

BADANIA IZOTOPOWE WÓD MINERALNYCH REJONU IWONICZ–RYMANÓW

ISOTOPE INVESTIGATIONS OF MINERAL WATERS IN THE IWONICZ–RYMANÓW AREA (EAST CARPATHIANS, POLAND)

MAREK DULIŃSKI¹, LUCYNA RAJCHEL², MARIUSZ CZOP², JACEK MOTYKA², JACEK RAJCHEL²

Abstrakt. Wody mineralne rejonu Iwonicza i Rymanowa charakteryzują się podwyższoną mineralizacją – około kilkunastu g/dm³ i znaczącym udziałem komponenty chlorkowej. W świetle wykonanych badań składy izotopowe tych wód znacząco odbiegają od Globalnej Linii Wód Meteorycznych (GMWL) i zostały ukształtowane w wyniku mieszania wód infiltracyjnych w różnych proporcjach z wodami wysoko zmineralizowanymi, cięższymi izotopowo, o charakterze diagenetycznym. Wyniki wskazują na znaczny udział wód młodych w badanych odwiertach Iwonicza, których czas dopływu do ujęć jest rzędu kilkunastu lat.

Słowa kluczowe: wody mineralne, wody lecznicze, szcawiny chlorkowe, skład izotopowy, tryt, rejon Iwonicza, rejon Rymanowa.

Abstract. The mineral waters of the Iwonicz and Rymanów areas are characterised by increased mineralisation, typically in the order of dozens g/dm³, with a significant contribution from the chloride component. Their stable isotope composition differs from the Global Meteoric Water Line (GMWL) indicating that all investigated waters represent a mixture of both young infiltration and diagenetic waters of deep circulation. Obtained results point to significant participation of young infiltration components in analysed waters whose age is between 10–20 years old.

Key words: mineral water, therapeutic water, carbonated chloride water, isotopic composition, tritium, Iwonicz region, Rymanów region.

WSTĘP

Rejon Iwonicza–Rymanowa jest położony na obszarze płaszczowiny śląskiej zewnętrznych Karpat fliszowych, gdzie na powierzchni odsłaniają się utwory fliszu paleoceńskiego (eocen-oligocen), leżące na utworach paleoceńskich i górnokredowych rozpoznanych jedynie szeregiem wierceń. Głównym elementem tektonicznym tego rejonu jest fałd Iwonicza-Zdroju–Rudawki Rymanowskiej, nasunięty płasko na fałd Bóbrki–Rogów i fałd Iwonicza Wsi–Pastwisk (Wdowiarczyk i in., 1991). Obecność kwasowęglowych wód mineral-

nych w Iwoniczu oraz szcaw i wód kwasowęglowych w Rymanowie stwierdzono w obrębie czterech serii piaskowców ciężkowickich uformowanych antyklinalnie, odizolowanych od siebie warstwami łupków ilastych.

Wody mineralne Iwonicza i Rymanowa charakteryzują się wyraźną obecnością komponenty chlorkowej, a ich skład chemiczny ukształtował się w strefie bardzo wolnego przepływu wód podziemnych (strefie stagnacji). Kluczowe znaczenie ma tu uformowanie w antyklinę wielowarstwowego,

¹ AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, ul. Reymonta 19, 30-059 Kraków;
e-mail: marek.dulinski@fis.agh.edu.pl

² AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków;
e-mail: lucynar@agh.edu.pl, mariucz@agh.edu.pl, motyka@agh.edu.pl, jrajchel@agh.edu.pl

pod względem parametrów filtracyjnych, podłoża skalnego (fałd Iwonicza Zdroju–Rudawki Rymanowskiej). Antyklina jest w znacznym stopniu odizolowana od otoczenia i stanowi „pułapkę” zarówno dla ropy naftowej i gazu ziemnego, jak i dla wód mineralnych i leczniczych (Rajchel i in., 2011). Wody te są typowe dla basenów z sedymentacją minerałów ilastych (Zuber i in., 2010; Zuber, Chowaniec, 2009a, 2009b). Charakterystyczną mineralizację i skład izotopowy

zawdzięczają kompakcyjnej ultrafiltracji i diagenecie, przy czym lokalne zróżnicowanie tych procesów prowadzi do obserwowanych, lokalnych różnic parametrów chemicznych i izotopowych.

