp. 143–164.

Burkhard D.J.M., 2001, Crystallization and oxidation of Kilauea Basalt Glass: Process during reheating experiment, *Journal of Petrology*, Vol. 42 No. 3, pp. 507-527.

Bush, S.E., Pataki, D.E., Ehleringer, J.R., 2007, Sources of variation in $\delta^{13}\text{C}$ of fossil fuel emissions in Salt Lake City, USA. *Appl. Geochem.* 22: 715–723.

Clark, I., Fritz, P., 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, pp. 120–121.

Clark-Thorne, S.T. and Yapp, C.J., 2003, Stable carbon isotope constraints on mixing and mass balance of CO_2 in an urban atmosphere: Dallas metropolitan area, Texas, USA. *Appl. Geochem.* 18, 75–95.

Court, J.D., Goldsack, J.R., Ferrari, L.M., Polach, H.A., 1981, The use of carbon isotopes in identifying urban air particulate sources. *Clean Air*, 6–11.

Das, A., Krishnaswami, S., Bhattacharya, S.K., 2005, Carbon isotope ratio of dissolved inorganic carbon (DIC) in rivers draining the Deccan Traps, India: Sources of DIC and their magnitudes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 236: 419–429.

Demény, A., Haszpra, L., 2002, Stable isotope compositions of CO_2 in background air and at polluted sites in Hungary. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 16: 797-804.

Grassi, C., Campigli, V., Dallai, L., Nottoli, S., Tognotti, L., Guidi, M., 2007. PM Characterization by Carbon Isotope. European Aerosol Conference 2007, *Salzburg Abstract T15A011*.

Hélie, J.-F., Hillaire-Marcel, C., Rondeau, B., 2002, Seasonal changes in the sources and fluxes of dissolved inorganic carbon through the St. Lawrence River— isotopic and chemical constraint. *Chem. Geol.* 186: 17–138.

Henderson J., Evans J.A., Sloane H.J., Leng M.J., Doherty C., 2005, The use of oxygen, strontium and lead isotopes to provenance the ancient glasses in the Middle East, *Journal of Archaeological Science*, 32: 665-673.

Holt B.D., Cunningham P.T., and Kumar R., 1981, Oxygen isotopes of atmospheric sulphates, *Environ. Sci. Tech.*, 15, 804-808.

Holt B.D., and Kumar R., 1984, Oxygen-18 study of high temperature air oxidation of SO_2 , *Atmos. Environ.*, 18, 2089-2094.

