

O GENEZIE WÓD CHLORKOWYCH W KARPATACH FLISZOWYCH (CIĄG DALSZY POLEMIKI)

UKD 553.77.06:556.314(438—924.51)

Niniejszy artykuł jest odpowiedzią na polemikę Leśniaka i Dowgiałły (20) oraz rozwinięciem zastrzeżeń wyrażonych w naszej wcześniejszej pracy (28), dotyczących niektórych poglądów wymienionych autorów (7, 8, 18).

Na obszarze Karpat fliszowych występuje kilka typów wód chlorkowych, których pochodzenie jest przedmiotem polemiki. Zasadnicza dyskusja dotyczy wód mineralnych Wysowej, Rabki, Szczawnicy i Szczawy, a także Poręby W., Słonej, Bieśnika i Ciężkowic, których składy izotopowe układają się z pewnym rozrzutem na jednej prostej w układzie $\delta^{18}\text{O}$ — δD . Przypomnijmy dotychczasowe interpretacje uwzględniające dane izotopowe tych wód. Dowgiałło (5) uważał je za rezultat mieszania wód infiltracyjnych z silnie odparowanymi reliktowymi wodami morskimi. Cor-tecci i Dowgiałło (4) przyjęli, że są to rezidualne wody z procesów ultrafiltracji (filtracja przez membrany ilaste) bliżej nie sprecyzowanych wód. Autorzy ci wykluczyli przy tym obecność domieszki wody infiltracyjnej w przypadku $\delta^{18}\text{O} > > 0\text{‰}$. Dowgiałło (6) uważał te wody za mieszaninę wód infiltracyjnych i reliktovej wody morskiej, przyjmując dla Rabki obecność odparowanej wody morza miocén-skiego. Dowgiałło i Sławiński (9), rozpatrując jedynie wody Rabki, przyjmują mieszanie z silnie odparowaną wodą reliktową miocenu i wykluczają obecność reliktovej wody fliszowej, przyjmując także możliwość ługowania utworów miocenu. Leśniak (18) rozpatrując wody Wysowej

zakłada, że są one rezultatem mieszania się następujących czterech typów wód: reliktyw morza fliszowego, wód metamorficznych (dehydracyjnych), współczesnych wód infiltracyjnych (udokumentowanych m. in. obecnością trytu) i wód paleoinfiltracyjnych. Dowgiałło (7) oraz Dowgiałło i Leśniak (8), rozpatrując wymienione wyżej miejsca występowania tych wód przyjmują możliwość występowania wód metamorficznych o dwu różnych składach izotopowych, mieszających się najpierw z reliktowymi wodami miocenu (Rabka) lub fliszu (pozostałe rejony), a następnie mieszających się z wodami infiltracyjnymi lub paleoinfiltracyjnymi. W ten sposób liczba składników wyjściowych wzrosła do sześciu, ale maksymalna liczba mieszających się wód pozostała ograniczona do czterech. Istotnym elementem tej hipotezy jest założenie pierwotnego zmieszania się w skali regionalnej jednego z dwu typów wody metamorficznej z jednym z dwu typów wody reliktovej w taki sposób, aby wody będące rezultatem tego mieszania miały różne stężenia chlorków dla poszczególnych rejonów, a równocześnie aby skład izotopowy zmieszanych wód układał się na jednej linii prostej w układzie $\delta^{18}\text{O}$ — δD . Linia ta reprezentuje proces współczesnego mieszania się z wodami infiltracyjnymi, a według cytowanych autorów również z wodami paleoinfiltracyjnymi.

Z powyższego krótkiego przeglądu widać, że wymienieni autorzy przedstawili wiele hipotez, przy czym nie-

które z nich nawzajem się wykluczają. Natomiast ostatnia hipoteza oparta jest na dowolnych założeniach, jak to będzie wykazane dalej.

Istnienie linii prostej w układzie stężeń dowolnych dwóch składników zachowawczych jest dowodem mieszania się dwuskładnikowego (układ trójskładnikowy reprezentowany jest przez trójkąt, a czteroskładnikowy przez czworokąt, oczywiście o ile składy wyjściowe różnią się między sobą). Prawdopodobieństwo zmieszania się różnych wód w trzech rejonach charakteryzujących się różnymi stężeniami chlorków krańcowej składowej (np. Wysowa, Rabka i Szczawa), w taki sposób, aby na diagramie $\delta^{18}\text{O} - \delta\text{D}$ przedstawiały się one jakby to była jedna woda, wynosi około 10^{-4} (zakładając, że w każdym z trzech rejonów można odróżnić wodę metamorficzną od reliktowej z dokładnością 5% otrzymujemy łączne prawdopodobieństwo $0,05 \times 0,05 \times 0,05 \cong 10^{-4}$) (28). Nawet łągódząc kwestionowane przez Leśniaka i Dowgiałłę (20) założenia o czynnik 2, otrzymuje się prawdopodobieństwo wynoszące ok. 10^{-3} . Dodając jednak wodę z Poręby W., która nie pasuje do żadnej z linii na wykresach $\delta^{18}\text{O} - \text{Cl}^-$ umieszczonych w dyskutowanych pracach, otrzymuje się również prawdopodobieństwo wynoszące ok. 10^{-4} . Nie można uważać tych oszacowań za rygorystyczne, niemniej jednak dają one dobre wyobrażenie jak niskie są prawdopodobieństwa zaistnienia zjawiska według dyskutowanego modelu Dowgiałły i Leśniaka. Z tego więc względu uważamy jako bardziej prawdopodobną hipotezę mieszania się jedynie wód metamorficznych ze współczesnymi wodami infiltracyjnymi (28), z wykluczeniem wód paleoinfiltracyjnych, o czym będzie mowa dalej.

