

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Twaróg

pt. „Analiza wyników powierzchniowych badań geochemicznych w rejonie Rabki - Mszany Dolnej - Limanowej w aspekcie oceny procesów rozpraszania lekkich węglowodorów ze źródeł wglębnych”

1. Wstęp

Rozprawa doktorska mgr inż. Anny Twaróg została wykonana w Katedrze Surowców Energetycznych Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie pod kierownictwem dr hab. inż. prof. AGH Henryka Sechmana. Autorka dokonała w niej oceny procesów rozpraszania lekkich węglowodorów z karpackiego systemu naftowego, a konkretnie okna tektonicznego Mszany Dolnej i płaszczowiny magurskiej, na podstawie rozkładu stężeń tych związków w gazie glebowym i oceny poziomów emisji ditlenku węgla i metanu.

Badania tego typu mają istotne znaczenie, zarówno praktyczne, od strony udoskonalenia techniki wspomagającej poszukiwanie złóż węglowodorów, oraz poznawcze, gdy rozpatrujemy ogólny bilans emisji gazów ze źródeł geologicznych, gazów o istotnym wpływie środowiskowym i udział przemysłu wydobywczego w tejże emisji. Z powyższych względów omawiana praca ma znaczący walor naukowy i wpisuje się w problematykę badaną w wiodących ośrodkach geochemicznych.

2. Cel pracy, wyniki i ich dyskusja, wnioski

Celem badań przedstawionej rozprawy doktorskiej była ocena dynamiki współczesnej migracji węglowodorów lekkich do stref przypowierzchniowych ze źródeł wglębnych, a w dalszej perspektywie - ocena strat potencjału węglowodorowego w wybranej części karpackiego basenu naftowego. Autorka zwróciła tu również uwagę na środowiskową rolę dwóch składników emitowanych gazów, tj. metanu i ditlenku węgla, będących gazami cieplarnianymi, i postawiła sobie za cel oszacowanie poziomu ich emisji, jako uzupełnienie światowego bilansu gazów cieplarnianych pochodzących ze źródeł geochemicznych. Warto tu podkreślić fakt, że w swojej

dysertacji Autorka nie skoncentrowała się jedynie na lokalnym problemie emisji węglowodorów z konkretnego obszaru, ale dokonała szerszej interpretacji swoich danych traktując je jako studium przypadku o globalnym znaczeniu.

Konstrukcja przedstawionej rozprawy jest logiczna i poprawna. Składa się ona z 12 rozdziałów. Rozdział 1 stanowi Wstęp pracy, gdzie zarysowano tło problematyki postawiono cele pracy, rozdziały 2-4 stanowią opis terenu badań pod kątem budowy geologicznej oraz występowania złóż ropy naftowej i gazu ziemnego, rozdział 5 charakteryzuje mechanizmy migracji węglowodorów gazowych, rozdziały 6 i 7 prezentują dotychczasowe badania powierzchniowe nad emisją gazów ze źródeł geologicznych w Karpatach i na świecie, rozdział 8 poświęcony został metodyce badań, od systemu poboru próbek gazów glebowych, przez analizę składu chemicznego, analizę składu trwałych izotopów węgla (C) i pomiary strumienia emisji gazów. Wyniki badań wraz z analizą statystyczną przedstawia rozdział 9, a w 10 rozdziale zawarto dyskusję. Te dwa rozdziały stanowią najistotniejszą i najbardziej wartościową część rozprawy. Rozdział 11 to Podsumowanie, a rozdział 12 obejmuje literaturę (178 artykułów naukowych, monografii i rozdziałów + 2 strony internetowe). W sumie praca obejmuje 147 stron tekstu i 59 figur i 17 tabel. W obszernym aneksie do pracy, liczącym 50 stron, Autorka zamieściła 22 załączniki prezentujące skład chemiczny gazów (Zał. 1-2) w punktach pomiarowych, zmiany stężeń CO₂ i CH₄ w czasie i wartości ich emisji (Zał. 3-11), wykresy zmian stężeń składników gazów (Zał. 12-18) oraz mapy przedstawiające znormalizowane i przefiltrowane wartości stężeń i współczynników policzonych przez Autorkę (Zał. 19-22).

