

Cykliczne zamarzanie wody jako proces imitujący sygnały uznawane za dowody złodowaceń

Cyclic freezing of water as a process that imitates signals interpreted as evidence of glaciations

Witold Paleczek^{1*} 

¹ Wydział Budownictwa, Politechnika Częstochowska

* Kontakt / Correspondence: witold.paleczek@pcz.pl

Streszczenie:

Przedstawiono model matematyczny opisujący wpływ cyklicznego zamarzania i odmarzania wody na skład izotopowy tlenu w wodach podziemnych. Zastosowanie algorytmu frakcjonowania pokazuje, że przy stałej temperaturze zmiany izotopowe mogą osiągać wartości porównywalne z paleoklimatycznymi, wynikając wyłącznie z liczby cykli fazowych. Model rozwija koncepcję rozprężeniowego chłodzenia górotworu, prowadzącego do lokalnego zamarzania. Wyniki wskazują, że procesy endogeniczne mogą generować zmiany składu tlenu o skali typowej dla zmian klimatu, co stwarza ryzyko błędnej interpretacji danych klimatycznych.

Słowa kluczowe: izotopy tlenu, cykliczne zamarzanie i odmarzanie, frakcjonowanie izotopowe, geochemia wód podziemnych, procesy endogeniczne, interpretacja paleoklimatyczna

Abstract:

A mathematical model is presented that describes the influence of cyclic freezing and thawing of water on the oxygen-isotope composition of groundwater. Application of a fractionation algorithm shows that, under constant temperature conditions, isotope shifts can reach values comparable to paleoclimatic signals, arising solely from the number of phase-change cycles. The model develops the concept of decompression-driven cooling of the rock mass, leading to localized freezing. The results indicate that endogenic processes may generate oxygen-composition changes of a magnitude typical of climate-driven signals, creating a risk of misinterpreting climatic data.

Keywords: oxygen isotopes, cyclic freezing and thawing, isotope fractionation, groundwater geochemistry, endogenic processes, paleoclimate interpretation

1. Wstęp

Woda, którą obserwujemy w przyrodzie – w rzekach, jeziorach, lodowcach czy wodach podziemnych – niesie w sobie subtelny, ale bardzo cenny ślad: proporcję dwóch stabilnych izotopów tlenu, oznaczaną jako $\delta^{18}\text{O}$. Ten parametr (nazywany „sygnałem $\delta^{18}\text{O}$ ”) działa jak „chemiczna pieczęć”, która pozwala w badaniach naukowych odczytywać historię wody: skąd pochodzi, w jakich warunkach powstawała, jaką drogę przeszła. W większości zastosowań przyjmuje się prostą zasadę: $\delta^{18}\text{O}$ mówi nam o klimacie. Jeśli lód lub woda mają wyższe $\delta^{18}\text{O}$ – interpretujemy to jako ślad cieplejszych warunków. Jeśli niższe – jako dowód chłodniejszego klimatu, co jest intuicyjne i często „działa”: ale tylko wtedy, gdy woda zamarza **raz**, w warunkach kontrolowanych przez atmosferę. W rzeczywistym świecie geologicznym sytuacja by-

wa znacznie bardziej złożona, gdyż woda może zamarzać: głęboko pod powierzchnią, w szczelinach skalnych, pod wpływem solanek o bardzo niskich temperaturach, wskutek rozprężania gazów, w wielu małych porcjach, wielokrotnie – cykl po cyklu. W takich warunkach $\delta^{18}\text{O}$ przestaje być prostym „termometrem klimatycznym”: zaczyna natomiast odzwierciedlać historię procesów fazowych, czyli to, ile razy woda zamarzała i odmarzała, a nie to, jaka była temperatura powietrza. To prowadzi do fundamentalnego pytania: Czy $\delta^{18}\text{O}$ zawsze mówi nam prawdę o klimacie, czy czasem tylko o tym, co działo się z wodą w skałach?