Badania izotopowe wód mineralnych rejonu Rymanowa–Iwonicza stanowią jeden z elementów ich kompleksowej analizy, realizowany w ramach grantu NCN nr N N307 312439.

WYNIKI BADAŃ IZOTOPOWYCH

Badania izotopowe wód obszaru Iwonicza i Rymanowa zapoczątkował Dowgiałło (1973). W ciągu następujących 40 lat badania izotopowe wspomnianych wód mineralnych wykonywało kilka zespołów badawczych w ramach prac naukowych oraz opracowań o charakterze dokumentacyjnym (Ciężkowski i in., 1996; Zuber i in., 1998; Porwisz i in., 2002; Porowski, 2004; Duliński, 2005; Baran, Hałas, 2011).

Rezultaty wszystkich wykonanych badań izotopowych wybranych wód podziemnych rejonu Iwonicza, Lubatówki i Rymanowa zestawiono w tabeli 1.

Na figurze 1 przedstawiono składy izotopowe i stężenie jonów chlorkowych wszystkich dotychczas zbadanych wód podziemnych rejonu Iwonicza i Rymanowa. Składy izotopowe analizowanych wód tworzą układ liniowy odbiegający od linii GMWL o równaniu $\delta^2\text{H}=8\cdot\delta^{18}\text{O}+10$. Liniowość ta jest silnym argumentem przemawiającym za modelem dwuskładnikowego mieszania wód w rozważanym rejonie. Najbardziej dodatni skład izotopowy i najwyższą mineralizację posiada woda z ujęcia Rudawka 11a. Z tego powodu jest ona najlepszym kandydatem na reprezentanta wód diagenetycznych w okolicy Rymanowa i Iwonicza. Odwiert Rudawka 11a ma głębokość 393 m, woda jest typu Cl-Na,

o mineralizacji $29,6\text{ g/dm}^3$, ujęta w I piaskowcu ciężkowickim.

Linia mieszania wyznaczona metodą najmniejszych kwadratów (fig. 1A) przecina jednak oś $\delta^2\text{H}$ poniżej punktów reprezentujących dobrze udokumentowane wody współczesnej infiltracji sugerując, że w badanych wodach może być obecna jakaś dodatkowa składowa o nieco niższym składzie izotopowym. Problem polega na tym, że średnia wysokość obszaru zasilania takiej składowej, wyznaczona na podstawie wzorów zamieszczonych w pracy Ciężkowskiego i in. (1996), powinna przekraczać 700 m n.p.m. W bezpośrednim sąsiedztwie Iwonicza i Rymanowa wzniesienia o takiej wysokości nie występują. Podobna sytuacja jest przedstawiona na figurze 1B – przecięcie linii mieszania (tym razem bez uwzględniania wody z ujęcia Rudawka 11a) również jest usytuowane nieco poniżej punktów reprezentujących wody współczesne. Dochodzi do tego niepokojący fakt braku współliniowości parametrów wody z otworu Rudawka 11a z pozostałymi wodami rejonu. Problem ten wymaga dalszych wnikliwych badań zwłaszcza, że ilość wykonanych oznaczeń dla wody z tego otworu jest uboga. Można jednak dokonać próby oszacowania udziałów wody diagenetycznej

