

## ULTRAFILTRACJA I DIAGENEZA JAKO WAŻNE PROCESY FORMUJĄCE SKŁAD IZOTOPOWY I CHEMICZNY WODY W NIEKTÓRYCH BASENACH SEDYMENTACYJNYCH

### ULTRAFILTRATION AND DIAGENESIS AS IMPORTANT PROCESSES CREATING ISOTOPE AND CHEMICAL COMPOSITION OF WATER IN SOME SEDIMENTARY BASINS

ANDRZEJ ZUBER<sup>1</sup>, JÓZEF CHOWANIEC<sup>1</sup>

**Abstrakt.** Solanki fliszu karpackiego można uważać za reprezentatywne dla basenów z sedymentacją minerałów ilastych. Są one zachowane w głębokich pułapkach tektonicznych, ale dzięki naciśnieniom geostatycznym mogą wędrować do powierzchni wzdłuż uskoków i wypływać w źródłach lub podlegać eksploatacji w płytkich otworach. Typowe krańcowe składniki tych wód charakteryzują się wartościami  $\delta^{18}\text{O} \approx 6\text{--}7,5\%$  i  $\delta^2\text{H} \approx -25\text{--}30\%$  i stosunkiem  $r\text{Na}^+/r\text{Cl}^-$  zazwyczaj znacznie powyżej 0,87. Dane izotopowe wskazują na diagenetyczne pochodzenie molekuł wody uwolnionych przy illityzacji minerałów ilastych podczas diagenetyzacji utworów fliszowych. Ten proces charakteryzuje się dominującą obecnością  $\text{Na}^+$  w wodzie porowej. Solanki podłoża fliszu są pochodzenia morskiego w utworach badenu oraz paleoinfiltracyjnego w starszych formacjach.

**Słowa kluczowe:** wody chlorkowe, izotopy trwałe, ultrafiltracja, diagenetyzacja, flisz karpacki.

**Abstract.** Saline waters in the Polish Flysch Carpathians can be regarded as representative for basins with clay sediments. They are preserved in deep tectonic traps, but due to geostatic overpressure they may travel to the surface along some fault zones and discharge in springs or be extracted by shallow wells. In some cases they mix with local meteoric water. The typical end member is characterized by  $\delta^{18}\text{O} \approx 6\text{--}7.5\%$  and  $\delta^2\text{H} \approx -25\text{--}30\%$ , with the molar  $\text{Na}^+$  to  $\text{Cl}^-$  ratio usually significantly exceeding 0.87. The isotope data indicate the diagenetic origin of water molecules released in illitization of clay minerals during burial diagenesis of flysch formations. The process is characterized by the dominant presence of  $\text{Na}^+$  in pore water. Saline waters of the bedrock are of marine origin in the Badenian strata and of paleoinfiltration origin in older formations.

**Key words:** chloride waters, stable isotopes, ultrafiltration, diagenesis, Carpathian flysch.

Geneza niektórych wysokozmineralizowanych wód podziemnych stanowi przedmiot istotnych kontrowersji, przy czym na przykład odparowanie wód sedymentacyjnych jest często uważane za główny proces wtórnego wzbogacenia w chlorki, z pominięciem licznych prac (np. Graf, 1982) wskazujących na rolę ultrafiltracji w formowaniu się wysokiego zasolenia wód podziemnych. Diagenetyzacja minerałów ilastych, prowadząca do zmian składu izotopowego i wysłodzenia wód sedymentacyjnych, jest również często pomijana. W artykule omówiono oba procesy, głównie na przykładzie słonych wód karpackich.

Ultrafiltracja zachodzi przy przeciskaniu się wody podanej dużemu ciśnieniu przez pakiety minerałów ilastych. Zarówno molekuły wody, jak i rozpuszczone składniki posiadają różne zdolności przenikania przez takie pakiety wskutek różnych rozmiarów i różnych ładunków elektrycznych (Coplen, Hanshaw, 1973; Kharaka, Berry, 1973). W efekcie woda rezydualna wzbogaca się w składniki rozpuszczone i zmienia swój skład izotopowy w kierunku cięższych wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^2\text{H}$  w stosunku do ultrafiltratu, przy czym zarówno residuum, jak i ultrafiltrat są coraz bardziej zmineralizowane i cięższe izotopowo. Jednak Fleischer i in. (1997) wykazali,

<sup>1</sup> Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Oddział Karpacki, ul. Skrzatów 1, 31-560 Kraków

że przy ultrafiltracji wody wysokozmineralizowanej jej dalszemu wzbogaceniu chemicznemu nie towarzyszy istotna zmiana składu izotopowego.

Ultrafiltracja zachodzi w warunkach naturalnych przy przesączaniu się wody przez warstwy ilów lub łupków ilastych wskutek wysokich ciśnień hydrodynamicznych, na przykład przy pośrednim drenażu. Naturalna ultrafiltracja zachodzi także przy kompaktacji osadów ilastych zarówno wewnątrz pakietów, jak i w nadległych warstwach przy przesączaniu się wody uwolnionej z głębiej położonych warstw ilastych.