Aby odpowiedzieć na to pytanie, potrzebny jest model matematyczny, który pokaże, jak $\delta^{18}\text{O}$ zmienia się w układzie, w którym woda zamarza nie raz, lecz dziesiątki lub setki razy, częściowo, cyklicznie w warunkach całkowicie odizolowanych od bezpośrednich wpływów atmosferycznych. W niniejszej pracy przed-

stawiono właśnie taki model: jest on prosty, przejrzysty i możliwy do odtworzenia, pokazuje on, że: przy stałym współczynniku frakcjonowania, przy braku jakichkolwiek zmian klimatycznych sygnał $\delta^{18}\text{O}$ lodu może przesunąć się o wiele promili wyłącznie wskutek wielokrotnych cykli zamarzania–odmarzania. To odkrycie ma duże znaczenie praktyczne. Oznacza bowiem, że wody podziemne, lód reliktowy czy strefy zasilania ujęć mogą mieć sygnał izotopowy, który nie wynika z oddziaływań klimatu, lecz z lokalnej dynamiki geochemicznej i gazowej. Aby ułatwić wizualizację tego procesu, jak powstaje ten efekt i jak duże mogą być zmiany $\delta^{18}\text{O}$, w kolejnej sekcji przedstawiono wyjaśnienie problemu oraz logiczny ciąg zależności matematycznych prowadzących do wyników zaprezentowanych w tabeli 1.

2. Cel i zakres pracy

Celem pracy jest określenie, w jaki sposób kolejne cykle zamarzania–odmarzania modyfikują sygnał izotopowy $\delta^{18}\text{O}$ w układach wodno-lodowych. Zakres badań obejmuje analizę mechanizmów frakcjonowania, przegląd literatury oraz opracowanie modelu matematycznego opisującego zmiany stosunku izotopowego w funkcji liczby cykli. W analizach wody i lodu jednym z najczęściej stosowanych wskaźników jest $\delta^{18}\text{O}$ – miara względnej zawartości cięższego izotopu tlenu, ^{18}O , w stosunku do ^{16}O . Choć oba są naturalnymi odmianami tego samego pierwiastka, różnią się masą, a przez to także zachowaniem podczas parowania, kondensacji, zamarzania i topnienia. Ta subtelna różnica sprawia, że niewielkie zmiany stosunku $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ – rzędu pojedynczych promili – od dziesięcioleci interpretuje się jako czuły wskaźnik zmian paleoklimatycznych. W paleoklimatologii różnice rzędu 1–2‰ w rdzeniach lodowych uznaje się często za odpowiednik zmian temperatury o kilka stopni Celsjusza, a bardziej ujemne wartości – rzędu kilkunastu promili – interpretuje się jako zapis przejść glacialno-interglacialnych lub reorganizacji cyrkulacji oceanicznej. Interpretacje te są powszechnie stosowane i rzadko poddawane w wątpliwość, ponieważ zakłada się, że sygnał izotopowy lodu jest przede wszystkim zapisem zmian klimatu. Tymczasem w inżynierii wodnej, hydrogeologii i technice sanitarnej dobrze wiadomo, że układy wodno-lodowe podlegają szeregowi procesów fizycznych – takich jak cykliczne zamarzanie i odmarzanie, migracja gazów, rozprężanie solanek czy lokalne zmiany ciśnienia – które mogą znacząco modyfikować skład chemiczny i izotopowy wody. W niniejszej pracy ukazano, że wielokrotne cykle zamarzania–odmarzania mogą generować przesunięcia $\delta^{18}\text{O}$ o skali porównywalnej z tymi, które w klasycznym ujęciu przypisuje się zmianom klimatycznym – i to wyłącznie wskutek kumulacji efektu Rayleigha, bez udziału jakichkolwiek czynników atmosferycznych. Prowadzi to do istotnego wniosku: w pewnych warunkach sygnał izotopowy lodu lub wód podziemnych może odzwierciedlać historię procesów fazowych, a nie historię klimatu. Jest to szczególnie ważne dla praktyki inżynierskiej, ponieważ pokazuje, że interpretacja danych izotopowych wymaga uwzględnienia lokalnych procesów fizycznych zachodzących w układach wodno-gazowych. Zamieszczona tabela przedstawia prosty przykład liczbowy ilustrujący skalę tego zjawiska i pozwala ocenić, jak szybko i jak głęboko może zmieniać się $\delta^{18}\text{O}$ w wyniku czysto fizycznych procesów zamarzania.