- Jamieson R.E. and Wadleigh M.A., 1999, A study of the oxygen isotopic composition of precipitation sulphate in eastern Newfoundland, *Water, Air, and Soil Pollution* 110: 405–420.
- Jędrysek M.O., 2000, Oxygen and Sulphur Isotope Dynamics in the SO_4^{2-} of an Urban Precipitation., *Water, Air and Soil Pollution*, 117, 15-25.
- Krouse H.R., Grinenko V.A., 1991, Stable isotopes in the assessment of natural and anthropogenic sulphur in the environment, *SCOPE* 43, 1991, Wiley and Sons.
- Kuc, T., 1991. Concentration and carbon isotopic composition of atmospheric CO_2 in southern Poland. *Tellus*, 43B, 373-378.
- Kuc, T., Rozanski, K., Zimnoch, M., Necki, J.M., Korus, A., 2003, Anthropogenic emissions of CO_2 and CH_4 in an urban environment. *Applied Energy* 75:193–203.
- Lee, E.S. and Krothe, N.C., 2001, A four-component mixing model for water in a karst terrain in south-central Indiana, USA. Using solute concentration and stable isotopes as tracers., *Chemical Geology*, 179: 129–143.
- Longinelli, A. and Selmo, E., 2005, Seasonal and diurnal variations of $\delta^{13}\text{C}$ and concentration of atmospheric CO_2 at Parma, Italy. *Geological Quarterly* 49 (2): 127–134.
- López-Veneroni D., 2009, The stable carbon isotope composition of $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} in Mexico City Metropolitan Area air, *Atmospheric Environment* 43, p. 4491-4502.
- Mook, W.G., Bommerson, J.C., Staverman, W.H., 1974, Carbon isotope fractionation between bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth Planet. Sci. Lett.* 22: 169–176.
- Pataki, D. E., Bowling, D. R. and Ehleringer, J. R., 2003, Seasonal cycle of carbon dioxide and its isotopic composition in an urban atmosphere: Anthropogenic and biogenic effects. *J. Geophys. Res.* 108(D23), 4735, doi:10.1029/2003JD003865.
- Pataki, D.E., Tyler, B.J., Peterson, R.E., Nair, A.P., Steenburgh, W.J. and Pardyjak, E. R., 2005, Can carbon dioxide be used as a tracer of urban atmospheric transport? *J. Geophys. Res.*, 110, D15102, doi:10.1029/2004JD005723.
- Pataki, D.E., Xu, T., Luo, Y.Q., Ehleringer, J.R., 2007, Inferring biogenic and anthropogenic carbon dioxide sources across an urban to rural gradient. *Oecologia* 152: 307–322.
- Silvestri A., Longinelli A., Molin G., 2010, $\delta^{18}\text{O}$ measurements of archaeological glass (Roman to Modern age) and raw materials: possible interpretation, *Journal of Archaeological Science*, 37 (2010): 549-560.
- Szaran, J., Niezgodna, H., Trembaczowski, A., 2002, Respiration and assimilation process reflected in the carbon isotopic composition of atmospheric carbon dioxide. *Nukleonika*, 47 (Supplement 1): S59-S61.
- Tichomirowa M., Haubrich F., Klemm W. and Matschullat J., 2007, Regional and Temporal (1992-2004) Evolution of air-borne sulphur isotope composition in Saxony, southeastern Germany, Central Europe, *Isotopes Environ. Health Stud.* 43(4): 295-305
- Trembaczowski A., 1991, Sulphur and Oxygen Isotopes Behaviour in Sulphates of Atmospheric Ground water System Observations and Model, *Nordic Hydrology*, 22, 49-66
- Trimaille I. and Ganem J.-J., 1997, Isotopic tracing of oxygen during thermal growth of thin films of SiO_2 on Si in dry O_2 ., *Brazilian Journal of Physics*, vol. 27, No. 2, June, 1997: 293-301.
- White, J.W.C. and B.H. Vaughn, B.H. 2009, University of Colorado, Institute of Arctic and Alpine Research (INSTAAR), Stable Isotopic Composition of Atmospheric Carbon Dioxide (^{13}C and ^{18}O) from the NOAA ESRL Carbon Cycle Cooperative Global Air Sampling Network, 1990-2008, Version: 2010-01-08, Path: ftp.cmdl.noaa.gov/ccg/co2c13/flask/event/.
- Widory, D. and Javoy, M., 2003, The carbon isotope composition of atmospheric CO_2 in Paris. *Earth Planet. Sci. Lett.* 215: 289-298.
- Widory D., Roy S., Le Moullec Y., Goupil G., Cocherie A., Guerrot C., 2004, The origin of atmospheric particles in Paris: a view through carbon and lead isotopes, *Atmospheric Environment* 38, p. 953-961
- Widory D., 2007, Nitrogen isotopes: Tracers of origin and processes affecting PM_{10} in the atmosphere of Paris, *Atmospheric Environment* 41, p.2382-2390
- Yaetman S.G., Spokes L.J., Dennis P.F., Jickells T.D., 2001, Comparisons of aerosol nitrogen isotopic composition at two polluted coastal sites, *Atmospheric Environment* 35: 1307-1320.
- Yang, C., Telmer, K., Veizer, J., 1996, Chemical dynamics of the “St. Lawrence” riverine system: $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfate}}$, and dissolved $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60: 851-866.
- Zimnoch, M., Florkowski, T., Necki, J.M., Neubert, R.E.M., 2004, Diurnal variability of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of atmospheric CO_2 in the urban atmosphere of Kraków, Poland. *Isot. Environ. Health. Stud.* 40 (2): 129-143.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych (artystycznych).

