

HENRYK ŚWIDZIŃSKI

NATURALNE EKSHALACJE DWUTLENKU WĘGLA W KARPATACH POLSKICH

(Tabl. XXXVIII, XXXIX i 2 fig.)

Natural exhalations of carbon dioxide in the Polish Carpathians

(Pl. XXXVIII, XXXIX and 2 Figs.)

Treść. Omówione zostały wystąpienia naturalnych ekshalacji dwutlenku węgla („mofety”) w Karpatach polskich. Rozpatrzono ich charakter, rozmieszczenie oraz związek ze szczawami na Słowacji, młodowulkanicznego pochodzenia. Stwierdzono niezależność występowania szczaw i mofet od formacji geologicznych i jednostek tektonicznych zarówno we fliszu, jak i w Karpatach wewnętrznych. Przytoczono argumenty przemawiające za juwenilnym, wulkanicznym pochodzeniem gazu; podano dotychczasowe analizy chemiczne, omówiono możliwości wykorzystania złóż gazu do celów przemysłowych.

Szczawy, czyli wody mineralne zawierające swobodny dwutlenek węgla w nadmiarze wyraźnie wyczuwalnym smakiem (tzn. w zasadzie w ilości ponad 500 mg/l), znane są na terenie naszych Karpat od wieków ze względu na swój przyjemny smak i właściwości lecznicze. Zainteresowanie się nimi od strony naukowej datuje się co najmniej od karpackiej podróży B. H a q u e t a (1795—96), który w końcu XVIII wieku wykonał pierwszy rozbiór chemiczny tych wód, ze Zdroju Głównego w Krynicy. Od tego czasu zajmowano się szczawami wielokrotnie zarówno na obszarze Karpat polskich, jak i przyległej części Słowacji, głównie w powiązaniu z lecznictwem uzdrowiskowym (W. S z a j n o c h a, 1891; H. Ś w i d z i ń s k i, 1954; J. H e n s e l, A. I g u m n o v á, J. N ě m e j c, J. N o v á k, 1951; O. H y n i e, 1963). Natomiast mało uwagi poświęcano do tej pory ekshalacjom suchego dwutlenku węgla, bardzo pospolitym i bynajmniej nie zawsze związanym ze źródłami mineralnymi. Niewątpliwie przyczynił się do tego fakt, że wystąpienia dwutlenku węgla są trudne do zauważenia w terenie, jeśli gaz nie wydobywa się w źródłach bądź w dołkach z wodą, gdzie od razu ujawnia swą obecność bańkami, tworząc tzw. b e ł k o t k i. Gdy w takim dołku woda wyschnie, można przejść obok nie spostrzegłszy wyziewu, chyba że jest on na tyle silny, iż zdradza się sykiem. Ale takie przypadki są bardzo rzadkie i możliwe do zaobserwowania jedynie podczas zupełnej ciszy. Temu należy, głównie, przypisać nieliczne wzmianki w literaturze naukowej na ten temat.

Pierwszym badaczem, który zainteresował się bliżej wyziewami dwutlenku węgla był L. Z e j s z n e r. W swej pracy z 1838 r. (1838), poświęconej szczawom karpackim, przyjmuje dla zawartego w nich dwutlenku węgla pochodzenie wulkaniczne, porównując same wystąpienia gazu z włoskimi mofetami. Omawiając ekshalacje w Drużbakach na Spiszu w starych kraterach gejzerowych, w których giną nawet zwierzęta domowe, pisze dosłownie na str. 273: „Mamy i w Karpatach otwartą psią jaskinię

Grotta del cane". W innym miejscu (str. 282) wspomina o zdechłych ptaszkach i owadach koło źródła przy drodze z Krynicy do Tylicza, przypisując to jednak — zupełnie nie wiadomo dlaczego — trującym (!) wyziewom rzekomego oleju skalnego (!), którego tam nie ma w ogóle i którego wyziewy nie są bynajmniej zabójcze nawet dla drobnych zwierząt. O „mofetach” w Drużbakach a także w rejonie Tylicza wspomina również A. G a d o m s k i w 1934 r. (str. 42—43).

Fakty te mogły w pewnym stopniu zawążyć na postawieniu przez J. N o w a k a, zasłużonego badacza Krynicy (1924), odosobnionej teorii niewulkanicznego (ściślej mówiąc — niejuwenilnego) pochodzenia dwutlenku węgla w karpackich szczawach. Wodę tych źródeł wiązał ów autor — przynajmniej w części — ze złożami ropy naftowej, a zawarty w niej gaz uważał za ostateczny produkt rozpadu (utlenienia) bituminów (1938).

Wyziewy dwutlenku węgla są bardzo rozpowszechnione, aczkolwiek — jak wspomniano wyżej — niełatwe do zaobserwowania. Występują one nie tylko w potokach, gdzie z natury rzeczy znajduje się najwięcej źródeł mineralnych i wyziewów gazu, ale także na zboczach dolin, na stokach wzgórz a nawet i na szczytach mniejszych pagórków.

W ciągu długoletnich prac geologicznych, prowadzonych w okolicy Krynicy i na terenach sąsiednich, autor wielokrotnie spotykał takie „mofety” rozmaitych rozmiarów. Najłatwiej było oczywiście zauważyć je po deszczach, gdy w dołkach i zagłębieniach terenu stała woda. Czasem ujawniały się one w zupełnie nieoczekiwanych miejscach, np. na drogach w koleinach wypełnionych wodą, w wykrotach powalonych drzew itp. W suchych dołkach i płytkich zagłębieniach na polach, łąkach czy pastwiskach w dni bezwietrzne gromadzi się z takich ekshalacji dwutlenek węgla, w którym giną, jak to już obserwował Z e j s z n e r, rozmaite drobne zwierzęta. Można tam znaleźć latem nie tylko martwe dżdżownice i rozmaite owady (głównie żuki, łażące po ziemi i gąsienice), ale także jaszczurki, myszy a nawet małe ptaki. Te ostatnie są bardzo wrażliwe na gaz i wystarczy, by ptaszek usiadł na chwilę w takim miejscu, a już się nie poderwie i ginie uduszony. Zjawisko to znane jest zresztą w Krynicy, gdzie przy odwiertach „Zubery”, wydzielających dość dużo dwutlenku węgla, można nierzadko napotkać padłe w ten sposób ptaki i inne kręgowce.

W miejscowościach, w których wyziewy są pospolite, powstają niekiedy trudności przy kopaniu studzien, kończące się czasem uduszeniem pracujących na dole. Gaz gromadzi się także w piwnicach domów, powodując kłopoty mieszkańcom, jak to zdarzało się w Tyliczu (G a d o m s k i, 1934), Jastrzębiku, Szczawniku i in.

