



monografia pod redakcją  
Janusza R. Raka

**Wybrane aspekty ochrony wód  
i gospodarki wodnej  
południowo-wschodniej Polski,  
wschodniej Słowacji  
i zachodniej Ukrainy**



**Redakcja naukowa**

prof. dr hab. inż. JANUSZ R. RAK

**Recenzje**

prof. dr hab. inż. JANUSZ R. RAK  
mgr inż. KATARZYNA PIETRUCHA-URBANIK

**Redakcja wydawnictwa**

MARIUSZ KAZNOWSKI

**Opracowanie techniczne i projekt okładki**

PIOTR SOBOTA

**Projekt logo wydawnictwa**

MARIA SKOTNICKA

**ISBN 978-83-86801-68-8**

**Wydawca**

Muzeum Regionalne im. Adama Fastnacha w Brzozowie

Rynek 10, 36-200 Brzozów, skr. poczt. 20

tel. / faks (13) 43 418 56

e-mail: wiadbrzoz@pro.onet.pl

www.cit.muzeum.brzozow.pl

**Druk**

Wydawnictwo RUTHENUS

ul. Łukasiewicza 49, 38-400 Krosno

tel. / faks (13) 43 651 00

e-mail: ruthenus@ruthenus.pl

www.ruthenus.pl

**EWA J. LIPIŃSKA**

*Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa w Krośnie*

**WSPÓLWYSTĘPOWANIE WĘGLOWODORÓW  
ZE ZŁOŻAMI WÓD MINERALNYCH  
W OBSZARACH UZDROWISK KARPACKICH**

**CO-OCCURRING OF HYDROCARBONS WITH DEPOSITS OF MINERAL WATERS  
IN AREAS OF CARPATHIAN SPAS**

**Streszczenie**

Wody mineralne nie mogą być zanieczyszczone. Niektóre wody mineralne współwystępują z węglowodorami. Normatywy higieniczne dla ropy naftowej nie zostały opracowane. Emisja ropy naftowej wokół źródeł wód mineralnych powinna być monitorowana. Ocena współwystępowania ropy naftowej i wód mineralnych powinna być elementem planów rozwoju gmin.

**Słowa kluczowe:** wody mineralne, geologia, ropa naftowa, migracja, ochrona środowiska

**Abstract**

Mineral waters cannot be contaminated. Some mineral waters can be found with petroleum. Sanitary norms for petroleum were not elaborated. The emission of petroleum around the sources of mineral waters should be monitored. The estimation of co-occurrence of petroleum and mineral waters should be included in plans of the development of communes.

**Keywords:** mineral water, geology, petroleum, migration, environmental protection

## WSTĘP

Zasoby wód mineralnych w Polsce są bogate. Występują tu wszystkie typy wód, które stosowane są w balneoterapii. Niektóre z wód mineralnych mają unikalną wartość w skali światowej. Rozwój badań hydrogeologicznych pozwala ocenić jakość wód mineralnych i przyszłość terenów z tymi surowcami leczniczymi.

Lecznictwo uzdrowiskowe jest zadaniem złożonym. Wymaga ono, by użytkownicy naturalnych surowców uzdrowiskowych mieli stworzone optymalne warunki lecznicze i techniczne. Oczekuje się jednocześnie właściwych, ale specyficznych warunków środowiska naturalnego. Specyficzne są również urządzenia i instalacje do eksploatacji wód mineralnych – leczniczych. Synchronizacja planowania przestrzennego z planowaniem rozwoju uzdrowisk i innych dziedzin gospodarki wiąże się z planowaniem ochrony środowiska naturalnego. Środowisko to nie może być zdewastowane i nie powinno być dewastowane zarówno przez działalność uzdrowiskową, jak i pozostałe formy rozwoju gminy uzdrowiskowej.

Surowce lecznicze są głównym majątkiem uzdrowiska i są podstawą jego egzystencji. Ponadto podlegają ustalonym przepisom dotyczącym ich eksploatacji. Bez względu na to, czy są wykorzystywane, surowce lecznicze nie mogą być zanieczyszczane przez emisje do powietrza, wody i gleby.

W literaturze wymienia się trzy terminy [2]: skażenie wody, jej zanieczyszczenie i zatrucie. Na potrzeby pracy przyjęto, że termin „skażenie” wody oznacza, że woda ma w swoim składzie substancje, które nie występują w niej w warunkach naturalnych.

Gdy substancje te są w wodzie rozpuszczone, mamy do czynienia ze skażeniem chemicznym. „Zanieczyszczenie” wody oznacza, że woda ma właściwości, które powodują, że nie nadaje się ona do użytku, bądź też jej użyteczność jest ograniczona. Inaczej mówiąc, zanieczyszczenie wód to zmiana stanu i składu wód, spowodowana bezpośrednio lub pośrednio działalnością człowieka, która czyni wody mniej przydatne do jednego lub wszystkich celów, którym mogłaby służyć w stanie naturalnym. Zanieczyszczenie może mieć charakter fizyczny, chemiczny i biologiczny. Natomiast „zatrucie” wody oznacza, że jest ona w takim stopniu zanieczyszczona, że radykalnemu pogorszeniu ulega jej zdolność do podtrzymywania życia organicznego właściwego danemu ekosystemowi. Przyczyną zatrucia wody są występujące w niej substancje toksyczne o postaci mineralnej lub organicznej.

Przedmiotem referatu jest wstępna ocena wpływu współwystępowania naturalnych emisji węglowodorów z leczniczymi wodami mineralnymi. Niezbędne jest pogłębienie tej wiedzy, bo dawny rozwój górnictwa w rejonie uzdrowiska może mieć wpływ na jego funkcjonowanie.

Znane są bowiem katastrofy uzdrowiska z powodu rozwoju górnictwa w jego rejonie. Wiek XXI jest natomiast wiekiem, w którym rację bytu mają uzdrowiska stanowiące oazę przyrody, przy czym nowoczesny model uzdrowiska i ochrony środowiska naturalnego pozwala na koegzystencję zasobów przyrody i technik górniczych. Z kolei z danych źródłowych [3] dowiadujemy się, że województwo podkarpackie słynie z dużej liczby źródeł będących przedmiotem kultu religijnego.

### Uzdrowskowe surowce lecznicze

Naturalnymi surowcami leczniczymi są [6]: 1) wody lecznicze, 2) gazy lecznicze, 3) peloidy, 4) woda morska, 5) woda zwykła i 6) produkty zdrojowe, które są wytwarzane z surowców leczniczych, tj. woda lecznicza butelkowana, woda stołowa butelkowana, sole lecznicze, szlamy lecznicze, ług leczniczy.

Natomiast właściwościami leczniczymi klimatu są czynniki atmosferyczne, które sprzyjają zachowaniu zdrowia, leczeniu lub łagodzeniu skutków czy też objawów choroby.

Wody lecznicze, w zależności od zawartości w nich rozpuszczonych składników stałych i gazowych dzieli się na: 1) leczniczą wodę mineralną, 2) leczniczą wodę słabo zmineralizowaną swoistą, 3) leczniczą wodę mineralną swoistą.

W zależności od temperatury wody lecznicze dzieli się na: 1) lecznicze wody chłodne i 2) lecznicze wody termalne.

Lecznicza woda mineralna (woda mineralna) zawiera co najmniej 1 g składników stałych rozpuszczonych w 1 dm<sup>3</sup>. Składniki stałe są związkami chemicznymi podstawowych anionów (wodorowęglanowego HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, chlorkowego Cl<sup>-</sup>, siarczanowego SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> i kationów (sodowego Na<sup>+</sup>, wapniowego Ca<sup>2+</sup>, magnezowego Mg<sup>2+</sup>), które występują w danej wodzie w ilości co najmniej 20% milivala i pozwalają wyróżnić wody chlorkowo-sodowe, chlorkowo-wapniowe i inne zależnie od kombinacji składników.

Lecznicza woda słabo zmineralizowana swoista (słabo zmineralizowana swoista) zawiera poniżej 1 g składników stałych rozpuszczonych w 1 dm<sup>3</sup>, a zawierająca jeden lub więcej składników swoistych.

Lecznicza woda mineralna swoista (woda mineralna swoista) zawiera jeden lub kilka składników swoistych. Składnikiem swoistym jest pierwiastek lub związek chemiczny, którego występowanie w wodzie w określonej ilości powoduje lecznicze działanie tej wody. Należą tu: żelazo  $\text{Fe}^{2+}$ , arsen  $\text{As}^{3+}$  i  $\text{As}^{5+}$ , mangan  $\text{Mn}^{2+}$ , fluor  $\text{F}^-$ , brom  $\text{Br}^-$ , jod  $\text{J}^-$ , siarka oznaczona jodometrycznie, kwas  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , kwas metaborowy  $\text{HBO}_2$ , pierwiastki promieniotwórcze jak rad Ra lub radon Rn, wolny dwutlenek węgla  $\text{CO}_2$ . W wodach leczniczych stwierdza się obecność miedzi, cynku, manganu, magnezu, kobaltu, chromu, baru itd.

Lecznicza woda chłodna ma temperaturę poniżej  $20^\circ\text{C}$ , a woda termalna równą lub większą od  $20^\circ\text{C}$ . Lecznicza woda hipotermalna ma temperaturę wyższą od  $20^\circ\text{C}$ , a równą lub niższą od  $35^\circ\text{C}$ . Natomiast lecznicza woda homeotermalna ma temperaturę wyższą od  $35^\circ\text{C}$  i równą lub niższą od  $40^\circ\text{C}$ . Lecznicza woda hipertermalna ma temperaturę wyższą od  $40^\circ\text{C}$ .