Z obliczeń wynika, że nawet przy stałej temperaturze klimatycznej i stałym frakcjonowaniu wielokrotne cykle fazowe generują sygnał izotopowy o skali „klimatycznej”. W analizie przyjęto, że n oznacza liczbę kolejnych cykli zamarzania–odmarzania, którym poddawana jest ta sama porcja wody. Skład izotopowy opisano za pomocą stosunku $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, oznaczanego jako R . Wartość początkową określono jako R_0 , natomiast $R_{\text{ice},n}$ oznacza stosunek izotopowy lodu po wykonaniu n cykli. Czynniki f reprezentuje frakcjonowanie zachodzące podczas zamarzania, czyli proporcję izotopów zatrzymywanych w lodzie w każdym cyklu, natomiast α jest współczynnikiem frakcjonowania równowagowego pomiędzy lodem a wodą, definiowanym jako $\alpha = R_{\text{ice}}/R_{\text{water}}$. Wyrażenie $f^{n(\alpha-1)}$ opisuje narastanie efektu frakcjonowania w kolejnych cyklach i określa tempo zmian składu izotopowego lodu względem wartości początkowej. Ostatecznie sygnał $\delta^{18}\text{O}$ wyrażono w promilach (‰) jako względną zmianę stosunku $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ względem międzynarodowego standardu VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water). Warto podkreślić, że przedstawiony tu efekt kumulacji frakcjonowania izotopowego podczas wielokrotnych cykli zamarzania–odmarzania nie był dotąd szerzej analizowany w literaturze dotyczącej układów wodno-lodowych, mimo że wynika bezpośrednio z podstawowych praw fizyki i chemii izotopów. W większości opracowań (patrz: Przegląd literatury) zakłada się, że zmiany $\delta^{18}\text{O}$ w lodzie odzwierciedlają przede wszystkim warunki klimatyczne, podczas gdy niniejszy model ukazuje, że równie duże – a nawet większe – przesunięcia $\delta^{18}\text{O}$ mogą powstawać w wyniku czysto lokalnych procesów fazowych, zachodzących przy stałej temperaturze klimatycznej i niezmiennych warunkach zewnętrznych. Jest to istotne spostrzeżenie, ponieważ wskazuje na możliwość istnienia nieklimatycznych mechanizmów generujących sygnały izotopowe o skali tradycyjnie uznawanej za „klimatyczną”. W kontekście inżynierii wodnej, hydrogeologii i techniki sanitarnej otwiera to nową perspektywę interpretacyjną, w której zapis izotopowy może stanowić nie tylko wskaźnik zmian środowiskowych, lecz także czuły rejestr lokalnych procesów fizycznych zachodzących w układach wodno-gazowych.

3. Przegląd literatury

Badania nad zmianami składu izotopowego tlenu w wodach i lodzie opierają się na szerokim dorobku geochemii izotopowej, danych eksperymentalnych oraz modelach opisujących ewolucję układów fazowych. Klasyczne monografie Faure’a i Mensinga [5] oraz Hoefs’a [6] przedstawiają podstawy frakcjonowania stabilnych izotopów tlenu, w tym proces Rayleigha i konsekwencje przemian fazowych dla stosunku $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. Clark i Fritz [2] rozwijają te zagadnienia w kontekście hydrogeochemii, opisując interpretację sygnałów $\delta^{18}\text{O}$ w wodach podziemnych i solankach. Fundamentalne dane eksperymentalne dotyczące frakcjonowania między lodem, wodą i parą zawdzięczamy pracom Matsuo i Matsubaya [16], Majoube’a [15], Jancso et al. [8] oraz Kiyosawy [11]. Nowsze badania laboratoryjne i terenowe (m.in. Lehmann & Siegenthaler [13], Pinilla et al. [19], Ebner et al. [4], Song et al. [22]) precyzują wartości współczynników równowagowych i kinetycznych, co umożliwia modelowanie zmian $\delta^{18}\text{O}$ w warunkach naturalnych. Matematyczne podstawy opisujące