Istnieje kilka powodów aby krańcowe punkty od strony dodatnich wartości $\delta^{18}\text{O}$, jak np. ujęcie „Aleksandra” w Wysowej uważać za reprezentujące izotopowo w przybliżeniu wodę metamorficzną. Po pierwsze, według danych przytoczonych przez Taylora (26) można wydedukować, że minerały ilaste utworzone w środowisku morskim, a następnie zmetamorfizowane w temperaturze 200–300°C uwolnią wodę o takim właśnie składzie. Po drugie, dalsze poprowadzenie linii nie mieściłoby się w zakresie wód metamorficznych. Po trzecie, występowanie podobnych wartości końcowych w kilku rejonach (28) wydaje się wskazywać, że są to rzeczywiście końcowe wartości. Po czwarte, trudno uznać za przypadek, że krańcowe wartości wód, które po raz pierwszy na świecie uznano za wody metamorficzne mają podobne składy izotopowe. Są to wody z Main Wilbur Springs ($\delta^{18}\text{O} = +5,5\text{‰}$, $\delta\text{D} = -22\text{‰}$) i z odległego o ponad 20 km Ink Spring ($\delta^{18}\text{O} = +5,6\text{‰}$, $\delta\text{D} = -24\text{‰}$) w Górach Nadbrzeżnych w Kaliforni (27). Warto zauważyć, że wody te dopływają do powierzchni ziemi bez mieszania się z wodami infiltracyjnymi i mają znaczne, a przy tym różne stężenia chlorków (odpowiednio Cl^- 9,7 g/dm³ i 0,75 g/dm³). Są to wody termalne (ponad 50°C) a więc pochodzą przypuszczalnie ze współczesnego metamorfizmu i trudno je uznać za rezultat regionalnego mieszania się z wodami reliktowymi.

Zastanówmy się teraz nad znaczeniem badań izotopowych wód chlorkowych Karpat. Wcześniejsze poglądy traktujące te wody jako rezultat mieszania się wód infiltracyjnych i reliktowych były całkowicie zgodne ze znanymi ówczesnie faktami doświadczalnymi. Dane izotopowe wniosły jednak nowy czynnik, wykluczając reliktową wodę jako jeden z dwu składników mieszających się wód. W przypadku takiego mieszania się wód, ich wypadkowe składy izotopowe powinny znajdować się na prostej łączącej skład wód infiltracyjnych ($\delta^{18}\text{O} \cong -10,2\text{‰}$ i $\delta\text{D} \cong -72\text{‰}$) ze składem wody oceanicz-

nej (SMOW, tzn. $\delta^{18}\text{O} = 0\text{‰}$ i $\delta\text{D} \cong 0\text{‰}$). Stężenia chlorków w tych wodach powinny być skorelowane z położeniem składu izotopowego między dwoma skrajnymi wartościami, przyjmując dla SMOW wartość przypisaną wodzie syngenetycznej. Ponieważ takiego prostego mieszania się wód nie obserwuje się w Karpatach fliszowych, konieczne jest szukanie innych hipotez.

Niezależnie jednak od przyjętej hipotezy, dla każdego ujęcia w każdym z rejonów można z danych izotopowych natychmiast określić wielkość składnika infiltracyjnego i nieinfiltracyjnego (28, rys. 2A i 2B). Nie można było tego uczynić na podstawie danych hydrochemicznych, gdyż w każdym z rejonów występują różne stężenia rozpuszczonych substancji. Warto jednak zauważyć, że posługując się bieżąco mierzonymi stężeniami Cl^- i znanymi już wykresami w układzie $\delta^{18}\text{O} - \text{Cl}^-$ lub $\delta\text{D} - \text{Cl}^-$, można określać zmiany proporcji między wodą infiltracyjną i nieinfiltracyjną.

Rezultaty izotopowe stworzyły jednak szereg nowych problemów. Po pierwsze powstaje istotne pytanie, czy mamy do czynienia rzeczywiście z wodami metamorficznymi, gdyż znane są występowania głębokich wód nie będących wodami metamorficznymi, a mających składy izotopowe zachodzące w zakres wód metamorficznych (np. 26). Brak miejsca nie pozwala tutaj na dyskusję argumentów za i przeciw hipotezie metamorficznej. Przyjmując jednak hipotezę metamorficzną za najbardziej prawdopodobną, natychmiast nasuwają się dalsze pytania dotyczące miejsca i czasu zachodzenia zjawisk metamorfizmu, prowadzących do powstania tych wód. Na te pytania mogą odpowiedzieć jedynie dalsze wszechstronne badania petrograficzne próbek skał z głębokich wiercen w Karpatach oraz badania hydrochemiczne i izotopowe nawierconych wód, jak również wód porowych z utworów nieprzepuszczalnych. Barnes i O'Neil (1) uważają, że powszechne łączne występowanie hipotetycznych wód metamorficznych i CO_2 oraz fliszu związane jest z metamorfizmem tych utworów. Od tej reguły są jednak wyjątki, gdyż znane są występowania CO_2 bez wód metamorficznych i na odwrót – wód metamorficznych bez obecności CO_2 (np. Rabka). Te wyjątki wynikają niewątpliwie ze znanego zjawiska oddzielnej migracji CO_2 i wody, a być może także z powodu istnienia również CO_2 pochodzenia magmowego, który należy wiązać z aktywnością geologiczną w strefach geosynkinalnych i pozostałościami młodego wulkanizmu.

Za współczesnym metamorfizmem, za którym opowiadają się Leśniak (19) Leśniak i Dowgiałło (20), mogą świadczyć niewyczerpywalne zasoby CO_2 i przebijanie się wód metamorficznych do powierzchni ziemi. CO_2 może jednak być również pochodzenia magmowego, gdyż badania izotopowe węgla w CO_2 nie pozwalają w zasadzie na odróżnienie CO_2 metamorficznego od magmowego. Argumenty przeciwko współczesnemu metamorfizmowi będą dyskutowane dalej. Tutaj zwrócimy uwagę, że hipoteza regionalnego i równomiernego mieszania się wód metamorficznych z wodami reliktowymi (7, 8, 18, 20) jest nie-spójna z hipotezą współczesnego tworzenia się wód metamorficznych. Przy tej drugiej hipotezie należy oczekiwać wyczerpywania się składnika relikтового.