We wspomnianych już Drużbakach (Ruśbachy) na Spiszu słowackim, gdzie zachowały się jeszcze resztki dawnych kraterów gejzerowych, (tabl. XXXVIII, fig. 1) wyziewy dwutlenku węgla są miejscami tak silne, że niektóre większe zagłębienia są albo wręcz ogrodzone, albo mają tablice ostrzegawcze. W polskiej części Karpat nie stwierdzono tak niebezpiecznych ekshalacji. Najpotężniejsza mofeta znajduje się w Złockiem koło Muszyny, w źródłowej części potoku tejże nazwy, około pół km w górę od wsi, a niewiele ponad 100 m w dół od skrzyżowania drogi ze Złockiego do Jastrzębika (fig. 1). Znana niewątpliwie od dawna miejscowej ludności, została ona „odkryta geologicznie” w 1938 r. przez L. W a t y c h ę i autora niniejszego artykułu (1939) w trakcie wykonywania w tych stronach przeglądowych zdjęć geologicznych. W ostatnich latach większą uwagę temu gazowi poświęcili K. B o g a c z i J. C h r z ą s t o w s k i (1963)

z Katedry Geologii AGH w związku z projektem wykorzystania go dla produkcji tzw. „suchego lodu”, tj. stałego dwutlenku węgla do celów chłodniczych.

Ekshalacje występują w dnie potoczka, płynącego w głębokim na kilka metrów parowie. Bagniste w tym miejscu dno po prostu „wrze” na przestrzeni kilkunastu m² od pęcherzyków gazu (tabl. XXXVIII, fig. 2), przy czym najsilniej bije gaz z dziury pod świerkiem przy prawym brzegu. Nie były przeprowadzane dokładniejsze pomiary wydajności, J. Chrzastowski (l. c.) ocenia ją na około 10 m³/min. Również w Powroźniku (fig. 1) w dnie Muszynki, o 750 m poniżej ujścia Kryniczanki, przy prawym brzegu rzeczki „gotuje się” od baniek gazu.

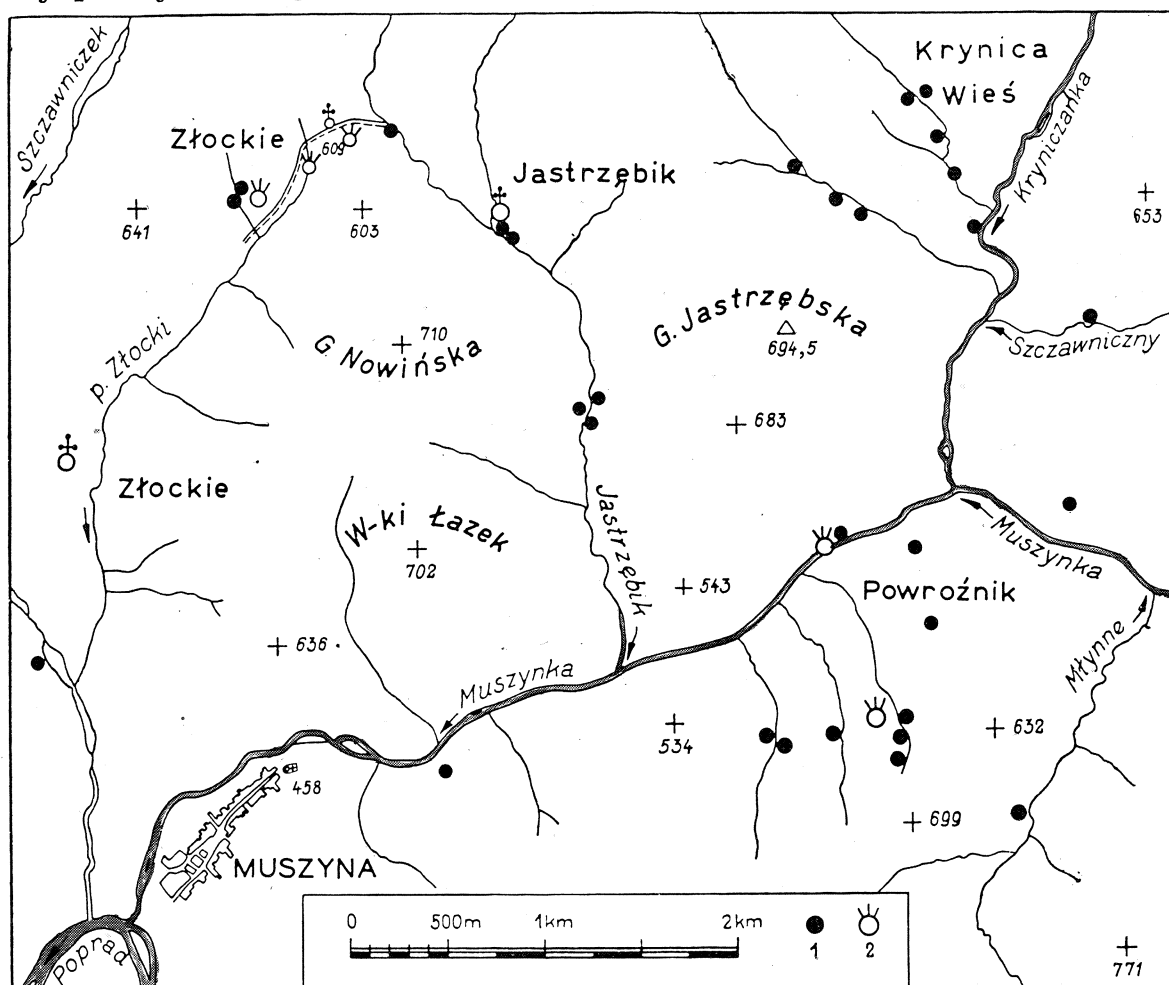
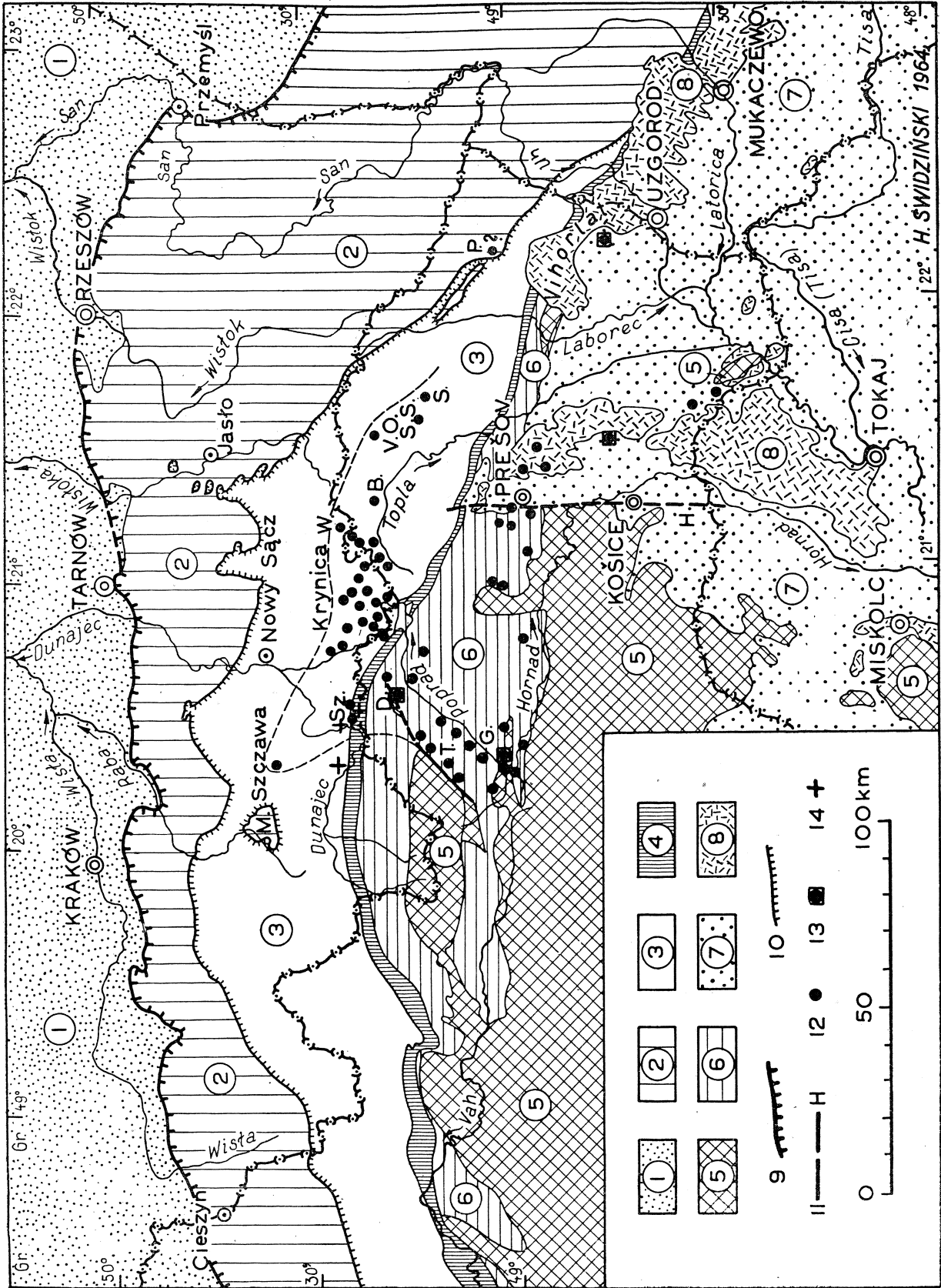