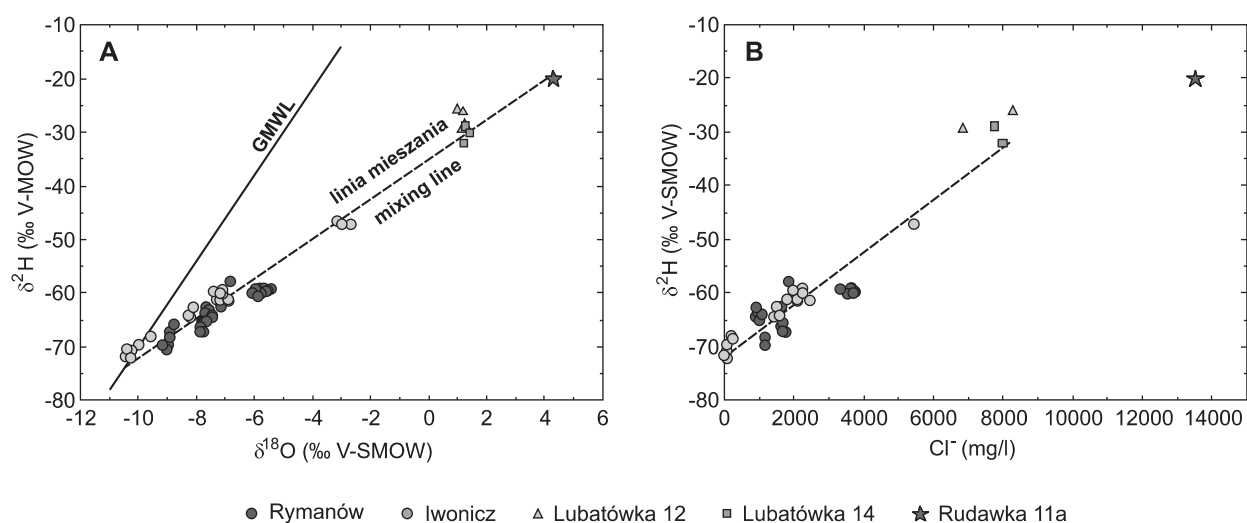


Fig. 1. A) Skład izotopowy wód z rejonu Iwonicza oraz Rymanowa, B) Zależność pomiędzy składem izotopowym wodoru a stężeniem chlorków w wodach

A) Isotopic composition of waters from the Iwonicz–Rymanów area, B) Relationship between hydrogen isotope composition and chloride concentration in water samples

Tabela 1

Skład izotopowy tlenu i wodoru, stężenie trytu oraz chlorków w badanych wodach na tle danych archiwalnych
Stable isotope composition, chlorides and tritium concentrations in groundwater samples. Archival data are also presented

Ref.	Opis próbki	Data Poboru	$\delta^{18}\text{O}$ [%] VSMOW	$\delta^2\text{H}$ [%] VSMOW	Tryt (TU)	Stężenie Cl^- [mg/dm^3]
CW PO BH RJ	Iwonicz odwiert Emma	11.12.1995 2002 2011 19.09.2012	-8,26 -7,70 -8,30 -8,13	-64,2 -63,5 -64,0 -62,5	12,8 ± 0,7 – – 4,0 ± 0,3	1385,0 – 1560,0 1478,0
CW PR PO MD MD BH RJ	Iwonicz odwiert Elin 7	11.12.1995 20.09.2001 2002 5.07.2004 28.09.2004 2011 19.09.2012	-7,12 -7,11 -7,20 -7,34 -7,24 -7,20 -7,43	-59,8 -59,2 -61,3 -61,0 -61,3 -60,0 -59,4	6,3 ± 0,5 4,5 ± 0,5 – 3,8 ± 0,4 3,4 ± 0,4 – 2,7 ± 0,3	2227,0 – – 1780,0 2059,0 – 1947,0
CW PO MD BH RJ	Iwonicz odwiert Iza 19	11.12.1995 2002 5.07.2004 2011 19.09.2012	-10,25 -10,40 -10,31 -10,30 -10,03	-70,5 -70,4 -72,0 -72,0 -69,5	9,2 ± 0,6 – 5,9 ± 0,4 – 2,8 ± 0,3	45,1 – 42,7 – 66,6
PO BH RJ	Iwonicz odwiert Lubatówka 14	2002 2011 19.09.2012	+1,40 +1,20 +1,26	-30,2 -32,0 -28,9	– – 0,0 ± 0,3	– 7990,0 7748,0
CW Z PO RJ	Rymanów odwiert Celestyna	22.06.1995 25.09.1998 2002 19.09.2012	-5,58 -5,89 -5,80 -5,83	-59,6 -60,5 -59,8 -59,0	0,0 ± 0,5 0,6 ± 0,5 – 0,0 ± 0,3	3739,0 – – 3303,0
CW CW RJ	Rymanów odwiert RZ-4	22.06.1995 11.12.1995 19.09.2012	-7,77 -7,90 -7,81	-67,0 -66,1 -65,3	0,0 ± 0,5 0,0 ± 0,5 0,5 ± 0,3	1726,0 1628,0 1651,0
CW CW Z1 PO MD MD RJ	Rymanów odwiert RZ-5	22.06.1995 11.12.1995 25.09.1998 2002 6.07.2004 29.09.2004 19.09.2012	-7,58 -7,73 -7,73 -7,60 -7,85 -7,49 -7,69	-64,4 -63,6 -65,2 -63,3 -65,0 -63,9 -62,7	0,0 ± 0,5 0,0 ± 0,5 0,9 ± 0,5 – 0,0 ± 0,3 0,1 ± 0,3 0,0 ± 0,3	901,0 921,0 – – 964,0 1059,0 915,0
MD	Iwonicz źródło Czesław	5.07.2004	-10,48	-71,6	12,3 ± 0,6	5,1
CW PO MD BH	Iwonicz odwiert Lubatówka 12	3.02.1995 20.09.2001 5.07.2004 2011	1,24 0,98 1,12 1,30	-28,6 -25,8 -29,5 -29,0	0,3 ± 0,5 0,5 ± 0,5 0,0 ± 0,3 –	– – 6856,0 –
PO	odwiert Rudawka 11a	2001	4,30	-20,1	<0,3	13530,0