Przy okazji warto zauważyć, że równomierne wymieszanie się wód podziemnych w skali regionalnej nie jest w zasadzie możliwe, gdyż nie ma mechanizmów prowadzących do takiego mieszania się wód. Wody podziemne mieszają się w strefie kontaktowej poprzez procesy dyspersji hydrodynamicznej i dyfuzji molekularnej. Jednak w miarę upływu czasu woda napływająca wypiera całkowicie wodę znajdującą się wcześniej w utworach, w których

zachodzi przepływ. Ustalony skład izotopowy wód nazywanych tutaj wodami metamorficznymi świadczy, że wody te na swojej drodze przepływu osiągnęły stan ustalony, polegający na całkowitym wyparciu wód poprzednich, niekoniecznie zresztą syngenetycznych. Mieszanie konwekcyjne wód podziemnych może zachodzić jedynie w skałach dobrze przepuszczalnych w pobliżu intruzji magmowych, charakteryzujących się podwyższonymi temperaturami. Natomiast mieszanie się turbulentne, czy quasi turbulentne, następuje jedynie w miejscu spotykania się napływających wód, zazwyczaj w naturalnych wypływach lub otworach, jak to ma np. miejsce w przypadku dyskutowanych wód, napotykających blisko powierzchni odnawialne wody infiltracyjne. Innymi słowy, mieszanie się w systemach podziemnych jest poważnie ograniczone, a więc trudno sobie wyobrazić regionalny proces równomiernego wymieszania się dwu typów wód. Szczególnie nieprawdopodobne jest wymieszanie się więcej niż dwu typów wód. Tak więc, generalna zasada poligenetycznego pochodzenia większości wód podziemnych jest fizycznie nieuzasadniona.

Przeciw hipotezie współczesnego tworzenia się wód metamorficznymi świadczą nie podwyższone temperatury dyskutowanych wód oraz brak, jak dotychczas, dowodów na istnienie istotnych zmian metamorficznymi utworów fliszowych. Próbkę utworów fliszowych z głębokości 7120 m (otwór Paszowy 1) nie wykazują zmian metamorficznymi, mimo temperatur ok. 200°C (S. Jucha – informacja ustna). Jak dotychczas nie stwierdzono również zachowania się we fliszu wód syngenetycznych. Jeszcze innym argumentem może być występowanie tych wód także w rejonach, gdzie flisz nie ma miąższości 7 lub więcej kilometrów. Z powyższych względów przyjęliśmy (28) zasadniczy proces metamorfizacji jako zachodzący w czasie tworzenia się Karpat fliszowych (a nie jak omyłkowo napisaliśmy w czasie tworzenia się utworów fliszowych). W tym względzie przyjęliśmy poglądy Suka (25, s. 70), który stwierdza, że „metamorfizm regionalny rzeczywiście oddziałuje na skały tworzące geosynkliny, gdzie nadległe warstwy są wielkiej miąższości, lecz główne przemiany nie są związane ze stadiem zapadania, lecz wręcz przeciwnie ze stadiem podnoszenia, fałdowania i intruzji magmowych”. Ten sam autor stwierdza dalej (25, s. 76) „dla metamorfizmu regionalnego niektórzy autorzy postulują katastroficznie krótkie jego zachodzenie (najwyżej kilkadziesiąt tysięcy lat); inni, jednakowoż, oceniają okres cyklu metamorficznego na 20 do 30 mln. lat (np. metamorfizm alpejski) i na około 100 mln. lat dla starszych orogenez”.

W każdym razie ze względu na powstałe (względnie powstające) ilości wody mamy tu do czynienia niewątpliwie z metamorfizmem regionalnym, a nie kontaktowym, jak to wydaje się sugerować Dowgiałło (7), powołując się na pracę dotyczącą metamorfizmu kontaktowego (3).

Jak już wspomniano nasi oponenci zakładają współczesny proces metamorfizmu (19, 20). Jeżeli zwrócimy uwagę, że powstająca woda metamorficzna ma według tych autorów $\delta^{18}\text{O} \cong +25\text{‰}$, co odpowiada temperaturze metamorfizmu rzędu 600°C (26, rys. 2 i 12), to nasuwają się pytania: gdzie panują takie temperatury i jak się te wody wychładzają do obserwowanych temperatur rzędu 10–12°C. Postulowana (7, 8, 18) obecność domieszki wody reliktovej nie jest wystarczającym czynnikiem chłodzącym. Pozostaje również sprawą otwartą czy otaczające skały stanowią wystarczający czynnik chłodzący. Brak podwyższonych temperatur tych wód wydaje się być dodatkowym argumentem do rozważania możliwości hipotezy ich paleo-metamorficznego pochodzenia (29).