Fig. 1. Naturalne wystąpienia szczaw i ekshalacji gazowych (mofet) w okolicy Muszyny: 1 — szczawy; 2 — mofety

Fig. 1. Occurrences of natural carbonate springs and mofettes in the vicinity of Muszyna; 1 — Carbonate springs, 2 — mofettes

Mofet jest niewątpliwie znacznie więcej niż szczaw, a tych ostatnich zarejestrowano w omawianych okolicach ponad 100. Cały szereg z nich zresztą to drobne źródelka szczelinowe, z których wydobywa się więcej gazu niż wody. Można by je zatem przynajmniej częściowo podciągnąć pod kategorię mofet, zwłaszcza że w niektórych z nich woda zanika w porze suchej i w rzeczywistości przekształcają się one w wyziewy samego gazu. Bywają też ekshalacje o dużej wydajności, jak wspomniana ze Złockiego. Biorąc pod uwagę ogromny obszar, na jakim występują szczawy zarówno po stronie polskiej, jak i czechosłowackiej (fig. 2), łatwo dojść



H. SWIDZINSKI 1964

do wniosku, że w grę wchodzi olbrzymie ilości dwutlenku węgla, uchodzące od tysiącleci do atmosfery. Takich ilości na pewno nie są w stanie dostarczyć żadne procesy wietrzeniowe, pomijając już inne aspekty tego zagadnienia, jak np. sprawa znalezienia w tych rejonach Karpat odpowiednich ilości substancji organicznej, która by podlegała utlenianiu na ten gaz, kwestia terytorialnego ograniczenia tych procesów itp.

Dwutlenek węgla może być zatem tylko pochodzenia głębinowego, jak to poza J. Nowakiem zgodnie przyjmowali wszyscy dotychczasowi badacze zajmujący się szczawami, w tym również autor (1954). Dowodzą tego i inne fakty, Przedwojenny odwiert „Zuber 2” w Krynicy, zaprojektowany zresztą i nadzorowany przez samego Nowakę, napotkał w głębokości 950 m ogromne złożę suchego dwutlenku węgla, który spowodował przy dowierceniu w lipcu 1933 r. potężny wybuch (tabl. XXXIX). Gaz znajdował się pod ciśnieniem ponad 80 atm. i był przez kilkanaście lat eksploatowany do wyrobu „suchego lodu”. Przed około 10 laty produkcja ta została zaniechana ze względu na obawę odgazowania złoża tamtejszych cennych wód leczniczych. Obecnie z tego odwiertu uzyskuje się z płytszego horyzontu wody „Zuber”¹.

Mofety rejonu Krynicy i Muszyny, podobnie zresztą jak i tamtejsze szczawy, które w gruncie rzeczy są tylko pochodnymi ekshalacji, nie są związane ani z określonymi formacjami geologicznymi, ani z jednostkami tektonicznymi. Spotykamy je wśród utworów kredowych, wydobywają się ze szczelin „warstw beloweskich”², podmagurskich, z piaskowców krynickich i magurskich. W Wysowej występują wśród pstrych łupków i warstw hieroglifowych paleogenu strefy gorlickiej płaszczowiny magurskiej (H. Świdziński, 1958, 1962), w Krynicy i Tyliczu znajdują się one w strefach sądeckiej i krynickiej, w rejonie Muszyny i w dolinie Popradu — w strefie krynickiej, w utworach różnych wiekowo i litologicznie.

¹ W Krynicy wody „Zuber” dostarczają trzy odwierty tejże nazwy, oznaczone numerami 1, 2 i 3. Ostatnio (1964 r.) odwiercono otwór Zuber 4 z wodą o podobnym składzie.

² Pojęcia tego należy obecnie używać z zastrzeżeniem, ponieważ bywa ono stosowane do utworów różnego wieku.

Fig. 2. Rozmieszczenie szczaw w Karpatach polskich i w przyległej części Słowacji: 1 — przedpole Karpat; 2 — grupa zewnętrzna Karpat fliszowych; 3 — płaszczowina magurska; 4 — pieniński pas skałkowy; 5 — masywy Karpat centralnych; 6 — paleogen Karpat centralnych; 7 — miocen zagórza; 8 — wulkanity zagórza; 9 — zewnętrzny brzeg Karpat fliszowych; 10 — zewnętrzny brzeg płaszczowiny magurskiej; 11 — wielki uskók Hornadu; 12 — szczawy zimne; 13 — szczawy ciepłe (termalne); 14 — andezyty Pienin; T — wschodniotatrzańska linia szczaw; G — ganowska (popradzka) linia szczaw; M — okno tektoniczne Mszany Dolnej; Sz. — Szczawnica; D. — Drużbaki (Rušbachy); W. — Wysowa; B. — Bardiów (Bardejov); V.O. — Vyšný Orlik; S.S. — Šarišský Štiavnik; S. — Stropkov; P. — Pčolína

