

## Mofeta ze Złockiego k. Muszyny w jednostce magurskiej zewnętrznych Karpat fliszowych

Jacek Rajchel\*, Jerzy Chrzastowski\*\*, Lucyna Rajchel\*\*\*

*W miejscowości Złockie k. Muszyny, w krynickiej strefie tektoniczno-facjalnej jednostki magurskiej, znajduje się unikatowa mofeta CO<sub>2</sub>. Jest ona położona w potoku Złockim powyżej wsi. Mofeta w większości jest przykryta wodami potoku i wodą mineralną typu szczawa wypływającą z zatopionych źródeł, z obfitym rdzawym osadem ochry. Na dziale wodnym w kierunku wsi Jastrzębik znajdują się wiele innych mofet, a wszystkie są usytuowane wzdłuż równoleżnikowego nasunięcia w osiowej części antykliny Szczawnika—Złockiego—Jastrzębika. Mofeta w Złockiem wydziela ok. 15 tys m<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>/d. Dwutlenek węgla pochodzi z głębokiego podłoża subdukowanego pod orogen Karpat. W 1998 r. mofeta w Złockiem została objęta ochroną jako pomnik przyrody nieożywionej im. Prof. H. Świdzińskiego. Jest ona również wytypowana do ochrony w charakterze rezerwatu przyrody nieożywionej, oraz proponowana do umieszczenia na europejskiej liście stanowisk geoochrony.*

**Słowa kluczowe:** zewnętrzne Karpaty fliszowe, jednostka magurska, strefa krynicka, Złockie, mofeta, CO<sub>2</sub>, ochra, pomnik przyrody nieożywionej

Jacek Rajchel, Jerzy Chrzastowski & Lucyna Rajchel — **Mofette from Złockie near Muszyna in the Magura Unit of the Outer Flysch Carpathians (southern Poland).** Prz. Geol., 47: 657–665.

*S u m m a r y.* At the village of Złockie near Muszyna, in the Krynica Subunit of the Magura Nappe, the Outer Flysch Carpathians, there is a CO<sub>2</sub> mofette. Localised in the Złocki stream above the mentioned village, the mofette is covered by waters from the stream itself as well as from proximal subaqueous mineral springs, with abundant ochre. Towards the village of Jastrzębik there are numerous other mofettes, localised parallel to a latitudinal overthrust situated in the axial part of Szczawnik—Złockie—Jastrzębik anticline. The mofette at Złockie exhales daily ab. 15,000 m<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>, derived from a deep basement, subducted under the Carpathian orogen. In 1998 the mofette at Złockie was established as the Prof. H. Świdziński monument of inanimate nature. It has also been postulated to establish this mofette as a reserve of inanimate nature and to place it on the European List of Geosites.

**Key words:** Outer Flysch Carpathians, Magura Unit, Krynica Subunit, Złockie, mofette, CO<sub>2</sub>, ochre, monument of inanimate nature

Impulsem do napisania tego artykułu było objęcie ochroną prawną najładniejszej w Polsce mofety. W ramach opracowanego wzorcowego projektu geoochrony Beskidu Sądeckiego i Kotliny Sądeckiej została sporządzona dokumentacja ochrony tego obiektu i projekt uznania go rezerwatem przyrody nieożywionej (Alexandrowicz, 1996). Zaproponowano również (Alexandrowicz i in., 1998a) umieszczenie tej mofety na europejskiej liście stanowisk geoochrony (*European List of Geosites*). Z uwagi na długotrwały proces postępowania administracyjnego, zmierzającego do prawnego zatwierdzenia rezerwatu, a wobec istniejącego zagrożenia, podjęto decyzję o objęciu jej ochroną jako pomnika przyrody nieożywionej (Alexandrowicz i in., 1998b).

Mofeta znajduje się we wsi Złockie k. Muszyny i została odkryta przez H. Świdzińskiego i L. Watychę w 1938 r. (Świdziński, 1939). Została ona uznana za pomnik przyrody nieożywionej imienia Profesora Henryka Świdzińskiego (*Rozporządzenie...*, 1998). Prof. Henryk Świdziński (1904–1969) był znakomitym geologiem karpackim, niekwestionowanym autorytetem w badaniach wód mineralnych na ich obszarze. Był również prekursorem, gorącym orędownikiem i pomysłodawcą ochrony zabytków przyrody nieożywionej Karpat — i nie tylko — np.: „Prządek” koło Krosna, „Diablego Kamienia” k. Folsza, „Kamienia Liskiego” k. Leska i in. Przez wiele lat był on kierownikiem Katedry Geologii na Wydziale Geolo-

giczno-Poszukiwawczym Akademii Górniczo-Hutniczej, oraz kierownikiem Pracowni i Muzeum Geologii Młodych Struktur Zakładu Nauk Geologicznych PAN w Krakowie (*Pracownicy...*, 1971). Nazwanie pomnika przyrody nieożywionej jego imieniem niech będzie drobnym gestem pamięci zasług Profesora w trzydziestą rocznicę śmierci.

Inną przyczyną podjęcia tego tematu jest chęć spopularyzowania informacji o istnieniu mofety w Złockiem, jako obiektu wartego bliższego poznania przez geologów i nie tylko.

### Lokalizacja mofety

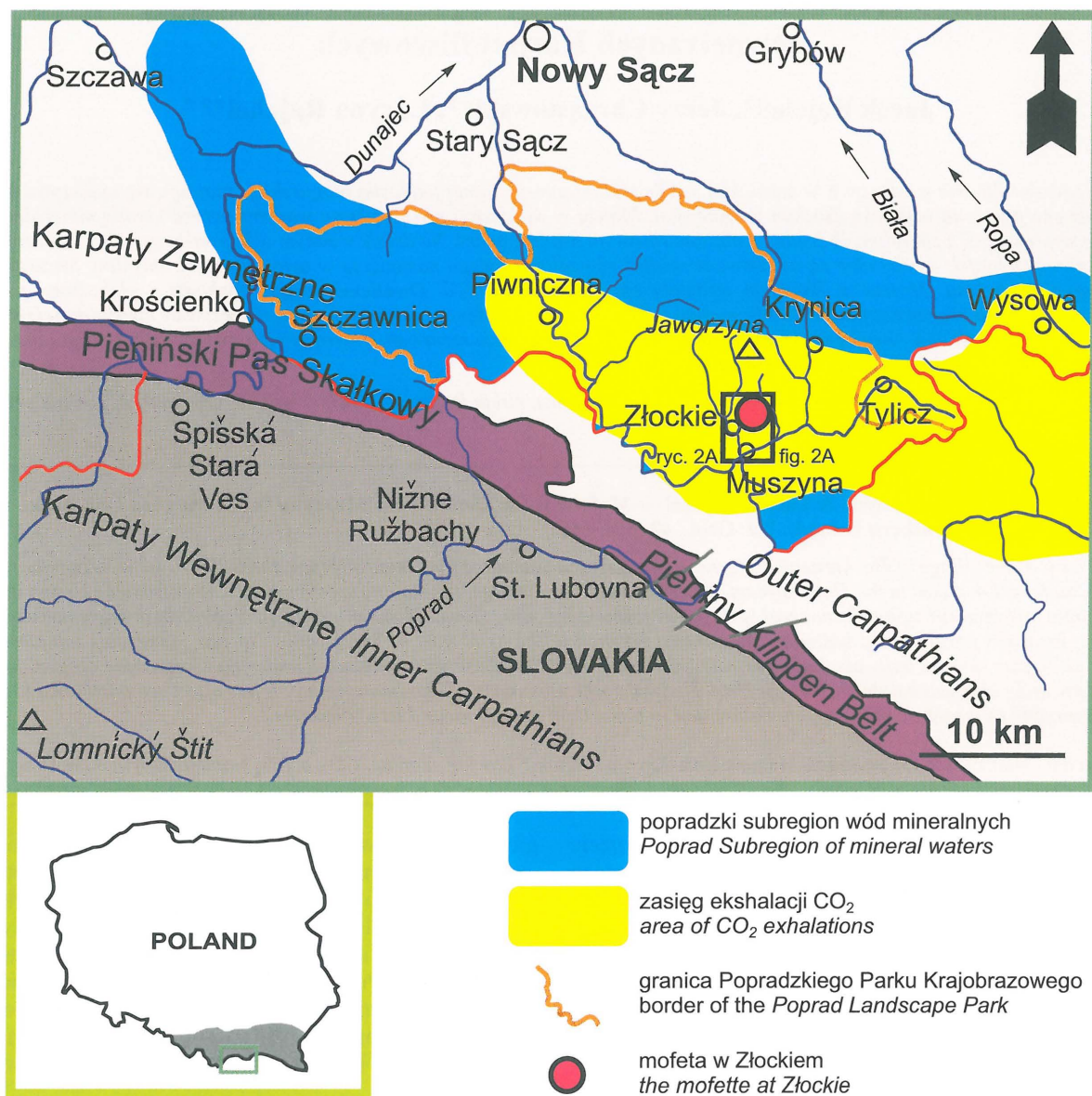
Objęta ochroną mofeta dwutlenku węgla (CO<sub>2</sub>) znajduje się powyżej ostatnich zabudowań wsi Złockie, przy drodze biegnącej w stronę wsi Jastrzębik, w odległości ok. 4,5 km na N od głównej drogi w Muszynie (ryc. 1). Jest ona usytuowana w dnie górnej części doliny potoku Złockiego, będącego niewielkim, lewobrzeżnym dopływem potoku Szczawnik (ryc. 2A). Znajduje się 30 m przed przebiegającą nad drogą linią wysokiego napięcia, a ok. 200 m przed widoczną na wzniesieniu drogi murowaną kapliczką. Jest ona jedną z wielu innych mofet — i towarzyszących im szczaw — występujących tu na obszarze ok. 0,3 km<sup>2</sup>. Obszar ten rozciąga się maksymalnie do 200 m szerokości, równoleżnikowo od potoku Złockiego do wsi Jastrzębik, a większość mofet jest zgrupowanych na dziale wodnym IV rzędu, pomiędzy wspomnianymi wsiami (Chrzastowski, 1969) (ryc. 2A, 3).