Obecność halogenków w wodach metamorficznymi wcale nie wymaga przyjęcia hipotezy mieszania się tych wód z reliktowymi wodami syngenetycznymi fliszu. W literaturze światowej znane są przypadki znacznego zasolenia wód (do 30 g/dm³), pochodzącego z procesu wietrzenia skał (10). W rozpatrywanym przypadku należy jednak rozważyć inny proces. Mianowicie, powstające wody dehydratacyjne mają wysokie temperatury i znajdują się pod wysokim ciśnieniem. Tak więc, ulegają one natychmiast znacznej mineralizacji oddziałując ze skałą, z której powstały. Jeżeli powstają one z fliszu, to można spodziewać się, że głębokie partie fliszu zanim uległy metamorfizmowi musiały przejść daleko posunięte procesy kompaktacji i diagenety. W czasie tych procesów zachodziła niewątpliwie ultrafiltracja, prowadząca albo do wytrącenia się halogenków, albo do pozostania małych ilości wody ze znacznymi stężeniami halogenków i innych składników, ulegających wzbogaceniu w procesie ultrafiltracji (np. boru). Wyzwalana woda dehydratacyjna natychmiast uzyskuje te składniki, praktycznie nie zmieniając przy tym swojego składu izotopowego. Proces ten ma charakter lokalny, chociaż sam metamorfizm ma charakter regionalny. W ten sposób utrzymana jest stałość składu chemicznego hipotetycznej wody metamorficznej w danym rejonie. Wysunięta wyżej hipoteza jest w pewnym sensie odpowiednikiem hipotezy Leśniaka i Dowgiałły, gdyż zakłada pochodzenie chlorków, bromków, jodków i boru z reliktyw morza fliszowego, z tą różnicą, że nie objawia się pozostałość wody morza fliszowego.

Ten pogląd zgodny jest z poglądami Pačesa (23), który wyraźnie stwierdza, że wody dehydratacyjne, powstające z uwodnionych minerałów, uczestniczą w przemianach metamorficznymi. Przy metamorfizmie sedymentów uwalniają się więc nie tylko duże ilości wody, ale również chlorki, CO₂, bor i związki organiczne. Ten sam autor (23 s. 198) stwierdza: „Synsedymentacyjne wody morskie nie są na kontynentach tak rozpowszechnione jak się poprzednio uważało. Izotopowe składy solanek z morskich basenów sedymentacyjnych wskazują, że większość pierwotnych wód morskich została wymieniona przez wody meteoryczne”. Prace oryginalne potwierdzające tę hipotezę cytowane są w dalszej części niniejszego artykułu.

Którąkolwiek przyjmie się hipotezę powstawania wód metamorficznymi pozostaje zagadką jak te wody przebijają się do powierzchni ziemi. W każdym razie, tam gdzie się one przebijają, ich składy izotopowe wskazują jedynie na mieszanie się ze współczesnymi wodami infiltracyjnymi. Tak więc, wody te na swojej drodze wypływu „wypchały” już inne wody, zgodnie z tym co było powiedziane wcześniej. Nie oznacza to jednak, że w innych miejscach Karpat nie należy oczekiwać znalezienia innych wód, np. wód będących filtratem z procesu ultrafiltracji.

Reasumując powyższą dyskusję chcemy jeszcze raz podkreślić, że dane izotopowe zaprzeczają istnieniu komponenty będącej syngenetyczną wodą reliktową. Obecność halogenków i innych składników (np. boru) może być równie dobrze wytłumaczona na podstawie hipotezy oddziaływania wody dehydratacyjnej z macierzystą skałą i (lub) z rezydualnymi wodami z procesu ultrafiltracji. Natomiast zagadnienie czasu zachodzenia metamorfizmu należy uważać raczej za sprawę otwartą. Przy hipotezie współczesnego metamorfizmu należy wyjaśnić obliczeniami, czy powstające wody mogą wychłodzić się całkowicie w czasie wędrówki do powierzchni. Przy hipotezie paleo-metamorficznej należy wyjaśnić możliwość przebijania się tych wód do powierzchni ze zbiorników nieodnawialnych.

Przechodząc do szczegółów należy podkreślić, że wbrew twierdzeniu Leśniaka i Dowgiałły (20) rys. 3 w pracy

(28) nie został źle skonstruowany, lecz że linie mieszania zostały tak poprowadzone aby dawały zgodność z najlepiej udokumentowanymi wodami Wysowej (18) i z rys. 3 z pracy Dowgiałły i Leśniaka (8). Niespójność hipotezy Dowgiałły i Leśniaka można udowodnić na kilka sposobów. W pracy (28) linie mieszania się na rysunkach 3A i 3B poprowadzone są przez punkty doświadczalne, natomiast na ryc. 3C tak, aby dawały te same proporcje mieszania się co na rysunkach 3A i 3B. Poprowadzenie tych linii na rys. 3C przez punkty doświadczalne da w wyniku różne proporcje mieszania się, co również wskazuje niespójność hipotezy. Należy również pamiętać, że zestawienie $\delta D - Cl^-$ powinno być bardziej wiarygodne niż zestawienie $\delta^{18}O - Cl^-$, gdyż deuter jest bardziej zachowawczym znacznikiem niż ^{18}O , ze względu na możliwość wymiany tego ostatniego z tlenem zawartym w fazie stałej skał.

Łatwo sprawdzić, że w każdej z trzech dyskutowanych prac z 1980 r. (7, 8, 18), rysunek zależności $\delta^{18}O$ od Cl^- został inaczej skonstruowany. Linie mieszania się wód metamorficznych i morskich zostały różnie poprowadzone, co zresztą jest dopuszczalne w związku z dowolnością założeń dotyczących tych wód. Trudno jednak zrozumieć dlaczego linie mieszania się z wodami atmosferycznymi, wyznaczone z punktów doświadczalnych przecinają oś $\delta^{18}O$ w różnych miejscach [w (8) wody Wysowej, Szczawy i Szczawnicy oraz Rabki przecinają tę oś odpowiednio w punktach -11‰ , -10‰ i -9‰ , w pracy (18) punkty przecięcia przypadają odpowiednio dla -9‰ , $7,5\text{‰}$ i 12‰ , a w pracy (7) dla Wysowej i Rabki odpowiednio w punktach $-9,9\text{‰}$ i $-7,7\text{‰}$]. Wyraźnie autorzy w każdej pracy posługują się innym wyborem z posiadanego zbioru danych doświadczalnych. Z drugiej strony należy zauważyć, że w rozpatrywanych przypadkach proste regresji nie powinny być wyznaczane bez narzucenia więzów, tzn. bez ustalenia punktu na osi $\delta^{18}O$ odpowiadającego średniej wartości wód współcześnie infiltrujących w danym rejonie. Np. wartości $\delta^{18}O = 7,7$ i -12‰ odbiegają w zasadniczy sposób od wartości oczekiwanej dla rejonu Rabki, wynoszącej ok. $-10,2\text{‰}$ (28).