Poniżej omówiono kilka systemów zwykłych wód podziemnych obszaru Polski drenowanych pośrednio poprzez przesiąkanie, dla których znane są skład izotopowy i wiek wód (np. Zuber i in., 2007). Wody piasków bogucickich (GZWP 451) drenowane są pośrednio, przesiąkając przez mioceneskie iły do utworów czwartorzędowej doliny Wisły. Dane izotopowe sugerują krańcowe wartości wieku wody, odpowiadające końcowym etapom ostatniego zlodowacenia. Podobny wiek mają wody wapieni malmu w rejonie Krakowa, utworów węglanowych północnego obszaru Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (GZW) i piasków oligocenu centralnej części niecki mazowieckiej, mające podwyższone mineralizacje w obszarach drenażu przez przesiąkanie, przewyższające nawet  $1 \text{ g/dm}^3$ , w stosunku do wód młodszych, występujących w obszarach zasilania. Skład chemiczny i izotopowy tych wód nie pozwala jednak na jednoznaczne stwierdzenie udziału ultrafiltracji.

Pochodzenie solanek zawartych w utworach mezozoiku centralnej i północnej Polski stanowi przedmiot znacznych kontrowersji. Przypuszczalnie rozpuszczanie cechsztyńskich wysadów solnych jest głównym źródłem ich zasolenia (Zuber, Grabczak, 1991), natomiast ultrafiltracja w niektórych rejonach drenażu może stanowić istotny czynnik wtórnego wzbogacenia, trudny jednak do rozpoznania. Prawdopodobnie wysokie zasolenie większości solanek zawartych w utworach karbonu GZW wynika z ultrafiltracji (Pluta, Zuber, 1995).

Znaczenie kompakcyjnej ultrafiltracji i diagenety można uzasadnić na przykładzie zasolonych wód fliszu i jego podłoża w zachodniej części polskich Karpat (fig. 1, 2). Na fi-