Woda zwykła jest, wprawdzie nie formalnie, ważnym tworzywem leczniczym w uzdrowiskach – jest to woda do picia i potrzeb gospodarczych, nazywana niekiedy wodą słodką.

Woda morska nie jest formalnie objęta klasyfikacją wód mineralnych, ale jej cechy fizyczne i chemiczne, jak również naukowe dowody dodatnich wyników badań upoważniają do traktowania wody morskiej jako leczniczej. Morze jest największym źródłem wody leczniczej na ziemi. Ogólna mineralizacja wód morskich waha się w granicach 6500 do 48 000  $\text{mg}/\text{dm}^3$  zależnie od tego, z jakiego morza pochodzi.

Gazami leczniczymi są dwutlenek węgla  $\text{CO}_2$  do suchych kąpielii gazowych i kwasowęglowych, siarkowodór  $\text{H}_2\text{S}$  i radon Rn do wzięciań.

Peloidami nazywa się powstałe wskutek naturalnych procesów geologicznych utwory, które w stanie naturalnym lub po rozdrobnieniu i zmieszaniu z wodą służą do zabiegów leczniczych w formie kąpielii, wzięciań itp.

Peloidy dzieli się na:

1. peloidy o przewodze części organicznych (borowiny, torfy lecznicze, szlamy organiczne i gytie),
2. peloidy o przewodze części nieorganicznych (muły źródlane, muły rzek i jezior, muły morskie),
3. peloidy o zawartości tylko składników nieorganicznych (glinki, margiel, kreda, less, piasek, fango – muł pochodzenia wulkanicznego).

W uzdrowiskach opartych o użytkowanie wód mineralnych (tzw. zdrojowiskach), wstępne wymagania wiążą się z lokalizacją źródeł wód mineralnych oraz typem fizyko-chemicznym wody.

Lecznicze działanie wód zależy nie tylko od ich ogólnej mineralizacji, zawartości składników swoistych, zawartości gazów leczniczych lub wzajemnego stosunku tych składników, ale też od obecności pierwiastków śladowych (mikroelementów).

Wody mineralne zawierają składniki, które są wrażliwe na sposób czerpania wody, jej transportu, magazynowania lub ogrzewania. Nieprawidłowy sposób eksploatacji i rozprowadzania wód może przyspieszać wytrącanie się pierwiastków śladowych w czasie procesów utleniających. Sposób projektowania i wykorzystania służących temu instalacji jest zależny od charakteru fizycznego i chemicznego danej wody mineralnej.

### **Rozpraszanie substancji szkodliwych w wodach gruntowych i ochrona wód**

Oddzielny i znaczący element wód powierzchniowych [15], jakim jest struga, strumień, potok, rzeka, kanał lub ich części, tworzy jednolite części wód powierzchniowych (ryc. 1 i 2).

Gdy chodzi o jednolitą część wód podziemnych [15], to tworzy ją określona objętość wód podziemnych, która występuje w obrębie warstwy wodonośnej, lub zespołu warstw wodonośnych (ryc. 3).

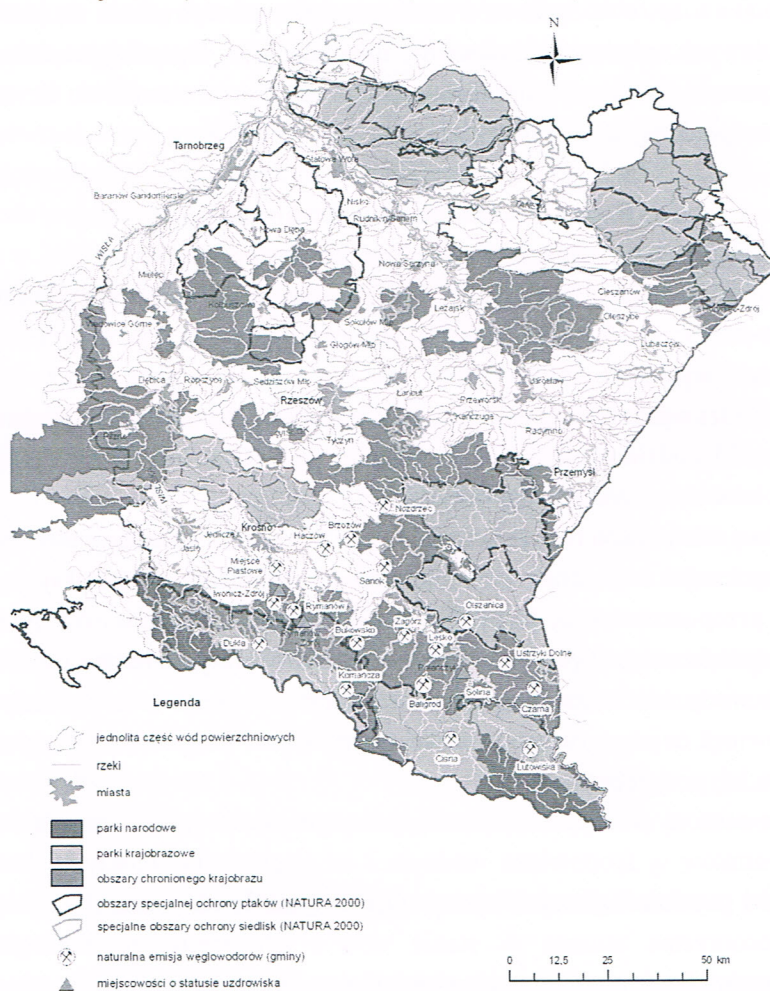
Warstwę wodonośną tworzą warstwowane lub niewarstwowane utwory skalne przepuszczalne i nasycone wodą, które wykazują na tyle wystarczającą porowatość i przepuszczalność, że możliwy jest znaczący przepływ wód podziemnych lub pobór znaczących ilości tych wód. Za wody podziemne uważane są wszystkie wody, które znajdują się pod powierzchnią ziemi w strefie nasycenia. Są to również wody gruntowe, które pozostają w bezpośredniej styczności z gruntem lub podglebiem.

Celem ochrony wód jest utrzymanie lub poprawa ich jakości oraz biologicznych stosunków w środowisku wodnym i na terenach podmokłych. Jednolite części wód powierzchniowych muszą więc być tak użytkowane, by nie zachodziły niekorzystne zmiany w stanie wód i ich potencjale ekologicznym i chemicznym. Ewentualnie ich użytkowanie powinno prowadzić do osiągnięcia lub zachowania ich dobrego stanu oraz potencjału ekologicznego i chemicznego. Natomiast jednolite części wód podziemnych muszą być tak użytkowane,

by można było: 1) uniknąć niekorzystnych zmian ich stanu ilościowego i chemicznego, 2) odwrócić znaczące i utrzymujące się tendencje wzrostowe zanieczyszczenia powstałego w wyniku działalności człowieka, 3) zapewnić równowagę pomiędzy poborem i zasilaniem wód podziemnych oraz 4) zachować lub osiągnąć dobry stan ilościowy i chemiczny.

**Ryc. 1.** Rozkład gmin uzdrowiskowych oraz miejsc naturalnej emisji węglowodorów w jednolitych częściach wód powierzchniowych na tle obszarów chronionych w województwie podkarpackim

**Fig. 1.** Distribution of health resort district and places of natural emissions of hydrocarbons in surface water bodies on the background of protected areas in Subcarpathian voivodeship



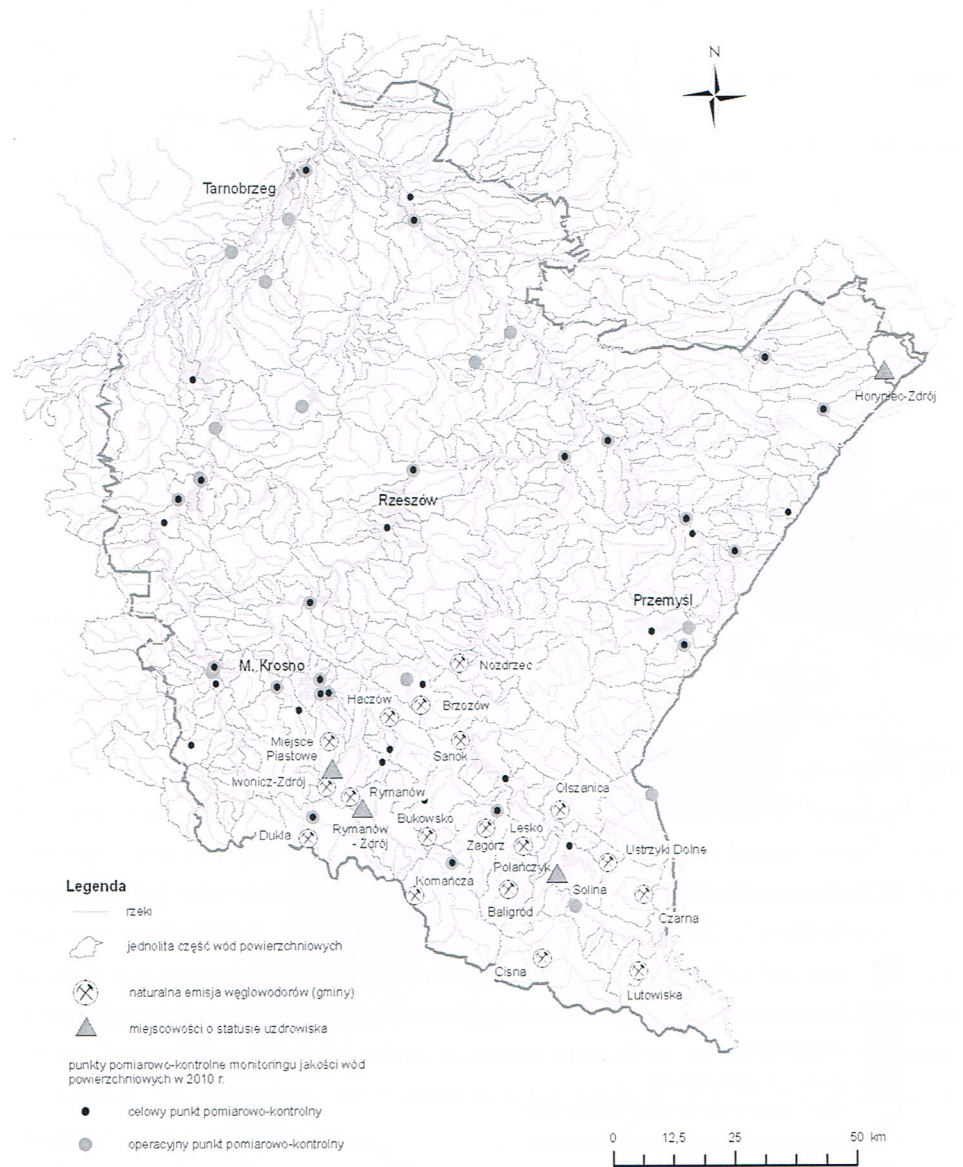
Zbiorniki danych hydrograficznych jest Mapa Podziemnej Hydrografii Województwa Podkarpackiego, opracowana przez Ośrodki Zarządców Wodnych Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej na zamówienie Ministerstwa Środowiska i Infrastruktury z Krakowa i Krakowskiego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej

**Źródło / Source:** opracowanie własne / work own



**Ryc. 2.** Rozkład gmin uzdrowiskowych oraz miejsc naturalnej emisji węglowodorów na tle sieci monitoringu jakości jednolitych części wód powierzchniowych w województwie podkarpackim

**Fig. 2.** Distribution of health resort district and places of natural emissions of hydrocarbons in the background quality monitoring network of surface water bodies in Subcarpathian voivodeship

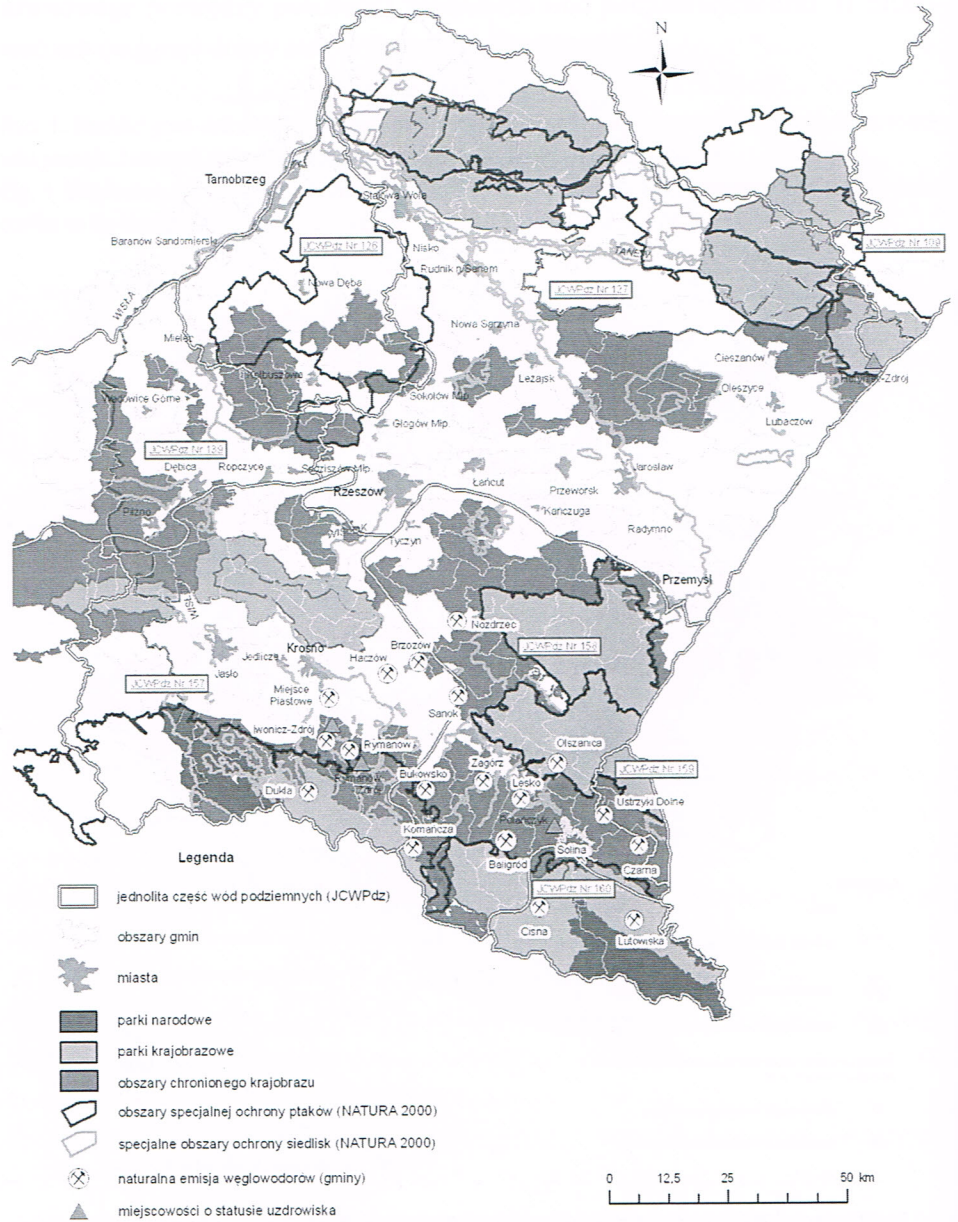


Źródłem danych hydrograficznych jest Mapa Podziału Hydrograficznego Polski wykonana przez Ośrodek Zasobów Wodnych Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej na zamówienie Ministerstwa Środowiska i Sianarowskiego ze środków Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej

**Źródło / Source:** opracowanie własne / work own

Ryc. 3. Rozkład gmin uzdrowiskowych oraz miejsc naturalnej emisji węglowodorów w jednolitych częściach wód podziemnych na tle obszarów chronionych w województwie podkarpackim

Fig. 3. Distribution of health resort district and places of natural emissions of hydrocarbons in underground water bodies on the background of protected areas in Subcarpathian voivodeship



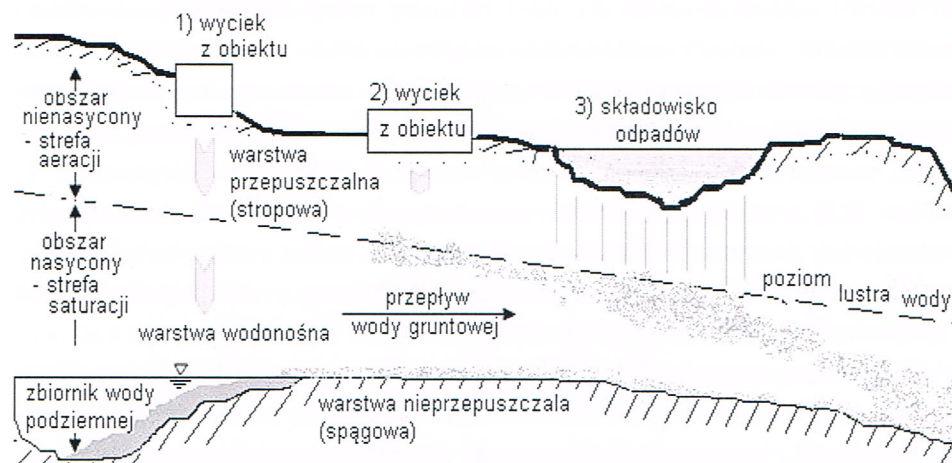
Źródłem danych hydrograficznych jest Mapa Podziału Hydrograficznego Polski wykonana przez Centrum Zastosowań Wodnych Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej na zlecenie Ministerstwa Środowiska i Sfinansowana ze środków Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej.

Źródło / Source: opracowanie własne / work own

W warstwach wodonośnych substancje szkodliwe rozpraszają się w zależności od (ryc. 4) [1]: 1) fizycznych właściwości ruchu wód gruntowych, 2) rozpuszczalności substancji szkodliwych, 3) opóźnienia spowodowanego sorpcją substancji szkodliwych na powierzchni ciał stałych.

Ryc. 4. Modelowy przebieg rozpraszania substancji szkodliwych o różnej rozpuszczalności w wodzie i gęstości w warstwie wodonośnej

Fig. 4. Course of the scattering model of harmful substances with different solubility in water and density in the aquifer



Źródło / Source: opracowanie własne za [1] / own work based on [1]

Z ryc. 4 wynika, że [1] niewodna ciecz wyciekająca ze zbiornika (1) przemieszcza się pionowo w dół przez makropory i szczeliny w nienasyconej warstwie podłoża gruntowego. Nawet po osiągnięciu strefy nasyconej przemieszcza się ona dalej pod wpływem siły ciężkości aż do osiągnięcia dna warstwy wodonośnej, zbudowanej ze skał nieprzepuszczalnych. Gromadząc się na dnie warstwy wodonośnej, niewodna ciecz ulega powolnemu rozproszeniu w wyniku ruchu wód gruntowych wzdłuż dna warstwy wodonośnej. Zdarza się często, że niektóre składniki cięższej cieczy niewodnej są słabo rozpuszczalne w wodzie, co powoduje, że rozpraszają się szybciej niż reszta składników cieczy.