Dowgiałło (7) zakłada istnienie 10% wody współczesnej w ujęciu 18 w Rabce, opierając się na pojedynczym oznaczeniu, które wykazało 1,5% ^{14}C . Naszym zdaniem, biorąc pod uwagę dodatkowo skład izotopowy tej wody, wchodzący w zakres wód metamorficznych, ten rezultat należy traktować jako brak radiowęglu w granicach dokładności pomiaru (2 odchylenia standardowe wynoszą 2,0%), a w konsekwencji ujęcie 18 jest ujęciem prawdopodobnie nie zawierającym wody infiltracyjnej (przynajmniej w czasie poboru badanych próbek).

Dowgiałło (7) i Leśniak (18) oraz Dowgiałło i Leśniak (8) podają jako przebieg parowania wody morskiej linię nie zaczynającą się od SMOW. Linie parowania wód pochodzących z mórz otwartych muszą zaczynać się od SMOW. Morza zamknięte, jak np. Bałtyk, mają linie zaczynające się od linii wód opadowych poniżej wartości SMOW. Wtedy jednak zasolenie tych wód różni się znacznie od zasolenia wód oceanicznych. Tak więc, nie wiadomo co wymienieni autorzy chcą udowodnić lub udokumentować, pokazując na rysunkach $\delta^{18}O - \delta D$ odparowane wody morskie o składach izotopowych i stężeniach Cl^- niezgodnych z wartościami podanymi na rysunkach $\delta^{18}O - Cl^-$. Należy tu dodać, że brak danych izotopowych wskazujących na obecność odparowanych wód morza mioceneskiego (28) potwierdza pośrednio postulowany przez Garlickiego (12, 13) model tworzenia się złóż soli mioceneskich w Polsce.

Leśniak (18) twierdzi, że woda z ujęcia „Aleksandra” w Wysowej ($\delta^{18}O = +6,5\text{‰}$, $c_{Cl} = 3,86$ g/dm³) zawiera

50% reliktywnej wody morskiej ($\delta^{18}O = 0\text{‰}$, $c_{Cl} = 19$ g/dm³), 20% wody metamorficznej ($\delta^{18}O = +23\text{‰}$) i 30% wody paleoinfiltracyjnej ($\delta^{18}O = -10\text{‰}$). Te rezultaty powinny być rozwiązaniem następującego układu równań:

$$3,86 = 19a + 0b + 0c \quad [1]$$

$$6,5 = 0a + 23b + (-10)c \quad [2]$$

$$1 = a + b + c \quad [3]$$

gdzie: równanie [1] jest bilansem stężeń chlorków, równanie [2] jest bilansem $\delta^{18}O$, a równanie [3] jest normalizującym równaniem udziałów ułamkowych (a , b , c) poszczególnych składników. W zasadzie jest to układ trzech równań o pięciu niewiadomych, gdyż wartości $\delta^{18}O$ dla wody metamorficznej i paleoinfiltracyjnej są założone bez uzasadnienia. Przyjmując jednak, że są to wartości znane otrzymujemy jako rozwiązanie: $a = 20\%$, $b = 44\%$ i $c = 36\%$, czyli zupełnie inne wartości od podanych wyżej. Tak więc widać, że mamy do czynienia nie tylko z dowolnością założeń, ale i z błędnym rozwiązaniem prostego układu równań. Dowolność założeń oznacza w praktyce rozwiązywanie układów równań o większej ilości niewiadomych niż ilość równań.

Leśniak i Dowgiałło (20), cytując wyrwane z kontekstu zdanie, zarzucają nam niewłaściwe zdefiniowanie wód współczesnych i holoceneskich, nie proponując przy tym żadnego lepszego terminu. Zastanówmy się z drugiej strony co autorzy rozumieją przez termin wody paleoinfiltracyjne. Z pracy Dowgiałły i Sławińskiego (9) oraz Leśniaka (18) można łatwo wydedukować, że wody bez trytu (czyli całkowicie zasilane przed 1954 r.) traktowane są jako wody paleoinfiltracyjne. Zostawiamy ocenie czytelnika trafność tego terminu. Należy przy tym zauważyć, że jedynie wody interglacjalne mogą mieć składy izotopowe identyczne z wodami holoceneskimi. Wody glacialne, zasilane w klimacie chłodniejszym od obecnego, mają składy izotopowe bardziej ujemne, a wody przedczwartorzędowe, zasilane w klimatach znacznie cieplejszych, powinny mieć składy izotopowe znacznie przesunięte w kierunku mniej ujemnych wartości niż wody holoceneskie (15, 28). Tak więc, wody paleoinfiltracyjne powinny mieć skład izotopowy wyraźnie odmienny od składu izotopowego wód współczesnych.

Leśniak i Dowgiałło (20) twierdzą, że przy konstrukcji i ocenie rysunku 3 w pracy (28) nie wzięto pod uwagę możliwej wymiany tlenu z wody z tlenem z CO_2 oraz błędów w oznaczeniach Cl^- . Jeżeli chodzi o wymianę tlenu to efekt ten jest tak mały, że można mieć wątpliwość czy jest on w rzeczywistości zauważalny w przypadku dyskutowanych wód. Natomiast w odniesieniu do błędów oznaczeń chemicznych Cl^- należy przypomnieć, że ogólnie przyjęty system polega na podawaniu błędów, albo na traktowaniu ostatniej cyfry znaczącej jako niedokładnej. W pracach Dowgiałły (7) i Leśniaka (18) wartości stężeń Cl^- podane zostały z dokładnością czterech lub pięciu miejsc znaczących, a więc nie było podstaw aby uważać wyniki te za obarczone znacznym błędem.