Fig. 2. Distribution of carbonate springs in the Polish Carpathians and in the adjacent parts of Slovakia. 1 — Foreland; 2 — External group of Flysch Carpathians; 3 — Magura nappe; 4 — Pieniny Klippen Belt; 5 — Massifs of Central Carpathians; 6 — Paleogene of Central Carpathians; 7 — Miocene of the hinterland; 8 — volcanites of the hinterland; 9 — northern margin of the Flysch Carpathians; 10 — northern margin of the Magura nappe; 11 — great Hornad fault; 12 — cool carbonate springs; 13 — thermal carbonate springs; 14 — Andesites in the Pieniny region; T — East-Tatra line of carbonate springs; G — Ganov (Poprad) line of carbonate springs; M — tectonic window of Mszana Dolna; Sz — Szczawnica; D — Družbaki (Rušbachy); W — Wysowa; B — Bardiów (Bardejov); V.O. — Vyšný Orlik; S. S. Šarišský Štiavnik; S — Stropkov; P. — Pčolína

Rozmieszczenie szczaw, a tym samym i ekshalacji, w tej części Karpat jest przy tym bardzo znamienne. Schematycznie przedstawiono to na mapce fig. 2. Okazuje się, że przejawy tych wód i gazu ograniczają się do dość zwartego obszaru łączącego się z rejonem młodych gór wulkanicznych wschodniej Słowacji, a wciskającego się klinem w Karpaty fliszowe. Obszar ten obejmuje najrozmaitsze jednostki strukturalne pierwszego rzędu, mianowicie Karpaty wewnętrzne, gdzie potężne mofety i szczawy (także termalne) istnieją do dziś, m. in. w masywie Drużbaków, następnie w pienińskim pasie skałkowym (u nas w Krościenku i w Szczawnicy) i w płaszczowinie magurskiej. Odosobnione wystąpienie szczaw w miejscowości Szczawa pow. Limanowa (J. Chrzastowski, 1961), gdzie w tektonicznym oknie tej płaszczowiny ukazuje się jej podłoże, należące prawdopodobnie do przedłużenia strefy dukielskiej (H. Świdziński, 1961), stanowi najdalej na północ wysunięty punkt szczaw karpackich.

Tak jaskrawo zaznaczająca się niezależność występowania dwutlenku węgla od struktur płytkich, od ich stratygrafii i tektoniki — jeszcze dobitniej wskazuje na głębinowy, juwenilny charakter gazu. Niezależnie od tego, czy ekshalacje uznamy za potomne zjawisko wulkaniczne i zaliczymy do kategorii prawdziwych mofet, czy będziemy je wyprowadzać z jakichś procesów metamorficznych (np. metasomatoza lub termiczna dysocjacja skał węglanowych), dwutlenek węgla pochodzi z głębi ziemi i przedostaje się na jej powierzchnię przez jakieś wielkie pęknięcia w skorupie ziemskiej. Przyjmował to zresztą już W. Szajnócha (1891). Takie głębinowe „rozłamy” (jak to zaczyna się u nas mówić), znane są na południowych skłonach Karpat. Do nich należy m. in. potężny uskórek Hornadu, obcinający od wschodu blok Słowacji. Towarzyszy mu cały system uskoków równoległych (Tectonic Development of Czechoslovakia, 1960), na których wyrosło łukowato przebiegające wulkaniczne pasmo Tokajsko-Preszowskie. Druga „linia andezytowa” biegnie od południowego wschodu na północny zachód. Znaczą ją wulkaniczny grzbiet Vihorlat-Gutin, oddzielający Karpaty fliszowe od północnej części zapadliska węgierskiego — Alföld.

Jeśli te dwie linie: łuk tokajsko-preszowski i linie wihorlacką przeciągnąć w kierunku NW, zgodnie zresztą z ich naturalną tendencją, to zjedną się one stycznie właśnie w obszarze największego zagęszczenia szczaw w okolicy Krynicy i wzdłuż doliny Popradu. Przedłużenie to trafia także i na Szczawę. Jest rzeczą interesującą, że do tego rejonu kierują się również przedłużenia dwóch linii szczaw górnego Popradu w kotlinie spiskiej, o przebiegu SW—NE (O. Hynie, 1963). Jedna z nich, wschodniotatrzańska (Smokowiec-Drużbaki), towarzyszy wielkiej dyslokacji, obcinającej od wschodu masyw Tatr i tatrzańską „wyspę” Drużbaków z ich ciepłymi szczawami (T na fig. 2). Druga — ganowska albo popradzka — ciągnie się równolegle do poprzedniej wzdłuż górnego Popradu od Ganowiec (ze źródłami termalnymi) po okolice Starej Lubowli (G na fig. 2). W powierzchniowej budowie geologicznej nie zaznacza się tam jakaś wyraźna strefa dyslokacyjna, nie widać jej przynajmniej ani w masywie Koziego Kamienia przy wschodnim zakończeniu Niskich Tatr, ani we fliszu podhalańskim, ani w pienińskim pasie skałkowym w rejonie Lubowli, jakkolwiek na tektonicznej mapie Czechosłowacji z 1960 r. (Tectonic Development of Czechoslovakia 1960) narysowano wzdłuż kieźmarskiego odcinka Popradu linię uskokową, przecinającą również pas skałkowy. Należy wszakże nadmienić, że niemal dokład-

nie na przedłużeniu obu tych linii szczaw (wschodniotatrzańskiej i gąnowskiej) znajdują się po północno-wschodniej stronie skałek odkryte przez autora dwie wielkie poprzeczne dyslokacje uskokowe z rejonu Krynicy (dyslokacja S ł o t w i ń s k a i G ó r y P a r k o w e j), tnące na przestrzeni wielu kilometrów płaszczowinę magurską i dające się prześledzić ku SW aż po dolinę Popradu w Miliku i Muszynie (H. Ś w i d z i ń s k i, 1958). W strefie zawartej pomiędzy tymi dyslokacjami znajdują się m. in. mofety Złockiego.

Wszystkie przytoczone argumenty: 1. zwarty i ograniczony obszar występowania szczaw i ekshalacji CO₂, 2. zupełna niezależność od powierzchniowej budowy geologicznej Karpat i 3. położenie na przedłużeniu linii wulkanicznych Preszowa i Vihorlatu, oraz ewentualnie tatrzańskich i gąnowskich linii szczaw — wskazują na głębiny, juwenilne pochodzenie dwutlenku węgla, przy czym raczej wulkaniczne niż metamorficzne.

W okolicach Preszowa, gdzie wulkanizm powierzchniowy wygasł niedawno, gdyż jeszcze w czwartorzędzie były fontanny gejzerów w sąsiedztwie Spiskiego Podhradzia i Družbaków, przyjęcie wulkanicznego pochodzenia gazu szczaw nie budzi wątpliwości. Inaczej rzecz się ma z Karpatami fliszowymi. Na północ od pienińskiego pasa skałkowego nie spotykamy nigdzie śladów młodego, postorogenicznego wulkanizmu powierzchniowego¹. Tu obecność licznych wyziewów dwutlenku węgla możemy wytłumaczyć tylko migracją pionową gazu przez cały płaszcz fliszowy z jakichś głębokich pęknięć w podłożu. Warto tu dla porównania dodać, że w 1937 r. w Mihalyi nad rzeką Rabą przy zachodniej granicy Węgier nawiercono na głębokość ponad 1500 m potężne złożo dwutlenku węgla, eksploatowane obecnie do celów przemysłowych. Poniżej niego napotkano „l a k o l i t b a z a l t o w y” (F. P a p p, 1948). Być może zatem, że i w rejonie Krynicy w głębszych partiach pokrywy fliszowej lub raczej — co się wydaje bardziej prawdopodobne — w jej podłożu, tkwią jakieś intruzje magmowe młodego wieku.