W przypadku substancji szkodliwych o małej gęstości (2), np. rozpuszczalników organicznych, związek przesącza się przez strefę nienasyconą do lustra wody, czyli warstwy nasyconej. Tutaj, dzięki małej gęstości, może się gromadzić i ulegać rozproszeniu w kierunku ruchu wody gruntowej. Tak jak

w poprzednim przypadku, wszystkie składniki rozpuszczalne w wodzie ulegają rozpuszczeniu i rozpraszają się w całej warstwie wodonośnej.

Węglowodory nie mieszają się z wodą. Ale paliwa zawierają znaczne ilości substancji rozpuszczalnych w wodzie, które mogą migrować na znacznie większe odległości niż składniki nierozpuszczalne. Inny czynnik, składowiska odpadów (3) są źródłem szerokiej gamy substancji szkodliwych, z których wiele jest rozpuszczalnych w wodzie, np. chlorki i jony metali. Przesączają się one pionowo do lustra wody i tworzą smugę poruszającą się w kierunku przepływu wód gruntowych. Kształt i rozmiary smugi zależą od przewodności hydraulicznej warstwy wodonośnej, przepływu wody w tej warstwie, ilości rozpuszczalnych substancji szkodliwych i stopnia zahamowania ruchu w wyniku sorpcji na powierzchniach mineralnych w warstwie wodonośnej. Ogólnie rzecz biorąc, w przypadku substancji szkodliwych, które nie ulegają sorpcji, smuga jest wydłużona i wąska w warstwach o dużej przepuszczalności, natomiast w warstwach słabo przepuszczalnych – krótka i rozmyta w kierunku poziomym. Problem ten jest szeroko przedyskutowany w specjalistycznych opracowaniach dotyczących skażenia środowiska.

Na zanieczyszczenie szczególnie narażone są warstwy wodonośne wapienne i kredowe, piaskowce i piaski polodowcowe oraz żwiry, ponieważ zalegają one pod wielkimi, różnorodnie użytkowanymi obszarami, co zwiększa prawdopodobieństwo skażenia.

Ochrona jednolitych części wód wymaga więc unikania, wyeliminowania i ograniczania zanieczyszczenia wód. Przez zanieczyszczenie jednolitych części wód rozumie się działanie polegające na wprowadzaniu substancji, które uznane są za szczególnie szkodliwe dla środowiska wodnego, w tym substancji priorytetowych. Ochrona przed takim zanieczyszczeniem obejmuje: 1) eliminowanie, jak i stopniowe 2) ograniczanie przedostawania się do wód zanieczyszczeń, a także 3) zapobieganie niekorzystnym zmianom naturalnych przepływów wody albo naturalnych poziomów zwierciadła wody i 4) zapobieganie niekorzystnym zmianom naturalnego ukształtowania koryt cieków.

W ochronie wód nie wyklucza się takiego zjawiska, jak „czasowe” pogorszenie stanu jednolitych części wód. Okoliczności takie są dopuszczalne tylko, gdy mają naturalny charakter lub gdy są następstwem zdarzeń nieprzewidywalnych (np. ekstremalne zjawiska powodziowe czy długotrwała susza). Nie wyklucza się również usprawiedliwienia, jakim jest „interes publiczny” utrzymywania wód powierzchniowych [12], [13], [15].

### Ropa naftowa, jej wchłanianie i toksyczność

Do substancji szczególnie szkodliwych, które powodują zanieczyszczenie wód, należy rodzina trwałych olejów mineralnych i węglowodorów ropopochodnych. Są to substancje ciekłe, które pochodzą m.in. z samej ropy naftowej. Charakteryzują się trudną rozpuszczalnością w wodzie, niską i bardzo niską prężnością par, przez co pozostają przez długi okres w środowisku wodnym, przy praktycznym braku emisji ich składników do atmosfery [12].

Węglowodory alifatyczne, nietrwałe oleje mineralne i węglowodory ropopochodne są substancjami, które mają szkodliwy wpływ na środowisko wodne na określonym obszarze. Nietrwałe oleje mineralne i węglowodory ropopochodne są substancjami gazowymi lub ciekłymi o niskich temperaturach wrzenia, charakteryzują się wysoką prężnością par i trudno emulgują się w wodzie. W normalnych warunkach otoczenia łatwo odparowują, przemieszczając się tym samym ze środowiska wodnego do powietrza atmosferycznego [12].

Źródłem węglowodorów alifatycznych jest ropa naftowa oraz gaz ziemny. Głównym składnikiem gazu ziemnego jest metan (ok. 85%). W mniejszych ilościach są w nim zawarte: etan (9%), propan (2%) i butan (1%).

Ropa naftowa, w postaci powierzchniowych wycieków, odkryta w Chinach, znana była już przed naszą erą. Naturalne wycieki ropy naftowej w Polsce odnotowane są w dokumentach z XV w. Nowoczesny przemysł naftowy rozwinął się w Polsce, Rumunii i Pensylwanii w XIX w., dzięki szybom wywierconym.

Ropa naftowa powstała bioenergetycznie w temperaturze poniżej 200°C z materii, która osadziła się na dnie płytkich mórz, a następnie została przygnieciona glinami i łupkami. Pośrednia węglopodobna substancja, powstała w wyniku działania bakterii na te osady, nosi nazwę kerosenu. Istnieją trzy rodzaje kerosenu, w zależności od materiału, z którego powstał: 1) glonów, 2) planktonu morskiego oraz 3) roślin wyższych. W trakcie procesu tworzenia się ropy naftowej może wydzielać się siarkowódór, typowy produkt rozkładu substancji organicznych.

Ropa naftowa (nr CAS [8002-05-9]) jest żółtobrunatną cieczą o charakterystycznym zapachu i temperaturze wrzenia 370–430°C. Stanowi mieszaninę węglowodorów alifatycznych (alkany i alkeny), cyklicznych i aromatycznych. Węglowodory alifatyczne w wysokich stężeniach wywierają efekt narkotyczny. Siła działania narkotycznego rośnie ze wzrostem długości łańcucha węglowodoru. Węglowodory rozgałęzione i nienasycone wykazują silniejsze działanie

narkotyczne; węglowodorów niższych jest słabsze. Pierwszy człon szeregu homologicznego – metan – nie działa narkotycznie, a mieszanina 80% metanu i 20% tlenu jest tolerowana bez wyraźnych objawów. Efekty biologiczne mogą się pojawić, gdy mieszanina nie zawiera dostatecznej ilości tlenu. Niebezpieczeństwo związane z wysokimi stężeniami węglowodorów wynika przede wszystkim z możliwości wybuchu [7, 8].

Ocenia się, że węglowodory alifatyczne nasycone są mało reaktywne pod względem biologicznym. Wchłaniają się do ustroju w postaci par lub aerozoli przez płuca i wydalają się głównie z wydychanym powietrzem. Lepiej poznany wyjątek stanowi n-heksan, który ulega procesom hydroksylacji. Reaktywności metabolicznej nie udało się natomiast wykazać dla sąsiednich członów szeregu homologicznego: n-pentanu oraz n-heptanu. Przyczyny metabolicznej reaktywności n-heksanu nie są jeszcze znane.

Złoża ropy naftowej są złożonymi mieszaninami, które mogą zawierać nawet do 40 składników. Rozdzielanie pojedynczych składników na drodze destylacji na ogół nie jest opłacalne, dlatego rozdziela się ją na frakcje o szerszym przedziale temperatur wrzenia (w °C): 1) gaz ziemny metan, propan, butan, 2) benzyna lekka 20–100, 3) benzyna ciężka 100–150, 4) nafta 150–235, 5) olej lekki 235–345, 6) olej ciężki 345–565 (destylacja z parą wodną).

Pary ropy naftowej, jako mieszaniny węglowodorów, wchłaniają się przez płuca oraz przez skórę. Ciekła ropa naftowa wchłania się też z przewodu pokarmowego. Składniki ropy nieulegające biotransformacji wydalają się z powietrzem wydychanym, natomiast metabolity związków ulegających biotransformacji (np. n-heksanu) wydalają się przez nerki, przeważnie w postaci sprzężonej z kwasem siarkowym.

Zawarte w ropie węglowodory o łańcuchach do 4 atomów węgla są gazami (metan, etan, propan, butan), które powodują niedotlenienie i znieczulenie ogólne. Węglowodory alifatyczne o większej masie cząsteczkowej (pentan, heksan, heptan (...)) są cieczami działającymi depresyjnie na ośrodkowy układ nerwowy; wśród nich występuje n-heksan, związek o dużej neurotoksyczności, który obok węglowodorów aromatycznych, również zawartych w ropie naftowej, określa jej toksyczność. Neurotoksyczne działanie ropy naftowej polega na wywoływaniu osłabienia ruchowego mięśni kończyn, przechodzącego następnie w porażenie i niedowład.

Duża zawartość węglowodorów aromatycznych w ropie naftowej może powodować „benzenowe” objawy zatrucia przewlekłego z wyraźnymi zmianami we krwi i narządach krwiotwórczych. Zatrucia przewlekłe charakteryzują się brakiem łaknienia, nieznaczną dusznością, obniżeniem ciśnienia krwi, krwawieniem dziąseł i zaburzeniami miesiączkowania u kobiet. Pojawia się niedokrwistość, której towarzyszy zmniejszenie liczby granulocytów obojętnochłonnych oraz krwinek płytkowych. W moczu występują często krwinki i białko.

Ropa naftowa działa na skórę silnie drażniąco i pobudzająco. Powstają zmiany skórne rozpoczynające się pieczeniem i grudkowatym wypryskiem. Licznie występują też uczulenia skóry na światło. Zmiany skórne w ok. 1% przypadków przechodzą w raka skóry typu nabłoniaka.