Leśniak i Dowgiałło (20) uważają, że nasza hipoteza nie wyjaśnia pochodzenia bromków i jodków, sugerując tym samym, że sami dają zadowalającą odpowiedź. Dowgiałło (7) twierdzi, że obserwowane obniżenie stosunku Cl/Br wynika z odparowania wody morskiej (w domyśle w wyniku częściowego wytrącenia chlorków). Hipoteza ta jest niespójna z przyjmowanym przez tegoż autora składem izotopowym wód reliktywnych, identycznym ze składem nieodparowanej wody oceanicznej (SMOW). Leśniak (18) natomiast twierdzi, że zwiększone stężenie jodków i bromków pochodzą z rozpuszczania substancji organicznych. Jest oczywiste, że hipoteza ta nie jest nierozłącznie związana

z założeniem istnienia wody reliktywnej, a więc może mieć zastosowanie również w innych przypadkach. Najbardziej prawdopodobna pozostaje jednak wyrażona wyżej hipoteza oddziaływania wód w procesie metamorfizmu.

Przechodzimy teraz do omówienia pozostałych typów wód chlorkowych. Według danych izotopowych wody „Zuber” zawierają niewątpliwie dominującą składową infiltracyjną. Nie są to więc wody reliktywne „wysłodzone” jak pisze Dowgiałło (7) przez bardzo stare wody atmosferyczne, lecz wody paleoinfiltracyjne, w których stężenie chlorków może ewentualnie wynikać z domieszki innej wody, trudnej do zidentyfikowania w obecnym stanie wiedzy (przez wody paleoinfiltracyjne rozumiemy tu wody starsze od holocenu). Warunki geologiczne wykluczają wiek holocenijski tych wód, a ich składy izotopowe różnią się wyraźnie od składów izotopowych wód Wysowej, a więc niewłaściwe jest umieszczenie ich w jednym zbiorze z wodami Wysowej, będącymi rezultatem mieszania się współczesnych wód infiltracyjnych z wodami metamorficznymi (28) względnie z wodami metamorficznymi i reliktowymi (7, 8, 18). Wody „Zuber” wymagają niewątpliwie dalszych badań w celu wyjaśnienia ich pochodzenia. Nasze zastrzeżenia dotyczą głównie klasyfikowania ich razem z wodami Wysowej.

Woda z Ustronia pochodzi z dewonu w podłożu Karpat, a więc zestawienie jej z wodami z fliszu (7) budzi wątpliwości. Zarówno pod względem chemicznym, jak i izotopowym woda ta jest podobna do solanek goczałkowickich występujących w karbonie, dewonie i kambry Górnego Śląska (24), a więc należy ją genetycznie wiązać z tymi wodami (29). Skład izotopowy tej wody sugeruje infiltrację w bardzo ciepłym klimacie (28, 29), a więc potwierdza jej niesyngenetyczne kopalne pochodzenie stwierdzone przez Michalika (22). Umieszczenie tej wody na jednej linii w układzie $\delta^{18}\text{O}$ – δD z wodami Rymanowa, Iwonicza i Krosna daje wprawdzie wysoki współczynnik korelacji (7), ale nie jest uzasadnione ani geologicznie ani hydrochemicznie. W efekcie woda ta została milcząco pominięta na ryc. 3 w (7), gdyż po prostu nie pasuje do przyjętego modelu. Należy przy tej okazji zauważyć, że istnieje wiele kryteriów odrzucania podejrzanych wyników. Nigdy jednak nie wolno odrzucać wyników doświadczalnych tylko dlatego, że jest ich mało [jak to jest wytłumaczone w pracy (20) w przypadku wykresów δD – Cl^-], lub z powodu niepasowania ich do lansowanej hipotezy [jak to ma miejsce np. w przypadku Ustronia na wykresie $\delta^{18}\text{O}$ – Cl^- w pracy (7)].

Wody Iwonicza, Rymanowa i Krosna stanowią, jak na razie zbyt mały zbiór aby mogły być wiarygodnie interpretowane, zwłaszcza, że rezultaty Głogoczowskiego i Barańskiego (14) wskazują na pewne rozbieżności w stosunku do danych Dowgiałły (5, 7). Istnieje wprawdzie znaczna liczba danych izotopowych z otworów naftowych, ale dane te nie mogą tu być dyskutowane, gdyż nie zostały opublikowane. W pracy (28) zwróciliśmy jedynie uwagę, że skład izotopowy wód mineralnych Iwonicza, Rymanowa i Krosna może być w znacznym stopniu rezultatem wymiany izotopowej zachodzącej w podwyższonych temperaturach. Chodzi tu o wymianę tlenu z wody z tlenem w minerałach węglanowych i być może wodoru z węglowodorami. Za tym przypuszczeniem przemawiają wyniki Lisa i Hałasa (21), którzy w oparciu o pomiary $\delta^{13}\text{C}$ w metanie i CO_2 wysunęli hipotezę, że są to wody paleotermalne. Literatura dotycząca podobnych wód, wbrew twierdzeniom Leśniaka i Dowgiałły (20), nie jest ograniczona do półkuli zachodniej (np. 11).

Leśniak (18) rozpatrywał wprawdzie wymianę izotopo-

wą, ale ograniczył swoje rozważania jedynie do wymiany reliktywnej wody morskiej z wodą związaną w muskowicie. Hipoteza ta została zaakceptowana przez tego autora dla wód Wysowej, a następnie w dalszym ciągu pracy (18) pominięta. Wbrew twierdzeniu Leśniaka i Dowgiałły (20) jej odrzucenie jest wymagane nie przez przesłanki izotopowe lecz hydrochemiczne, gdyż hipoteza ta nie tłumaczy znacznie niższego stężenia chlorków w większości wspomnianych wód w stosunku do wody morskiej.