Po ukończeniu szkoły średniej (Zespół Szkół Zawodowych Nr 2 im. Stanisława Staszica w Nowej Rudzie - technik elektronik) w roku 1996 rozpocząłem studia na Politechnice Wrocławskiej, Wydział Budownictwa Lądowego i Wodnego. Studia te kontynuowałem przez 4 semestry do momentu zetknięcia się z przedmiotem *Geologia Inżynierska*, od którego rozpoczęła się moja fascynacja geologią i naukami przyrodniczymi, trwająca do dnia dzisiejszego. W roku 1998 rozpocząłem studia na Uniwersytecie Wrocławskim, na Wydziale Nauk Przyrodniczych w Instytucie Nauk Geologicznych na kierunku geologia. Po 2 latach w roku 2000 obroniłem pod kierunkiem dra Marka Awdankiewicza pracę licencjacką „*Fenokryształy i ich tekstury jako wskaźniki genezy skał wulkanicznych*”. Już wtedy moje zainteresowania geologią zaczęły ewoluować w kierunku geochemii i geologii izotopowej. Konsekwencją tego była w roku 2002 obrona pracy magisterskiej „*Przyczyny zmienności składu izotopowego enklaw oliwinowych w wybranych wystąpieniach bazaltoidów trzeciorzędowych Dolnego Śląska*” przygotowywanej pod kierunkiem prof. dr hab. Mariusza-Oriona Jędryska. Wyniki obszernych badań wykonanych w ramach realizacji pracy magisterskiej opublikowałem w trzech pracach, a dotyczyły one zarówno pochodzenia węglanów w skałach bazanitowych (załącznik 3: [AB. 7] i [A. 17]) jak i genezy inkluzji CO₂ z oliwinów z enklaw ultramaficznych (załącznik 3: [A. 20]). Druga z prac była efektem współpracy z prof. A. Kozłowskim z Uniwersytetu Warszawskiego. W roku 2002 rozpocząłem pod kierunkiem prof. M-O. Jędryska prace nad rozprawą doktorską dotyczącą zastosowania technik izotopowych w badaniach zanieczyszczeń atmosferycznych, jednocześnie nadal samodzielnie kontynuowałem badania dotyczące genezy enklaw ultramaficznych w bazanitach dolnośląskich, czego efektem był indywidualny grant KBN (Załącznik 4) przyznany w roku 2004. W trakcie realizacji pracy doktorskiej otrzymałem również grant promotorski finansujący badania z nią związane (Załącznik 4). Efektem badań izotopowych nad genezą atmosferycznych cząstek stałych i siarczanów deponowanych wraz z opadem atmosferycznym były publikacje (załącznik 3: [A. 15, 18, 19]) i wystąpienia konferencyjne (załącznik 3: [AB. 6]). W ramach poszerzania swojej technicznej wiedzy na temat spektrometrii mas odbyłem w trakcie studiów doktoranckich dwie wizyty naukowe u prof. Stanisława Hałasa z UMCS w Lublinie. Prowadząc jednocześnie badania nad enklawami ultramaficznymi oraz rozprawą doktorską zaangażowałem się również w udział w projekcie dotyczącym analiz procesów biogeochemicznych w Zbiorniku Sulejowskim (Załącznik 4). Nadrzędnym celem tego projektu było biogeochemiczne zmapowanie stanu środowiska, jak i optymalizacja procesów hydrotechnicznych mających wpłynąć na jego poprawę. W ramach prac nad projektem dzięki kooperacji z naukowcami z Uniwersytetu Łódzkiego (prof. M. Zalewski) oraz Centrum Ekologii PAN (dr K. Izydorczyk) wzbogaciłem

znacząco swoją podstawową wiedzę ekologiczną i biochemiczną. Efektem prac nad w/w projektem było kilka prac naukowych (załącznik 3: [A. 12, 14, 16]) oraz abstrakt konferencyjny (załącznik 3: [AB. 5]).