Obiektem prowadzonych badań były 770 próbki gazu glebowego pobranego wzdłuż 6 liniowych profili geologicznych na głównie obszarze jednostki magurskiej, oraz dukielskiej, grybowskiej, śląskiej i podśląskiej. Próbki te były analizowane pod kątem składu chemicznego, tj. stężeń poszczególnych węglowodorów lekkich (C₁-C₅), zarówno nasyconych, jak i nienasyconych, helu, wodoru i ditlenku węgla oraz stosunków trwałych izotopów węgla (C) metanu i ditlenku węgla. Dodatkowo mierzono emisję CH₄ i CO₂ na powierzchni terenu techniką komory statycznej oraz strumień emisji gazów na różnych głębokościach w 2 wariantach metodycznych. Na podstawie uzyskanych danych wyznaczono tło geochemiczne i progi anomalne. Dane punktowe posłużyły do konstrukcji map konturowych strumienia emisji na badanym obszarze. Istotnym walorem przedstawionej pracy jest szeroki zakres zastosowanych technik analitycznych, co pozwoliło na osiągnięcie zaplanowanych przez autorkę celów badawczych.

Następnie mgr inż. Anna Twaróg obszernie przedstawiła wyniki badań jednocześnie dokonując ich interpretacji w oparciu o charakterystykę statystyczną, wyróżniając dwa podzbiory danych - dla obszaru Rabka-Mszana Dolna-Limanowa oraz dla obszaru szczerpanego

złoża Słopnice-Limanowa. Dla obu podzbiorów obliczono podstawowe parametry statystyczne dla alkanów, alkenów, wodoru i ditlenku węgla oraz skonstruowano histogramy i wykresy skumulowanego prawdopodobieństwa. Autorka dokonała również statystycznej oceny zbiorów wartości wskaźników geochemicznych, w tym stosunku stężenia metanu do pozostałych węglowodorów gazowych, etanu do propanu, oraz etanu do etylenu, konfrontując wyniki własne z danymi literaturowymi i na tej podstawie dokonując interpretacji. Dla obu wyróżnionych rejonów wyznaczono także wartości tła składników gazu glebowego oraz na tle budowy geologiczno-strukturalnej regionu wskazano zmienność wskaźników geochemicznych wzdłuż profili i pojawianie się anomalnych wartości stężeń składników gazu glebowego. Autorka powiązała wyróżniające się anomalie ze strukturą geologiczną i utworami tektonicznymi regionu (okno tektoniczne Mszany Dolnej, stref uskoków, złuskowań i nasunięć), oraz ze źródłami wgłębnymi, identyfikując ich typ, tj. gazowe, ropne, kondensatowe lub ropno-kondensatowe. Anomalie zostały zilustrowane mapami punktowymi prezentującymi rozkłady wartości poszczególnych wskaźników lub stężeń (dla CO₂) na tle tektoniki regionu.

Na tle powyższych wyników stosunkowo krótki jest podrozdział 9.3 przedstawiający wyniki analizy izotopów trwałych węgla (C) dla metanu i ditlenku węgla w jedynie 8 wybranych próbkach gazu. Do interpretacji wyników posłużyły wykresy diagnostyczne $\delta^{13}\text{C CH}_4$ do $\delta^{13}\text{C CO}_2$ oraz $\text{CH}_4/(\text{C}_2\text{H}_6+\text{C}_3\text{H}_8)$ do $\delta^{13}\text{C CH}_4$.

