DOI: 10.15199/17.2025.12.2

Badania wód podziemnych w Polskich Zewnętrznych Karpatach Wschodnich

Ground water research in the Polish Outer Eastern Carpathians

Andrzej Łach, Monika Adamska, Paweł Ryba*)

Słowa kluczowe: *solanki, arsen, odzysk, bor, lit, stront, Cudowne Źródła.*

Streszczenie
Celem pracy jest udowodnienie możliwości ekonomicznego odzysku z wód z odwiertów w Tyrawie Solnej trzech pierwiastków litu, boru i strontu. Inne zadanie to wykazanie, że woda z odwiertu Rabe może w pewnym stopniu być przydatna do leczenia niektórych chorób nowotworowych. Trzecim celem jest sprawdzenie, czy w istotny sposób różnią się między sobą ze względu na skład chemiczny wody z Cudownych Źródeł i Zwykłych Źródeł. Praca jest opracowaniem przeglądowym ,opartym na wynikach badań innych autorów. Wody podziemne z rejonu Karpat zostały podzielone na trzy grupy – Odwierty, Cudowne Źródła i Zwykłe Źródła. W pracy przedstawiono wyniki analiz chemicznych tych wód. Skład chemiczny wód ze Źródeł Cudownych i Zwykłych poddano badaniom statystycznym. Solanka z odwiertów w Tyrawie Solnej nadaje się do przemysłowego odzysku trzech pierwiastków: boru, litu i strontu. Opisano szczegółowo metody fizykochemiczne odzysku tych pierwiastków w Polsce i na świecie. Woda z odwiertu w miejscowości Rabe to 0.47% szczawa wodorowęglanowo – chlorkowo – sodowa z dodatkiem litu, żelaza i niewielkiej ilości arsenu. Woda leczy nadkwasotę, początkowe stadium cukrzycy, kamicę nerkową. Arsen w niskich dawkach może pomagać w terapii niektórych chorób nowotworowych, np. ostrej białaczki promielocytowej. Przeanalizowano wyniki badań składu chemicznego, oraz wyniki badań statystycznych wód gruntowych z Cudownych Źródeł i Zwykłych Źródeł , stwierdzając brak różnicy w składzie chemicznym.

Keywords: *brines, arsenic, recovery, boron, lithium, strontium, Miraculous Springs.*

Abstract
The aim of this study is to demonstrate the potential for economically recovering three elements—lithium, boron, and strontium—from water extracted from boreholes in Tyrawa Solna. Another objective is to show that the water from the Rabe borehole may be useful, to some extent, in treating certain types of cancer. The third aim is to determine whether the chemical composition of water from the Miraculous Springs significantly differs from that of Ordinary Springs. This work is a review based on the research results of other authors. Groundwater from the Carpathian region has been classified into three groups: Boreholes, Miraculous Springs, and Ordinary Springs. The results of the chemical analysis of these waters are presented in the study. The chemical composition of water from the Miraculous Springs and Ordinary Springs underwent statistical analysis. The brine from boreholes in Tyrawa Solna is suitable for industrial recovery of three elements: boron, lithium, and strontium. Physicochemical methods for recovering these elements in Poland as well as globally are described in detail. The water from the borehole in Rabe is a 0.47% bicarbonate-chloride-sodium mineral water, with the addition of lithium, iron, and a small amount of arsenic. The water helps to treat hyperacidity, early-stage diabetes, and kidney stones. Arsenic in low doses may be helpful in the therapy of certain cancers, such as acute promyelocytic leukemia. The results of chemical composition analysis and statistical studies of groundwater from Miraculous Springs and Ordinary Springs were examined, and no difference in chemical composition was found.

Wstęp

W Karpatach występują liczne źródła mineralne różnego rodzaju. Do wód źródlanych należą również solanki. Solanki to wody o wysokiej mineralizacji, przekraczającej 35 gdm^{-3} [12]. Wody te zawierają duże ilości jonów chlorkowych, sodowych i wapniowych. Znajdują się one najczęściej w odwiertach powstałych po poszukiwaniach złóż ropy naftowej i gazu ziemnego. Noszą nazwę wód złożowych [32,42].

Do innego typu źródeł należą szczawy zwykłe. Ich mineralizacja mieści się w zakresie od 0.6 do 6 gdm^{-3} , z ilością jonów HCO_3^- (90% mval dla anionów) oraz jonów Ca^{2+} (70% mval) i Mg^{2+} (30% mval) dla kationów [28].

Szczawy chlorkowe wykazują się mineralizacją od 1.0 do 28.0 gdm^{-3}. Jon chlorkowy przekracza 10 % mval, a nawet 32 % mval wśród anionów. Stosunek molowy jonów sodowych do chlorkowych wynosi powyżej 1.