Niepewność oznaczenia $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ wynosi odpowiednio $\pm 0,1\%$ oraz $\pm 1\%$.

Objaśnienia symboli: CW – Ciężkowski i in., 1996; Z1 – Zuber i in., 1998; PR – Porwicz i in., 2002; PO – Porowski, 2004; MD – Duliński, 2005; BH – Baran, Hałas, 2011; RJ – bieżąca praca

Tabela 2

Udział wód diagenetycznych w wodach mineralnych rejonu Iwonicz–Rymanów wyznaczony na podstawie aktualnych badań izotopowych i chemicznych

Contribution of diagenetic components in the mineral waters of the Iwonicz–Rymanów region determined from the results of isotope and chemical analyses

Składowa diagenetyczna: $\delta^{18}\text{O} = +4,3\%$; $\delta^2\text{H} = -20,1\%$; $\text{Cl}^- = 13530 \text{ mg/l}$ Składowa infiltracyjna: $\delta^{18}\text{O} = -10,30\%$; $\delta^2\text{H} = -71,0\%$; $\text{Cl}^- = 43,9 \text{ mg/l}$					
parametr bilansowy	Iwonicz		Rymanów		
	Emma	Elin 7	Celestyna	RZ-4	RZ-5
$\delta^{18}\text{O}$	0,15	0,21	0,31	0,17	0,18
$\delta^2\text{H}$	0,15	0,21	0,22	0,10	0,14
Cl^-	0,11	0,15	0,26	0,12	0,07

w poszczególnych ujęciach. Rezultaty takiego oszacowania zestawiono w tabeli 2.

Obliczeń dokonano dla składowej diagenetycznej reprezentującej wodę z otworu Rudawka 11a. Na podstawie typowych wartości niepewności analiz stężenia chlorków oraz pomiarów składu izotopowego obliczono niepewność wyznaczonych udziałów wody diagenetycznej. Wynosi ona $\pm 0,01$; $\pm 0,03$ oraz $\pm 0,01$ – $0,02$, odpowiednio dla udziałów wyznaczanych na podstawie wartości $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ oraz stężenia jonów chlorkowych.

Wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ składowej infiltracyjnej zwykle definiuje się na podstawie pomiarów składu izotopowego wód z płytkich źródeł i odwiertów zawierających tryt. W przypadku Rymanowa i Iwonicza składową wody infiltracyjnej przyjęto dla wartości średniej ze źródeł i płytkich odwiertów znajdujących się w rejonie badań tj. źródła Czesław oraz odwiertu Iza 19 otrzymując następujące wartości:

$$\delta^{18}\text{O} = -10,30\% \text{ i } \delta^2\text{H} = -71,0\%.$$

Woda z najpłytszego w Iwoniczu odwiertu – Iza 19, ujmującego wody z głębokości około 120 m, charakteryzuje się mineralizacją na poziomie $0,8 \text{ g/dm}^3$ przy zawartości

chlorków w granicach 40 – 70 mg/dm^3 (Rajchel i in., 2011). W źródle Czesław woda posiada nawet mniejszą mineralizację, nieprzekraczającą $0,5 \text{ g/dm}^3$.

Wody mineralne Iwonicza z ujęć Emma i Elin 7 wykazują identyczny udział wód diagenetycznych, wyznaczony na podstawie składów izotopowych. Udział ten wynosi odpowiednio 15 i 21%. Wykorzystując stężenia chlorków uzyskuje się niższe udziały – odpowiednio 11 i 15%. W badanych wodach Rymanowa jest zauważalny większy rozrzut udziału składowej diagenetycznej zależny od użytego do jej oszacowania parametru. Przy założeniu parametrów wody dehydratacyjnej na poziomie obserwowanych w otworze Rudawka 11a, udziały te wynoszą: 7–18% (RZ-5), 10–17% (RZ-4) oraz 22–31% (Celestyna) (tab. 2).