Gazy naszych mofet karpackich nie były prawie analizowane chemicznie i w zasadzie wyjątek stanowi tylko gaz z wiercenia Zuber 2 w Krynicy i ze Złockiego. Wspomnieć wszakże należy o pierwszej chyba w Polsce analizie wykonanej w 1881 r. przez J. K r z y ż a n o w s k i e g o (1882) przy okazji chemicznego badania szczawy w Tyliczu i tamtejszej borowiny. Gaz pobrano z dołków na torfiastych łęgach nadrzecznych położonych około 1,5 km poniżej Tylicza, gdzie pod lasem Syhowna kopano borowinę na prawym brzegu Muszynki. Nie był to gaz błotny, lecz pochodził z licznych, do dzisiejszego dnia znajdujących się ekshalacji w dolinie tej rzeki. Świadczy zresztą o tym jego skład, zawierał bowiem w % obj.: CO₂ — 96,04% i CH₄ — 1,04%. Resztę miało stanowić powietrze.

Gaz z Zuber 2 badano przed wojną zaraz po dowierceniu i po wojnie, wyniki przedstawiono na tabeli 1.

Duże różnice wyników były spowodowane niewątpliwie warunkami pobrania prób gazu (powietrze!), dokładnością oznaczenia tlenu oraz stanem odwiertu. Mianowicie J u r k o w s k i badał gaz niedługo po jego dowierceniu, przypuszczalnie zatem owa analiza jest najbardziej miarodajna; wskazywałoby na to również bardzo małe zanieczyszczenie powietrzem. Pozostałe analizy pochodzą z okresu, gdy gaz eksploatowano do

¹ Pomijam tu zagadnienie wieku cieszynitów, jako nie związanych terytorialnie z obszarem występowania szczaw i ekshalacji CO₂.

wyrobu suchego lodu, ale nie stale. Otóż przy produkcji zauważono, że po każdej dłuższej przerwie w eksploatacji gaz wypuszczany z odwiertu był z początku „gorszy”, zawierał mniej CO₂, a był wzbogacony w azot. Według wszelkiego prawdopodobieństwa dwutlenek węgla w zamkniętym otworze, przy odpowiedniej kombinacji ciśnienia i temperatury, mógł znajdować się w pewnym interwale głębokości w stanie płynnym. Znacznie trudniej skraplający się i lżejszy azot (a częściowo i metan) zbierał się u góry, zwiększając swój udział procentowy.

Tabela — Table 1

Analizy gazu z Zuber 2 w Krynicy (w % obj.)
Analyses of gas from the bore-hole Zuber 2 at Krynica (volume per cents)

S. Jurkowski 1933 (Państw. Zakł. Hig. Warszawa)	A. Zieliński 1948 (Mościce)	po odliczeniu powietrza after subtraction of air	W. Jakób 1950 (Uniw. Jag.)	po odliczeniu powietrza after subtraction of air
CO ₂ 91,51	79,10	84,28	70,37	81,11
N ₂ +A 6,87	14,25	10,02	26,33	18,31
O ₂ 0,07	1,30	—	2,80	—
CH ₄ 1,52	5,35	5,70	0,50	0,57
powietrze ¹⁾ air ¹⁾ 0,33	6,15		13,24	
N ₂ nadm. ¹⁾ N ₂ excess ¹ 6,61	9,40	10,02	15,89	18,31

¹⁾ Przeliczenie autora. Za podstawę przyjęto stosunek azotu do tlenu w powietrzu suchym na 3,75 : 1, według Międzynarodowej Tabeli Standardowego Składu powietrza z 1947 r.

¹⁾ Recalculated by the author, basing on the nitrogen: oxygen ration in dry air as 3,73 : 1, according to the International Table of Standard Air Composition from the year 1947.

Powyższe przypuszczenie było potwierdzone w 1949 r. badaniami inż. J. Ostaszewskiego z Instytutu Naftowego w Krośnie ¹. Mianowicie łyżka, zapuszczona za pomocą specjalnych urządzeń (ze względu na duże ciśnienie w odwiercie) do głębokości ponad 500 m, wyносиła stały dwutlenek węgla, który mógł tworzyć się tylko z płynnego wskutek odparowywania przy podnoszeniu łyżki. Inne próby wykazały poziom jakiegoś płynu w głębokości około 520 m. Nie mogła to być woda, albowiem byłaby wyrzucana przy eksploatacji gazu.

Obliczone przez inż. Ostaszewskiego ciśnienie na tej głębokości (przy ówczesnym ciśnieniu na głowicy odwiertu = 46 atm) wynosiło 50,7 atm. Przy tym ciśnieniu dwutlenek węgla przechodzi w stan płynny już w temperaturze + 16 °C. Taka temperatura panowałaby na wspomnianej głębokości przy stopniu geotermicznym = 50 m, co jest do przyjęcia w tej części Karpat. Zresztą była ona zapewne niższa, albowiem część gazu uchodziła przez zewnętrzne, nie zagłowiczone kolumny rur, powodując parowanie płynnego dwutlenku węgla, obniżając temperaturę.

Próby ze Złockiego pobierano w okresie niekorzystnych warunków atmosferycznych (zima, mróz) z ekshalacji powierzchniowych. Skład gazu przedstawia tabela 2.

¹ Materiały archiwalne Dyrekcji Uzdrawiska Krynicy.

Do drugiej próby dostało się dużo powietrza, niemniej jednak i ona wykazała bardzo wysoką zawartość dwutlenku węgla przy nieznacznej ilości węglowodorów (metan) i azotu (nadmiar w stosunku do powietrza).

Tabela — Table 2

Analizy gazu ze Złockiego (w % obj.)
(Pracownia Geochemii, Ropy, Gazu i Wód, Inst. Naft.)
Analyses of gas from Złockie

I próba I sample		po odliczeniu powietrza ¹⁾ after subtraction of air ¹⁾	II próba II sample	po odliczeniu powietrza ¹⁾ after subtraction of air ¹⁾
CO ₂	96,40	98,65	87,70	99,37
N ₂ +A	2,79	1,02	9,47	0,25
O ₂	0,48	—	2,48	—
CH ₄	0,32	0,33	0,34	0,39
Powietrze ¹⁾ air ¹⁾	2,27		11,73	
N ₂ nadm. N ₂ excess	1,00	1,02	0,22	0,25

¹⁾ Przeliczenia autora jak na tabeli 1.

¹⁾ Recalculated by the author, as in Table 1.