Autorka oszacowała zmianę wartości strumienia emisji CH₄ i CO₂ wraz z głębokością porównując uzyskane dane z wynikami dla pomiarów powierzchniowych oraz dla emisji naturalnej (czyli emisji z powierzchni) w stosunku do wymuszonej (czyli z wykorzystaniem dodatkowego otworu). Przeprowadziła również pomiary emisji CH₄ i CO₂ w regularnej siatce dla wybranych punktów pomiarowych, w tym otworów wiertniczych złoża Słopnice-Limanowa, konstruując rozkład powierzchniowy emisji tych gazów i oszacowała ich całkowitą emisję do atmosfery wraz ze stratą potencjału węglowodorowego złoża przez okno tektoniczne Mszany Dolnej. Warto tu zwrócić uwagę na krytyczne podejście Autorki do własnych wyników, świadczące o dojrzałości badawczej, wyrażające się w zastosowaniu kilku metod oceny emisji CH₄ i CO₂. Zagadnienie to należy do najistotniejszych elementów pracy, wnoszących istotne dane do istniejącego stanu wiedzy.

Wyniki uzyskane przez Autorkę oraz wyciągnięte na ich podstawie wnioski są poprawne, oryginalne i znacząco poszerzają poznanie geochemii gazów migrujących do strefy przypowierzchniowej ze źródeł geologicznych. Pani Anna Twaróg wykazała pochodzenie gazowych glebowych węglowodorów z wgłębnymi źródłami o zróżnicowanym charakterze, zmienne regionalnie i uzależniony od tektoniki regionu. Udowodniła korelację między składem

chemicznym gazów glebowych a gazami pochodzącymi z otworów złoża Słopnice-Limanowa. Udowodniła prospekcyjne zastosowanie metody wskazując obecność strefy o wysokim potencjale węglowodorowym (okolice Rabki). Oszacowała poziomy emisji CH₄ i CO₂ do atmosfery i stopień bakteriynego rozkładu metanu obniżający znacząco jego emisję.

3. Uwagi krytyczne

W pracy wykorzystującej złożony aparat badawczy, nie udało się Autorce uniknąć błędów, przy czym są to zasadniczo błędy językowe i stylistyczne.

Zdaniem recenzentki tytuł pracy jest zbyt długi (3 linijki), a zwrot "*Analiza wyników powierzchniowych badań*" sugeruje raczej raport niż rozprawę doktorską, której tytuł powinien podkreślać aspekt naukowy. Wystarczyłoby rozpocząć tytuł od zwrotu: "*Procesy rozpraszania lekkich węglowodorów ze źródeł wgłębnych*", etc., a akcent zastałby przesunięty na element poznawczy.

Niewłaściwe jest tworzenie rozdziałów zawierający tylko jeden podrozdział, np. rozdziały 3 i 4.

Opis metodyki badawczej miejscami cechuje pewien chaos. Niektóre z danych, istotnych w eksperymencie, zostały pominięte lub umieszczone w dalszych rozdziałach, przede wszystkim w rozdziale 9 obejmującym wyniki. Do takich szczegółów należą:

- informacja o ograniczaniu do 8 populacji próbek gazu badanych na skład izotopów trwałych węgla została umieszczona w opisie wyników na stronie 72, zamiast w części metodycznej, rozdział 8.5.
- informacja o ilości stanowisk pomiarowych strumienia emisji CH₄ i CO₂ znalazła się dopiero na stronie 86 w rozdziale 9.6, zamiast w części metodycznej, rozdział 8.7.
- zdaniem recenzentki informacja o podziale populacji próbek gazu glebowego na dwa podzbiory zgodnie z rejonem Rabka-Mszana Dolna-Limanowa i szczytowego złoża Słopnice-Limanowa powinna pojawić się już w części metodycznej.
- w rozdziale 8.6 najpierw należałoby opisać technikę pomiaru strumienia emisji gazów metodą komór statycznych, a na końcu informować o źródle finansowania.