Ogólna zgodność szacowanych udziałów składowej diagenetycznej wód mineralnych Iwonicza wynika bezpośrednio z lepszej współliniowości punktów reprezentujących poszczególne analizy (fig. 1). Jedynie w przypadku bilansu jonów chlorkowych, przy wykorzystaniu danych z otworu Rudawka 11a, uzyskuje się rozbieżności względem udziałów szacowanych ze składu izotopowego, co znajduje

Tabela 3

Wyniki obliczeń modelowych wykonanych programem FLOWPC dla badanych wód Iwonicza-Zdroju

Results of the model calculations using FLOWPC computer code for selected waters of the Iwonicz-Zdrój area

Ujęcie	Model	Liczba oznaczeń trytu	Stosunek wydatku dopływu wody starszej (bez trytu) do całkowitego wydatku β	Wiek znacznika (trytu) T (lata)	Parametr dyspersyjny (odwrotność liczby Pecleta) $P_D = D/vx$	Stosunek całkowitej objętości wody w systemie do objętości opisanej modelem eksponencjalnym η	Pierwiastek z sumy kwadratów odchyleń danych doświadczalnych od dopasowanej krzywej teoretycznej, podzielonym przez ilość pomiarów. Miara dobrego dopasowania Σ (TU)
Emma	DM	2	0,30–0,31	14	0,05–0,07	–	0,07–0,10
	EPM		0,43–0,49	15–21	–	1,05–1,15	0,02–0,08
Elin 7	DM	4	0,52–0,53	9–10	0,05–0,07	–	0,07–0,09
	EPM		0,55–0,65	7–11	–	1,05–1,10	0,07–0,16
Iza-19	DM	3	0,33–0,37	10–12	0,05–0,12	–	0,40–0,42
	EPM		0,50–0,60	40–66	–	1,10–1,15	0,23–0,25

uzasadnienie w świetle rozbieżności wartości $\delta^2\text{H}$ i stężenia Cl^- pomiędzy wspomnianą wodą i innymi w badanym rejonie (fig. 1B).

W przypadku wód mineralnych Rymanowa zaobserwowano szersze przedziały szacowanych udziałów wód diagenetycznych, niezależnie od zakładanych składowych. Wynika to z większego rozrzutu punktów pomiarowych wokół jakiegokolwiek prostej, która miałaby mieć charakter linii mieszania.

Wyniki pomiarów wskazują, że wszystkie badane próby wód z Rymanowa są praktycznie pozbawione trytu. Fakt ten jest zgodny z wcześniejszymi oznaczeniami i wskazuje, że analizowane wody były w całości zasilane przed 1952 rokiem, tj. przed rozpoczęciem testów termojądrowych w stratosferze.

W odniesieniu do prób wód z Iwonicza, w których stwierdzono obecność trytu i dla których istnieją wcześniejsze jego oznaczenia, podjęto próbę określenia ich wieku przy użyciu modeli matematycznych, dostępnych w programie FLOWPC (Małoszewski, Zuber, 1996). W modelowaniu wykorzystano funkcję wejścia trytu określoną na podstawie miesięcznych ilości opadów i stężenia trytu mierzonych w opadach na terenie Krakowa, stosując współczynnik infiltracji równy 0,5, wyznaczony na podstawie 37-letnich obserwacji składu izotopowego opadów oraz młodych wód podziemnych w rejonie Krakowa. Obliczenia prowadzono dla dwóch modeli matematycznych: dyspersyjnego – DM (ang. *dispersion flow model*) i tłokowo-eksponencjalnego – EPM (ang. *exponential piston flow model*). Wyniki obliczeń zestawiono w tabeli 3.