Normatywy higieniczne dla ropy naftowej nie zostały opracowane. Jednak ropa naftowa została zaklasyfikowana w Polsce jako substancja rakotwórcza kategorii 2, czyli substancja, którą rozpatruje się jako rakotwórczą dla człowieka. Poza tym, niektóre frakcje destylatów ropy naftowej (np. lekkie i ciężkie destylaty parafinowe) zaklasyfikowano jako substancje rakotwórcze kategorii 1, czyli substancje o udowodnionym działaniu rakotwórczym dla człowieka [8].

#### **Gmina o statusie uzdrowiska**

Miano uzdrowiska przysługuje obszarowi, które ma naturalne surowce lecznicze występujące na obszarze uzdrowiskowym. Gminą uzdrowiskową jest gmina, której obszarowi, lub części jej obszaru, nadano status uzdrowiska.

Uzdrowiskiem określa się obszar, na którego terenie prowadzone jest leczenie uzdrowiskowe. Teren ten jest terenem wydzielonym w celu wykorzystania, a także ochrony, znajdujących się na jego obszarze naturalnych surowców leczniczych. Surowce te spełniają przy tym warunki określone w przepisach. Lecznictwo uzdrowiskowe jest działalnością, która polega na udzielaniu świadczeń opieki zdrowotnej. Działalność ta jest prowadzona w uzdrowisku przez zakłady lecznictwa uzdrowiskowego. Wykorzystuje warunki naturalne środowiska, jak właściwości naturalnych surowców leczniczych, właściwości klimatu i mikroklimatu.

Gmina, która jest gminą uzdrowiskową (także gmina, która posiada status obszaru ochrony uzdrowiskowej), realizuje zadania własne, które wskazane są ustawą o samorządzie gminnym z 1990 r. [17]. Ponadto gmina uzdrowiskowa realizuje dodatkowe zadania, które obejmują zachowanie funkcji leczniczych uzdrowiska.

Gmina uzdrowiskowa może zachować funkcje lecznicze przez właściwą gospodarkę terenami. Prowadzona ona ma być tak, by uwzględnione były potrzeby wynikające zarówno z potrzeb lecznictwa uzdrowiskowego, jak i z potrzeb ochrony naturalnych źródeł surowców leczniczych.

Gospodarka terenami gminy uzdrowiskowej uwzględnia trzy rodzaje stref ochronnych A, B i C. Strefy te charakteryzują ściśle określone funkcje zagospodarowania przestrzennego. Są to części obszaru uzdrowiska (lub obszaru ochrony uzdrowiskowej), które zostały określone w statucie uzdrowiska. Zadaniem tych wydzielonych części jest ochrona czynników leczniczych i naturalnych surowców leczniczych, walorów środowiska i urządzeń uzdrowiskowych. Ogólny charakter stref ochronnych przedstawiono poniżej.

Strefa A jest obszarem, dla którego procentowy udział terenów zielonych jest nie mniejszy niż 75%. W obrębie strefy mogą być zlokalizowane (lub planowane do lokalizacji) zakłady i urządzenia lecznictwa uzdrowiskowego lub inne obiekty służące bezpośrednio lecznictwu uzdrowiskowemu. Strefa A wyznacza obszar podstawowych funkcji uzdrowiskowych.

Strefa B jest obszarem będącym otoczeniem strefy A. W obszarze strefy B procentowy udział terenów zielonych powinien być nie mniejszy niż 55%. W strefie B mogą być zlokalizowane obiekty usługowe, turystyczne, rekreacyjne, sportowe i komunalne, budownictwa mieszkaniowego i inne, które mają na celu zaspokajanie potrzeb osób przebywających na tym obszarze. Warunkiem tej lokalizacji jest brak negatywnego ich wpływu na właściwości lecznicze uzdrowiska lub na obszar ochrony uzdrowiskowej, a w procesie leczenia są nieuciążliwe. Ten nieuciążliwy wpływ i brak negatywnego wpływu dotyczy również obszarów objętych granicami parku narodowego lub rezerwatu przyrody, czy też lasu, morza, jeziora.

Strefa C jest częścią, która przylega do strefy B i jest jej otuliną. Strefa C obejmuje obszar, który ma wpływ na zachowanie walorów krajobrazowych, klimatycznych i ochronę naturalnych źródeł surowców leczniczych. Dozwolone są różne formy użytkowania terenu, z wyjątkiem zakładów przemysłowych uciążliwych dla tego środowiska.

Strefy A, B i C podlegają ściśle ustalonym zasadom, według których możliwe jest zarządzanie tymi strefami. Wskazane są zakresy działań zabronionych w danej strefie. Na przykład, w strefie A nie można pozyskiwać surowców mineralnych innych niż naturalne surowce lecznicze, prowadzić działań powodujących niekorzystną zmianę stosunków wodnych czy też mających wpływ na



fizjografię uzdrowiska i jego założenia przestrzenne (w tym właściwości lecznicze klimatu) [5, 14].

Zakres rozwoju gospodarczego gminy uzdrowskiej powinien być uwzględniony w miejscowym planie zagospodarowania przestrzennego; tenże poprzedza studium uwarunkowań i kierunków zagospodarowania przestrzennego gminy. Studium nie jest aktem prawa miejscowego, ale miejscowy plan zagospodarowania przestrzennego – tak [5].

Możliwości prowadzenia lecznictwa uzdrowskiego na obszarze gminy, posiadającej status uzdrowiska określane są w operacie uzdrowskim. Dokument ten zawiera charakterystykę wyodrębnionego obszaru, która wskazuje możliwości, jakie pozwalają uznać obszar gminy za uzdrowisko albo za obszar ochrony uzdrowskiej, na podstawie dostępnych na nim naturalnych surowców leczniczych i klimatu.

Operat uzdrowski informuje, m.in. o istotnych elementach obszaru od strony zagospodarowania przestrzennego, uwzględnia informacje o strefach ochronnych, wskazuje projektowane strefy ochronnej łącznie z obszarami biologicznie czynnymi, które są konieczne do ich zachowania. Z zakresu prawa geologicznego i górniczego operat uzdrowski informuje o istniejących obszarach i terenach górniczych – ich granicach lub projektowanym położeniu, nazwie kopaliny głównej i towarzyszącej. Ponadto zawiera informacje o ujęciach wody, sieci wodno-kanalizacyjnej, oczyszczalniach ścieków, gospodarce odpadami, jak i o mogących wystąpić zagrożeniach ekologicznych. Elementem operatu uzdrowskiego są mapy obszaru z planowanymi strefami ochronnymi.

Na podstawie operatu uzdrowskiego wydawana jest decyzja o potwierdzeniu możliwości prowadzenia lecznictwa uzdrowskiego na obszarze, dla którego sporządzono operat. Z kolei na podstawie pozytywnej decyzji i operatu uchwalany jest statut uzdrowiska. Operat uzdrowski sporządzany jest i przedstawiany do oceny, w celu potwierdzenia spełniania przez obszar stosownych wymagań. Gdy z operatu uzdrowskiego wynikają nieprawidłowości, wyznaczany jest okres dostosowawczy, a nieusunięcie nieprawidłowości skutkuje pozbawieniem danego obszaru statusu uzdrowiska [14].

Konieczność harmonijnego łączenia elementów leczniczych, klimatycznych i przyrodniczych z elementami rozwoju gospodarczego gminy uzdrowskiej są powodem tego, że inwestycje polegające na nadaniu gminie statusu uzdrowskiego są trudne, skomplikowane i długotrwałe.

### **Prowincja karpacka – warunki generowania i akumulacji złóż wód leczniczych**

Złożem kopaliny jest naturalne nagromadzenie minerałów i skał oraz innych substancji stałych, ciekłych i gazowych, których wydobywanie może przynieść korzyść gospodarczą [16].

Złożami wód podziemnych, które klasyfikowane są jako złoża wód leczniczych – mineralnych, są wody podziemne niezanieczyszczone pod względem ani chemicznym, ani mikrobiologicznym. Cechą charakterystyczną wód podziemnych jest ich naturalna zmienność fizyczna i chemiczna, o niewielkich wahaniach.

Wody mineralne występują w górotworze, powszechnie poniżej strefy występowania wód słodkich. Występują w warstwach wodonośnych skał osadowych starszych od czwartorzędu. W Polsce zidentyfikowano obszary, gdzie zmineralizowane są już wody pierwszego poziomu wodonośnego.

Pionowy zasięg wód, i to zarówno słodkich jak i zmineralizowanych, ogranicza się z reguły do pokrywy osadowej. Lokalnie wody te występują na powierzchni, w skałach krystalicznych Tatr i Sudetów.

Podobieństwa i różnice w typach wód mineralnych pozwoliły na dokonanie podziału Polski na cztery prowincje mineralne (obszary, regiony). Prowincje te są wyjątkowe również ze swej budowy geologicznej. Są to (ryc. 5) [4]: 1) prowincja solanek całego szeroko pojętego Nizżu Polskiego, 2) prowincja solanek i wód siarczanowych Zapadliska Przedkarpackiego i Niecki Nizańskiej, 3) prowincja słabo zmineralizowanych szczaw i wód radoczynnych na terenie Sudetów i bloku przedsudeckiego i 4) prowincja solanek i szczaw Karpat.