Inne, pojedyncze mofety są również znane z dalszej okolicy (ryc. 1), np. w Tyliczu (Świdziński, 1971), w dolinie Szczawniczego potoku k. Krynicy, w Wysowej, Powroźniku i na terenie samej Krynicy Zdrój (Świdziński, 1965, 1972; Chrzastowski & Ostrowicka, 1979). Istnieją

\*Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Akademia Górniczo-Hutnicza, al. Mickiewicza 30; 30-059 Kraków; e-mail: jrajchel@geolog.geol.agh.edu.pl

\*\*j.w.

\*\*\*j.w. e-mail: rajchel@geolog.geol.agh.edu.pl



Ryc. 1. Występowanie mofet w obrębie popradzkiego subregionu wód mineralnych (wg Świdziński, 1965, 1972; Węclawik, 1967; Paczyński & Płochniewski, 1996)

Fig. 1. Distribution of mofettes in the Poprad Subregion of mineral waters (after Świdziński, 1965, 1972; Węclawik, 1967; Paczyński & Płochniewski, 1996)

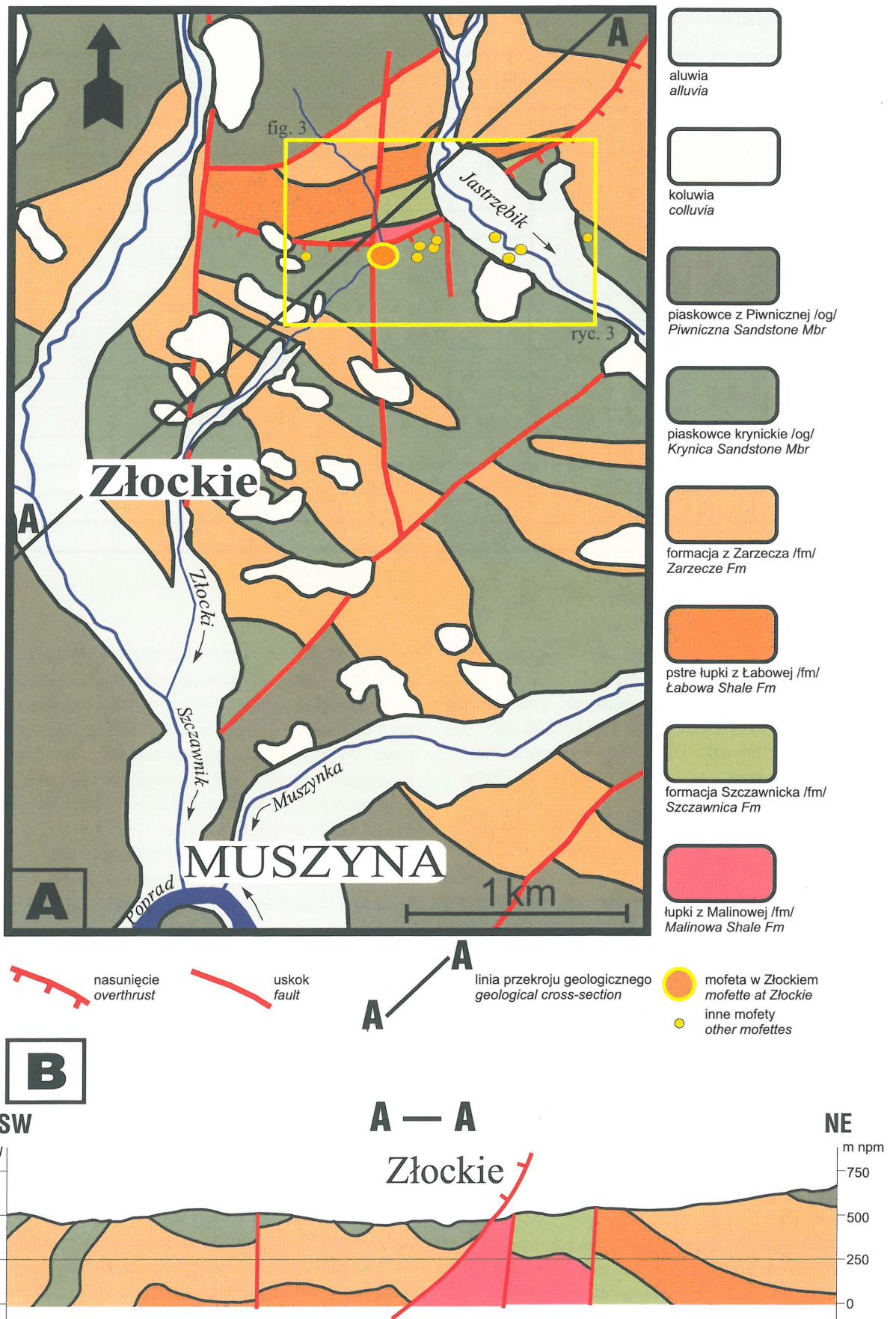
również w tym rejonie podziemne zbiorniki CO<sub>2</sub>. Na jeden z nich natrafiono w czasie głębenia otworu Zuber II w Krynicy w dniu 17.07.1938 r. Doszło wówczas do wybuchu dwutlenku węgla nawierconego na głębokości 950 m, którego ciśnienie początkowe wynosiło 80 atm! Po 10 latach eksploatacji, przy ciśnieniu na głowicy otworu 45 atm., stwierdzono również w tym otworze występowanie CO<sub>2</sub> w postaci płynnej! poniżej głębokości 520 m (Świdziński, 1965, 1972). Mofety CO<sub>2</sub> są znane również z Sudetów (Dowgiało, 1978).