Uzyskane w ramach obliczeń wartości parametru Σ w odniesieniu do ujęć Emma i Elin 7 są doskonałe, ale należy pamiętać, że populacja wyników pomiarowych trytu jest bardzo mała. Dostępne dane obejmują okres od 1995 roku i leżą praktycznie na płaskich częściach krzywych teoretycznych. Sprawia to, że do uzyskanych rezultatów należy podchodzić z odpowiednią dozą ostrożności. Stąd w tabeli 3 zamieszczono przedziały wartości parametrów, w obrębie których war-

tości Σ zmieniają się w sposób możliwy do zaakceptowania. Poza podanymi przedziałami wartości parametru Σ są wyraźnie wyższe. We wszystkich trzech przypadkach wartości parametru dyspersyjnego i parametru η są bardzo zbliżone i skutkują stosunkowo niewielkim rozrzutem w obrębie udziałów składowej pozbawionej trytu, jak i wieku wskaźnika.

Odwiert Iza-19 ujmuje wody pochodzenia infiltracyjnego o niskiej mineralizacji na trzech poziomach: 45–48, 60–65, 80–115 m, w obrębie II poziomu piaskowca ciężkowickiego. Z tego powodu wydaje się, że model EPM powinien być bardziej adekwatny niż model dyspersyjny. Jednak w modelu EPM powinny występować strugi o czasie dopływu bardzo krótkim, co w przypadku tego ujęcia jest niemożliwe. Należy zatem uznać, że wiek składowej trytowej w otworze wynosi ok. 10 lat. Godny odnotowania jest fakt, że znaczna część wody reprezentowana jest przez składową starszą, pozbawioną trytu. Pozostałe dwa odwierty posiadają filtry w pojedynczych interwałach, ale za to o znacznej długości: 102,8–63,0 oraz 85–238 m odpowiednio w przypadku ujęć Emma i Elin 7 (Rajchel i in., 2011). Dla obu ujęć dopasowane modele DM i EPM dają podobne wyniki wieku składowej trytowej – rzędu kilkunastu lat, przy udziale wód starszych rzędu 30–65% w zależności od modelu. Oznacza to znaczący udział wód młodych dopływających do odwiertów (zasilanych po 1952 roku) o zróżnicowanych czasach przejścia strug, potencjalnie podatnych na zanieczyszczenia antropogeniczne. Niskie wartości parametru η wskazują, że rozkład wieków przepływu trytu nie odbiega znacznie od modelu eksponencjalnego. Porównanie danych zawartych w tabelach 2 i 3 pokazuje systematyczną nadwyżkę wód pozbawionych trytu (wielkość parametru β) w stosunku do udziałów wód diagenetycznych wyznaczonych na podstawie składu izotopowego oraz stężenia chlorków. Sugeruje to występowanie trzeciej składowej wód w badanym rejonie, której jednak na podstawie dotychczas posiadanej wiedzy nie można zidentyfikować.

PODSUMOWANIE

Wody mineralne Iwonicza i Rymanowa charakteryzują się podwyższoną mineralizacją do około 18 g/dm^3 (z wyłączeniem obszaru Rudawki Rymanowskiej) oraz istotnym udziałem komponenty chlorkowej. Ich skład chemiczny ukształtował się w strefie bardzo wolnego przepływu wód podziemnych (strefie stagnacji). Badania izotopowe wód mineralnych Iwonicza i Rymanowa wskazują, że wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$, odbiegają od wartości typowych dla wód infiltracyjnych, wykazując charakterystyczne przesunięcie w kierunku składów izotopowych wód diagenetycznych. Na podstawie pomiarów składu izotopowego i stężenia chlorków w badanych wodach Iwonicza Zdroju określono udział składowej diagenetycznej na ok. 11–21%. W przypadku Rymanowa zaobserwowano większą zmienność udziału

komponenty diagenetycznej, która zależnie od parametru wybranego do jej określenia ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ lub stężenie chlorków) wynosi około 7–31%.

Obliczenia przeprowadzone programem FLOWPC sugerują większy udział składowej diagenetycznej w badanych wodach Iwonicza – pomiędzy 30 a 60%. Może to oznaczać obecność trzeciej składowej w badanych wodach, pozbawionej trytu, o małej mineralizacji i składzie izotopowym nieco niższym od współczesnych wód infiltracyjnych w tym rejonie. W świetle dotychczasowych badań występowania takich wód jednak nie stwierdzono.

Praca została zrealizowana w AGH w Krakowie na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska w ramach grantu NCN nr N N307 312439 (18.18.140.939).