Pod koniec realizacji rozprawy doktorskiej w swojej pracy naukowej ukierunkowałem się już jedynie na zagadnienia związane z szeroko rozumianym wykorzystaniem analiz geochemicznych (izotopów trwałych pierwiastków lekkich) do badań zanieczyszczeń atmosferycznych. W roku 2006 zostałem dołączony do tworzącego się zespołu reprezentowanego przez cztery ośrodki badawcze. Ze strony polskiej były to: Politechnika Wrocławska (zespół prof. J. Zwoździaka), Katolicki Uniwersytet Lubelski (zespół prof. A. Kuczumowa), Uniwersytet Wrocławski (zespół prof. M.-O. Jędryska), natomiast ze strony flamandzkiej Uniwersytet w Antwerpii (zespół prof. R. Van Griekena). Efektem powstania tego konsorcjum było otrzymanie wspólnego bilateralnego grantu, pomiędzy Rządem Rzeczypospolitej Polskiej a Rządem Flandrii, dotyczącego identyfikacji i prognozy zanieczyszczeń atmosferycznych w wybranych uzdrowiskach dolnośląskich. Owocnym wynikiem tej współpracy były wizyty naukowe w laboratorium Micro- and Trace Analysis Center (MiTAC - Research group "Environmental Analysis") na Uniwersytecie w Antwerpii, gdzie zapoznałem się z metodami pomiaru pojedynczych cząstek pyłu metodami spektroskopii ramanowskiej oraz mikros sondy elektronowej. Wymiernym efektem wspólnie prowadzonych badań w uzdrowisku Czerniawa/ Świeradów-Zdrój oraz Cieplice były prace naukowe (załącznik 3: [A. 4, 5, 13]) oraz abstrakt konferencyjny (załącznik 3: [AB. 4]). Po zakończeniu projektu owocna współpraca naukowa z zespołem badaczy z Politechniki Wrocławskiej (prof. J. Zwoździak, dr A. Zwoździak oraz dr I. Sówka) jest nadal kontynuowana. Po obronie rozprawy doktorskiej w czerwcu 2007, kontynuowałem większość naukowych ścieżek rozpoczętych w trakcie jej realizacji. Efektem dalszych prac nad zanieczyszczeniami pyłowymi była publikacja dotycząca frakcji organicznej (załącznik 3: [A. 7]) oraz publikacja dotycząca frakcji nieorganicznej (załącznik 3: [A. 2]). W ramach kontynuowania prac badawczych nad pochodzeniem jonu siarczanowego i współpracy z dr Dariuszem Strąpociem z Indiana University, opublikowałem pracę (załącznik 3: [A. 6]). Dodatkowo monitoring ten kontynuowałem przez kolejne lata w ramach pięcioletniej obserwacji na terenie Wrocławia (załącznik 3: [AB. 2] i [A. 10]). Temat ten rozszerzyłem w ramach realizowanej pod moim kierunkiem pracy magisterskiej, w której wykonane zostały roczne badania monitoringowe jonu siarczanowego na terenie Chojnowa i Lubania. Praca ta miała na celu określenia wpływu zanieczyszczeń transgranicznych z terytorium Niemiec oraz wpływu LGOM-u na zanieczyszczenia transportowane nad terytorium Wrocławia. Bardzo obiecujące wyniki z tych badań są obecnie na etapie opracowywania i przygotowywania publikacji. Oprócz analiz jonu siarczanowego w swojej pracy badawczej zainteresowałem się również możliwością wykorzystania badań izotopowych azotu z jonu

azotanowego i amonowego rozpuszczonego w opadzie do oceny stopnia antropopresji środowiska miejskiego Wrocławia. Uzyskane przez moją magistrantkę wyniki dotyczące składu izotopowego azotu z azotanów i jonu amonowego wraz z kompletnymi danymi dotyczącymi chemizmu opadu zaowocowały pracą konferencyjną (załącznik 3: [A. 9]), a obecnie są na etapie przygotowywania publikacji naukowej.