Na obszarze całych Karpat występują licznie źródła siarczkowe o zasoleniu 0.3 do 3.6 gdm^{-3} z zawartością siarkowodoru w ilościach od 1 do 160 $mgdm^{-3}$ [28,31].

W Polskich Zewnętrznych Karpatach Wschodnich na południowy-wschód od Baligrodu, występuje w skałach mineralizacja arsenowo-rtęciowa. Teren ten jest określany przez geologów jako Łuska Bystrego. Z odwiertu Rabe 1 wypływa szczawa chlorkowa, bogata w jony litowe, żelazowe i małe ilości związków arsenu [25]. Dzięki obecności arsenu, zalicza się wodę mineralną z odwiertu ,w nieistniejącej już wiosce Rabe ,do unikalnej na skalę europejska. Właściwości lecznicze i toksyczne arsenu zależą od dawki i różnią się w wąskim zakresie. W związku z tym stosunkowo niska zawartość tego pierwiastka w wodzie w Rabe jest zjawiskiem pozytywnym [5,6,25].

* **Andrzej Łach**, Zespół Szkół nr 2 im. Grzegorza z Sanoka, ul. Stróżowska 15, 38-500 Sanok, https://orcid.org/0009-0008-1223-9568, e-mail: andrzejlach@poczta.onet.pl; **Monika Adamska**, Zespół Szkół nr 2 im. Grzegorza z Sanoka, ul. Stróżowska 15, 38-500 Sanok, https://orcid.org/0009-0008-2829-3446; **Paweł Ryba**, Szpital Specjalistyczny w Brzozowie. Podkarpacki Ośrodek Onkologiczny, ul. Ks. J. Bielawskiego 18, 36-200 Brzozów, https://orcid.org/0009-0003-1513-3674

W Bieszczadach znajdują się ,nie przebadane fizyko – chemicznie źródła, owiane legendą o ich cudownych właściwościach leczniczych i uzdrawiających, nazywane Cudownymi Źródłami. Niektóre z tych źródełek charakteryzują się ogromną popularnością. Obecnie występuje pewne zainteresowanie tymi źródłami [7,8,26,30].

Celem pracy jest zasugerowanie możliwości ekonomicznego odzysku z wód solankowych z odwiertów w Tyrawie Solnej na terenie Karpat Wschodnich trzech pierwiastków: litu, boru i strontu. Inne zadanie to wykazanie, że woda podziemna z odwiertu Rabe 1 nie tylko spełnia kryterium wody uzdrowiskowej (krenoterapia), ze względu na zawartość arsenu, ale dodatkowo, co jest bardzo śmiałym założeniem, może w pewnym stopniu być przydatna do leczenia niektórych chorób nowotworowych. Trzecim celem jest sprawdzenie korelacji (czy w istotny sposób się różnią) między sobą ze względu na skład chemiczny wody z Cudownych Źródeł i Zwykłych Źródeł.

Obszar badań

Dla Zewnętrznych Karpat Wschodnich [19] charakterystyczne są: płaszczowina skolska, centralne synklinorium, jednostka dukielska i płaszczowina czarnohorska (w części ukraińskiej). Już przed stu laty za granicę Karpat Zachodnich i Wschodnich przyjęto doliny: Sanu, Osławy, Osławicy i Przełęczy Łupkowskiej. Tyrawa Solna leży po wschodniej stronie Sanu i należy do Karpat Wschodnich. Zarówno Zewnętrzne Karpaty Zachodnie, jak i Wschodnie są zbudowane z piaskowców, zlepieńców i łupków, określanych łącznie nazwą fliszu.

Polską część Karpat Wschodnich zaliczono do okręgu Karpat Lesistych z podokręgami Bieszczadów i Pogórza Przemyskiego. Flora Karpat pochodzi częściowo z Azji, częściowo z Półwyspu Bałkańskiego, przy czym Karpaty Zachodnie są uboższe w gatunki od Karpat Wschodnich.

Surowce mineralne Zewnętrznych Karpat są ubogie. Eksploatowane od połowy XIX w. złoża ropy naftowej były skromne, ale miały w swoim czasie pewne znaczenie, dziś są prawie wyczerpane. Również zasoby gazu ziemnego są niewielkie. Pewną rolę gospodarczą odgrywają źródła mineralne, przyczyniając się do powstawania miejscowości uzdrowiskowych i ruchu rekreacyjnego [19].

Materiał i metody

Praca jest opracowaniem przeglądowym, opartym na wynikach badań innych autorów. Nazwiska autorów zostały zamieszczone w tab. 1., z przyporządkowaniem do odpowiednich wód podziemnych. Wody podziemne (rys.1) zostały podzielone na trzy grupy: Odwierty, Cudowne Źródła i Zwykłe Źródła. Na podstawie wyników badań, dotyczących odwiertów i źródeł, skompletowano tab. 2, która obejmuje zawartość kationów, anionów oraz mineralizacje rozpatrywanych wód. Klasyfikacja mineralizacji wg Ministra Zdrowia [35] jest przedstawiona w tab. 1.