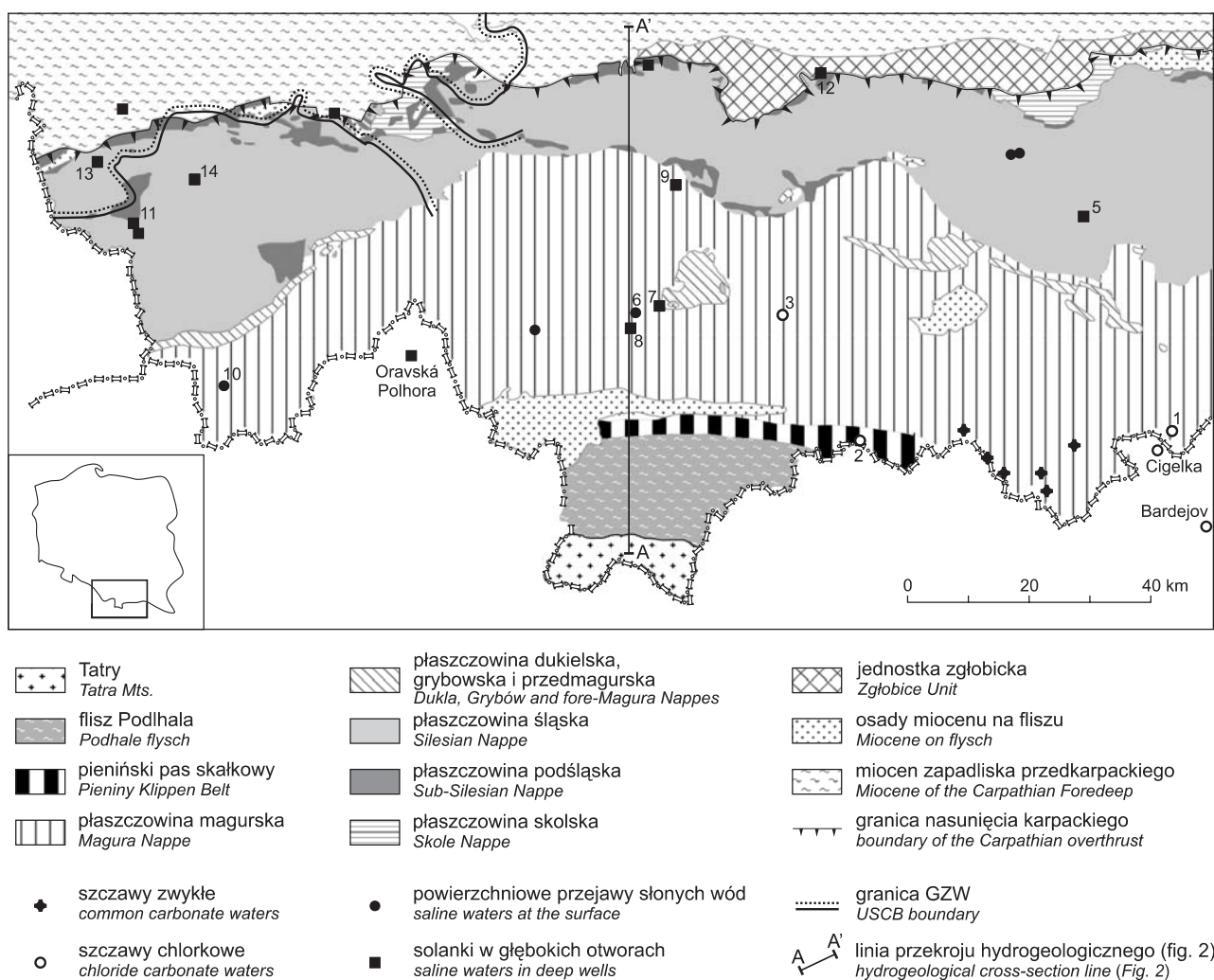


Fig. 1. Występowanie wybranych wód zasolonych na tle geologii obszaru

Occurrences of selected saline waters and the geology of the area

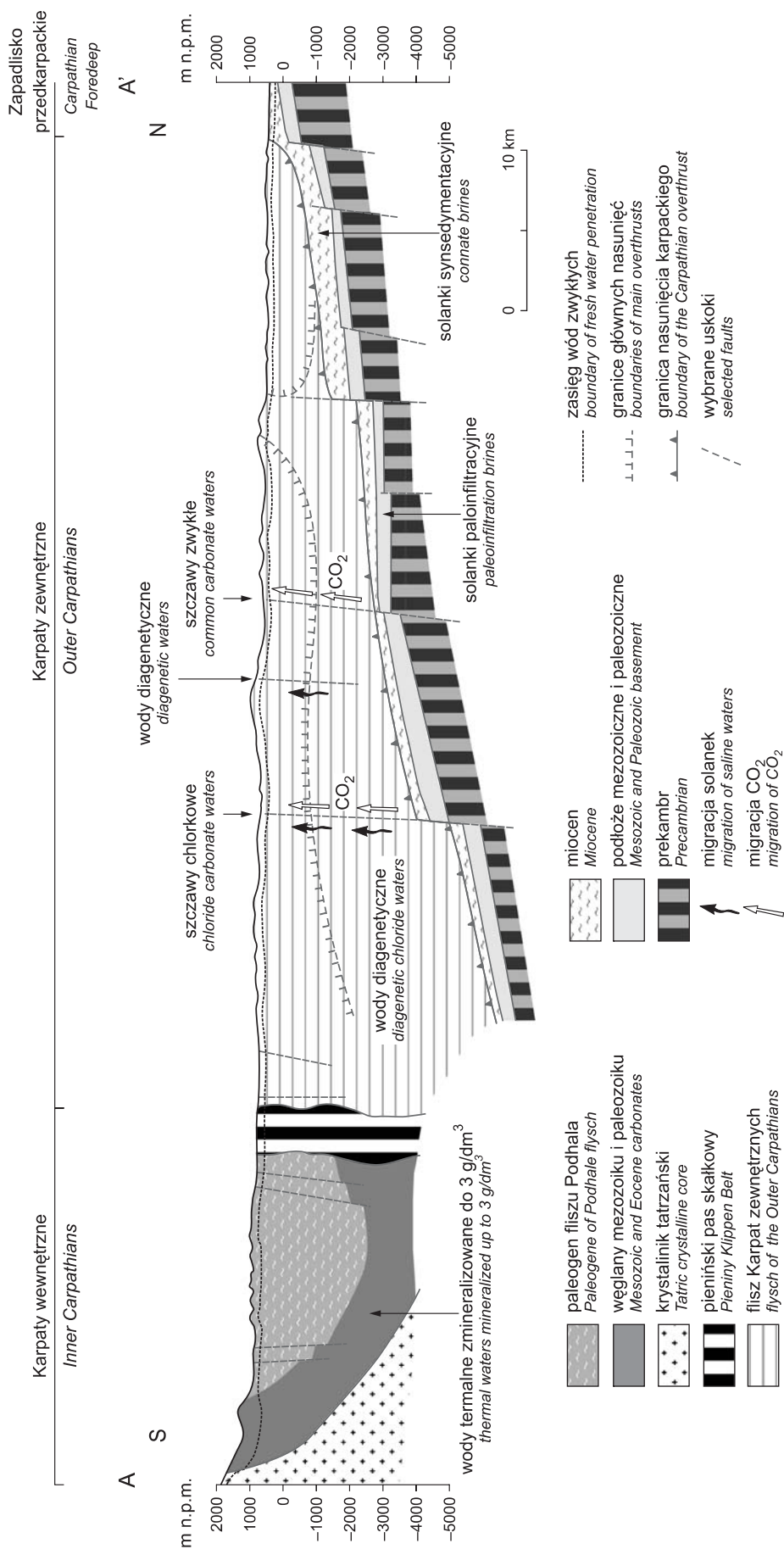


Fig. 2. Uproszczony przekrój hydrogeologiczny i główne rodzaje wód (Chowaniec, 2009)

Simplified hydrogeologic cross-section and main types of water (Chowaniec, 2009)

gurze 2 oprócz solanek i szczaw chlorkowych wyróżniono także pominięte w niniejszej pracy szczawy zwykłe i wody termalne niecki podhalańskiej. Wybrane przykłady składu izotopowego i chemicznego szczaw chlorkowych i solanek przedstawiono w tabelach 1–3 i pokazano na figurze 3. Szerze omówienie tych i podobnych wód można znaleźć w pracy Chowańca (2009) oraz Zuber i Chowańca (2009).