W pracy pojawiają się także błędy stylistyczne, redakcyjne i językowe, na przykład:

- termin "skład cząsteczkowy" używany przez Autorkę jest niepoprawny. Chodzi o skład chemiczny gazów wyrażony w procentach objętościowych (np. Zał. 1 i 2).

- Autorka przejawia tendencję do tworzenia długich i skomplikowanych fraz utrudniających zrozumienie sensu wypowiedzi. Np. zwroty takie jak "składniki alkenowe", czy "składniki alkanowe" są nadmiernie i niepotrzebnie rozbudowane. Zamiast nich wystarczyłoby użyć terminów "alkeny" i "alkany". Tekst "... bakterie utleniające w strefie przypowierzchniowej skutecznie niwelują dopływający z głębi metan" oznacza, że bakterie te utleniają metan.
- słowo "estymacja" należy zastąpić słowem "oszacowanie" lub "ocena".
- słowo "relacja" zostało użyte w tekście zamiast poprawnego terminu "iloraz" lub "stosunek stężeń"(str. 68 i 121).
- Cytat dosłowny w pracy Kuśmierka, 2004 (str. 30) jest zupełnie zbędny.
- konturowych nie kontrurowych (str. 58).
- Whiticar, a nie Wthiticar (tytuł Rysunku 32, str. 73).
- "i-" i "n-" w nazwach *i*-alkanów i *n*-alkanów powinny być pisane kursywą.
- szereg skrótów, głównie w tabelach, nie doczekało się rozszerzenia, np. "b.d.l." (Tabela 8, str. 61), czy CDMI (Tabela 10, str. 73), gdzie podano wzór bez wyjaśnienia, że chodzi o Carbon Dioxide-Methane Index.
- termin "wyższe *n*-alkany" jest nieprecyzyjny (str. 77).

Zdaniem recenzentki szkoda, iż Autorka ograniczyła tak znacznie liczbę próbek skierowanych do badań izotopowych, że stanowi ona ok. 1% całości pobranych próbek gazu glebowego. W związku z tym pojawia się pytanie o reprezentatywność takiego zbioru i wartość wniosków wyciągniętych na tej podstawie, które autorka przedstawiła w Dyskusji (rozdział 10). Z uwagi na fakt, że badania trwałych izotopów węgla ograniczono do metanu i ditlenku węgla, wątpliwość recenzentki budzi także problem pochodzenia etylenu, który to związek jest emitowany przez liczne współczesne organizmy, w tym bakterie glebowe.

4. Ocena ogólna

Powyższe uwagi krytyczne nie odnoszą się do merytorycznej wartości pracy, którą oceniam bardzo wysoko, czy poprawności wyciągniętych przez Autorkę wniosków, a raczej jej marginalnych elementów i łatwej do skorygowania warstwy językowej. Niezależnie od nich ogólna ocena pracy jest bardzo dobra. Logiczny i systematyczny sposób prowadzenia badań, złożony aparat badawczy wykorzystany w pracy oraz wnikliwe wnioski świadczą o bardzo dobrym przygotowaniu Autorki do samodzielnej pracy badawczej. Cele postawione na początku

rozprawy zostały w pełni osiągnięte. Praca zawiera oryginalne i interesujące wyniki i spełnia formalne warunki stawiane rozprawom doktorskim.

Z powyższych względów wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Anny Twaróg od dalszych etapów przewodu doktorskiego. Z uwagi na wartość przedstawionej mi do oceny rozprawy doktorskiej wnioskuję również do Wysokiej Rady Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej o jej wyróżnienie wskazując jako szczególne osiągnięcie identyfikację pochodzenia gazowych glebowych węglowodorów z wgłębnych źródeł o zróżnicowanym charakterze, zmienne regionalnie i uzależnione od tektoniki regionu oraz oszacowanie poziomów emisji ze źródeł geologicznych dwóch istotnych środowiskowo gazów cieplarnianych, tj. metanu i ditlenku węgla.

Monika Fabiańska