#### Geologiczne położenie mofety

Rejon Muszyny jest usytuowany w krynickiej strefie tektoniczno-facjalnej jednostki magurskiej zewnętrznych Karpat fliszowych. W profilu litostratygraficznym okolic Muszyny wyróżniono utwory od kredy górnej po eocen

górnym (Chrzastowski, 1975; Chrzastowski i in., 1993, 1995; Birkenmajer & Oszczytko, 1989; Oszczytko, 1992; Alexandrowicz, 1996), a mianowicie:

- formację łupków z Malinowej (fm), datowaną na turon–niższy senon, wykształconą jako ilaste łupki czerwone i pstre z wkładkami bładozielonych margli krzemionkowych;
- formację szczawnicką (fm) (warstwy inoceramowe)
- górny senon–paleocen. Są to cienkoławicowe wapiaste piaszczowce barwy stalowoniebieskiej przedzielane pakietami ilastych i marglistych łupków podobnej barwy;
- formację z łupków z Łabowej (fm), czyli tzw. „pstry eocen” — ilasto-margliste łupki pstre eocenu dolnego, o zabarwieniu czerwonym i seledynowoniebieskim;
- formację z Zarzecza (fm) (warstwy belowskie) — eocen dolny. Jest ona wykształcona jako drobnorytmiczny



Ryc. 2. Mapa geologiczna (A) i przekrój (B) okolic Złockiego (wg Chrzastowski i in, 1995)  
 Fig. 2. Geological map (A) and section (B) of the Złockie area (after Chrzastowski et al., 1995)

Tab. 1. Analizy chemiczne źródeł wód mineralnych z rejonu mofety CO<sub>2</sub> w Złockiem

Składniki	Złockie								
	źródło S-1 <sup>#</sup>			źródło S-2 <sup>#</sup>			źródło S-3 <sup>#</sup>		
	mg/l	miliwali	% miliwali	mg/l	miliwali	% miliwali	mg/l	miliwali	% miliwali
Na <sup>+</sup>	20,75	0,902	3,25	55,51	2,37	9,91	27,37	1,19	7,56
K <sup>+</sup>	3,482	0,089	0,38						
Li <sup>+</sup>	0,109	0,016	0,06	-	-	-	-	-	-
Ca <sup>++</sup>	445,96	22,253	80,05	404,4	20,22	84,60	243,4	12,18	77,33
Mg <sup>++</sup>	47,537	3,909	14,06	10,7	0,88	3,68	23,59	1,94	12,32
Fe <sup>++</sup>	16,943	0,607	2,18	10,00*	0,35*	1,47*	11,2*	0,40*	2,54*
Mn <sup>++</sup>	0,60	0,022	0,08	2,3	0,08	0,34	1,2	0,04	0,25
Cl <sup>-</sup>	5,371	0,151	0,55	5,3	0,15	0,63	5,3	0,15	0,95
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	5,761	0,120	0,43	-	-	-	-	-	-
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1671,1	27,387	99,02	1448,7	23,75	99,37	951,6	15,60	99,05
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	43,04			-			-		
suma	2260,0			1936,9			1263,6		
CO <sub>2</sub>	1761,8			1816			1022		
ogółem	4021,8			3752,9			2285,6		

<sup>#</sup> wg Bogacz & Chrzastowski, 1974; \* łącznie z Fe<sup>3+</sup>

flisz — popielate i stalowe piaskowce wapniste i ilasto-margliste łupki popielate i niebieskie. Formacja ta zawiera miąższe litosomy rozsypliwych, gruboławicowych piaskowców i zlepieńców ogniwa krynickiego (og); — formację magurską (fm) (warstwy magurskie) — eocen środkowy i górny, z ogniwem piaskowca z Piwnicznej (og) w spagu.

Utwory te formują antyklinę Szczawnika–Złockiego–Jastrzębika o równoleżnikowym usytuowaniu. Wzdłuż osi tej struktury przebiega w rejonie Złockiego podłużna dyslokacja o charakterze niewielkiego złuskowanego nasunięcia oraz prostopadłe do niej trzy poprzeczne i dwa skośne uskoki (ryc. 2A, B, 3). Dzielą one strukturę antyklinalną na wiele bloków tektonicznych poprzesuowanych wzajemnie w pionie i w poziomie. Największa liczba mofet grupuje się wzdłuż wspomnianego podłużnego nasunięcia, w miejscu, gdzie rozdziela ono na powierzchni terenu pstrę łupki formacji Malinowej (fm) i flisz formacji szczawnickiej (fm) północnego skrzydła od piaskowców krynickich (og) formacji z Zarzecza (fm) skrzydła południowego.

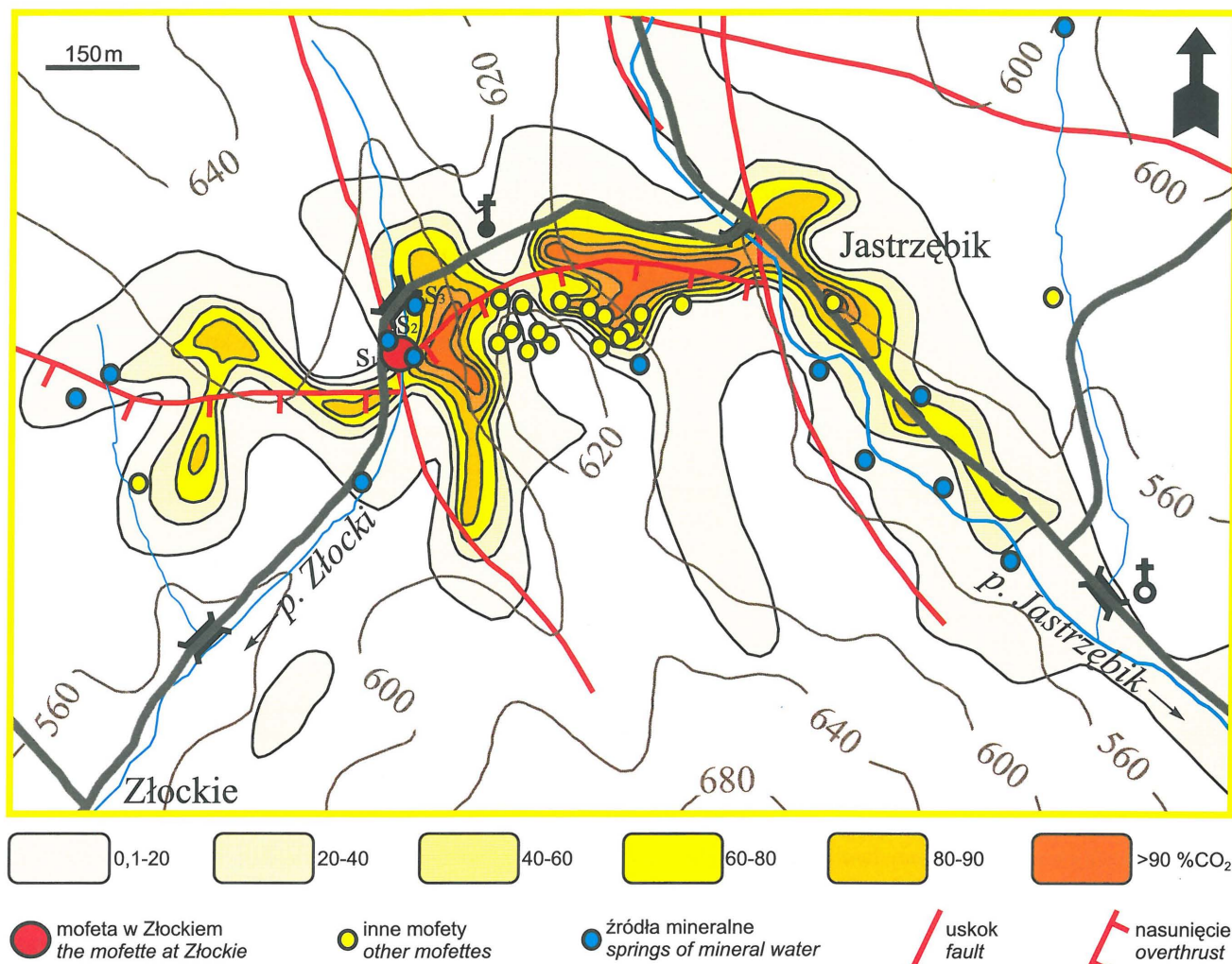
Dystrybucję wypływu dwutlenku węgla w tym rejonie przedstawia szczegółowe zdjęcie gazometryczne (Szura & Lenk, 1974). Mapę tą wykonano dokonując pomiarów CO<sub>2</sub> w 16 liniach po 12–15 punktów pomiarowych, usytuowanych w siatce prostokątnej o boku 100 m. Linie izarytmiczne przeprowadzono co 20% wartości stężenia CO<sub>2</sub> w powietrzu glebowym (ryc. 3). Za najniższą izarytmę przyjęto wartość 0,1%, a za największą (dodatkową) 90% objętości dwutlenku węgla. Uzyskany obraz zawartości CO<sub>2</sub> w