Tabela — Table 3

Analizy gazu ze źródeł w Drużbakach (w % obj.)
Analyses of gas from the spring at Drużbaki (volume per cents)

„Szwajcarskie I”		Karolina		Andrej	Stastný		
	po odlicze- niu powietrza after sub- straction of air		po odliczeniu powietrza after sub- straction of air			po odliczeniu powietrza after sub- straction of air	
CO ₂	76,86	92,57	64,67	99,16	68,42	89,28	94,67
CO	0,24	0,29	0,12	0,18	0,11	0,28	0,30
N ₂ +A	19,21	7,07	27,84	0,64	26,16	8,94	4,97
O ₂	3,63	—	7,35	—	7,35	1,14	—
CH ₄ etc.	0,06	0,07	0,01	0,01	0,02	0,06	0,06
Powietrze ¹⁾ air ¹⁾	16,97		34,77		?	5,39	
N ₂ w nadm. N ₂ excess	5,87	7,07	0,42	0,64	?	4,69	4,97

¹⁾ Przeliczenie autora. W zdroju Andrej podano nadmiar tlenu w stosunku do azotu; prawdopodobnie omyłka.

¹⁾ Recalculated by the author. In the spring Andrej an excess of oxygen in relation to nitrogen is indicated, probably erroneously.

Dla porównania podaję jeszcze analizy gazu z Drużbaków, wykonane w 1929 r. (J. H e n s e l etc. 1951).

Wszystkie dotychczas analizowane gazy mofet karpackich, jeśli pominąć oczywiście zanieczyszczenie powietrzem, wykazują w zasadzie podobny skład chemiczny z małymi tylko różnicami, które mogą być spowodowane m. in. metodami analitycznymi, warunkami pobrania próbek, ich przechowywania itp. Niektóre różnice wszakże zdają się być pierwotne. Np. analizy gazów z Drużbaków podają 5--10-krotnie mniejsze ilości węgłowodorów niż w Złockiem, a tym bardziej w krynickim Zuberze. Natomiast nadmiar azotu, po odliczeniu powietrza, jest najmniejszy w Złockiem i w źródle Karolina w Drużbakach, podczas gdy w pozostałych źródłach tego uzdrowiska i w Krynicy (J u r k o w s k i) — tego samego rzędu. Jeśli zatem analizy ze Złockiego są dostatecznie miarodajne ze względu na wspomniane poprzednio trudne warunki pobrania gazu, to gaz ten obok „Karoliny” byłby najbardziej czystym dwutlenkiem węgla. Żadna z analiz nie podaje zawartości argonu i innych gazów szlachetnych.

Wszystkie ekshalacje dwutlenku węgla w polskiej części Karpat są, podobnie jak i szczawy — zimne. Nawet gaz z Zuber 2, z głębokości 950 m, miał temperaturę poniżej $+10^{\circ}\text{C}$. To ostatnie zjawisko jednak było związane z fizycznymi właściwościami dwutlenku węgla, ogromnie oziębiającego się przy rozprężaniu się. Jedynie na Słowacji znane są naturalne szczawy o temperaturach pozwalających zaliczyć je do cieplic. W Drużbakach źródło „Szwajcarski” ma temperaturę dochodzącą do $+24^{\circ}\text{C}$, parę innych — nieco ponad $+20^{\circ}$. Najcieplejsze z wód kwaśnych są szczawy w Sliaczu nad Hroniem w centralnej Słowacji, osiągające $+33^{\circ}$. (J. H e n s e l, A. I g u m n o v á, J. N ě m e j c, J. N o v á k, 1951).

Po zlikwidowaniu fabryki „suchego lodu” w Krynicy, karpackie „mofety” nie są wykorzystane do celów gospodarczych¹. Niewątpliwie w grę wchodzi bardzo peryferyczne położenie obszaru, a także konieczność sporych inwestycji. Z drugiej strony jednak — jest to gaz bardzo czysty w porównaniu z gazami koksowniczymi czy fermentacyjnymi, zasoby jego są ogromne, a koszty otrzymywania — przy uzyskiwaniu go ze specjalnych odwiertów — minimalne.

Udział naturalnego dwutlenku węgla w życiu gospodarczym kształtuje się w różnych krajach rozmaicie. Jak podaje K. F r i c k e (1963), jeden z najlepszych znawców tego zagadnienia w Europie — w Niemczech tuż przed II wojną światową 63% produkowanego gazu stanowił gaz naturalny. Obecnie nastąpiło nieznaczne przesunięcie na rzecz sztucznie otrzymywanego. Natomiast w Stanach Zjednoczonych AP aż 80% uzyskuje się z procesów koksowniczych i fermentacyjnych, a tylko 10% pochodzi z naturalnych źródeł i ze specjalnych wierceń, ale dostarczają one około 25 mln m³ rocznie, tyle samo co całkowita produkcja roczna Rzeszy Niemieckiej w 1939 r. Pozostałe 10% pochodzi z gazów z pól naftowych.

W Polsce zapotrzebowanie na dwutlenek węgla — płynny i zestalony — jest duże i będzie dalej wzrastało wraz z rozwojem chłodni i zapotrze-

¹ Na XIV Sesji Naukowej AGH w Krakowie w dn. 5. XII. 1964 na posiedzeniu Sekcji Surowców Chemicznych i Wód Mineralnych, mgr inż. S. Węclawik zakomunikował, że w Tyliczu są obecnie przeprowadzane próby wykorzystania dwutlenku węgla dla hodowli glonów na paszę dla bydła.

bowania na napoje gazowane. Niezależnie od zwiększającej się produkcji sztucznego gazu warto pomyśleć o wykorzystaniu jego naturalnych, bogatych zasobów, które do tej pory zasilają jedynie atmosferę.

{ Katedra Geologii
Akademii Górniczo-Hutniczej,
Kraków, grudzień 1964. }

WYKAZ LITERATURY

REFERENCES

- Bogacz K., Chrzastowski J. (1963), Materiały archiwalne Katedry Geologii AGH, Kraków.
- ✓ Chrzastowski J. (1961), Okno tektoniczne Szczawy i jej wody mineralne (Tectonic window of Szczawa and its mineral waters). *Prz. geol.* 9/1961, p. 479—483.
- Fricke K., (1963) Vergleichende Betrachtungen über Druck- und Menge-Verhältnisse in CO₂-Gas-Vorkommen etc. *Heilbad und Kurort*, No 1/1963, p. 12-14, Bonn.
- Gadomski A. (1934), Z fizjografji dorzecza Popradu (Le captage du Poprad des Beskidy). *Wiad. Służby Geograf.*, 8/1, p. 37-64, Warszawa 1934.
- Haquet B., (1795—96) Haquets neueste physikalisch-politische Reisen in den Jahren 1794 und 95 durch Karpathen. Nürnberg 1795—96.
- Hensel J., Igumnová A., Němejc J., Novák J. (1951), Balneografia Slovenska. Bratislava 1951.
- Hynie O. (1963), Hydrogeologie ČSSR, II Minerální vody. Praha 1963.
- Krzyżanowski K. J. (1882), Rozbiór chemiczny borowiny i wody dwu źródeł z okolicy Tylicza. *Spraw. Komis. Fizjogr. AU* 16, cz. II, p. 255—270, Kraków.
- Nowak J. (1924). Geologia Krynicy (La géologie de Krynica). *Kosmos* 49, p. 449—501, Lwów.
- Nowak J. (1938), Die Frage der Grenzen des polnischen Ölbeckens der Flyschzone. *Bull. inter. Acad. Sc., cl. Math. Nat. A*, No 6—7 p. 354—365, Cracovie.
- Papp F. (1948), Les eaux médicinales de la Hongrie. *Ass. Intern. Hydrol., Ass. Gén.* 3, p. 154—165, Oslo.
- Szajnocha W. (1891), Źródła mineralne Galicyi. *Rozpr. Wydz. Mat. Przyr. AU*, 22, p. 30—140, Kraków.
- ✓ Świdziński H. (1939), Zarys geologii okolicy Krynicy i Muszyny. *Biul. Inst. Geol.* 18, 88—89, Warszawa.
- Świdziński H. (1954), Zagadnienia geologiczne wód mineralnych, w szczególności na Niżu Polskim i w Karpatach. *Zjazd Nauk. Techn. w Krynicy 1954, Mat. Pozjazd.* p. 33—73, Stow. N.T., Stalinogród (Katowice).
- ✓ Świdziński H. (1958), Mapa geologiczna Karpat Polskich, Cz. Wschodnia. Inst. Geol. Warszawa 1958.
- Świdziński H. (1961), La série de Richvald dans les Karpates Flyscheuses. *Bull. Acad. Pol. Sc., sér. géol. géogr.* 9/2, p. 109—119, Varsovie.
- Świdziński H. (1962), Sur la forme structurale de la Zone des Klippes Piénines. *Bull. Acad. Pol. Sc., sér. géol. géogr.*, 10/3, p. 133—143, Varsovie.
- Tectonic Development of Czechoslovakia. (1960), ČSAV, Praha 1960.
- Zeuschner L. (1838), O wodach kwaśnych czyli Szczawach w Karpatach. *Pam. Farm. Krak.*, 3 s. 265—290, Kraków.