Wody podziemne z odwiertów są ujmowane z większej głębokości, stąd charakter tych wód jest inny. W oparciu o dane geologiczne, zamieszczone we wstępie oraz dane literaturowe, sklasyfikowano wody z odwiertów oraz z kilku innych źródeł pod względem typu wody w tab. 3. Wyjątek stanowią wody siarczkowe, które przy sto-

POLSKIE ZEWNĘTRZNE KARPATY WSCHODNIE

Rys.1 Lokalizacja punktów badawczych
Fig.1 Localisation of test points

1+2 – Tyrawa Solna, 3 – Rabe, 4 – Zwierzyń, 5 – Zawóz, 6-Radoszyce, 7-Balnica, 8-Trepcza, 9 – Bykowce, 10 – Mików, 11 – Cisna

Tabela 1. Identyfikacja punktu badawczego
Table 1. Identification of a research point

PARAMETR / MIEJSCOWOŚĆ	NR STANOWISKA	PIŚMIENNICTWO	GPS N	GPS E	MINERALIZACJA gdm ³	MINERALIZ. wg. MIN. ZDROWIA	TYP WODY
ODWIERTY							
TYRAWA SOLNA „Tyrawa”	1	Rajchel 2016	49°36’21”	22°17’68”	105	wysoka	solanka
TYRAWA SOLNA „Warzelnia”	2	Rajchel 2016	49°36’23”	22°16’79”	52	wysoka	solanka
RABE „Anna”	3	Łach 2013	49°18’21”	22°14’41”	4.7	wysoka	szczawa chlorkowa
CUDOWNE ŹRÓDŁA							
ZWIERZYŃ	4	Łach 2005	49°26’25”	22°22’48”	0.634	średnia	szczawa zwykła
ZAWÓZ	5	Pytka 2005	49°19’42”	22°26’13”	0.359	niska	zwykła
RADOSZYCE	6	Kaczmarski 2019	49°17’47”	22°01’33”	0.310	niska	zwykła
BALNICA	7	Pytka 2005	49°12’49”	22°10’45”	0.071	niska	zwykła
ZWYKŁE ŹRÓDŁA							
TREPCZA	8	Chorostyński 2018	49°35’17”	22°11’59”	0.614	średnia	szczawa chlorkowa
BYKOWCE	9	Chorostyński 2018	49°32’58”	22°15’50”	0.467	niska	siarczkowa
MIKÓW	10	Kaczmarski 2019	49°17’18”	22°08’21”	0.458	niska	zwykła
CISNA	11	Łach 2005	49°12’48”	22°19’45”	0.202	niska	zwykła

Tabela 2. Minerały, kationy, aniony, mineralizacja

Table 2. Minerals, cations, anions, mineralization

mgdm^{-3} NR stanow.	Na^+	K	Ca^{2+}	Mg^2	Suma kationów	HCO_3-	Cl	SO_4^{2-}	Suma anionów	Mineralizacja (kt + an)
ODWIERTY										
1	34380	218	4587	572	39757	86	65367	1	65454	105211
2	18650	415	1715	211	20991	296	31238	1	31535	52526
3	1323	35	60	14	1432	2532	744	12	3288	4720
CUDOWNE ŹRÓDŁA										
4	20	6	65	21	112	451	52	19	522	634
5	4	1	66	15	86	258	1	14	273	359
6	8	1	63	4	76	219	5	10	234	310
7	2	1	14	2	19	42	1	9	52	71
ZWYKŁE ŹRÓDŁA										
8	41	1	97	13	152	390	5	67	462	614
9	25	4	79	15	123	342	1	1	344	467
10	9	1	73	21	104	329	6	19	354	458
11	12	1	45	2	60	135	4	3	142	202

RABE | BALNICA | ZWIERZYŃ

TREPCZA | BYKOWCE | TYRAWA SOLNA

Rys.1 Odwierty. Źródła. Kapliczki

Fig.1Wells. Sources. Shrines

Photos. A. Łach + A. Chorostyński

sunkowo niskiej mineralizacji – powyżej 0.3 gdm^{-3} (Wstęp) (tab.3) zawierają siarkowodór H_2S w ilości większej niż 1.0 mgdm^{-3} (siarka dwuwartościowa) (tab.3) i zaliczane są do wód "swoistych leczniczych siarczkowych".