Solanek zawarte w piaszczystych przewarstwieniach iłków i mułów badanu w SW części GZW są znacznie przetworzonymi chemicznie, ale niezmiennymi izotopowo so-

lankami morskimi, występującymi na głębokościach do kilkuset metrów, gdzie jeszcze diagenetyzacja nie nastąpiła. W tym regionie, przypuszczalnie wskutek ultrafiltracji, stężenie  $\text{Cl}^-$  w wodach zbadanych izotopowo dochodzi do około  $24,5 \text{ g/dm}^3$ , znacznie powyżej typowego stężenia w wodzie oceanicznej ( $19,6 \text{ g/dm}^3$ ). Natomiast solanka badanu w Łapczycy (otwór Ł-3) koło Gdowa zawiera nawet powyżej  $100 \text{ g Cl}^-/\text{dm}^3$ , przy zachowanym składzie izotopowym wody oceanicznej. Wtórne wzbogacenie tej wody w chlorki i inne składniki chemiczne może być wynikiem zarówno

Tabela 1

**Wybrane przykłady składu izotopowego i chemicznego przypowierzchniowych szczaw chlorkowych**  
Selected examples of isotopic and chemical composition of near-surface chloride carbonated waters

Nr/miejsce/głęb. w m	$\delta^{18}\text{O}$ [‰]	$\delta^2\text{H}$ [‰]	Tryt [TU]	Składniki mieszania	Formuła Kurlowa
1/Wysowa, Aleksandra/100	6,5	-30	0,0±1,0	100% diagenetyczna	$\text{CO}_2^{1,7}\text{M}^{25} \frac{\text{HCO}_3^{66}\text{Cl}^{33}}{\text{Na}^{93}\text{Ca}^5}$
2/Szczawnica, Magdalena/3,45	5,0	-32	0,0±1,0	100% diagenetyczna	$\text{CO}_2^{0,9}\text{M}^{26} \frac{\text{HCO}_3^{53}\text{Cl}^{47}}{\text{Na}^{91}\text{Mg}^5\text{Ca}^1}$
3/Szczawa, otwór II/100	6,3	-31	0,0±0,5	100% diagenetyczna	$\text{CO}_2^{1,7}\text{M}^{27} \frac{\text{HCO}_3^{51}\text{Cl}^{49}}{\text{Na}^{88}\text{Mg}^9\text{Ca}^2}$

Tabela 2

**Wybrane przykłady składu izotopowego i chemicznego zasolonych wód w utworach fliszowych (nr 4, Krosno, znajduje się około 70 km na wschód od granicy obszaru badań)**

Selected examples of isotopic and chemical composition of saline waters in flysch formations (No 4, Krosno, is about 70 km to the east from the boundary of the study area)

Nr/miejsce/głęb. w m	$\delta^{18}\text{O}$ [‰]	$\delta^2\text{H}$ [‰]	Składniki mieszania	Formuła Kurlowa
4/Krosno, McAllen-11/627	2,4	-13	40% diagenetyczna + 60% morska	$\text{Br}^{0,09}\text{I}^{0,02}\text{HBO}_2^{0,1}\text{M}^{44} \frac{\text{Cl}^{97}\text{HCO}_3^3}{\text{Na}^{95}\text{Ca}^3}$
5/Ciężkowice, IG-1/1100	5,5	-23	100% diagenetyczna	$4,39\text{Cl}^- \text{ g / dm}^3, r\text{Na}^+ r\text{Cl}^- = 1,47$
6/Rabka, 18/120	6,2	-24	100% diagenetyczna	$\text{Br}^{0,08}\text{I}^{0,02}\text{HBO}_2^{0,4}\text{M}^{25} \frac{\text{Cl}^{93}\text{CO}_3^6}{\text{Na}^{97}}$
7/Poręba W., IG-1/1797–1898	4,5	-27	100% diagenetyczna	$\text{Br}^{0,04}\text{I}^{0,001}\text{HBO}_2^{0,2}\text{M}^{22} \frac{\text{Cl}^{67}\text{HCO}_3^{30}}{\text{Na}^{97}}$
8/Skomielna B., IG-1/1487	-	-	100% diagenetyczna?	$\text{Br}^{0,01}\text{I}^{0,02}\text{M}^{11} \frac{\text{Cl}^{92}}{(\text{Na} + \text{K})^{98}}$
9/Wiśniowa, IG-1/1229	-	-	100% diagenetyczna?	$\text{M}^{19} \frac{\text{Cl}^{97}\text{SO}_4^{15}}{(\text{Na} + \text{K})^{96}}$
10a/Sól, S-5/1071	-	-	100% diagenetyczna lub 30% morska + 70% diagenetyczna	$\text{Br}^{0,14}\text{I}^{0,01}\text{HBO}_2^{0,17}\text{M}^{40} \frac{\text{Cl}^{94}\text{HCO}_3^5}{\text{Na}^{96}\text{Ca}^2}$
10b/Sól, źr. Slanica/0	4,4	-21	85% diagenetyczna + 15% przedwspółcz. lub 3 składniki mieszania	$\text{Br}^{0,14}\text{I}^{0,01}\text{HBO}_2^{0,17}\text{M}^{40} \frac{\text{Cl}^{94}\text{HCO}_3^5}{\text{Na}^{96}\text{Ca}^2}$
11a/Ustroń, U-1/ 839–1005	-	-	100% diagenetyczna?	$\text{Br}^{0,13}\text{I}^{0,07}\text{M}^{32} \frac{\text{Cl}^{82}\text{SO}_4^{12}\text{HCO}_3^6}{\text{Na}^{86}\text{Ca}^8\text{Mg}^4}$