ewolucję składu izotopowego w układach otwartych i półotwartych przedstawiają Criss [3] oraz Kendall i Caldwell [10], którzy formułują modele Rayleigha stosowane powszechnie w interpretacji procesów frakcjonowania. Istotnym uzupełnieniem są prace dotyczące procesów niskotemperaturowych i roli klatratów metanu, opisujące zachowanie układów wodno-gazowych w warunkach niskotemperaturowych (Sloan & Koh [21], Kvenvolden [12], MacDonald [14]). Badania geologiczne dokumentujące cykliczne zamarzanie i odmarzanie w górotworze (Teng-fong & Brace [24], Soto et al. [23], Ye et al. [26]) wskazują na złożoność procesów fizycznych wpływających na przepływ wód, migrację gazów i rozwój stref peryglacjalnych. Z kolei literatura metodyczna (Sharp [20], Brand et al. [1], Keinan & Goldsmith [9], Trájer [25]) opisuje techniki oznaczania $\delta^{18}\text{O}$ oraz zagadnienia kalibracji i standaryzacji pomiarów.

Na tym tle autorskie modele niskotemperaturowe i hydrogeochemiczne (Paleczek 2025, 2026 [17, 18]) wprowadzają koncepcje rozprężeniowego chłodzenia solanek i metanu oraz geotermalno-krasowego transportu wody, wskazując na możliwość występowania endogenicznych mechanizmów zamarzania i przemian fazowych w górotworze. Modele te stanowią istotne tło dla niniejszej pracy, ponieważ pokazują, że sygnały izotopowe $\delta^{18}\text{O}$ mogą być kształtowane nie tylko przez czynniki klimatyczne, lecz także przez lokalne procesy fizyczne zachodzące w układach wodno-gazowych – zagadnienie dotąd praktycznie nieobecne w literaturze. Standard VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water), opisany w dokumencie IAEA (International Atomic Energy Agency) [7], stanowi podstawę kalibracji oznaczeń $\delta^{18}\text{O}$ i jest powszechnie stosowany w badaniach izotopowych wody i lodu.

W badaniu procesów lokalnych w układach wodno-gazowych stosuje się następujące techniki oznaczania składu izotopowego $\delta^{18}\text{O}$:

- IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometry) – Klasyczna i najczęściej stosowana technika oznaczania stosunków izotopowych tlenu, wodoru, węgla, azotu i siarki. Polega na jonizacji próbki, rozdzieleniu jonów w polu magnetycznym i pomiarze intensywności sygnałów odpowiadających poszczególnym izotopom. Zalety: najwyższa precyzja (0,05–0,1‰), stabilność pomiarów, możliwość analizy wody, lodu, gazów i minerałów. Zastosowanie: kalibracja względem VSMOW, analizy paleoklimatyczne, hydrogeologiczne i geochemiczne.
- SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) – Technika umożliwiająca analizę izotopową z bardzo wysoką rozdzielczością przestrzenną. Polega na „bombardowaniu” powierzchni próbki wiązką jonów pierwotnych, co powoduje emisję jonów wtórnych analizowanych w spektrometrze mas. Zalety: analiza mikroobszarów (mikrometry), badanie struktur lodu, minerałów i inkluzji fluidalnych. Zastosowanie: rekonstrukcje paleotemperatur, badania mikrostrukturalne lodu i skał, analizy heterogeniczności izotopowej.
- CRDS (Cavity Ring-Down Spectroscopy) – Nowoczesna technika laserowa, w której czas zaniku światła w rezonatorze optycznym zależy od absorpcji charakterystycznej dla poszczególnych izotopologów wody (H_2^{16}O , H_2^{18}O ,

HD^{16}O). Zalety: szybkie pomiary, niewielka ilość próbki, wysoka powtarzalność, możliwość pracy w terenie (mobilne analizatory). Zastosowanie: monitoring hydrologiczny, badania lodowców, analizy wód podziemnych, pomiary ciągłe w czasie rzeczywistym.