Skład chemiczny (tab.2) Cudownych Źródeł oraz Zwykłych Źródeł był badany statystycznie (tab.4), za pomocą prostej ale efektywnej metody testu t-Studenta. Dlatego źródła wyżej wymienione wybrano na podstawie literatury losowo. Z opisanych źródeł z terenu badań (rys.2.) wybrano cztery źródła cudowne i z wielu źródeł zwykłych zakwalifikowano również cztery. Typ wody w obu grupach wód źródlanych wybrano również losowo. Nie klasyfikowano do analizy statystycznej odwiertów, różnego rodzaju studni, tylko i wyłącznie źródła najczęściej gruntowe.

Badania statystyczne

W analizach chemicznych chcąc odróżnić od siebie dwie wartości średnie i określić czy są inne w sposób istotny, stosuje się prosty i efektywny test statystyczny. Ze wzorów matematycznych oblicza się kryterium testujące, które przy przyjętym poziomie prawdopo-

Tabela 3. Typ wody

Table 3. Water Type

NR Stanowiska	HCO % mval	Cl % mval	Ca^2 % mval	Mg^2 % mval	Na^+mol / Cl mol	CO mg dm^{-3}	H S mg dm^{-3}	Zakres mineralizacji (literatura) gdm ^{3}	Minerali-zacja gdm^3	Li^+ mg dm^{-3}	Sr^2 mg dm^{-3}	HBO mg dm^{-3}	As^3 µg dm^{-3}	TYP WODY
1	0.08	99.9	12.8	2.68	0.81	-	-	>35	105	29.8	420	627	-	solanka
2	0.55	99.2	9.3	1.90	0.92	-	-	>35	52	17.2	195	480	-	solanka
3	66.2	33.4	4.8	1.87	2.74	122.5	-	1.0-28.0	4.7	2.0	b.d.	79	26	szczawa chlorkowa
4	79.9	15.8	55.0	29.7	0.58	b.d.	-	0.6-6.0	0.63	<0.1	-	-	-	szczawa zwykła
8	80.7	1.77	62.7	13.9	12.7	b.d.	-	1.0-28.0	0.61	<0.1	-	b.d.	-	szczawa chlorkowa
9	99.1	0.53	61.8	19.7	38.9	-	1.01	0.3-3.6	0.47	<0.1	-	2.88	-	siarczkowa

dobieństwa można porównać z wartością krytyczną dla tego testu. Wartości krytyczne znajdujemy w odpowiednich tablicach.

Poziom prawdopodobieństwa określamy jako poziom istotności α, dla którego następuje porównanie wartości znalezionej z wartością odczytaną z tablicy. W analizie chemicznej korzystamy często z testu t-Studenta [40].

Wyniki i dyskusja

Mineralizacja wód (1,2) przekracza 35 gdm^{-3}, co klasyfikuje źródła do solanek (tab.3) [12]. Zasolenie jest tak wysokie, że wody nie są zdatne do picia [35]. Wysoko zmineralizowane (tab.1) (Rozporządzenie, 2003) wody 1 i 2 zawierają kwas metaborowy HBO_2 627 $mgdm^{-3}$ (bor 155 $mgdm^{-3}$) i HBO_2 480 $mgdm^{-3}$ (bor 118 $mgdm^{-3}$). Solanki (tab.1) te zawierają również lit w ilości 29.8 $mgdm^{-3}$ i 17.2 $mgdm^{-3}$ oraz stront 420 $mgdm^{-3}$ i 195 $mgdm^{-3}$ (tab.3). Stężenia boru przekraczają 100 $mgdm^{-3}$, stężenia litu są wyższe od 10 $mgdm^{-3}$, a stężenie strontu w wodzie (1) wynosi około 500 $mgdm^{-3}$ [32,42]. Przekroczenie ww. stężeń oznacza, że wymienione pierwiastki nadają się do opłacalnego przemysłowego odzysku. Wszystkie trzy pierwiastki wykazują koncentracje spełniające kryterium, które jest podstawą do odzysku przemysłowego pierwiastków z solanek. Reasumując solanki 1+2 (tab.1,3) można uznać za potencjalne cenne źródło surowców mineralnych.

W celu odzysku boru z wody można użyć szeregu metod i technik, przez zastosowanie materiałów ilastych [18,20] oraz elektrokoagulacji [15] i dwuwarstwowych wodorotlenków Mg/Al [16] – są to dwie ostatnio przetestowane technologie [29].

Lit można odzyskiwać z solanek wykorzystując elektrodializę [44], nanofiltrację [2,39], odwróconą osmoze [22] oraz destylację membranową (perwaporację) [23] [9,42].

Prace nad odzyskiem strontu z wód złożowych, występujących razem z węglowodorami , prowadzone są w Chinach (basen Qaidam). Solanki te mają duży potencjał do zagospodarowania, pod kątem odzysku z nich surowców mineralnych [42]. Obecnie próby eksploatacji prowadzone są na złożu Nanyishan [11].