Ryc. 5. Główne jednostki geologiczno-strukturalne w Polsce według W. Pożaryskiego  
 Fig. 5. The main geological units and structural changes in Poland by W. Pożaryski



Źródło / Source: [4]

**Objaśnienia / Explanations:** I – platforma wschodnioeuropejska, II – synklinorium brzeżne, III – antyklinoorium środkowopolskie, IV – synklinorium szczecińsko-łódzko-miechowskie, V – monoklina przedsudecka i śląsko-krakowska, VI – zapadlisko górnośląskie, VII – Sudety i blok przedsudecki, VIII – Karpaty, IX – zapadlisko przedkarpackie; prowincje wód mineralnych: 1 – prowincja Niżu Polskiego, 2 – prowincja przedkarpacka (zapadlisko przedkarpackie i Niecka Nidziańska), 3 – prowincja sudecka (Sudety i blok przedsudecki), 4 – prowincja karpacka / I – East European Craton, II – Marginal Synclinorium, III – Mid-Polish Antyclinorium, IV – Szczecin-Lódź-Miechów Synclinorium, V – Fore-Sudetic Homocline and Silesian-Cracow Homocline, VI – Upper Silesian Foredeep, VII – Sudetes Mts. and Fore-Sudetic Block, VIII – Carpathians, IX – Carpathian Foredeep; provinces of mineral waters: 1 – province of the Polish Lowland, 2 – Fore-Carpathians Province (Carpathian Foredeep i Nida Trough), 3 – Sudetic Province (Sudetes Mts. and Fore-Sudetic Block), 4 – Carpathian Province

Obszar Karpat charakteryzuje się największym urozmaiceniem składu chemicznego wód mineralnych i największym ich rozprzestrzenieniem. Wody zmineralizowane występują na prawie całym terenie tych gór fałdowych (ryc. 6).

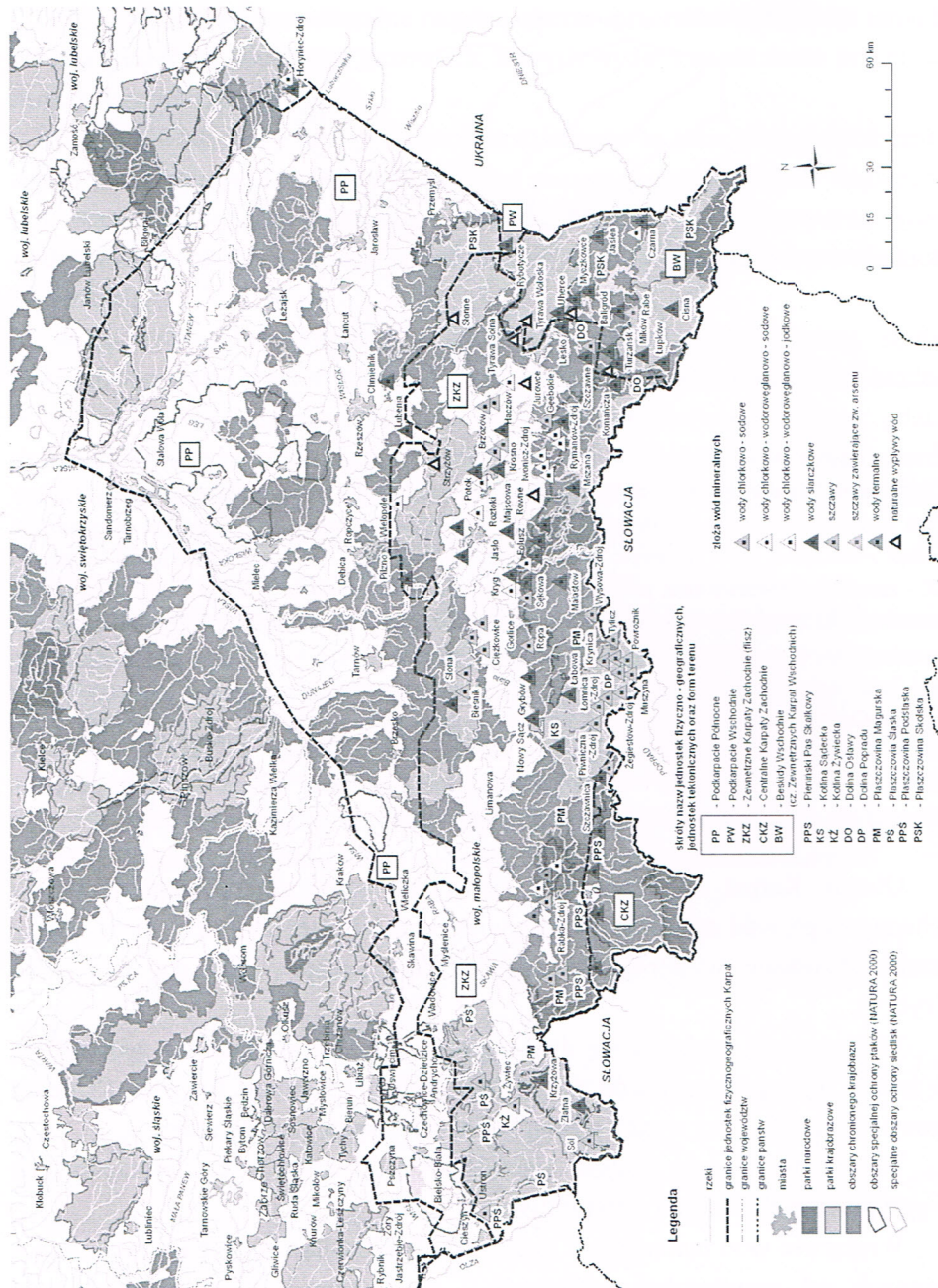
W Karpatach wydziela się dwa regiony, różniące się budową geologiczną i typem występujących wód mineralnych [4]: 1) Karpaty fliszowe (Karpaty zewnętrzne), 2) Tatry wraz z niecką Podhala (Karpaty wewnętrzne).

Występowanie wód słodkich ogranicza się do utworów czwartorzędowych i przypowierzchniowych warstw fliszu.

Większość wód mineralnych to solanki. Występują one w głębszych, izolowanych od powierzchni poziomach i mają charakter zmienionych wód sedimentacyjnych. Dominują solanki proste o typie chemicznym wody chlor-

Ryc. 6. Rozkład złóż wód mineralnych i obszarów chronionych w prowincji karpackiej

Fig. 6. Distribution of deposits of mineral waters and protected areas in the province of the Carpathian area



Źródło / Source: opracowanie własne / work own

kowo-sodowym. W zależności od lokalnych warunków litologicznych i hydrochemicznych wody chlorkowo-sodowe są wzbogacone składnikami swoistymi.

Na obszarach, gdzie warstwy wodonośne zawierają substancje węglowodorowe, wody mają podwyższoną zawartość jodu i bromu, jako domieszki występują czasem węglowodory gazowe (przede wszystkim metan).

Solanki występują w porowatych i szczelinowatych piaskowcach niemal wszystkich ogniw stratygraficznych fliszu (ich znaczna ilość utrudnia eksploatację ropy naftowej). Solanki tworzą niekiedy izolowane poziomy wodonośne o małym rozprzestrzenieniu, zróżnicowane hydrochemicznie. Skomplikowana i zawiła tektonika Karpat z licznymi fałdami, pęknięciami i rozcięciami erozyjnymi tworzy więź hydrauliczną między poziomami wodonośnymi, powodując mieszanie się wód.

Stwierdzono prawidłowość wyrażającą się tym, że liczne źródła słone w utworach fliszowych związane są ze strefami dyslokacji i rozłamów. Źródła te, dość nieliczne w zachodniej części Karpat, w kierunku wschodnim są powszechne, szczególnie w sąsiedztwie złóż węglowodorów. Beskidy i ich Pogórze charakteryzują się istnieniem miejscowości, których nazwy pochodzą od istniejących współcześnie lub już wyczerpanych (zanikłych) słonych źródeł. Przykładem są miejscowości: Sól, Stara Sól, Tyrawa Solna, Słonne, Góry Słonne, Surowica.

Wody chlorkowo-sodowe występują w utworach wszystkich jednostek geologicznych. Skład tych wód jest zróżnicowany. Najwyższą średnią mineralizację spotyka się w jednostce skolskiej; występują tu wody proste, chlorkowo-sodowe o maksymalnej mineralizacji sięgającej  $145 \text{ g/dm}^3$  i o znacznej zawartości jodu (do  $12 \text{ mg/dm}^3$ ) oraz bromu (do  $6 \text{ mg/dm}^3$ ). Na południe od tej jednostki zmienia się skład jonowy wód i maleje ich mineralizacja.

W jednostkę podśląską i północnej części jednostki śląskiej występują również wody chlorkowo-sodowe, ale o mniejszych mineralizacjach, rzędu  $20\text{--}25 \text{ g/dm}^3$ . Centralna depresja karpacka posiada wody chlorkowo-wodorowęglanowo-sodowe o mineralizacji rzędu  $10\text{--}15 \text{ g/dm}^3$ . Jednostka dukielska razem z grybowską posiada wody chlorkowo-sodowe z dużą, nie przekraczającą jednak 20% miliwali, zawartością jonu wodorowęglanowego. Tu również stwierdzono dużą zawartość jodu – do  $20 \text{ mg/dm}^3$ . Wody jednostki magurskiej mają typ chlorkowo-wodorowęglanowo-sodowy o niskiej zawartości jodu, natomiast dużej zawartości bromu,  $16 \text{ mg/dm}^3$ . Mineralizacja tych wód z reguły nie przekracza  $15 \text{ g/dm}^3$ .