glebie jest skorelowany z przebiegiem głównej dyslokacji podłużnej i dwu uskoków poprzecznych, ograniczających najwyżej tektonicznie wyniesiony blok antykliny Szczawnika–Złockiego–Jastrzębika. W dwu centrach maksymalnego wypływu CO<sub>2</sub>, usytuowanych wzdłuż głównego nasunięcia i na jego skrzyżowaniu z jednym z uskoków poprzecznych, pomierzone wartości wynosiły odpowiednio 94 i 90% dwutlenku węgla.

Region Muszyny zajmuje środkową część popradzkiego subregionu D III1 występowania wód mineralnych, przeważnie o charakterze szczaw (Węclawik, 1967; Paczyński & Płochniewski, 1996). Subregion ten rozciąga się od Szczawy na zachodzie, poprzez Krościenko, Szczawnicę, Piwniczną, Muszynę, Krynicę do Wysowej na wschodzie (ryc. 1). Wyjątkowo „kwaśny” charakter występujących tu wód mineralnych związany jest w tym subregionie z intensywnym wzbogacaniem ich w CO<sub>2</sub>.

#### Ogólna charakterystyka mofety ze Złockiego i jej otoczenia

Pod pojęciem mofety jest rozumiana zarówno chłodna powierzchniowa ekshalacja wulkaniczna — złożona głównie z dwutlenku węgla, jak i otwór, z którego się wydobywa (Jaroszewski i in., 1985). Objęta ochroną mofeta w potoku Złockim umożliwia całoroczne jej oglądanie i jest miejscem najbardziej efektywnym z całego obszaru występowania ekshalacji, w obrębie subregionu popradzkiego. Jest ona usytuowana w dnie bagnistego koryta nie-



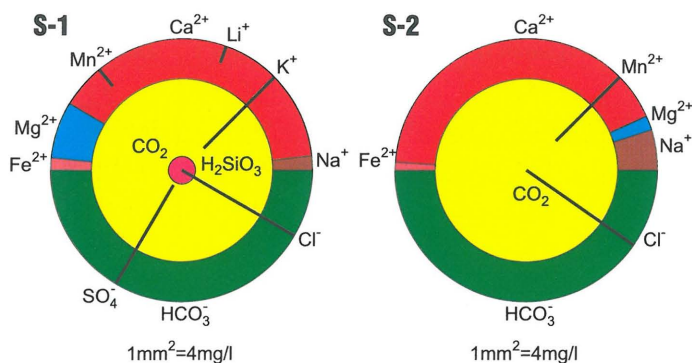
**Ryc. 3.** Szczegółowe zdjęcie gazometryczne CO<sub>2</sub> występującego w powietrzu glebowym w rejonie Złockiego i Jastrzębika (w % objętościowych) (wg Szura & Lenk, 1974)

**Fig. 3.** Detailed gasometric map of CO<sub>2</sub> contained in soil air (in vol.%) in the vicinity of Złockie and Jastrzębik (after Szura & Lenk, 1974)

wielkiego w tym miejscu potoku Złockiego, przez co wypływ CO<sub>2</sub> częściowo ma miejsce pod pokrywą wody. W dużej mierze pochodzi ona ze źródeł wody mineralnej, z których dwa (S-1 i S-2) znajdują się w miejscu największego wypływu CO<sub>2</sub>, a trzecie (S-3) — ok. 100 m w górę potoku (ryc. 2A). S-1 to szczawa wodorowęglanowa, wap-

niowa, żelazista, S-2 i S-3 mają charakter szczaw ziemno-alkalicznych, żelazistych, manganowych (tab. 1). Skład chemiczny tych źródeł przedstawiono także za pomocą diagramu Udłufta (ryc. 4).

W kilku punktach, na przykrytej warstwie wody, powierzchni ok. 25 m<sup>2</sup>, wydobywają się tu nieustannie



**Ryc. 4.** Graficzne przedstawienie składu chemicznego źródeł wód mineralnych S-1 i S-2 z rejonu mofety w Złockiem metodą Udłufta (zawartość Cl<sup>-</sup> zredukowano do 0,5% miliwali)

**Fig. 4.** Graphical presentation of chemical composition of mineral spring waters S-1 and S-2 in the vicinity of the mofette at Złockie at Udluft diagrams (contents of Cl<sup>-</sup> reduced to 0,5% milivals)

wielkie bąble CO<sub>2</sub>. Ilość ulatniającego się gazu jest trudna do oszacowania i oceniana na ok. 10 m<sup>3</sup>/min, czyli ok. 15 tys m<sup>3</sup>/dobę! (Chrzastowski, w Świdziński, 1965). Według innych, chyba zaniżonych, szacunków w całym dorzeczu Popradu, jest uwalniane dziennie 2 tys m<sup>3</sup> CO<sub>2</sub> (Dowgiałło, 1978). Pękające bąble gazowe wydają syczące i bulgoczące odgłosy, stąd miejsca tego typu są nazywane „bulgotkami”. Jeszcze większe pęcherze gazu ulatują ze znajdującej się u podstawy prawego brzegu głębokiej szczeliny (zwykle zalanej wodą), wydając dudniące odgłosy (Chrzastowski, 1969). Temperatura wydobywających się gazów mofety jest mniej więcej stała i oscyluje ok. +10°C, zarówno w Złockiem jak i w innych mofetach tego regionu (Świdziński, 1965).

Przy bezwietrznej pogodzie dochodzi do stagnowania wydobywającego się z mofety dwutlenku węgla w zagłębieniu wspomnianej doliny potoku, z racji gęstości CO<sub>2</sub> większej o przeszło 1,5 raza od gęstości powietrza. Jest to sytuacja podobna do występującej w słynnej *Grotta del cane* (Psiej Grocie) k. Neapolu, wypełnionej od podłoża do pewnej wysokości dwutlenkiem węgla. O ile tam ofiarami uduszenia bywają pieski, tu są nimi dżdżownice, owady, jaszczurki, drobne gryzonie i ptaki. Te ostatnie są szczególnie czułe na brak tlenu w powietrzu, stąd były niegdyś używane jako „detektory” w szczególnie niebezpiecznych wyrobiskach górniczych. Zdarzył się również jeden przypadek śmiertelny wśród ludzi, w sąsiedniej wsi Jastrzębik, ofiarą którego była kobieta wybierająca ziemniaki z piwnicy wypełnionej dwutlenkiem węgla. Stąd zalecana ostrożność przy zwiedzaniu tych polskich „Pól Flegrejskich”.