LITERATURA

- BARAN A., HAŁAS S., 2011 — Badania izotopowe wód mineralnych Iwonicza-Zdroju i Lubatówki. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **444**: 5–14.
- CIĘŻKOWSKI W., KABAT T., LIBER-MADZIARZ E., PRZYLIBSKI T., TEISSEYRE B., WIŚNIEWSKA M., ZUBER A., 1996 — Określenie obszarów zasilania wód leczniczych pochodzenia infiltracyjnego w Polsce na podstawie badań izotopowych. Zał. 11 – Złoża wód leczniczych Iwonicza i Lubatówki oraz Zał. 12 – Rymanów. Zakład Badawczo-Usługowy „Zdroje”, Wrocław. Narod. Arch. Geol. PIG-PIB Warszawa.
- DOWGIAŁŁO J., 1973 — Wyniki badań składu izotopowego tlenu i wodoru w wodach podziemnych Polski południowej. *Biul. Inst. Geol.*, **227**.
- DULIŃSKI M., 2005 — Pomiar stężenia uranu i stosunku aktywności $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ w wodach mineralnych i leczniczych Karpat dla celów określenia ich zgodności z normami światowymi oraz analizy procesów migracji i mieszania wód podziemnych. Sprawozdanie końcowe z realizacji projektu 5 T12B 011 23. Narod. Arch. Geol. PIG-PIB Warszawa.
- MAŁOSZEWSKI P., ZUBER A., 1996 — Lumped parameter models for the interpretation of environmental tracer data. *W: Manual on Mathematical Models in Isotope Hydrogeology*. TECDOC-910. IAEA, Vienna, Austria: 9–58.
- POROWSKI A., 2004 — Isotopic evidence of the origin of mineralized waters from the Central Carpathian Synclinorium, SE Poland. *Environ. Geol.*, **44**: 661–669.
- PORWISZ B., CHOWANIEC J., GORCZYCA G., KOWALSKI J., KOZIARA T., 2002 — Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów dyspozycyjnych wód mineralnych na obszarze Karpat i zapadliska przedkarpackiego. Zadanie A1 – szczawy i wody kwasowęgłowe w wydzielonych rejonach Karpat. Przedsiębiorstwo Geologiczne S.A., Kraków. Narod. Arch. Geol. PIG-PIB Warszawa.
- RAJCHEL L., CZOP M., MOTYKA J., RAJCHEL J., 2011 — Skład chemiczny wód mineralnych i leczniczych rejonu Iwonicza i Rymanowa. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **445**: 549–560.
- WDOWIARZ S., ZUBRZYCKI A., FRYSZTAK-WOŁKOWSKA A., 1991 — Objasnienia do szczegółowej Mapy Geologicznej Polski 1:50 000. Arkusz Rymanów. Państw. Inst. Geol. Wyd. Geol., Warszawa.
- ZUBER A., CHOWANIEC J., 2009a — Diagenetic and other highly mineralized waters in the Polish Carpathians. *Appl. Geochem.*, **24**: 1889–1900.
- ZUBER A., CHOWANIEC J., 2009b — Ultrafiltracja i diogeneza jako ważne procesy formujące skład izotopowy i chemiczny wody w niektórych basenach sedymentacyjnych. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **436**: 575–582.
- ZUBER A., CHOWANIEC J., BOROWIEC M., 2010 — On the origin of chloride waters in the Polish Flysch Carpathians. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **441**: 201–208.
- ZUBER A., GRABCZAK J., DULIŃSKI M., 1998 — Analizy składu izotopowego i stężenia trytu w próbach wód podziemnych Karpat (IV etap). Sprawozdanie dla Inst. Geotechniki i Hydrotechniki Politechniki Wrocławskiej.

SUMMARY

The total mineralisation of mineral waters in the Iwonicz and Rymanów area reaches 18 g/dm³ (except water from the Rudawka 11a borehole). It has been formed in the almost stagnant zone of groundwater flow. Stable isotope measurements have shown that $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ values of these waters differ significantly from the Global Meteoric Water Line tending towards the isotopic composition typical for diagenetic waters. The contribution of diagenetic component in the investigated waters of the Iwonicz area has been determined to be between 11 and 21%. In the Rymanów area a larger

scatter of amount of diagenetic component has been observed: from 7 to 31%. Results of calculations performed using the FLOWPC computer code suggest higher concentrations of diagenetic water – between 30 and 60%. This may reflect the presence of a third component in investigated waters characterised by lack of tritium, low mineralisation and isotopic composition slightly lower than in present infiltration waters from the area. However, the occurrence of such types of waters has not been confirmed yet.