Wody chlorkowo-sodowe fliszu karpackiego mają charakter wód z dawnych epok geologicznych. Ocenia się, że są to wody reliktowe, współczesne tworzącym się osadom, przeobrażone chemicznie, a także wody, które dostały się do już skonsolidowanego osadu w epokach późniejszych. Przyjmuje się, że wody te uległy dwukierunkowym przemianom: rozcieńczenia i wzbogacenia w substancje stałe, w wyniku migracji wód o wysokiej mineralizacji z miocénskiego podłoża Karpat.

W wodach fliszu karpackiego miejscami występuje jon siarczanowy, którego obecność uwarunkowana jest redukcyjnym charakterem środowiska geochemicznego. Z tego powodu pojawia się siarkowodór, którego pochodzenie jest nieco inne niż w płytkich wodach siarczkowych fliszu. Z kolei wzbogacenie wód chlorkowo-sodowych w jon wodorowęglanowy wiąże się z tworzeniem i przemianą złóż węglowodorów.

W zachodniej części Karpat typowe wody chlorkowo-sodowe znane są z dwóch okolic Kotliny Żywieckiej, Rabki i okolic. Miejscowością od dawna słynącą ze źródeł solanek jest Sól w Kotlinie Żywieckiej. Obok znanych od kilkuset lat źródeł słonych wykorzystywanych dawniej do warzenia soli, odwiercono tu w utworach kredy wodę chlorkowo-sodową i jodkową (na głębokości 1300 m). W okolicach Rabki występują wody o podobnym typie, ale oprócz chłodnych, bromkowych i jodkowych solanek występujących płycej, zostały odkryte na większych głębokościach wody termalne; w Skomialnej Białej woda o temperaturze 38–39°C pochodzi z kontaktu tektonicznego płaszczowiny magurskiej i warstw krośnieńskich (okna tektonicznego Mszany Dolnej), a w Porębie Wielkiej termalna (42°C) woda chlorkowo-wodorowęglanowo-sodowa z piaskowców serii menilitowej (górnego eocenu – dolnego oligocenu). W samej Rabce występują wody słone o dość urozmaiconym i cennym leczniczo składzie; dawniej wody te występowały tu w postaci źródeł, które zanikły, a współcześnie zostały nawiercone i ujęte z dużych głębokości wody o chemicznym typie chlorkowo-wodorowęglanowo-sodowym, jodkowym, bromkowym z dużą zawartością metanu – ich kolektorem są piaskowce płaszczowiny magurskiej.

W miarę przesuwania się na wschód, naturalne wycieki słabo zmineralizowanych wód chlorkowo-sodowych napotkać można na południowy wschód od Zakliczyna w Bieśniku i Słonej, Rzepienniku Biskupim i Strzyżewskim, Ciężkowicach oraz w okolicach Grybowa i Gorlic (miejscowości Ropa i Sękowa).

Od rejonu Ciężkowic do wschodniej granicy państwa stwierdza się występowanie wód chlorkowo-sodowych i chlorkowo-wodorowęglanowo-sodowych. Napotymano je już w XIX w. w otworach naftowych. Dość rzadko spotykane są wody o podwyższonej temperaturze, np. w Tamawce o temperaturze ok. 20°C.

Solanki są szczególnie dokładnie rozpoznane na terenach roponośnych, w okolicach miejscowości: Kryg – Folusz, Krościenko Niżne – Potok – Roztoki, Iwonicz, Stara Wieś, Brzozów, Grabownica Starzeńska, Wielopole, Czarna. Typowe wody chlorkowo-sodowe występują rzadko (w okolicach miejscowości Krościenko Niżne, Stara Wieś i Brzozów), a w wodach przeważa jon wodorowęglanowy. Zawartości jodu są znaczne, dwutlenku węgla jest natomiast niewiele (w okolicach miejscowości Rymanów, Iwonicz i Bóbrka). Z wykorzystywanych leczniczo wód tylko wody rymanowskie zawierają stosunkowo dużo wolnego CO<sub>2</sub>, do 1100 mg/dm<sup>3</sup>. Siarkowodór i jon HS pojawia się w solankach sporadycznie, np. w miejscowości Srogów Górny.

Naturalnych wypływów solanek spotyka się niewiele. Charakteryzują się one wysoką mineralizacją ogólną, przekraczającą nawet 40 g/dm<sup>3</sup>. Źródła wód słonych występują m.in. w takich miejscowościach, jak Tyrawa Solna i Wołoska, Siemuszowa, Strzyżów, Jurowce, Równe, Turzańsk i Uherce. Ciekawe jest źródło w Słonnem koło Dubiecka nad Sanem, które ma najwyższą w Karpatach polskich stwierdzoną w naturalnym wypływie mineralizację ogólną – 56 g/dm<sup>3</sup>.

Solanki o wysokich mineralizacjach spotykane są bardzo często także w podłożu utworów fliszowych, w osadach dewonu, karbonu i miocenu.

W Karpatach sporo jest źródeł wyłącznie siarczkowych. Źródła te są rozproszone na terenie wszystkich jednostek tektonicznych Karpat. Występują one m.in. w następujących miejscowościach: Złatna, Krzyżowa, Szczawnica, Łabowa, Nowy Sącz, Grybów, Wapienne, Folusz, Pielgrzymka, Ług, Bednarka, Małastów (w obrębie płaszczowiny magurskiej), Bieździedza, Dęborzyn, Krajowice, Samokłęski, Wola Stróska, Krosno, Białobrzegi, Haczów, Mszana, Potok, Rudawka Rymanowska, Lubonia, Majscowa, Nowy Zagórz, Rybotycze, Chmielnik, Lesko, Glinne, Uherce, Buki, Turzańsk, Szczawne, Cisna, Czarna, Łupków, Mików, Myczkowce, Prełuki, Komańcza, Jasień i Baligród (w jednostkach tektonicznych położonych bardziej na północ). W źródła siarczkowe obfity jest rejon Kotliny Sądeckiej i Bieszczad. Poza fliszem wody siarczkowe znane są na obszarze pienińskiego pasa skałkowego.

Najbardziej znaną grupą wód mineralnych w Karpatach fliszowych są szczawy. Występują one w granicach polskich Karpat fliszowych, na niewiel-

kim obszarze w obrębie płaszczowiny magurskiej. Strefa ich występowania sięga na zachodzie za Dunajec przy ujęciu Kamienicy, na wschodzie zaś do doliny górnej Ropy. Oznaki szczaw napotkać można w obrębie płaszczowiny śląskiej w Rymanowie i w dolinie Osławy oraz w Rabem koło Baligrodu w Bieszczadach.

Różnice w składzie jonowym, izotopowym oraz w wielkości mineralizacji są podstawą wydzielenia obszarów o różnym pochodzeniu szczaw, głębokości ich występowania i pozycji geologicznej skał, będących zbiornikami tych wód. Dolinę Popradu i jego dopływów wydzielono jako centralną strefę hydrochemiczną. Dominują w niej szczawy przeważnie o niskiej mineralizacji, tzw. „płytkie”. Są to szczawy wodorowęglanowe: 1) wapniowo-magnezowe, w okolicach m. Łomnica, Żegiestów i Krynica, 2) wapniowo-magnezowo-sodowe, w okolicach m. Piwniczna, Wierchomla, Milik, Szczawnik, Muszyna, Powroźnik, Krynica i Tylicz, 3) sodowo-wapniowo-magnezowe, w okolicach m. Głębokie i Jastrzębik. Większość z nich to wody żelaziste, które występują na powierzchni w postaci źródeł albo udostępnione zostały odwiertami z głębokości dochodzącej do 300 metrów. Genezę tych wód wiąże się z wodami pochodzenia atmosferycznego, które nasycone wolnym dwutlenkiem węgla wzbogaciły się o rozpuszczone składniki mineralne pochodzące ze skał kolektorowych. Zauważa się niewielki wpływ wód, które krążą na większych głębokościach, mają wyższą mineralizację i zawierają jod i brom. Są to „głębokie” szczawy o typie wody wodorowęglanowo-sodowej, żelazistej z pewną zawartością jonu chlorkowego (potocznie zwane „zuberami” od nazwiska geologa Rudolfa Zuberera, odkrywcy tych wód). Głębokie szczawy są eksploatowane za pomocą odwiertów z głębokości 800–1000 metrów w Krynicy.

Na zewnątrz strefy centralnej leży przejściowa strefa hydrochemiczna. Na zachód i północny zachód od doliny Popradu źródła szczaw wodorowęglanowo-chlorkowo-sodowych występują w m. Szczaw, Krościenko i Szczawnica, na wschodzie zaś w m. Wysowa (szczawy żelaziste, bromkowe). Szczawy o skompiłowanym składzie z okolic Szczawnicy i Krościenka tworzą się ze zmieszania reliktowych solanek ze szczawami pochodzenia infiltracyjnego (np. źródło „Jana”). Na granicy centralnego synklinorium karpackiego i jednostki dukielskiej występuje źródło zawierające arsen w m. Rabe koło Baligrodu.



### Kwalifikowanie wód leczniczych i ich złoża oraz źródła węglowodorów w województwie podkarpackim

Kwalifikacji rodzajowej wody, jako naturalnej wody mineralnej i wody źródlanej, dokonuje się pod względem [9]: 1) geologicznym i hydrogeologicznym, 2) fizycznym, chemicznym i fizykochemicznym, 3) mikrobiologicznym, 4) farmakologicznym, fizjologicznym i klinicznym, gdy trzeba potwierdzić szczególne właściwości wody.

Ocena i kwalifikacja rodzajowej wody, jako naturalnej wody mineralnej i wody źródlanej, dokonywana jest, m.in. na podstawie dokumentacji hydrogeologicznej otworu, z którego woda jest czerpana oraz zasobów eksploatacyjnych ujęcia i związków między warunkami geologicznymi a rodzajem składników mineralnych występujących w wodzie. Ocenia się wskazany obszar ochrony bezpośredniej i pośredniej ujęcia wody oraz inne środki służące jego ochronie przez zanieczyszczeniami.