SUMMARY

Carbonate springs occurring in the Polish Carpathians attracted attention since hundreds of years owing to their agreeable taste and healing properties. The first chemical analysis of a carbonate water was carried out by B. H a c q u e t (1795—96) for the Main Spring at Krynica in the end of the 18-th century. Carbonate waters were described both from Polish and Czechoslovakian Carpathians by several authors (W. S z a j n o c h a 1891; H. Ś w i d z i ń s k i 1954; I. H e n s e l, A. I g u m n o w a, I. N ě m e j c, I. N o v á k 1951; O. H y n i e 1963).

Instead, occurrences of dry carbon dioxide received little attention. This was probably due to the fact, that the presence of exhalations of that gas are noticed only if the gas is bubbling through water.

The present writer encountered several times such „mofettes” during many years of geological field studies in Polish and Czechoslovakian Carpathians. They can be noticed most easily after a rain when depressions of the terrain are filled with water.

Small exhalations are the prevailing type. The largest one known in Poland occurs at Złockie near Muszyna (Fig. 1), where in the bed of small stream the gas escapes on a surface of several dozen square meters. (Plate XXXVIII Fig. 2). Large exhalations are present in Slovakia, e. g. at Rušbачy, where they are accompanied by thermal springs and craters of geysers which were active still in the Holocene (Plate XXXVIII Fig. 1).

The Carpathian mofettes are closely related with the carbonated springs, and should be regarded as differentiates of the latter, as their gas is originating from one source. The majority of geologists studying the carbonate springs of the Carpathians regarded their carbon dioxide as juvenile gas. The present writer is of the same opinion. A different view has held by J. N o w a k (1933) who regarded the Carpathian carbonate springs as related with oil and gas deposits, and considered the carbon dioxide and a part of the water as the end product of complete oxidation of hydrocarbons.

The volcanic origin of the carbon dioxide in the carbonate springs and mofettes of Slovakia is beyond doubt. Many of them occur in the neighbourhood of young tectonic and volcanic lines, or accompanies thermal springs (Fig. 2). In the Polish Carpathians small andesite veins are present in the Pieniny Klippen Belt at Czorsztyn, Krościenko and Szczawnica. Carbonate springs occur also in the two latter localities.

The greatest concentration of carbonate springs occur in the vicinity of Krynica and in the valley of the Poprad River, at a distance of c. 40 km from the nearest outcrops of volcanic rocks at Prešov (Fig. 2). Nevertheless, the juvenile origin of carbon dioxide in the Krynica — Poprad Valley area seems to be sure, on account of the following features:

1. The carbonate springs and mofettes occur in a large number but in a restricted small region of the Carpathians, beyond which they are not known.
2. The Krynica — Poprad Valley region of occurrence of carbonate springs merges in the south with the area of occurrence of carbonate springs in Slovakia which are undoubtedly related with young volcanism and deep fracture zones.
3. The distribution of carbonate springs and mofettes is entirely independent of the geological structure of the Carpathians, i. e. they occur

in various large structural elements of the Carpathians (Central Carpathians, Pieniny Klippen Belt, External Flysch Carpathians) in various local structural units (Fig. 2).

4. A large deposit of dry carbon dioxide was found by drilling at Krynica in 1933 at the depth of 950 m and under the pressure of several dozen atmospheres. (Plate XXXIX).

It should be admitted therefore that the carbon dioxide comes from some deep fractures of the crust concealed below the thick mantle of the folded Flysch. There are two possibilities as to its origin; namely volcanic or metamorphic. The first possibility seems to be more probable. The carbonate springs of the Prešov region are undoubtedly related with young volcanism. The area of occurrence of carbonate springs in the Krynica — Poprad Valley region lies on the prolongation of two volcanic lines: Prešov — Tokaj and Vihorlat — Gutin (Fig 2). Also the prolongation of two lines of carbonate springs east of the Tatra Mts (T and G on Fig. 2) meet the Krynica region.

Only a small number of chemical analyses of carbon dioxide from the Carpathians mofettes were made: from the bore-hole Zuber 2 at Krynica (Table 1) from Złockie (Table 2) and from Rušbáchy (Table 3). The differences in chemical composition are not great if one does not take into account contamination with air during sampling. The gas from the Zuber 2 bore-hole has the greatest content of nitrogen and methane; the latter amounts to a few per cent. The gas from Złockie is the purest one.

All carbon dioxide exhalations and carbonate springs in the Polish Carpathians are cool. Thermal carbonate springs occur in Slovakia e. g. at Rušbáchy (24 °C), Herlany (24 °C), Liptovský Svätý Ján (26 °C), Sliac (33 °C) and in other places.