Na mofety w Jastrzębiku i pomiędzy Krynicą a Tyliczem — i związane z nimi zagrożenia — zwrócił już uwagę Ludwik Zeuschner (1805–1871), wspominając o mofecie w potoku Jastrzębik, w korycie którego występuje „osad pomarańczowy nadwodniku żelaza”. Opisuje on również z okolicy Niżnych Rużbachów (ryc. 1) z Kotliny Spiskiej na Słowacji wielki otwór mofety „...peryodycznie gaz kwas węglowy wyziewający i dlatego zwierzęta domowe nigdy w to miejsce zbliżyć się nie zwykły, a jeżeli które przypadkiem się tu zabłąka, jakoby piorunem uderzone natych-

miast ginie” (Zeuschner, 1836). W sto lat później opisano tam obszerny krater z martwicy wapiennej, zawierający na dnie „...szczątki ptaków i rozmaitych zwierząt...”, gdzie „...ekshalacja gazowa przyziemna sięga wzrostu człowieka...” (Gadomski, 1934). Ten sam autor opisuje „moffette” w Tyliczu, „...iż po wybudowaniu leśniczówki rządowej w 1922 r., w piwnicach teje giną zwierzęta, a wydobywa się „trujący zapach”, który zmusił mieszkańców do opuszczenia domu... a piwnica tegoż stanowiła miejsce stracenia nadmiaru wsioowych psów, kotów itd...”.

Na atrakcyjną oprawę mofety w Złockiem wpływa bulgoczące, rdzawe błoto kontrastujące kolorystycznie z porastającą je, intensywnie zieloną, niskopienną roślinnością. To rdzawe i bardzo grząskie! podłoże najbardziej przypomina gotującą się intensywnie „niezabieloną zupę pomidorową” (p. I str. okładki). Jednak temperatura tej „zupy czarownic” odpowiada temperaturze wody płynącego dnem doliny potoku. Ten intensywnie rdzawy, galaretowaty, kłaczkowaty osad, nazwany niegdyś „rudawką” (Świdziński, 1972), jest ochrą *in statu nascendi*. Strącana jest ona w postaci koloidalnego osadu ze zmineralizowanej wody, a proces ten szczególnie łatwo zachodzi w wodach o charakterze szczaw. Pierwotnie wody te zawierają uwodniony węglan żelazawy, przeobrażający się w procesie utleniania i hydrolizy oraz w wyniku metabolizmu zasiedlających to środowisko roślin zielonych i bakterii żelazistych, w uwodniony tlenek (hydrohematyt) lub wodorotlenek żelaza (goethyt), stąd mniejsza ilość ochry w okresie zimowym (I str. okładki). Ponadto zawiera ona wiele minerałów wymytych ze skał podłoża, intensywnie rozkładanego gazami mofety, takich jak: kwarc, kaolinit, illit, montmorillonit, mika, smektyt, chloryt, skalenie, kalcyt, a także materię organiczną. Badane na trzech stanowiskach próbki ochry ze Złockiego zawierają 9,60–21,72% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,8–14,2% CaCO<sub>3</sub> i 0,9–2,8% FeCO<sub>3</sub>. Najdrobniejsza frakcja ochry, poniżej średnicy 60 mm, pozbawiona domieszek minerałów podłoża, wykazuje aż 63,6–76,9% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hubicka-Ptasińska i in., 1984). Pozostałością nieistniejących już źródeł wód mineralnych jest niejednokrotnie tylko warstwa ochry, cenionego od czasów paleolitu surowca mineralnego (Kotlarczyk & Ratajczak, 1996).

Tab. 2. Skład gazów uzyskiwanych z otworów wiertniczych i wód mineralnych w subregionie popradzkim oraz mofety ze Złockiego, w % objętościowych

Składnik	Otwór Zuber I	Otwór Zuber II***	Otwór Zuber II	Otwór Zuber III	Otwór Żegiestów II	Otwór Łomnica	Otwór Piwniczna 2	Mofeta Złockie***
	1	2	3	4	5	6	7	8
CO <sub>2</sub>	95,90	81,11–84,28	87,50–94,60	83,06	88,81	94,21	61,64	98,65–99,37
CH <sub>4</sub> **	2,00	0,57–5,70	0,44–1,55	0,14	0,08	0,99	39,91	0,33–0,39
N <sub>2</sub>	1,80	10,02–18,31	6,87–10,19*	16,80*	11,10*	4,8*	–1,65	0,25–1,02*
O <sub>2</sub>	0,30	–	0,07–1,87	–	–	–	–	0,00
H <sub>2</sub> S	–	–	śl.	–	–	–	–	–

\*także argon i inne gazy szlachetne; \*\* i \* in. węglowodory; \*\*\* po odliczeniu powietrza. iczba ujemna oznacza brak azotu nadmiarowego. Analiza wg: 1, 2, 3 — Świdziński (1965, 1972); 4, 5, 7 — Dowgiałło, (1978); 6, 8 — Chrzastowski, (1992)

Roślinność porastająca obszar mofety w Złockiem jest w miejscu najbardziej intensywnego wypływu CO<sub>2</sub> bardzo skąpa lub w ogóle nie rozwija się, nieco dalej jest bardzo bujna i zróżnicowana gatunkowo. Podstawowym, dominującym jej składnikiem jest rosnące w gęstych kępach sitowie leśne *Scirpus silvaticus* (I str. okładki). W skład tego zespołu roślin siedlisk wilgotnych i błotnych wchodzi ponadto: mietlica rozłogowa *Agrostis stolonifera*, knieć błotna (kaczyńiec) *Caltha palustris*, rzeżucha gorzka (potocznik) *Cardamine amara*, przytulia błotna *Galium palustre*, karbieniec pospolity *Lycopus europaeus*, tojeść rozesłana (pieniężnik) *Lysimachia nammularia*, mięta długolistna *Mentha longifolia*, niezapominajka błotna *Myosotis palustris*, jaskier rozłogowy *Ranunculus repens*, a także manna jadalna *Glyceria fluitans*, której ziarna — zbierane z ranną rosą — były wielkim przysmakiem naszych przodków.

Równie interesujący, ale trudniej dostrzegalny, jest zespół mikroorganizmów zasiedlających mofetę w Złockiem. To właśnie metabolizm tych organizmów — a głównie masowych skupisk *Ferribacterium* sp. — przyczynia się do wytrącania opisanych wyżej związków żelaza (ryc. 5 — str. 683 — III str. okładki). W przykrytym wodą ochrowym osadzie stwierdzono występowanie przedstawicieli bakterii (Schizomycetes): *Ferrobacterium* sp. (masowo), *Lepthothrix ochracea* Kützing (rzadko); sinic (Cyanophyceae): *Oscillatoria tenuis* Agardh (pospolicie), *Lyngbya aeruginosa-coerulea* (Kützing) Gomont (rzadko); euglenin (Euglenophyceae): *Euglena viridis* Ehrenberg (pospolicie); okrzemek (Bacillariophyceae): *Pinularia viridis* Ehrenberg (pospolicie), *Nitzschia* sp. (rzadko) oraz pojedyncze okazy zielenic (Chlorophyceae): *Micrthamnion kützingianum* Nägeli i *Monoraphidium contortum* (Turet) Komarkova-Legnerova. Zidentyfikowany tu szereg organizmów z różnych grup systematycznych, to taksony charakterystyczne dla wód obfitujących w związki żelaza i zanieczyszczonych. Nie ma w tym nic dziwnego, gdyż potok Złocki służy mieszkańcom jako nielegalne śmietnisko. Te specyficzne, rzadko spotykane siedliska roślin i innych organizmów są coraz bardziej zagrożone, ulegają dewastacji i zanikają. Dobrze się stało, że przynajmniej stanowisko w Złockiem zostało skutecznie ochronione.