Tabela 3

## Wybrane przykłady składu izotopowego i chemicznego solanek podłoża fliszu

Selected examples of isotopic and chemical composition of brines in the basement of flysch formations

Nr/miejsce/głęb. w m/litologia/stratygrafia	$\delta^{18}\text{O}$ [‰]	$\delta^2\text{H}$ [‰]	Formuła Kurlowa
11b/Ustroń, U-3/1837/wapienie i dolomity/dewon	-1,2	-22	$\text{Br}^{0,34}\text{I}^{0,13}\text{HBO}_2^{0,02}\text{M}^{110}\frac{\text{Cl}^{99}}{\text{Na}^{62}\text{Ca}^{24}\text{Mg}^{11}}$
12/Łapczyca, Ł-3/592-855/piaski/baden	0,0	-4	$\text{Br}^{0,16}\text{I}^{0,09}\text{M}^{182}\frac{\text{Cl}^{100}}{(\text{Na} + \text{K})^{91}\text{Mg}^5\text{Ca}^4}$
13/Dębowiec, D-2/448/piaski/baden	-0,1	-4	$\text{Br}^{0,14}\text{I}^{0,012}\text{HBO}_2^{0,06}\text{M}^{36}\frac{\text{Cl}^{99}}{\text{Na}^{83}\text{Ca}^8\text{Mg}^7}$
14/Borzęta, IG-1/1498-1511/piaski/baden	-	-	$\text{Br}^{0,048}\text{M}^{11}\frac{\text{Cl}^{61}\text{HCO}_3^{29}}{(\text{Na} + \text{K})^{92}\text{Ca}^6}$

ultrafiltracji, jak i rozpuszczania NaCl, gdyż stosunek  $r\text{Na}^+/r\text{Cl}^-$  jest bliski 1, przewyższając typową wartość wody morskiej (0,87).

Diagenезa kompakcyjna zachodzi, gdy oprócz ciśnienia wywołanego nadległymi utworami zagłębiające się warstwy osiągną temperaturę w zakresie 70–200°C. Wtedy zachodzą reakcje diagenetyczne polegające głównie na przemianie smektytów (uwodnionych krzemianów sodu) w illity (uwodnione krzemiany potasu i glinu). Reakcjom tym towarzyszy uwalnianie  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  i wody oraz innych składników śladowych (Hower i in., 1976; Środoń, 1999). Uwolnione składniki biorą udział w tworzeniu się nowych minerałów (np. albitu), ale dane przytoczone w tabeli 2 wyraźnie wskazują, że towarzysząca woda zostaje wzbogacona w  $\text{Na}^+$  kosztem innych składników, biorących także udział w tworzeniu minerałów diagenetycznych.