Ustawodawca przyjął, że wody podziemne o naturalnej zmienności cech fizycznych i chemicznych, by mogły być uznane za wody lecznicze, powinny posiadać co najmniej jedną z cech [11]: 1) zawartość rozpuszczonych składników mineralnych stałych powinna być nie mniejsza niż  $1000 \text{ mg/dm}^3$ , 2) zawartość jonu żelazowego powinna być nie mniejsza niż  $10 \text{ mg/dm}^3$  (wody żelaziste), 3) zawartość jonu fluorkowego powinna być nie mniejsza niż  $2,0 \text{ mg/dm}^3$  (wody fluorkowe), 4) zawartość jonu jodkowego powinna być nie mniejsza niż  $1 \text{ mg/dm}^3$  (wody jodkowe), 5) zawartość siarki dwuwartościowej powinna być nie mniejsza niż  $1 \text{ mg/dm}^3$  (wody siarczkowe), 6) zawartość kwasu metakrzemowego powinna być nie mniejsza niż  $70 \text{ mg/dm}^3$  (wody krzemowe), 7) zawartość radonu powinna być nie mniejsza niż  $74 \text{ Bq}$  (wody radonowe), 8) zawartość dwutlenku węgla niezwiązanego powinna być nie mniejsza niż  $250 \text{ mg/dm}^3$ , przy czym  $250\text{--}999 \text{ mg/dm}^3$  dla wód kwasowęglowych i od  $1000 \text{ mg/dm}^3$  dla szczaw.

W województwie podkarpackim złożami wód leczniczych, które spełniają powyższe warunki są złoża wód podziemnych występujące w miejscowościach uzdrowiskowych [11], [12] (ryc. 1–3 i 6):

- 1) Horyniec-Zdrój, gmina Horyniec-Zdrój, są to wody siarczkowe.
- 2) Iwonicz-Zdrój, i wody ze złoża w miejscowości Lubatówka, gmina Iwonicz-Zdrój, a są to wody:
  - a) kwasowęglowe: chlorkowo-wodorowęglanowo-sodowe, fluorkowe, brom-

- kowe, jodkowe, borowe, wodorowęglanowo-chlorkowo-sodowe, bromkowe,
- b) wodorowęglanowo-chlorkowo-sodowe, jodkowe, borowe,
  - c) hipotermalne chlorkowo-wodorowęglanowo-sodowe, bromkowe, jodkowe, borowe,
  - d) fluorkowe, borowe.
- 3) Polańczyk, gmina Solina, są to wody:
- a) wodorowęglanowo-sodowe: jodkowe, borowe, fluorkowe,
  - b) wodorowęglanowo-chlorkowo-sodowe, bromkowe, jodkowe, żelaziste, borowe,
  - c) chlorkowo-wodorowęglanowo-sodowe, żelaziste, bromkowe, fluorkowe, jodkowe, borowe.
- 4) Rymanów-Zdrój, gmina Rymanów, są to wody:
- a) wodorowęglanowo-chlorkowo-sodowo-wapniowe, bromkowe,
  - b) kwasowęglowe i szczawy chlorkowo-wodorowęglanowo-sodowe, bromkowe, jodkowe, borowe,
  - c) wodorowęglanowo-chlorkowo-sodowe, fluorkowe, jodkowe, borowe,
  - d) chlorkowo-wodorowęglanowo-sodowe, żelaziste, bromkowe, jodkowe, borowe,
  - e) chlorkowo-sodowe, bromkowe, jodkowe.

Natomiast do kopalin leczniczych zalicza się torfy ze złóż „Podemszczyzna” w miejscowości Podemszczyzna, gmina Horyniec-Zdrój [11].

Rodzaj i zakres badań, który jest wzorcowy dla naturalnych wód mineralnych i wód źródłanych, obejmuje badania pełne w związku z oceną i kwalifikacją wody z ujęcia, m.in. dla składników, które są niepożądane i toksyczne w nadmiernych stężeniach, tj. dla wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) [10].

## WNIOSKI

W gminach uzdrowiskowych województwa podkarpackiego występują antropogeniczne i naturalne emisje ropy naftowej i gazu ziemnego. Surowce te w XIX i początku XX w. eksploatowane były gospodarczo, a współcześnie mamy do czynienia z pozostałościami po tej eksploatacji. Są to pozostałości zarówno techniczne, jak i środowiskowe. Część z dawnych wyrobisk górniczych stanowi aktywne źródło emisji do gleby, wody i powietrza węglowodorów na obszarze funkcjonowania niektórych uzdrowisk.

Złoża wód mineralnych zaliczane są do kopalin i podlegają przepisom wynikającym z prawa górniczego. Istnieje prawny obowiązek ustalania zasobów podziemnych wód mineralnych w poszczególnych kategoriach ich rozpoznania. Dla złóż wód występujących na obszarze ochrony uzdrowiskowej są ustanawiane obszary górnicze mające na celu ochronę tych złóż. Na tych obszarach ustanawiane są częściowe zakazy, które wywierają istotny wpływ na zagospodarowanie przestrzenne terenu.

Naturalne emisje węglowodorów do środowiska powinny być monitorowane. Monitoring miejsc naturalnej emisji węglowodorów do środowiska powinien być zadaniem własnym gminy o statusie uzdrowiska.

Aktualnie zasady ochrony środowiska zapewniają utrzymanie i rozwój uzdrowisk. Przedstawiony motyw wpływu emisji węglowodorów na źródła wód mineralnych może sugerować, że wpływ ten może być niekorzystny dla działalności leczniczej uzdrowiska. Aby temu zapobiec, rozpoczęto badania w celu oceny tego wpływu, łącznie z oceną możliwości rozwoju górnictwa w strefach uzdrowiska.

Zachowanie odpowiednich zasobów przyrodniczych i wypracowanie metody stałej ochrony warunków środowiskowych pozwalają na zachowanie naturalnych walorów emisji węglowodorów i dziedzictwa technicznego po górnictwie naftowym na terenach uzdrowisk. Pozwalają też na rozwój górnictwa w przyszłości z jednoczesnym rozwojem lecznictwa uzdrowiskowego.

#### BIBLIOGRAFIA

1. Alloway B.J., Ayres D.C. 1999. Chemiczne postawy zanieczyszczenia środowiska. Warszawa : Wyd. Naukowo-Techniczne PWN.
2. Chełmicki W. 2001. Woda. Zasoby, degradacja, ochrona. Warszawa : Wyd. Naukowe PWN.
3. Dąbał Ł. 2010. Źródła wód mineralnych i źródła wód kultowych. Lipińska E.J. (red.): Raport o stanie środowiska w województwie podkarpackim w 2009 roku. Rzeszów : Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska.
4. Karwan K. 1989. Wody mineralne i lecznicze uzdrowisk karpaccich. Materiały dydaktyczne Wydziału Geologiczno-Poszukiwawczego. Kraków : Wydawnictwo AGH.
5. Lipińska E.J. 2011. Planowanie i zagospodarowanie przestrzenne jako instrument polityki zarządzania zasobami środowiska. Prace Naukowo-Dydaktyczne Państwowej Wyższej Szkoły Zawodowej w Krośnie, z. 50.

6. Madeyski A. 1979. Podstawy inżynierii uzdrowiskowej. Warszawa : Arkady.
7. Ney R. 2006. Zasoby ropy naftowej. Polityka energetyczna. T. 9. Zeszyt specjalny. Kraków.
8. Piotrowski J.K. (red.) 2006. Podstawy toksykologii. Kompendium dla studentów szkół wyższych. Warszawa : Wydawnictwo Naukowo-Techniczne.
9. Rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie naturalnych wód mineralnych, wód źródłanych i wód stołowych z dnia 31 marca 2011 r. (Dz.U. nr 85, poz. 466).
10. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. nr 137, poz. 984).
11. Rozporządzenie Rady Ministrów w sprawie złóż wód podziemnych zaliczonych do solanek, wód leczniczych i termalnych oraz złóż innych kopalin leczniczych, a także zaliczenia kopalin pospolitych z określonych złóż lub jednostek geologicznych do kopalin podstawowych z dnia 14 lutego 2006 r. (Dz.U. nr 32, poz. 220).
12. Rozporządzenie Rady Ministrów w sprawie złóż wód podziemnych zaliczonych do solanek, wód leczniczych i termalnych oraz złóż innych kopalin leczniczych, a także zaliczenia kopalin pospolitych z określonych złóż lub jednostek geologicznych do kopalin podstawowych z dnia 18 grudnia 2001 r. (Dz.U. nr 156, poz. 1815).
13. Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 5 listopada 1991 r. w sprawie klasyfikacji wód oraz warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód lub do ziemi (Dz.U. nr 116, poz. 503).
14. Ustawa o lecznictwie uzdrowiskowym, uzdrowiskach i obszarach ochrony uzdrowiskowej oraz o gminach uzdrowiskowych z dnia 28 lipca 2005 r. (Dz.U. z 2009 r. nr 62, poz. 504).
15. Ustawa z dnia 18 lipca 2001 r. Prawo wodne (Dz.U. z 2001 r. nr 115, poz. 1229, z późn. zm.).
15. Ustawa Prawo geologiczne i górnicze z dnia 4 lutego 1994 r. (Dz.U. nr 27, poz. 96, z późn. zm.).
17. Ustawa o samorządzie gminnym z dnia 8 marca 1990 r. (tekst jedn.: Dz.U. z 2001 r. nr 142, poz. 1591, z późn. zm.).