Woda ze stanowiska (3) (tab.1), zawierająca arsen (tab.3) w ilości 26 μgdm^{-3} ,nie nadaje się do spożycia – Minister Zdrowia [36] 10 μgdm^{-3}, ale nadaje się do kuracji pitnych – Minister Zdrowia [34] 50 μgdm^{-3} jako woda uzdrowiskowa [1]. Arsen należy do składników niepożądanych w wodach do spożycia, ze względu na właściwości toksyczne i kancerogenne [10,41,43].

Obecnie z wód uzdrowiskowych usuwa się arsen [10]. Dla wody arsenowej (3) (tab.3) z Rabe charakterystyczna jest zawartość arsenu 10-30 μgdm^{-3} [1,5,6,25].

Arsen może mieć właściwości lecznicze, to czy jest trucizną czy lekiem zależy od dawki [21]. Dawniej był używany w medycynie tradycyjnej, np. do leczenia astmy. Od 2000 r. zaczęto stosować tritlenek arsenu (arszenik) w onkologii [1]. Szczególnie dobre wyniki uzyskiwano w leczeniu ostrej białaczki promielocytowej (akute promyelocytic leukemia APL) [3,14]. Arsen stosowano do leczenia różnych nowotworów, jednak uzyskiwano najlepszy efekt przy leczeniu białaczki promielocytowej [21,37,38].

Jako bezpieczną dawkę As_2O_3 dla dorosłego człowieka ustalono 10-15 µg/dobę, natomiast dawka toksyczna wynosi 5-50 mg/dobę [13]. Dawka śmiertelna As_2O_3 to 70-200 mg [33] [1].

Warto dodać, że woda (3) to „naturalna woda mineralna z wysoką zawartością chlorku sodu" – suma sodu i chlorków przekracza 1000 $mgdm^{-3}$ (tab.2) [27], wskazana do picia w upalne dni, uzupełnianie utraconego z potem NaCl. Woda (3) to również szczawą z zawartością rozpuszczonego CO_2 w ilości ponad 1000 $mgdm^{-3}$ (tab.3). Zawartość dwutlenku węgla w szczawach jest określana przez współczynniki farmakodynamiczne i odpowiadające im nazwy wód [34].

Jeżeli w wodzie źródlanej stężenie wodorowęglanów utrzymuje się przez dłuższy czas na poziomie 600 $mgdm^{-3}$ to taką wodę, zgodnie z kryterium fizjologiczno – odżywczym, można nazwać „naturalna woda mineralna z zawartością wodorowęglanów" [27]. Woda o takich właściwościach i składzie leczy nadkwasotę [5], początkowe stadia cukrzycy [4] i kamicę nerkową [5].

Na podstawie danych literaturowych dla Cudownych Źródeł (4-7) oraz Zwykłych Źródeł (8-11) w tab. 2 skompletowano zawartość (stężenie) w wodach podziemnych (gruntowych) jonów sodu, potasu, wapnia, magnezu (kationy) oraz wodorowęglanów, chlorków i siarczanów (VI) (aniony) plus mineralizacje (kationy + aniony). Samo skompletowanie tych wartości nie dostarcza żadnych wniosków. Policzenie wartości średnich zawartości ww. jonów (tab.4) również o niczym nie informuje. O jaką informację może chodzić? Jak sama nazwa wskazuje, wody z Cudownych Źródeł, według tego co podają legendy, mają leczyć choroby i niedyspozycje.

Podchodząc do zagadnienia krytycznie, chcąc potwierdzić lub zaprzeczyć tej tezie, należy wykazać różnice medyczną lub różnice przynajmniej w składzie chemicznym między wodami „cudownymi" a wodami źródlanymi (zwykłymi). Biorąc pod uwagę wody z Cudownych Źródeł i „analogicznych" Zwykłych Źródeł, raczej trudno oczekiwać innych różnic niż skład chemiczny. Jedynie głębokość ujęcia może stanowić różnicę ale aspekt ten wydaje się mało znaczący z punktu widzenia medycznego. Jak wykazać różnice w składzie chemicznym pomiędzy zawartością tych samych jonów oraz różnice między ich obliczonymi wartościami średnimi?

Jest na to prosty i skuteczny sposób – analiza statystyczna, a dokładnie test t-Studenta (tab.4). Jak wiadomo, test przede wszystkim wskazuje, czy pomiędzy dwiema obliczonymi wartościami średnimi, np. stężeniami jonów, występuje istotna różnica ze statystycznego punktu widzenia, czyli można powiedzieć różnica w rzeczywistości. Gdyby taka różnica występowała w przypadku wszystkich jonów, można byłoby stwierdzić, że jest istotna różnica między składem

chemicznymi źródeł Cudownych i Zwykłych. Jeżeli źródła różnią się składem chemicznym, to mogą mieć inne właściwości medyczne czyli część z nich może leczyć choroby.