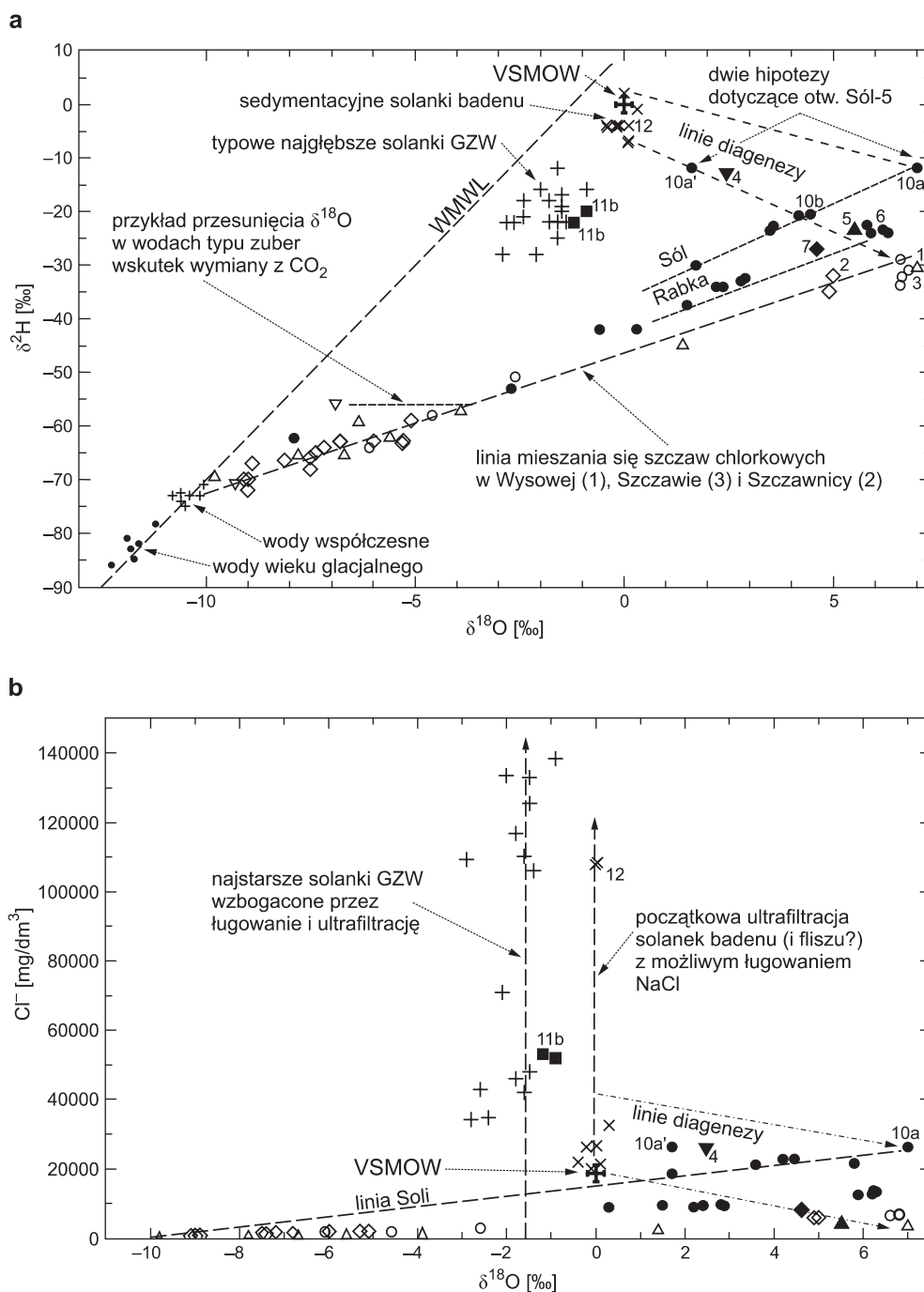
Kompakcyjne odwodnienie i wymiana izotopowa z minerałami ilastymi mogą być zaliczone do jednego z czterech głównych procesów prowadzących do składu izotopowego wód obserwowanych w dużych basenach sedimentacyjnych ze znaczącą obecnością łupków smektytowych i smektyto-illitowych (Longstaffe, 1987). Powstającą wodę diagenetyczną można zdefiniować jako będącą w równowadze ze skałami diagenetycznymi lub uwolnioną z takich skał. Suchecki i Land (1983) modelowali zmiany wartości  $\delta^{18}\text{O}$  morskiej wody porowej (od 0‰) zachodzące przy diagenезie minerałów ilastych, otrzymując końcowe wartości około 6–7,5‰ dla temperatury 175°C. Takie krańcowe wartości, uznawane za rezultat dehydratacji minerałów ilastych, znaleziono w wielu częściach świata, także w polskich Karpatach fliszowych, przy czym wartości  $\delta^2\text{H}$  osiągają najczęściej około -25–30‰, przy bardzo różnych stężeniach  $\text{Cl}^-$ , od poniżej 1 do około 25 g/dm<sup>3</sup>. Można przypuszczać, że uwolniona woda rozcieńcza wodę porową, konkurując z ultrafiltracją wzbogacającą chemicznie, a praktycznie nie zmieniając składu izotopowego. Po całkowitym usunięciu cząsteczek wody morskiej z przestrzeni porowej zostaje osiągnięty skład izotopowy typowy dla wody diagenetycznej,

a dalsza diagenезa prowadzi jedynie do wysłodzenia wody porowej, chociaż pewne dalsze zmiany składu chemicznego mogą wynikać z ultrafiltracji, wymiany jonowej i innych czynników. Wskutek kompaktacji i/lub ruchów nasuwczych, a być może także ciśnień hydrodynamicznych w obszarach górskich, wody diagenetyczne fliszu charakteryzują się nadciśnieniami, wędrując w strefach uskokowych ku powierzchni, zazwyczaj mieszając się w ujęciach i źródłach z lokalnymi wodami opadowymi (fig. 3), współczesnymi (tzn. z trytem) lub przedwspółczesnymi (tzn. bez trytu).

Obecność wód dehydratacyjnych w Karpatach fliszowych wykazali Leśniak (1980) i Dowgiało (1980), przypisując im pochodzenie metamorficzne, a Zuber (1987) pierwszy zasugerował ich pochodzenie diagenetyczne, uzasadnione bliżej przez Oszczypkę i Zuberę (2002), wykazując, że diagenезa prowadzi do wzrostu wartości stosunku  $r\text{Na}^+/r\text{Cl}^-$  w porównaniu z wodą morską. W dobrym przybliżeniu stosunek ten obrazuje formuła Kurlowa, w której podane są zawartości głównych jonów w procentach miliwali.

Na figurze 3 najbardziej dodatnie wartości  $\delta^{18}\text{O}$  reprezentują szczawy chlorkowe i solanki zawarte w utworach fliszowych, które całkowicie lub prawie całkowicie są wodami dehydratacyjnymi powstałymi w procesie diagenезy (np. niektóre ujęcia Wysowej, Szczawy, Rabki). Woda w otworze McAllen-11 w Krośnie (nr 4 w tab. 2 oraz na fig. 3) przypuszczalnie prezentuje stan pośredni, w którym cząsteczki wody morskiej nie zostały całkowicie usunięte przez wodę diagenetyczną.