4. Model matematyczny zmian $\delta^{18}\text{O}$ podczas cyklicznego zamarzania – odmarzania

Celem niniejszego rozdziału jest przedstawienie prostego, łatwego do odtworzenia modelu matematycznego, który opisuje, jak zmienia się skład izotopowy lodu ($\delta^{18}\text{O}$) w wyniku wielokrotnych cykli zamarzania-odmarzania. Model opiera się na klasycznym frakcjonowaniu równowagowym oraz na prawie Rayleigha i może być w pełni odtworzony. W modelu wykorzystano następujące wielkości:

- R – stosunek izotopowy $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$
- R_0 – początkowy stosunek izotopowy wody (wartość odniesienia)
- $R_{\text{water},n}$ – stosunek izotopowy cieczy po n cyklach
- $R_{\text{ice},n}$ – stosunek izotopowy lodu powstałego w cyklu n
- α – współczynnik frakcjonowania między lodem a wodą
- f – frakcja cieczy pozostającej po każdym cyklu (np. $f=0,9$ oznacza, że zamarza 10% wody)
- n – numer cyklu zamarzania
- $\delta^{18}\text{O}$ – standardowa notacja izotopowa w promilach

Wartości przyjęte w modelu: $\alpha = R_{\text{ice}}/R_{\text{water}} = 1,002$ oraz $f = 0,9$ przy czym R_0 jest początkowym stosunkiem zawartości izotopów $\delta_{18}\text{O} / \delta_{16}\text{O}$ (przyjęto $R_0 = 1$ dla prostoty wizualizacji, $\delta_{18}\text{O}$ zależy od wartości względnych).

Zmiana składu cieczy resztkowej po n cyklach: w każdym cyklu z układu usuwana jest część wody w postaci lodu. Pozostała ciecz ulega zubożeniu w cięższy izotop zgodnie z prawem Rayleigha:

$$R_{\text{water},n} = R_0 \cdot f^{n \cdot (\alpha - 1)} \quad (1)$$

Skład izotopowy lodu powstającego w cyklu n : lód tworzący się w cyklu n ma skład:

$$R_{\text{ice},n} = \alpha \cdot R_{\text{water},n} \quad (2)$$

Przeliczenie sygnału $\delta^{18}\text{O}$ – standardowa definicja $\delta^{18}\text{O}$ określona jest wzorem:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{ice},n} = \left(\frac{R_{\text{ice},n}}{R_0} - 1 \right) \cdot 1000 = (\alpha \cdot f^{n \cdot (\alpha - 1)} - 1) \cdot 1000 \quad (3)$$

Logiczny ciąg obliczeń obejmuje wyznaczenie wartości czynnika Rayleigha:

$$f^{n \cdot (\alpha - 1)} \quad (4)$$

Wyznaczenie składu cieczy resztkowej:

$$R_{\text{water},n} = f^{n \cdot (\alpha - 1)} \quad (5)$$

Wyznaczenie składu lodu:

$$R_{ice,n} = \alpha \cdot R_{water,n} \quad (6)$$

Przeliczenie na $\delta^{18}\text{O}$:

$$\delta^{18}\text{O}_{ice,n} = (R_{ice,n} - 1) \cdot 1000 \quad (7)$$

Tabela 1. Wyniki obliczeń $\delta^{18}\text{O}_{ice,n}$ dla różnej liczby cykli zamarzania-odmarzania przy $f = 0,9$, opracowanie własne
Table 1. Calculated $\delta^{18}\text{O}_{ice,n}$ values for different numbers of freezing–thawing cycles at $f = 0,9$, own study

n	$f^{n(\alpha-1)}$	$R_{ice,n}/R_0$	$\delta^{18}\text{O}_{ice,n}$ [‰]
0	1,00000	1,00200	+2,00
5	0,99977	0,99977	-0,23
10	0,99555	0,99754	-2,46
15	0,99334	0,99533	-4,67
20	0,99114	0,99312	-6,88
25	0,98895	0,99093	-9,07
30	0,98677	0,98875	-11,25
40	0,98247	0,98443	-15,57
50	0,97825	0,98021	-19,79