Niestety wyniki testu są jednoznaczne (tab.4). Badania statystyczne wykazały, że pomiędzy wodami z Cudownych Źródeł i ze Zwykłych Źródeł nie ma żadnej różnicy pod względem chemicznym, a co za tym idzie, prawdopodobnie mają te same właściwości medyczne, a wręcz ich brak.

Jak wytłumaczyć, że wody z Cudownych Źródeł leczą ludzi? Bardzo prosto. Leczy głęboka i gorąca wiara, a nie medycyna, fizyka czy chemia. Może to i dobrze ?

Wnioski

1. W Tyrawie Solnej z dwóch odwiertów wylewa się solanka o bardzo wysokiej mineralizacji powyżej 50 oraz powyżej 100 gdm^{-3}.
2. Koncentracja minerałów w solankach z Tyrawie Solnej jest tak wysoka, że można odzyskiwać z wody w sposób opłacalny ekonomicznie trzy pierwiastki: bor, lit i stront.
3. Odzysk boru, litu i strontu z wód solankowych obecnie jest pod względem technicznym opracowany w sposób wyczerpujący, w oparciu o zaawansowane technologie fizykochemiczne. Jednak nadal prowadzone są badania w tym zakresie.
4. Woda z odwiertu w Rabe zawiera arsen o stężeniu uzdrowiskowym. Arsen może mieć właściwości lecznicze, szczególnie może pomagać w terapii niektórych chorób nowotworowych, w tym ostrej białaczki promielocytowej.
5. Jak dawniej wykazano, niska dawka arsenu może mieć korzystne zastosowanie w medycynie, np. w leczeniu astmy.
6. Woda z Rabe, ze względu na wysoką zawartość sodu i chlorków, jest wskazana do picia w upalne dni oraz w trakcie pracy fizycznej – uzupełnianie w organizmie niedoboru chlorku sodu.
7. Woda podziemna z Rabe wykazuje znaczne stężenie wodorowęglanów, co powoduje pozytywne działanie w początkowych stadiach cukrzycy.
8. Wyżej wymieniona woda, ze względu na wodorowęglany, leczy nadkwasotę i kamicę nerkową.
9. W oparciu o wyniki badań autorów cytowanych prac oraz badania statystyczne autorów tej pracy wykazano, że wody gruntowe z Cudownych Źródeł oraz ze Zwykłych Źródeł nie różnią się składem chemicznym.
10. Ten sam skład chemiczny Cudownych Źródeł i Zwykłych Źródeł sugeruje, że pod względem medycznym źródła te są w istocie takie same. Z tego można wnioskować, że leczenie różnych schorzeń przez Cudowne Źródła wynika z głębokiej wiary, a nie z medycyny czy chemii.

Podsumowanie

W Karpatach występują solanki (mineralizacja przekracza 35 gdm^{-3}) tylko w dwóch miejscowościach, w Soli k. Żywca i Tyrawie Solnej k. Sanoka. Jak wskazują nazwy, w dawnych czasach w miejscowościach tych zajmowano się warzelnictwem soli [32]. Obecnie można wykorzystać fakt wysokiego zasolenia wód z odwiertów, gdyż związane jest to z wysokim stężeniem niektórych składników mineralnych. Stężenie boru, litu i strontu w solankach z Tyrawy Solnej jest tak duże, że odzysk tych pierwiastków, z wymienionych wód ,jest opłacalny przemysłowo.

Z odwiertu w Rabe z głębokości 70 metrów na obszarze o mineralizacji arsenowo-rtęciowej na południowy wschód od Baligrodu wypływa woda o wysokiej mineralizacji (około 5 gdm^{-3}) z zawartością arsenu [25]. Stężenie arsenu nie przekracza wartości uzdrowiskowej. Małe ilości arsenu mogą być pomocne w terapii niektórych chorób nowotworowych. Woda z odwiertu dodatkowo leczy nadkwasotę i kamicę nerkową [1,5].

W Bieszczadach, wśród wielu interesujących obiektów abiotycznych, na uwagę zasługują liczne źródła, które są ważnym elementem przyrody i kultury tego obszaru. Wśród mnogości naturalnych wypływów wody na powierzchnię Ziemi są również takie, które dla miejscowej ludności mają wyjątkowe znaczenie. Wypływającej wodzie przypisywane są uzdrawiające właściwości. Owe cudowne źródła, nazywane są „świętymi źródłami", dlatego wybudowano przy nich kapliczki. Z tymi miejscami wiążą się wydarzenia religijne, legendy lub historyczne przekazy [30].