Zapoznawszy się z mofetą w dnie doliny potoku warto rzucić geologicznym okiem na jej okolicę. Idąc w górę potoku natrafimy na odsłonięcie formacji łupków z Malinowej (fm) wieku górnokredowego. Są to czerwone łupki wapniste z wkładkami twardych, zielonkawych margli krzemionkowych i drobnoziarnistych piaskowców. Nieco dalej, we wkopie drogi, możemy oglądać zwietrzelinę utworów formacji szczawnickiej (fm).

Wchodząc na lewy brzeg potoku i idąc na NEE, w kierunku działu wodnego, wkraczamy na obszar najliczniej zgrupowanych suchych ekshalacji CO<sub>2</sub>. Większość z nich można zaobserwować jedynie w trakcie obfitego opadu deszczu, gdy nad miejscem ich wypływu utworzy się war-

stwa bulgoczącej wody. Rzadziej występują miejsca pozbawione roślinności, tworzące płytkie, nieckowate zagłębienia, często wypełnione zwietrzeliną piaskowca. Tam też możemy niekiedy usłyszeć charakterystyczne syczenie wydobywającego się dwutlenku węgla i jest to zarazem jedna z metod lokalizacji mofet. Jeszcze inna metoda jest możliwa w zimie, gdy wydobywający się CO<sub>2</sub> wytopi lokalnie pokrywę śniegu (ryc. 6 str. 683 — III str. okładki).

### Składniki gazowe mofety i ich pochodzenie

Wydobywający się w opisywanej mofecie gaz składa się głównie z CO<sub>2</sub>. Ten rodzimy dwutlenek węgla traktowany jest przez niektórych mineralogów jako gazowa substancja mineralna nosząca nazwę mofettyt (Bolewski, 1975). Mofeta w Złockiem należy do najbardziej bogatych w dwutlenek węgla na całym obszarze subregionu popradzkiego wód mineralnych. W znacznie mniejszej ilości zawiera ona azot, a najmniej jest metanu (tab. 2). Inwentarz składników gazowych z otworów wiertniczych eksploatujących wody mineralne i uwalniany z samych wód mineralnych, jest w dorzeczu Popradu silnie zróżnicowany (Dowgiało, 1978; Świdziński, 1965) (tab. 2). Jak wykazują badania stosunku izotopu węgla <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C, zawartego w CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> i HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, nie jest on genetycznie związany z wodami w których występuje (Dowgiało, 1973), pochodzi natomiast w głównej swojej masie z odgazowania bardzo głębokich stref skorupy ziemskiej lub nawet z górnego płaszcza Ziemi. Na takie juwenilne pochodzenie CO<sub>2</sub> wskazuje wartość wspomnianego stosunku <sup>12</sup>C/<sup>13</sup>C, zamykająca się dla „niebiogenicznych” związków węgla w granicach 87 do 91,5 (Polański, 1961), a w przypadku mofet wynosząca ok. 89 (Dowgiało, 1970). Alternatywnie podawana jest wartość δ<sup>13</sup>C, oznaczająca odchylenie w promilach stosunku <sup>12</sup>C/<sup>13</sup>C w badanej próbce do analogicznego stosunku we wzorcu PDB. Dla skał magmowych wynosi ona od -19‰ do -29‰, a dla gazów wulkanicznych i gorących źródeł od -9‰ do +3‰ δ<sup>13</sup>C (Polański, 1979). Dla dwutlenku węgla pochodzenia mofetowego przyjmuje ona wartości ujemne w granicach od -4‰ do -11‰ (Dowgiało, 1970). Wartość δ<sup>13</sup>C dla centralnej części subregionu popradzkiego określono w granicach od -8‰ do -16‰, dla odwiertów Krynicy wynosi -12‰, a dla CO<sub>2</sub> z odwiertu Złockie 7 wynosi ona -10,9‰ (Dowgiało i in., 1975). O takim pochodzeniu związanego w kwas węglowy dwutlenku węgla pisał już Władysław Szajnocha (1857–1928) przed przeszło stu laty — „...kwas węglowy należy uważać za wytwór własnych głębszych części kuli ziemskiej, który tam tylko może dostać się na powierzchnię ziemi lub przynajmniej do płytszych warstw osadowych, gdzie mniejsze lub większe uskoki, pęknięcia i szczeliny otwarty drogę od wnętrza ziemi ku powierzchni...” (Szajnocha, 1891). Część węgla, związanego głównie w CO<sub>2</sub>, może być uwalniana w procesach metamorfizmu z węglą-

nowego spoiwa piaskowców fliszu lub z wapieni znajdujących się w jego podłożu (Dowgiało, 1978).

Pochodzenia składników gazowych — a głównie CO<sub>2</sub> — mofety w Złockiem, jak również w całym popradzkim subregionie wód mineralnych, wiązane jest głównie z procesami metamorfizmu (Chrzastowski & Węclawik, 1992), wywołanymi subdukcją krawędzi platformy północnoeuropejskiej pod orogen karpacki w czasie miocenu. Łączone jest także z ekshalacjami końcowych faz wulkanizmu trzeciorzędowego rozwijającego się lokalnie w tej strefie (Świdziński, 1965). W rejonie Szczawnicy i Krościenka, CO<sub>2</sub> tamtejszych wód mineralnych wiązany jest z intruzjami andezytów z pięter karpatu, badenu i sarmatu epoki miocenu, uważanymi za młodsze od fazy sawskiej, a częściowo związane z fazą styryjską orogenezy alpejskiej (Birkenmajer, 1992; Birkenmajer & Nairn, 1969; Birkenmajer, 1986). Trzeba jednak podkreślić brak wystąpień mofet w pobliżu intruzji andezytowych (Leśniak & Węclawik, 1984), przy jednocześnie podwyższonej zawartości CO<sub>2</sub> w powietrzu glebowym tego rejonu do zaledwie 5,5% objętości CO<sub>2</sub> (Birkenmajer i in., 1968). Taką podwyższoną zawartość CO<sub>2</sub> stwierdzono ponadto w okolicach Szczawy, w prawobrzeżnych dopływach Popradu od Piwnicznej po Tylicz i w Wysowej (Chrzastowski & Węclawik, 1992). Wzrost zawartości dwutlenku węgla w powietrzu glebowym skorelowany jest ponadto z obecnością radonu. Gaz ten w rejonie Szczawnicy i Krościenka występuje również w wodzie źródeł mineralnych w ilości do ok. 1 nCi/dm<sup>3</sup> wody (Grabianka, 1937), czyli poniżej dolnego progu radoczynności dla wód leczniczych (Pazdro & Kozerski, 1990). Tylko w źródłach siarczkowych zawartość Rn jest tu kilkakrotnie większa od przeciętnej, osiągając wartość 3,7 nCi/dm<sup>3</sup>. Obecność radonu <sup>222</sup>Rn (będącego produktem rozpadu <sup>238</sup>U), o okresie połowicznego rozpadu 3,82 dnia, potwierdza juwenilne pochodzenie ekshalacji i wskazuje na wysokie tempo przemieszczania się tych gazów.