Tabela 1 przedstawia wyniki obliczeń dla kolejnych cykli zamarzania-odmarzania: n – numer cyklu zamarzania-odmarzania, $f^{n(\alpha-1)}$ – czynnik Rayleigha określający zubożenie cieczy po n cyklach, $R_{ice,n}/R_0$ – względny stosunek izotopowy lodu powstałego w cyklu n oraz $\delta^{18}\text{O}_{ice,n}$ sygnał izotopowy lodu w notacji $\delta^{18}\text{O}$.

Model jest liniowy w sensie operacyjnym: każdy cykl jest obliczany identycznie, a wyniki są w pełni powtarzalne. Tabela może być rozszerzona o dowolną liczbę cykli lub inne wartości f (np. 0,7 lub 0,95), które prowadzą do istotnej analizy wrażliwości wyników na f : przy $f = 0,95$ dryf jest powolny, przy $f = 0,8$ dryf jest gwałtowny, przy $f = 0,7$ wartość $\delta^{18}\text{O}_{ice,n}$ spada o kilkadziesiąt promili zaledwie w kilkunastu cyklach.

Tabela 1 ilustruje następujący efekt: nawet przy umiarkowanym udziale zamarzającej wody (10% na cykl) sygnatura $\delta^{18}\text{O}$ lodu przesuwana się systematycznie w kierunku coraz bardziej ujemnych wartości, osiągając po przykładowych 50 cyklach około -20‰. W klasycznym ujęciu paleoklimatycznym taka wartość mogłaby zostać zinterpretowana jako zapis wielotysięcletniego ochłodzenia lub kilku epizodów glacialnych. W tym przypadku powstaje jednak bez jakiegokolwiek zmiany klimatu, wyłącznie wskutek kumulacji efektu Rayleigha w układzie poddawanym cyklicznemu zamarzaniu i odmarzaniu. Wynik ten podkreśla, że interpretacja sygnałów izotopowych w środowisku wodno-lodowym wymaga uwzględnienia lokalnych procesów fizycznych i hydrogeochemicznych, które mogą dominować nad czynnikami klimatycznymi – co jest szczególnie ważne w analizach dotyczących wód podziemnych, infrastruktury sanitarnej, migracji gazów i procesów niskotemperaturowych w górotworze.

5. Wnioski

Cykliczne zamarzanie i odmarzanie wody w górotworze może prowadzić do istotnych zmian $\delta^{18}\text{O}$ bez jakiegokolwiek zmiany temperatury klimatu. Oznacza to, że sygnał izotopowy w wodach podziemnych może odzwierciedlać historię procesów fazowych, a nie warunki atmosferyczne.

Mechanizmy rozprężeniowego chłodzenia solanek i gazów pod ciśnieniem, opisane wcześniej w modelu gazowo-hydrologicznym, stanowią naturalny generator cykli zamarzania-odmarzania, które w sposób systematyczny modyfikują skład izotopowy wody i lodu.

W środowiskach hydrogeologicznych, w których występują solanki niskotemperaturowe (np. CaCl_2) lub epizody rozprężania gazów, $\delta^{18}\text{O}$ nie może być interpretowane jako prosty wskaźnik pochodzenia wody. W takich warunkach sygnał izotopowy jest podatny na modyfikacje endogeniczne.

Wyniki modelu matematycznego wskazują, że nawet niewielkie frakcjonowanie izotopowe ($\alpha = 1,002$) prowadzi do dryfu $\delta^{18}\text{O}$ rzędu wielu promili przy kilkudziesięciu cyklach zamarzania. Jest to skala porównywalna z typowymi zmianami klimatycznymi, co może prowadzić do błędnych interpretacji danych izotopowych.