Solanki Soli stanowią zagadkę, gdyż najbardziej zasolona woda z otworu Sól-5 nie była badana izotopowo (Rajchel i in., 2004). Oczekiwany skład izotopowy tej wody można tłumaczyć według hipotez pokazanych na figurze 3 jako punkty 10a i 10a', czyli o wartości  $\delta^{18}\text{O}$  bardziej dodatniej niż woda w źródle Słanica, lub wody będącej w stadium pośrednim między wodą morską a diagenetyczną, podobnie do wody z Krosna. Przy drugiej hipotezie woda ze Słanicy może także zawierać domieszkę wody morskiej (tab. 2 i fig. 3a).



**Fig. 3.** Przykłady zależności  $\delta^{18}\text{O}$ – $\delta^2\text{H}$  (a) oraz  $\delta^{18}\text{O}$ – $\text{Cl}^-$  (b) wód mineralnych zachodniej części polskich Karpat i obszarów przyległych (punkty nieoznaczone pochodzą z różnych prac dyskutowanych przez Zuberą i in., 2007)

Examples of  $\delta^{18}\text{O}$ – $\delta^2\text{H}$  (a) and  $\delta^{18}\text{O}$ – $\text{Cl}^-$  (b) relations of mineral waters in the western part of the Polish Carpathians and adjacent areas (points without numbers are from different works discussed by Zuber *et al.*, 2007)

Woda w osadach badenu, stwierdzona w otworze Borzęta IG 1 na głębokości około 1500 m, ma stosunkowo niską mineralizację (ok. 11 g/dm<sup>3</sup>) i wysoki stosunek  $r\text{Na}^+/r\text{Cl}^-$  (ok. 1,5), co wskazuje na zaawansowaną diagenezę, identyczną w skutkach do diagenety utworów fliszowych.

Inne wody podłoża, zawarte w skałach węglanowych i piaskowcowych, mają wartości stosunku  $r\text{Na}^+/r\text{Cl}^-$  zazwyczaj niższe niż w wodzie morskiej, jak na przykład solanka występująca w utworach dewonu w Ustroniu, która według Pluty i Zuberą (1995) jest wodą paleoinfiltracyjną bardzo gorącego klimatu.

## PODSUMOWANIE

Wody podziemne obszaru Polski drenowane przesiąkaniem przez warstwy ilów i liczące ok. 10 tys. lat nie wykazują jednoznacznych objawów wzbogacenia ultrafiltracyjnego. Natomiast paleoinfiltracyjne solanki karbonu GZW i mezozoiku Niżu Polskiego są przypuszczalnie wzbogacone wskutek ultrafiltracji, co jest jednak trudne do wykazania.

Solanki występujące w osadach badenu południowej Polski na głębokości do kilkuset metrów są wzbogacone w chlorki głównie w wyniku ultrafiltracji, przy zachowanym składzie izotopowym wody oceanicznej. W głębszych osadach badenu, zalegających pod fliszem, występuje woda wysłodzona o podwyższonej wartości stosunku  $rNa^+/rCl^-$  wskutek diagenetyzacji minerałów ilastych. W innych utworach podłoża dominują starsze wody paleoinfiltracyjne, których zasolenie jest wynikiem ługowania różnych przedbadawczych sedymentów chemicznych, z możliwym wtórnym wzbogaceniem ultrafiltracyjnym. Jednak pochodzenie solanek podłoża fliszu jest ogólnie słabo rozpoznane ze względu na brak oznaczeń izotopowych.

Zasolone wody zawarte w utworach fliszu zachodniej części polskich Karpat w pierwszym etapie podlegały jedy-

nie procesowi ultrafiltracji podczas początkowej kompaktacji. W drugim etapie kompaktacji ultrafiltracji towarzyszyła diageniza, prowadząca do stopniowej zmiany składu izotopowego wody, a zmiany zasolenia zależały od wzajemnego stosunku ultrafiltracji i diagenetyzacji. W trzecim etapie, po ukształtowaniu się składu izotopowego typowego dla wody diagenetycznej, mogło zachodzić wysładzanie się wody wskutek dalszego uwalniania się wody dehydratacyjnej. W efekcie tych procesów zachowane solanki są w dominującym stopniu wodami pochodzenia diagenetycznego, chociaż chlorki i niektóre inne składniki pozostały reliktem morza fliszowego. Stosunek  $Na^+$  do  $Cl^-$  stanowi dobry wskaźnik genetyczny, pozwalający odróżnić solanki diagenetyczne od innych solanek, nawet bez oznaczeń składu izotopowego wody. Przytoczone przykłady pokazują, że diagenetyczne wzbogacenie wody w  $Na^+$  odbywa się głównie wskutek wymiany z  $Ca^{2+}$  i  $Mg^{2+}$ , których względne stężenia maleją, a solanki typu  $Cl-Na$  stają się solankami typu  $Na-Cl$ ,  $Na-Cl-SO_4$  i  $Na-Cl-HCO_3$ , a w przypadku szczaw chlorkowych – wodami typu  $Na-HCO_3-Cl$ .