*Department of Geology
School of Mining and Metallurgy,
Cracow, December 1964*

OBJAŚNIENIA TABLIC

EXPLANATION OF PLATES

Tablica — Plate XXXVIII

Fig. 1. Wnętrze starego krateru gejzerowego (trawertynowego) w Drużbakach (fot. H. Świdziński, 1956)

Fig. 1. The interior of an old travertine geyser crater at Rušbáchy (phot. by H. Świdziński, 1956)

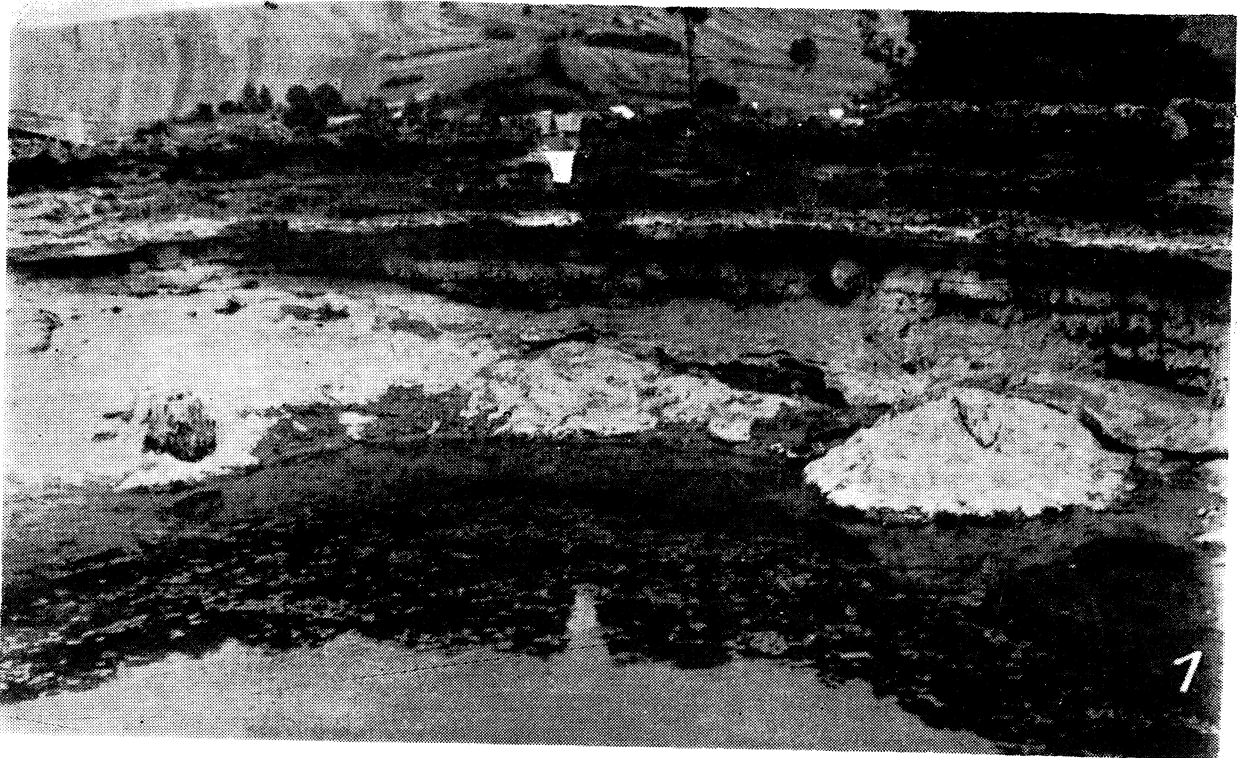
Fig. 2. Fragment bełkotki w dnie potoku Złockiego (fot. H. Świdziński, 1964)

Fig. 2. A fragment of „bubbler” in the bed of the Złockie stream (phot. by H. Świdziński, 1964)

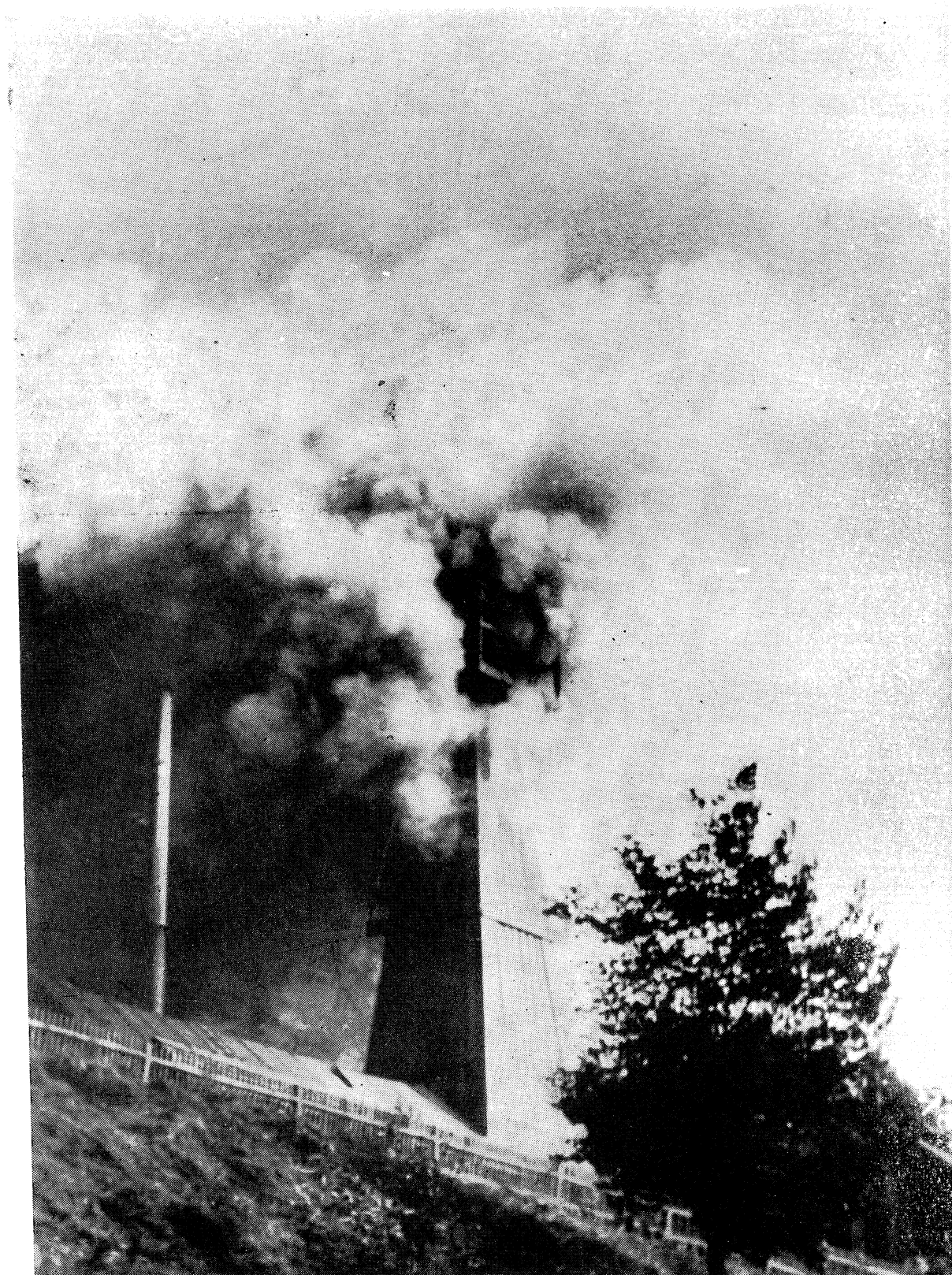
Tablica — Plate XXXIX

Wybuch dwutlenku węgla na szybie Zuber 2 w Krynicy po dowierceni u złoža 17.VII.1933 (fot. inż. Frank)

Eruption of carbon dioxide from the bore-hole Zuber 2 at Krynica, after reaching the carbon dioxide on 17 July 1933 (phot. by eng. Frank)



H. Świdziński



H. Świdziński