Należy zadać sobie pytanie. Czy Cudowne Źródła naprawdę leczą? Jest to bardzo możliwe, tylko przyczyna jest inna. Leczy gorąca i głęboka wiara. Natomiast pod względem fizycznym (głębokość), przede wszystkim chemicznym oraz medycznym wody z Cudownych Źródeł i Zwykłych Źródeł nie różnią się między sobą.

LITERATURA

[1] Adamska, M., Pasztyła, G., Wachel, T. 2021. Analiza wody z Rabe cz. III. Pierwiastki śladowe: arsen – trucizna czy lek? *LAB Laboratoria, Aparatura, Badania,* 26(4), 22-26.

[2] Bi, Q., Zhang, Z., Zhao, C., Tao, Z. 2014. Study on the recovery of lithium from high Mg^{2+}/Li^{+} ratio brine by nanofiltration. *Water Science and Technology*, vol. 70(10), 1690-1695. DOI: 10.2166/wst.2014.426.

[3] Biedroń, M., Wróbel, T., Mazur, G., Kuliczkowski, K. 2003. Zastosowanie trójtlenku arsenu w leczeniu nowotworów hematologicznych. *Nowotwory*, 53(4), 422-427.

[4] Błaszczyk, U., Tuszyński, T. 2007. Wody mineralne i ich znaczenie w profilaktyce zdrowotnej. Elamed Media Group. *Laboratorium*. Katowice: (4), 20-23.

[5] Chorostyński, A., Łach, A., Pasztyła, G. 2016. Minerały, metale ciężkie, medycyna, analiza wody z Rabe cz. II. *LAB Laboratoria, Aparatura, Badania*, 21(1), 44-52.

[6] Chorostyński, A., Łach, A., Pasztyła, G. 2018. Physicochemical parameters and bacteriology of mineral and sulphate waters discovered around Sanok and Lesko, and the prospects for their medicaluse. *Acta Sci. Pol. Formatio Circumiectus*, 17(1), 113-126. DOI: 10.15576/ASP.FC/2018.17.1.103.

[7] Chowaniec, J. 2007. „Cudowne źródełka" Podkarpacia. IV Konferencja Naukowo-Techniczna „Błękitny San". Państwowy Instytut Geologiczny Oddział Karpacki w Krakowie.

[8] Chowaniec, J., Górka, J. 2002. Ekspertyza hydrogeologiczna dotycząca występowania wód mineralnych na obszarze województwa podkarpackiego oraz możliwości ich wykorzystania. Rzeszów: Arch. U.W.

[9] Dąbrowski, K. M., Zając, M., Kozieł, K. 2021. The concept of lithium production from thermal water deposits with the use of membrane technologies. Kraków: *Wydawnictwa AGH*.

[10] Dobrzyński, D., Stępień, M. 2009. Ocena dystrybucji arsenu w wybranych wodach leczniczych Sudetów na podstawie filtracji membranowej i modelowania specjacyjnego. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 436, 95-102.

[11] Dong, Y. P., Meng, Q. F., Feng, H. T., Cui, X. M., Xu, B., Wu, W., Gao, D. D., Li, W. 2009. Separation and economic recovery of strontium from Nanyishan oil-field water, China. *Natural Resources and Environmental Issues*, 15(42), 203-208.

[12] Dowgiałło, J. 2002. Hydrogeological dictionary. Warszawa: Państw. Inst. Geol.

[13] Hoffman, E., Mielicki, W. P. 2013. Trójtlenek arsenu: wpływ na proces wzrostu i różnicowania komórek nowotworowych oraz możliwe zastosowanie w terapii choroby nowotworowej. *Postępy Hig. Med. Dośw*., 67, 817-827.

[14] Jędrzejczak, W. W. 2001. Trójtlenek arsenu w leczeniu ostrej białaczki promielocytowej. *Współcz. Onkol*., 5(4), 145-146.

[15] Jiang, J. Q., Graham, N., Andre, C., Kelsall, G. H., Brandon, N. 2002. Laboratory Study of Electro-Coagulation-Flotation for Water Treatment. *Water Res*., 36, 4064. DOI: 10.1016/s0043-1354(02)00118-5.

[16] Jiang, J. Q., Xu, Y., Simon, J., Quill, K., Shettle, K. 2007. Laboratory Study of Boron Removal by Mg/Al Double-Layered Hydroxides. *Ind. Eng. Chem. Res*., 46, 4577. DOI: 10.1021/ie0703639.

[17] Kaczmarski, M., Chorostyński, A., Łach, A., Wrona, M. 2019. An analysis of bioelements in the Skurce waters of Sanok district on the border of the Eastern and Western Carpathians and their impact on the functioning of the human body. *Rocznik Ochrona Środowiska*,21, 926-950.