Po zakończeniu projektu szacującego jakość powietrza w wybranych dolnośląskich uzdrowiskach, dzięki nawiązaniu współpracy z Wojewódzkim Inspektorem Ochrony Środowiska we Wrocławiu oraz dr Małgorzatą Malkiewicz z Zakładu Paleobotaniki Uniwersytetu Wrocławskiego, postanowiłem kontynuować badania izotopowe pyłów z dodatkowym wykorzystaniem metod palinologicznych. Efektem pracy nad zastosowaniem analiz izotopowych węgla i azotu z pyłu PM10 z dodatkowymi analizami palinologicznym z tego pyłu była seria doniesień konferencyjnych (załącznik 3: [A8, A11]) oraz publikacja (załącznik 3: [A. 1]). W tym samym czasie we współpracy z dr Anną Zwoździak pod moim kierunkiem wykonana została praca magisterska z testowaną termiczną metodą rozdziału węgla z pyłu PM10 na tzw. OC (Organic Carbon – węgiel organiczny) i EC (Elemental Carbon – węgiel pierwiastkowy). Wyniki uzyskane dla prób pyłu z okolic odkrywki węgla brunatnego k/Bogatyni są obecnie opracowywane i przygotowywane do publikacji. Innym aspektem wykorzystania badań izotopowych i geochemicznym jest realizowana obecnie pod moim kierunkiem praca magisterska dotycząca analiz geochemicznych i izotopowych wybranych frakcji węglowodorowych (aromatycznych, alifatycznych) z pyłu PM10. Praca ta finansowana jest z otrzymanego wewnętrznego (środki statutowe UWr) grantu badawczego, a realizowana we współpracy z dr hab. Leszkiem Marynowskim z Uniwersytetu Śląskiego.

W trakcie naukowych poszukiwań optymalnych narzędzi wykorzystujących badania izotopowe w celu wzbogacenia klasycznych danych monitoringowych postanowiłem kontynuować, rozpoczęte na etapie projektu bilateralnego, badania nad atmosferycznym dwutlenkiem węgla. W ramach tych badań wykonana została pod moim kierunkiem praca magisterska obejmująca roczny monitoring stężeń i składu izotopowego węgla $\delta^{13}\text{C}(\text{CO}_2)$ z atmosferycznego CO_2 wraz z monitoringiem stężeń i składu izotopowego węgla $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ z rozpuszczonego w opadzie węgla nieorganicznego. Przy współpracy z dr Peterem Sauerem z Indiana University powstała znacząca publikacja (załącznik 3: [A. 3]) o wzajemnych zależnościach pomiędzy atmosferycznym CO_2 i DIC-em w opadzie atmosferycznym. Na tym etapie badań zrozumiałem, iż szerszy obraz zachowania się atmosferycznego CO_2 na terenie Wrocławia może dać tylko monitoring przestrzenny wykonywany w wielu punktach miasta jednocześnie. Dzięki otrzymaniu grantu badawczego Iuventus Plus pt. *Czasoprzestrzenny monitoring stężeń oraz składu izotopowego gazów cieplarnianych (CO_2 , CH_4) w aglomeracji Wrocławskiej – ocena stopnia antropopresji* (Załącznik 4) udało mi się przeprowadzić szczegółowy roczny monitoring zarówno stężeń jak i składu izotopowego

węgla tych dwóch gazów na terenie Wrocławia. Wyniki z realizacji w/w projektu są obecnie opracowywane i przygotowywane do prezentacji (planowane wystąpienia na konferencjach *JESIUM* oraz *The 2nd International Conference on Contemporary Problems of Geochemistry*) oraz do publikacji jako dwie prace naukowe.

Obecnie dzięki nawiązaniu współpracy z wybitnym francuskim specjalistą drem hab. Davidem Widorym (BRGM MMA/ISO), zajmującym się wykorzystaniem szeroko rozumianych technik izotopowych do oceny i monitoringu zanieczyszczeń atmosferycznych, pracujemy wspólnie nad stworzeniem konsorcjum w celu złożenia wspólnego projektu badawczego z funduszy Unii Europejskiej.

A handwritten signature in blue ink, appearing to be 'G. W.', located in the lower right quadrant of the page.