Strop podłoża orogenu Karpat w subregionie popradzkim znajduje się na głębokości kilkunastu kilometrów, z dwoma centrami obniżień — w rejonie Szczawnicy do 15 km p.p.m. i w okolicy Krynicy, wynoszącym 13 km p.p.m. (Ryłko & Tomasz, 1998). Powierzchnia podłoża wykazuje główny kierunek nachylenia na S i jest poprzecinana systemem głębokich do kilku km rowów tektonicznych, usytuowanych NW–SE i wypełnionych osadami molasowymi. Przecięta jest również wieloma uskokiemi zrzutowo-przesuwczymi o usytuowaniu N–S, z których jeden przebiega w rejonie Muszyny. Dalej na wschód znajduje się znacznie większa transwersalna strefa dyslokacyjna Wysowa–Sędziszów Małopolski o przebiegu NNE–SSW, będąca uskokiemi lewoprzesuwczymi o amplitudzie dochodzącej w rejonie Wysowej do 12 km, a przemieszczeniu poziomym ok. 40 km (Ryłko & Tomasz, 1998). Być może ekshalacje CO<sub>2</sub> są powiązane również w tym subregionie z obniżeniem powierzchni Moho, oraz z obecnością poprzecznej strefy tektonicznej W–W, krzyżującej się w

tym miejscu z równoleżnikowo przebiegającą strefą głębokiego rozłamu G–G, rozdzielającego leżącą po S stronie subdukowaną skorupę typu oceanicznego, od leżącej po N stronie skorupy typu kontynentalnego (Bojdis & Lemberger, 1986). Wiek wspomnianych dyslokacji podłoża orogenu Karpat jest określany na górny — środkowy miocen (Ryłko & Tomasz, 1998).

Obszar występowania mofet w rejonie Złockiego — Szczawnika był również badany celem udokumentowania zasobów CO<sub>2</sub> i wód mineralnych w kategorii C<sub>1</sub> na potrzeby przemysłu spożywczego (suchy „lód”, dogazowywanie wód mineralnych) i jako gaz leczniczy (kąpiele gazowe, tusz gazowy) (Bogacz i in., 1962). Autorzy dokumentacji doszli do wniosku że, „tam gdzie ma miejsce bogate wydzielanie się wolnego CO<sub>2</sub> woda nie jest z reguły zmineralizowana. Natomiast wpływem wód mineralnych towarzyszą bardzo nieznaczne przejawy obecności wolnego CO<sub>2</sub>”. Przedstawiono dwa alternatywne projekty pozyskiwania dwutlenku węgla: z powierzchniowych ujęć naturalnych ekshalacji lub za pomocą otworu wiertniczego o głębokości 650 m, zlokalizowanego w rejonie podłużnego nasunięcia. Przewidywano, że na głębokości ok. 550 m otwór ten natrafi na — znajdujące się pod ciśnieniem 55 atm i w temperaturze 16°C — złożo CO<sub>2</sub> w stanie płynnym! Projektu wiercenia, ani wybudowania w tym miejscu zakładu produkcyjnego, nie zrealizowano. Również na SE od Tylicza, w dolinie potoku Sychownego, prawobrzeżnego dopływu Muszyny (ryc. 1), były prowadzone roboty ziemne (szybiki) dla udostępnienia złoża CO<sub>2</sub> dla hodowli glonów (Świdziński & Węclawik, 1971).

Na koniec autorzy żywią nadzieję, że opisana i objęta ochroną mofeta w Złockiem, zostanie — staraniem Dyrekcji Popradzkiego Parku Krajobrazowego, na terenie którego się znajduje — odpowiednio zabezpieczona przed zniszczeniem, przygotowana do zwiedzania (tablice informacyjne, drogowskazy) i rozreklamowana (foldery), urozmaicając i powiększając i tak już bogatą ofertę przyrodniczych walorów parku, zgodnie z zaleceniami w projekcie geoochrony Beskidu Sądeckiego i Kotliny Sądeckiej (Alexandrowicz, 1996). Autorzy są również optymistami, co do dalszych losów opisanej mofety, na trudnej drodze nobilitacji jako rezerwatu przyrody i wciągnięcia na listę europejskich stanowisk geoochrony.

Składamy podziękowanie za współpracę pani Prof. dr hab. Z. Alexandrowicz z Instytutu Ochrony Przyrody PAN w Krakowie, a pani mgr Iwonie Smoleń z Wydziału Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa byłego Urzędu Wojewódzkiego w Nowym Sączu za skuteczne promowanie projektu ochrony i udział w wizjach lokalnych. Dziękujemy także pani doc. dr hab. R. Kaźmierczakowej z Instytutu Ochrony Przyrody PAN w Krakowie, za oznaczenie zespołu roślin, a panu dr K. Wołowskiemu — z Instytutu Botaniki PAN — za oznaczenie mikroorganizmów zasiedlających mofetę w Złockiem. Pragniemy również podziękować panu mgr inż. W. Franusowi za bezinteresowną pomoc przy wykreśleniu rycin w programie *Corel Draw*.

Pracę wykonano w ramach grantu badawczego KBN nr 18.18.140.353 w Katedrze Stratygrafii i Geologii Regionalnej, a



częściowo w ramach działalności statutowej Zakładu Geologii Ogólnej i Matematycznej, temat nr 11.11.140.598, na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.