Jeszcze inna możliwość powstania obserwowanych składów izotopowych związana jest z procesami ultrafiltracji (wywołanymi znacznymi gradientami hydraulicznymi), które według niektórych autorów mogą doprowadzić nawet do wymiany wody reliktywnej przez wodę paleoinfiltracyjną z częściowym zachowaniem składników chemicznych (2, 11, 17).

Tak więc oczywiście jest, że istnieje cały szereg czynników wpływających na obserwowane składy izotopowe i chemiczne dyskutowanych wód. Oznacza to, że wody, których składy izotopowe i chemiczne oraz warunki geologiczne ich występowania wskazują na możliwość wymiany izotopowej, lub ultrafiltracji, nie mogą być interpretowane wyłącznie za pomocą modeli mieszania się wód. Innymi słowy, składy izotopowe i chemiczne wód termalnych i ultrafiltracyjnych nie mogą być traktowane jako znaczniki zachowawcze, a ich interpretacja wymaga szczególnie wnikliwej analizy.

Przy okazji warto przypomnieć, że wieloparametrowy model łatwo jest dopasować do danych doświadczalnych (tzw. kalibracja modelu), co nie oznacza jednak adekwatności modelu. Innymi słowy, w przypadku dopasowywania modelu do danych doświadczalnych, model z najmniejszą ilością dopasowywanych parametrów (tzn. parametrów nie określonych niezależnie) jest modelem najbardziej wiarygodnym (16).

Na diagramie $\delta^{18}\text{O}$ – δD podanym przez Leśniaka i Dowgiałły (20) obszar mieszania się wód infiltracyjnych i nieinfiltracyjnych przebiega zupełnie inaczej niż w poprzednich pracach tych autorów, a mimo to nie obejmuje postulowanych przez nich wód metamorficznych o $\delta^{18}\text{O} \cong \pm 25\text{‰}$ i silnie odparowanych wód morskich. Łatwo również zauważyć, że jest to teraz nowy model mieszania się wód, którego z braku miejsca nie będziemy bliżej dyskusować.

Czytelnik zaznajomiony z literaturą izotopową łatwo zauważy, że trójkąt podany przez Leśniaka i Dowgiałły (20) obejmuje składy izotopowe ok. 99% wód występujących na Ziemi (z wyjątkiem wód uwieczonych w lodowcach). Nic więc dziwnego, że wszystkie lub prawie wszystkie wody chlorkowe Karpat znajdują się w tym trójkącie. Jeżeli uznamy, że jest to jednolity model mieszania się wód dla całych Karpat, włączając podłoże jak to uczynił Dowgiałło (7), to równie dobrze można do niego włączyć całą Ziemię. Wydaje się, że Karpaty są pod względem geologicznym zbyt urozmaiconym obszarem, aby można było oczekiwać, czy zakładać, że ich wody podziemne mogą być opisane za pomocą jednolitego modelu.

Nie ulega wątpliwości, że w geologii i hydrogeologii bardzo często wnioskowanie musi odbywać się na podstawie ograniczonych danych i wskutek tego intuicja nieraz więcej znaczy niż schematyczne opracowywanie dostępnych danych. Nie oznacza to jednak, że opracowując jakiś model można w dowolny sposób przyjmować założenia. W naszej dyskusji nie o to chodzi, jak piszą Leśniak i Dowgiałło (20), że my opieramy się na innych założeniach, lecz o to, że autorzy ci przyjmują dowolne założenia, niezgodne ze znanymi zjawiskami fizycznymi, i usiłują roz-

wiązywać jednoznacznie modele zawierające więcej wiadomości niż równań.

Odnosnie do właściwych proporcji metod izotopowych należy przypomnieć, że znanych jest w literaturze światowej wiele przykładów dostarczenia przez te metody informacji nieosiągalnych innymi metodami. W naszej pracy (28) podaliśmy również przykłady, w których metody izotopowe jednoznacznie pozwalają określić pochodzenie i wiek wody nawet bez konieczności korzystania z informacji hydrochemicznych i geologicznych (np. wody Krzeszowic, Matecznego i płytkie wody mineralne Buska). Zwróciliśmy również uwagę, że są przypadki, w których metody izotopowe pozwalają jedynie wykluczyć lub uwiarygodnić niektóre z istniejących hipotez. Są wreszcie przypadki, w których nawet kompleksowa interpretacja pozostawia wiele zagadek, jak to wykazaliśmy wyżej.

Rozwój historyczny poszczególnych metod zadecydował o braku równowagi między metodami hydrochemicznymi i izotopowymi. W Polsce ten brak równowagi narasta w wyniku zbyt małej ilości laboratoriów izotopowych. W naszej działalności staramy się zrównoważyć ten brak równowagi przez publikowanie rzetelnych danych izotopowych z pomiarów, które wykonujemy, uzupełniając je, tam gdzie zachodzi potrzeba, przez opublikowane dane hydrochemiczne.

Uznając dyskusje naukowe za pożądane, ze względu na ich stymulujący charakter, wyrażamy nadzieję, że również niniejsza dyskusja przyczyni się do wyjaśnienia pewnych wątpliwości i ukierunkuje dalsze badania, dotyczące genezy wód chlorkowych Karpac.