## LITERATURA

- CHOWANIEC J., 2009 – Studium hydrogeologii zachodniej części Karpat polskich. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **434**.
- COPLIN T.B., HANSHOW B.B., 1973 – Ultrafiltration by a compacted clay membrane – I. Oxygen and hydrogen isotope fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**: 2295–2310.
- DOWGIAŁŁO J., 1980 – Poligenetyczny model karpaccich wód chlorkowych i niektóre jego konsekwencje. *W: Współczesne problemy hydrogeologii*: 275–290. UW, Warszawa.
- FLEISCHER E., GOLDBERG M., GAT J.R., MAGARITZ M., 1977 – Isotopic composition of formation waters from deep drillings in southern Israel. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**: 511–525.
- GRAF D.L., 1982 – Chemical osmosis, reverse chemical osmosis, and the origin of subsurface brines. *Geochem. Cosmochim. Acta*, **46**: 1431–1448.
- HOWER J., ESLINGER E., HOWER M., PERRY E., 1976 – Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment. 1. Mineralogical and chemical evidence. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **87**: 725–737.
- KHARAKA Y.K., BERRY F.A.F., 1973 – Simultaneous flow of water and solutes through geological membranes – I. Experimental investigation. *Geochem. Cosmochim. Acta*, **37**: 2577–2603.
- LEŚNIAK P.M., 1980 – The origin of the chloride waters at Wysowa, West Carpathians – chemical and isotopic approach. *Acta Geol. Pol.*, **30**: 519–550.
- LONGSTAFFE F.J., 1987 – Stable isotope studies of diagenetic processes. *W: Short course in stable isotope geochemistry of low temperature fluids* (red. T.K. Kyser): 187–257. Mineralogical Association of Canada, Saskatoon.
- OSZCZYPKO N., ZUBER A., 2002 – Geological and isotopic evidence of diagenetic waters in the Polish Flysch Carpathians. *Geol. Carpath.*, **53**, 4: 1–13.
- PLUTA I., ZUBER A., 1995 – Origin of brines in the Upper Silesian Coal Basin (Poland) inferred from stable isotope and chemical data. *Appl. Geochem.*, **10**: 447–460.
- RAJCHEL L., ZUBER A., DULIŃSKI M., RAJCHEL J., 2004 – Występowanie i geneza wód chlorkowych Soli. *Prz. Geol.*, **52**, 12: 1179–1186.
- SUCHECKI R.K., LAND L.S., 1983 – Isotopic geochemistry of burial-metamorphosed volcanogenic sediments, Great Valley sequence, northern California. *Geochemim. Cosmochim. Acta*, **40**: 1229–1240.
- ŚRODOŃ J., 1999 – Nature of mixed-layer clays and mechanisms of their formation and alteration. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, **27**: 19–53.
- ZUBER A., 1987 – O pochodzeniu wód typu zuber. *W: 25 lat górnictwa uzdrowiskowego*: 37–51. Wyd. AGH, Kraków.
- ZUBER A., CHOWANIEC J., 2009 – Diagenetic and other highly mineralized waters in the Polish Carpathians. *Applied Geochemistry* (w druku).
- ZUBER A., CIĘŻKOWSKI W., RÓŻAŃSKI K. (red.), 2007 – Metody znacznikowe w hydrogeologii – poradnik metodyczny. Wyd. PWrocł., Wrocław.
- ZUBER A., GRABCZAK J., 1991 – O pochodzeniu solanek mezozoiku Polski centralnej i północnej. *W: Współczesne problemy hydrogeologii*, t. 5: 202–207. Wyd. SGGW-AR, Warszawa.

## SUMMARY

Ultrafiltration and diagenesis of clay minerals are often omitted in discussions related to the origin of deep highly mineralized waters in spite of excellent reviews of Graf (1982) and Longstaffe (1987). Several groundwater systems known in Poland are discussed, but the importance of both the processes in the evolution of saline waters in the Polish Flysch Carpathians is shown on the basis of isotope and chemical data.

Marine waters, preserved in shallow Badenian sediments (up to several hundred metres thick), have  $\delta^{18}\text{O} \approx 0\text{‰}$  and  $\delta^2\text{H} \approx 0\text{‰}$ . Their  $\text{Cl}^-$  contents usually significantly exceed the ocean value of 19.7 g/l, suggesting the ultrafiltration enrichment. By analogy, sedimentation waters of the flysch formations were most probably significantly enriched chemically during the initial burial stage. During the second burial stage, further ultrafiltration was accompanied by diagenesis of clay minerals. In that stage, diagenetic water that released in the illitization of smectites was changing the isotope composition of pore water towards  $\delta^{18}\text{O} \approx 6\text{--}7.5\text{‰}$  and

$\delta^2\text{H} \approx -25\text{--}30\text{‰}$ , whereas changes in the  $\text{Cl}^-$  content were related to both competing processes, i.e. the ultrafiltration enrichment, and the diagenetic freshening. In the third stage, once the final values of the isotope composition were reached, further release of diagenetic water led to a decrease of  $\text{Cl}^-$  content without changes in the isotopic composition. Such a three-stage conceptual model explains the highly different  $\text{Cl}^-$  contents in diagenetic waters characterized by nearly the same isotopic composition of  $\delta^{18}\text{O} \approx 6\text{--}7.5\text{‰}$  and  $\delta^2\text{H} \approx -25\text{--}30\text{‰}$ . In some areas, such diagenetic waters are able to migrate to the surface where they mix with local waters of meteoric origin.

Two types of brines occur in the bedrocks of flysch formations: the above-mentioned marine brines in the Badenian sediments and other brines which were not investigated isotopically, with the exception of the brine found in the Devonian formation at Ustroń, which is of paleoinfiltration origin (Pluta, Zuber, 1995).