### Literatura

- ALEXANDROWICZ Z. (red.) 1996 — Geochrona Beskidu Sądeckiego i Kotliny Sądeckiej. Stud. Naturae, 42: 1–148.
- ALEXANDROWICZ Z., POPRAWA D. & RAĆKOWSKI W. 1998a — The regional network of geosites in the Polish Carpathians. Pr. Geol., 46: 775–781.
- ALEXANDROWICZ Z., RAJCHEL J. & RAJCHEL L. 1998b — Projekt ochrony mofety CO<sub>2</sub> w Złockiem imienia Profesora Henryka Świdzińskiego. Wydział Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa Urzędu Wojewódzkiego w Nowym Sączu. ms: 4
- BIRKENMAJER K. (red.) 1986 — Przew. 57 Zjazdu Pol. Tow. Geol. w Pieninach, Kraków: 1–181.
- BIRKENMAJER K. 1992 — System mioceńskich intruzji andezytowych w płaszczynie magurskiej, [W:] Zuchiewicz W. & Oszczytko N. (red.) Przew. 58 Zjazdu Pol. Tow. Geol. w Koninkach, 36–42, Kraków.
- BIRKENMAJER K. & NAIRN A. E. M. 1969 — Palaeomagnetic studies of Polish rocks. III: Neogene igneous rocks of Pieniny Mountains, Carpathians. Roczn. Pol. Tow. Geol., 38: 475–489.
- BIRKENMAJER K. & OSZCZYPKO N. 1989 — Cretaceous and Paleogene Lithostratigraphic units of the Magura Nappe, Krynica Subunit, Carpathians. Ann. Soc. Geol. Pol., 59: 145–181.
- BIRKENMAJER K., GAWEŁ A. & SZURA T. 1968 — Zdjęcie geochemiczne ekshalacji dwutlenku węgla jako metoda poszukiwań wód mineralnych na przykładzie Szczawnicy. Pr. Geol., 16: 346–350.
- BOGACZ K. & CHRZĄSTOWSKI J. 1974 — Dokumentacja hydrogeologiczna i projekt badań hydrogeologicznych dla ujęcia podziemnych wód mineralnych z utworów górnej kredy–paleogenu płaszczyny magurskiej w Jastrzębiku, pow. Nowy Sącz, gm. Muszyna. Inst. Geol. Regionalnej i Złóż Węgla AGH w Krakowie, ms: 74
- BOGACZ K., CHRZĄSTOWSKI J. & WĘCŁAWIK S. 1962 — Dokumentacja geologiczna złoża gazu CO<sub>2</sub> w rejonie wsi Złockie — Jastrzębik. PP Nowosądeckie Zakł. Spożywcze Przem. Teren., Grybów, pow. Nowy Sącz: 1–67.
- BOJDYS G. & LEMBERGER M. 1986 — Modelowania grawimetryczne jako metoda badania budowy litosfery na przykładzie Karpat. Z. Nauk. AGH 1073, Geologia 33: 1–104.
- BOLEWSKI A. 1975 — Mineralogia szczegółowa. Wyd. Geol.: 1–528.
- CHRZĄSTOWSKI J. 1969 — Wycieczka 25. Złockie—Jastrzębik—Powroźnik [W:] Unrug R. (red.) Przewodnik geologiczny po zachodnich Karpatach fliszowych. Wyd. Geol.: 235–246.
- CHRZĄSTOWSKI J. 1975 — Wody mineralne Muszyna na tle budowy geologicznej. Spraw. z Pos. Kom. Nauk. PAN, oddz. w Krakowie, 19: 166–167.
- CHRZĄSTOWSKI J. 1992 — Muszyna — Złockie. Budowa geologiczna, wody mineralne i ekshalacje CO<sub>2</sub>, [W:] Zuchiewicz W. (red.) & Oszczytko N. (red.) Przewod. 63 Zjazdu Pol. Tow. a Geol., Koninki, 17–19 września 1992, Kraków: 131–134.
- CHRZĄSTOWSKI J., NESCIERUK P. & WÓJCIK A. 1993 — Objasnienia do szczegółowej mapy geologicznej Polski. 1: 50 000. Arkusz Muszyna (1052) i arkusz Leluchów (1062). Państw. Inst. Geol., Warszawa, 44.
- CHRZĄSTOWSKI J., NESCIERUK P. & WÓJCIK A. 1995 — Szczegółowa mapa geologiczna Polski. Arkusz Muszyna (1052) 1:50 000. Wyd. Kart. PAE S.A.
- CHRZĄSTOWSKI J. & OSTROWICKA H. 1979 — Budowa geologiczna i surowce balneologiczne regionu muszyńskiego, [W:] Sądeczyzna południowo-wschodnia. t. 2. Problemy gospodarki współczesnej. Pr. Histor. UJ, 60: 11–44.
- CHRZĄSTOWSKI J. & WĘCŁAWIK S. 1992 — Surowce balneologiczne z obszaru płaszczyny magurskiej (Karpaty polskie). Pr. Geol., 40: 417–429.
- DOWGIAŁŁO J. 1970 — Zastosowanie badań izotopów w hydrogeologii. Post. Nauk Geol., 1: 35–69.
- DOWGIAŁŁO J. 1973 — Wyniki badań składu izotopowego tlenu i wodoru w wodach podziemnych Polski południowej. Biul. Państw. Inst. Geol., 227: 319–334.
- DOWGIAŁŁO J. 1978 — Pochodzenie dwutlenku węgla w szczawach Karpat i Sudetów na obszarze Polski. Biul. Państw. Inst. Geol., 312: 191–216.
- DOWGIAŁŁO J., HAŁAS S., LIS J. & SZAFRAN J. 1975 — The isotopic composition of carbon in mineral waters of the Polish Flysch Carpathians. Bull. Acad. Pol. Sc., Sér. Sci. Terre, 23: 9–18.
- GADOMSKI A. 1934 — Z fizjografii dorzecza Popradu. Wiad. Służby Geograf., 8: 37–64, Warszawa.
- GRABIANKA S. 1933 — Z badań nad promieniotwórczością wód polskich. Spraw. Państw. Inst. Geol., 7: 555–564.
- HUBICKA-PTASIŃSKA M., RATAJCZAK T. & WĘCŁAWIK S. 1984 — Ochry ze źródeł wód mineralnych w dorzeczu Popradu (polskie Karpaty fliszowe). Kwart. AGH, Geologia, 10: 55–87.
- JAROSZEWSKI W., MARKS L. & RADOMSKI A. 1985 — Słownik geologii dynamicznej. Wyd. Geol.: 1–310.
- KOTLARCZYK J. & RATAJCZAK T. 1996 — Budowa i geneza pokrywy ochronnych w Karpatach na przykładzie wystąpienia w Czerwonych Hermanowskich k. Rzeszowa. Pr. Geol., 44: 817–826.
- LEŚNIAK P. M. & WĘCŁAWIK S. 1984 — Zbiorniki tzw. szczaw z płaszczyny magurskiej jako otwarty względem CO<sub>2</sub> system wód podziemnych (polskie Karpaty fliszowe). Pr. Geol., 32: 591–595.
- OSZCZYPKO N. 1992 — Zarys stratygrafii płaszczyny magurskiej, [W:] Zuchiewicz W. & Oszczytko N. (eds) Przew. 63 Zjazdu Pol. Tow. Geol., Koninki, 17–19 września 1992, Kraków: 11–20.
- PACZYŃSKI B. & PŁOCHNIEWSKI Z. 1996 — Wody mineralne i lecznicze Polski. Państw. Inst. Geol., Warszawa: 108.
- PAZDRO Z. & KOZERSKI B. 1990 — Hydrogeologia ogólna. Wyd. Geol.: 1–624.
- POLAŃSKI A. 1961 — Geochemia izotopów. Wyd. Geol.: 1–392.
- POLAŃSKI A. 1979 — Izotopy w geologii. Wyd. Geol.: 1–337.
- Pracownicy Katedry Geologii AGH 1971 — Henryk Świdziński (1904–1969). Roczn. Pol. Tow. Geol., 40: 459–477.
- Rozporządzenie** nr 48 wojewody nowosądeckiego z dn. 7.12. 1998 r. w sprawie uznania za pomniki przyrody niektórych obiektów przyrody ożywionej i nieożywionej znajdujących się na obszarze województwa nowosądeckiego. Zał. Nr 1/9. Mofeta CO<sub>2</sub> im. prof. Henryka Świdzińskiego.
- RYŁKO W. & TOMAŚ A. 1998 — Tectonics of the consolidated basement of the Polish Carpathians. Pr. Geol., 46: 758–762.
- SZAJNOCHA W. 1891 — źródła mineralne Galicji. Pogląd na ich rozpołożenie, skład i powstanie. Akad. Um., Kraków: 1–111.
- SZURA T. & LENK T. 1974 — Zdjęcie gazowe CO<sub>2</sub> w rejonie Złockiego i Jastrzębika. [W:] Bogacz K. & Chrzastowski J. — Dokumentacja hydrogeologiczna i projekt badań hydrogeologicznych dla ujęcia podziemnych wód mineralnych z utworów górnej kredy — paleogenu płaszczyny magurskiej w Jastrzębiku, pow. Nowy Sącz, gm. Muszyna. Instytut Geologii Regionalnej i Złóż Węgla AGH w Krakowie, ms: 74
- ŚWIDZIŃSKI H. 1939 — Zarys geologii okolicy Krynicy i Muszyna. Biul. Państw. Inst. Geol., 18: 88–89.
- ŚWIDZIŃSKI H. 1965 — Naturalne ekshalacje dwutlenku węgla w Karpatach polskich. Roczn. Pol. Tow. Geol., 34: 417–430.
- ŚWIDZIŃSKI H. 1971 — Budowa geologiczna rejonu Powroźnika. Z. Nauk. AGH 309, Geologia 15: 29–41.
- ŚWIDZIŃSKI H. 1972 — Geologia i wody mineralne Krynicy. Pr. Geol. PAN, 70: 11–105.
- ŚWIDZIŃSKI H. & WĘCŁAWIK S. 1971 — Wody mineralne rejonu Tylicza na tle budowy geologicznej. Z. Nauk. AGH 309, Geologia, 15: 45–68.
- WĘCŁAWIK S. 1967 — Mineral waters in the region of the Polish-Czechoslovakian state boundary (Carpathians). Bull. Acad. Pol. Sc., Sér. Sci. Terre, 15: 179–185.
- ZEUSCHNER L. 1836 — O wodach kwaśnych czyli Szczawach w Karpatach. (Wyd. F. Sawiczewskiego) Kraków, Pam. Farmac. Krak., 3: 265–298.