Interpretacja sygnału $\delta^{18}\text{O}$ w hydrologii powinna uwzględniać lokalną historię termiczną i fazową ośrodka, szczególnie w rejonach zmarzliny reliktovej, w skałach szczelinowych, w strefach kontaktu z solankami oraz w obszarach o aktywnej migracji gazów.

Połączenie modelu gazowo-hydrologicznego i izotopowego dostarcza nowego narzędzia diagnostycznego dla inżynierii środowiska, umożliwiając bardziej precyzyjną ocenę pochodzenia wód, identyfikację stref zasilania ujęć oraz analizę stabilności geochemicznej systemów wodnych.

Wyniki pracy sugerują konieczność ostrożności przy stosowaniu sygnału $\delta^{18}\text{O}$ jako wskaźnika paleoklimatycznego lub hydrogeologicznego w środowiskach, gdzie zachodzą procesy fazowe niezależne od klimatu. W takich przypadkach sygnał $\delta^{18}\text{O}$ może być wskaźnikiem dynamiki układu, a nie temperatury klimatu.

6. Podziękowania

Dedykuję tę pracę mojemu Tacie, inżynierowi górnictwa, którego mądrość, intuicja i sposób patrzenia na świat pozostają dla mnie światłem, które we mnie pozostało, nawet teraz, gdy nie ma Go już wśród nas. To On nauczył mnie widzieć w górotworze to, co ukryte, i dostrzegać zjawiska pozornie niepozorne. Jego duch docieklivosti i Jego obecność w moim myśleniu towarzyszyły mi również podczas tej pracy – aż do stwierdzenia, że sygnały izotopowe w układach wodno-lodowych mogą kryć w sobie znacznie więcej, niż kiedykolwiek przypuszczaliśmy.

7. Literatura

- [1] Brand, W. A., Coplen, T. B., Aerts-Bijma, A. T., Böhlke, J. K., Gehre, M., Geilmann, H., Gröning, M., Jansen, H. G., Meijer, H.