LITERATURA

1. Barnes I., O'Neil J.R. — Metamorphic reactions in flysch rocks. 1st Intern. Symp. on Water-Rock Interaction. Praga 1976.
2. Billings G.K., Hitchon B., Shaw D.R. — Geochemistry and origin of formation waters in the western Canada sedimentary basin, 2. Alkali metals. Chem. Geol. 1969 vol. 4.
3. Burtan J., Łydka K. — On metamorphic tectonites of the Magura nappe in the Polish Flysch Carpathians. Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Terre 1978 vol. 26.
4. Cortecci G., Dowgiałło J. — Oxygen and sulphur isotopic composition of the sulfate ions from mineral and thermal groundwaters of Poland. J. Hydr. vol. 24.
5. Dowgiałło J. — Wyniki badań izotopowych tlenu i deuteru w wodach mineralnych Polski południowej. Biul. Inst. Geol. 1973 nr 277.
6. Dowgiałło J. — Problems of the origin of Cl-HCO_3 -Na mineral waters of the Polish Flysch Carpathians. 1st Intern. Symp. on Water-Rock Interaction, Praga 1976.
7. Dowgiałło J. — Poligenetyczny model karpacczych wód chlorkowych i niektóre jego konsekwencje. Współczesne problemy hydrogeologii regionalnej. Uniw. Warsz. i Inst. Geol. 1980.
8. Dowgiałło J., Leśniak P. — The origin of chloride waters in the Polish flysch Carpathians. 3rd Intern. Symp. on Water Rock Interaction, Edmonton 1980.
9. Dowgiałło J., Sławiński A. — Remarks on the origin of saline ground waters at Rabka (West Carpathians). Intern. Symp. Hydrochemistry of Mineralized Waters. Symp. Papers. Wyd. Geol. 1978.
10. Edmunds W.M., Andrews J.N. et al. — The evolution of saline and thermal groundwaters in the Carnmenellis granite. Miner. Mag. 1984 vol. 48.
11. Fleischer E., Goldberg M. et al. — Isotopic composition of formation waters from deep drillings in southern Israel. Geoch. Cosmochim. Acta 1977 vol. 41.
12. Garlicki A. — Autochtoniczna seria solna w miocenie podkarpacia między Skawiną a Tarnowem. Biul. Inst. Geol. 1968 nr 215.
13. Garlicki A. — Sedymentacja soli miocennskich w Polsce. Pr. Geol. Komis. Nauk. Geol. PAN Krak. 1979 nr 119.
14. Głogoczowski J.J., Barański L. — Badania możliwości wykorzystania charakterystyki izotopowej tlenu i wodoru wód złożowych w geochemii naftowej. Nafta 1977 nr 3.
15. Grabczak J., Zuber A. — Isotope composition of waters recharged during the Quaternary in Poland. Freiburger Forschungshefte 1983 vol. C. 388.
16. Himmelblau D.M., Bischoff K.B. — Process analysis and simulation: Deterministics Systems. Wiley, New York 1968.
17. Hitchon B., Friedman I. — Geochemistry and origin of formation waters in the western Canada sedimentary basin — I. Stable isotopes of hydrogen and oxygen. Geoch. Cosmoch. Acta 1969 vol. 33.
18. Leśniak P. — The origin of chloride waters at Wysowa, West Carpathians — chemical and isotopic approach. Acta Geol. Pol. 1980 vol. 30.
19. Leśniak P.M. — Open CO_2 — underground water system in the West Carpathians (south Poland) — chemical and isotopic evidence. Chem. Geol. 1985 vol. 49.
20. Leśniak P.M., Dowgiałło J. — O genezie wód chlorkowych w Karpatach fliszowych — polemizacja. Prz. Geol. 1986 nr 7.
21. Lis J., Hałas S. — Preliminary results of stable carbon isotopes studies in Sudetic and Carpathians mineral waters. Z. Isot.-Mitt. 1980 vol. 29.
22. Michalik A. — Pionowa strefowość wód chlorkowych (solanek) w rejonie Ustronia. Biul. Inst. Geol. 1978 nr 312.
23. Pačes F. — Základy geochemie vod. Akademie, Praha 1983.
24. Rózkowski A., Przewłocki K. — Application of stable environmental isotopes in mine hydrology taken Polish coal basins as an example. Isotope Techniques in Groundwater Hydrology 1974, IAEA, Vienna 1974 vol. I.
25. Suk M. — Petrology of metamorphic rocks. Academia Publ. House, Praha 1983.
26. Taylor H.P. Jr. — The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. Econ. Geol. 1974 vol. 69.
27. White D.E., Barnes I., O'Neil J.R. — Thermal and mineral waters of nonmeteoric origin, California Coast Ranges. Geol. Soc. of Amer. Bull. 1973 vol. 84.
28. Zuber A., Grabczak J. — Pochodzenie niektórych wód mineralnych Polski południowej w świetle dotychczasowych badań izotopowych. Aktualne problemy hydrogeologii. Wyd. AGH, Kraków 1985.
29. Zuber A., Grabczak J. — Determining the origin of mineral waters in southern Poland with

the aid of isotope methods. Freiburger Forschungshefte (w druku).

S U M M A R Y

It has been recalled that the isotope data of chloride waters in the Flysch Carpathians, excluding earlier opinions on the mixing of infiltration waters with connate flysch water, and indicating the presence of metamorphic water, arise a number of new interpretation problems. The origin of salinity remains an open problem as there are no data from deep drillings, which could clarify the age and consequently the origin of the salinity. Among several discussed hypotheses, the multicomponent mixing is shown to be little probable. It has been proved that the authors of this hypothesis base on arbitrary assumptions, incompatible with known physical processes, and omit the experimental data which do not fit to their model.

Р Е З Ю М Е

В статье припомнено, что изотопные данные, касающиеся хлоридных вод флишевых Карпат, исключают раньшие мнения касающиеся смешивания инфильтрационных вод с сингенетическими флишевыми водами и выказывают присутствие метаморфической воды, что вызывает ряд новых интерпретационных вопросов. Происхождение засоления этих вод всё ещё неизвестно, потому что недостаток данных из глубоких скважин не позволяет определить возраста и места метаморфизма, а в результате и источника засоленности. Рассмотрено ряд гипотез и выказано, что гипотеза многокомпонентного смешивания вод является особенно мало правдоподобной. Выказано также, что авторы этой гипотезы основывают её на любых предпосылках, несогласных с известными физическими процессами, опуская экспериментальные данные не подходящие к их модели.