- a. J., Mroczkowski, S. J., Qi, H., Soergel, K., Stuart-Williams, H., Weise, S. M., & Werner, R. A. (2009). Comprehensive inter-laboratory calibration of reference materials for $\delta^{18}\text{O}$ versus VSMOW using various on-line high-temperature conversion techniques. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 23(7), 999–1019. <https://doi.org/10.1002/rcm.3958>
- [2] Clark, I.D., & Fritz, P. (1997). *Environmental Isotopes in Hydrogeology* (1st ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781482242911>
- [3] Bottrell, S. (2003). Review of the book *Principles of stable isotope distribution*, by R. E. Criss. *Geological Magazine*, 140(2), 233. <https://doi.org/10.1017/S0016756803257848>
- [4] Ebner, P. P., Steen-Larsen, H. C., Stenni, B., Schneebeli, M., & Steinfeld, A. (2017). Experimental observation of transient $\delta^{18}\text{O}$ interaction between snow and advective airflow under various temperature gradient conditions. *The Cryosphere*, 11(4), 1733–1743. <https://doi.org/10.5194/tc-11-1733-2017>
- [5] Faure, G., & Mensing, T. M. (2005). *Isotopes: Principles and Applications*. Wiley.
- [6] Hoefs, J. (2021). *Stable Isotope Geochemistry* (8th ed.). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-78527-1>
- [7] International Atomic Energy Agency. (2006). *Stable isotope reference materials* (Technical Reports Series No. 331). IAEA. <https://www.iaea.org>
- [8] Jancso, G., Pupezin, J., & Van Hook, W. A. (1970). Vapour pressure of H₂¹⁸O ice (I) (−17° C to 0° C) and H₂¹⁸O water (0° C to 16° C). *Nature*, 225(5234), 723. <https://doi.org/10.1038/225723a0>
- [9] Keinan, J., & Goldsmith, Y. (2023). A simple method for rapid removal of the memory effect in cavity ring-down spectroscopy water isotope measurements. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 37(19). <https://doi.org/10.1002/rcm.9600>
- [10] Kendall, C., & Caldwell, E. A. (1998). Fundamentals of Isotope Geochemistry. *Elsevier* (p. 51–86). <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-81546-0.50009-4>
- [11] Kiyosawa, K. (1991). Freezing-point of mixtures of H₂¹⁶O and H₂¹⁸O. *Journal of Solution Chemistry*, 20(6), 583–588. <https://doi.org/10.1007/bf00647067>
- [12] Kvenvolden, K. A. (1993). Gas hydrates—geological perspective and global change. *Reviews of Geophysics*, 31(2), 173–187. <https://doi.org/10.1029/93rg00268>
- [13] Lehmann, M., & Siegenthaler, U. (1991). Equilibrium oxygen- and hydrogen-isotope fractionation between ice and water. *Journal of Glaciology*, 37(125), 23–26. <https://doi.org/10.3189/s0022143000042751>
- [14] MacDonald, G. J. (1990). Role of methane clathrates in past and future climates. *Climatic Change*, 16(3), 247–281. <https://doi.org/10.1007/bf00144504>
- [15] Majoube, M. (1970). Fractionation Factor of ¹⁸O between Water Vapour and Ice. *Nature*, 226(5252), 1242. <https://doi.org/10.1038/2261242a0>
- [16] Matsuo, S., & Matsubaya, O. (1969). Vapour pressure of H₂¹⁸O ice. *Nature*, 221(5179), 463–464. <https://doi.org/10.1038/221463a0>
- [17] Paleczek, W. (2025). Model geotermalno-krasowy zasilania wód słodkich: propozycja alternatywna wobec klasycznego cyklu hydrologicznego. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 99(11). <https://doi.org/10.15199/17.2025.11.4>
- [18] Paleczek, W. (2026). Zmarzlina suwalska i klatraty metanu jako klucz do genezy biegunowych czap lodowych. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*. <https://doi.org/10.65545/GWITS.2026.02.04>
- [19] Pinilla, C., Blanchard, M., Balan, E., Ferlat, G., Vuilleumier, R., & Mauri, F. (2014). Equilibrium fractionation of H and O isotopes in water from path integral molecular dynamics. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 135, 203–216. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.03.027>
- [20] Sharp, Z. 2017. *Principles of stable isotope geochemistry*. (2nd Edition). <https://doi.org/10.25844/h9q1-0p82>
- [21] Sloan, E. D., Jr, Koh, C. A., & Koh, C. A. (2007). *Clathrate hydrates of natural gases*. <https://doi.org/10.1201/9781420008494>
- [22] Song, D., Newton, R., Schlosser, P., & Pfirman, S. (2025). Stable isotope $\delta^{18}\text{O}$ dynamic fractionation coefficient between water and sea ice in the Arctic Ocean. *Journal of Glaciology*, 71. <https://doi.org/10.1017/jog.2024.95>
- [23] Soto, V., R. C. M. W., Yoshikawa, K., & Granados, H. D. (2024). Freeze-thaw cycles and associated geomorphology in a post-glacial environment: current glacial, paraglacial, periglacial and proglacial scenarios at Pico de Orizaba volcano, Mexico. *Journal of Mountain Science*, 21(6), 1954–1977. <https://doi.org/10.1007/s11629-024-8662-4>
- [24] Wong, T., & Brace, W. (1979). Thermal expansion of rocks: some measurements at high pressure. *Tectonophysics*, 57(2–4), 95–117. [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(79\)90143-4](https://doi.org/10.1016/0040-1951(79)90143-4)
- [25] Trájer, A. J. (2022). The $\delta^{18}\text{O}$ -inferred thermal reconstruction for the Pleistocene based on the modification of existing glacial and interglacial paleoclimatic models. *MethodsX*, 9, 101791. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2022.101791>
- [26] Ye, J., Jiang, R., Xiao, S., Han, Y., Ju, L., Lu, W., Bai, R., Yao, T., & Zhang, L. (2026). Freeze-thaw cycles control successive glacier landslide hazards in Amney Machen Mountain. *Landslides*. <https://doi.org/10.1007/s10346-026-02700-5>