[18] Kavahan, S., Yurdakoc, M., Şekl, Y., Yurdakoc, K. 2006. Removal of boron from aqueous solution by clays and modified clays. *J. Colloid Interface Sci*., 293.1: 36-42. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.06.048.

[19] Kondracki, J. W. 2011. Geografia regionalna Polski. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.

[20] Kotowski, T., Satora, S. 2011. Conception of the desalination plant at Bańska Niżna – usability of a post-proces concentrate. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 445, 309-316.

[21] Kulik-Kupka, K., Koszowska, A., Brończyk-Puzoń, A., Nowak, J., Gwidek, K., Zubelewicz-Szkodzińska, B. 2016. Arsen – trucizna czy lek? *Medycyna Pracy*, 67(1), 89-96.

[22] Li, J., Wang, M., Zhao, Y., Yang, H., Zhong, Y. 2018. Enrichment of lithium from salt lake brine by forward osmosis. *Royal Society open science*, vol. 5(10). DOI: 10.1098/rsos.180965.

[23] Li, X., Mo, Y., Qing, W., Shao, S., Tang, C.Y., Li, J. 2019. Membrane-based technologies for lithium recovery from water lithium resources: A review. *Journal of Membrane Science*, vol. 591.

[24] Łach, A. 2005. Szukamy wód uzdrowiskowych na Podkarpaciu. *Bioskop*. Warszawa.

[25] Łach, A., Pasztyła, G. 2013. Unikalne wody litowo-arsenowe. *LAB Laboratoria Aparatura, Badania* 6. Katowice: Roble Sp. z o.o.

[26] Michalczyk, Z., red. 2001. Źródła Wyżyny Lubelskiej i Roztocza. Lublin: *Wydawnictwo Uniwersytetu MCS*.

[27] Michalski, R. 2006. Wody mineralne – pić albo nie pić? *Laboratorium*. Wyd. ELAMED. Katowice: (11).

[28] Paczyński, B., Sadurski A., red. 2007. Regional hydrogeology of Poland. Vol. 2, Waters mineral, healing and thermal and mine. Warszawa: *Państw. Inst. Geol*., 204.

[29] Pasiecznik, I., Szczepaniak, W., Mańczak, M. 2009. Boron removal from aqueous solutions in presence of phosphate ions. Institute of Environment Protection Engineering, Wrocław University of Technology. pl. Grunwaldzka 9. Wrocław.

[30] Pytka, P. 2005. Bieszczadzkie „święte źródła" – cenne obiekty krajobrazu kulturowego. *Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska. Sectio B. Geographia, Geologia, Mineralogia et Petrographia.* Lublin: Vol. LX.

[31] Rajchel, L. 2000. Źródła wód siarczkowych w Karpatach Polskich. *Geologia. AGH*, 26(3), 309-373.

[32] Rajchel, L. 2016. Brine springs of Tyrawa Solna within the skole unit of the Outer Carpathians. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 466, 253-260. DOI: 10.5604/01.3001.0009.4329

[33] Richard, C., Dart. 2003. Medical toxicology. Philadelphia: Lippincott, Williams and Wilkins.

[34] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 kwietnia 2006 r. w sprawie zakresu badań niezbędnych do ustalenia właściwości leczniczych naturalnych surowców leczniczych i właściwości leczniczych klimatu, kryteriów ich oceny oraz wzoru świadectwa potwierdzającego te właściwości. Dz. U. z 2006 r. Nr 80, poz. 565.

[35] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 18 kwietnia 2003 w sprawie szczególnych warunków sanitarnych oraz wymagań w zakresie przestrzegania zasad higieny w procesie produkcji lub w obrocie naturalnymi wodami mineralnymi i naturalnymi wodami źródlanymi. Dz. U. z 2003 r. Nr 89, poz. 842.

[36] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz. U. z 2017 r., poz. 2294.

[37] Schiller, G. J., Slack, J., Hainsworth, J. D., Mason, J., Saleh, M., Rizzieri, i wsp. 2006. Phase II multicenter study of arsenic trioxide in patients with myelodysplastic syndromes. *J. Clin. Oncol.,* 24(16), 2456-2464.

[38] Shen, Z. X., Chen, G. Q., Ni, J. H., Li, X. S., Xiong, S. M., Qui, Q. Y. 1997. Use of arsenic trioxide (As_2O_3) in the treatment of acute promyelocytic leukemia (APL) II. Clinical efficacy and pharmacokinetics in relapsed patients. *Blood*, 89(9), 3354-3360.

[39] Sun, S. Y., Cai, L. J., Nie, X. Y., Song, X., Yu, J. G. 2015. Separation of magnesium and lithium from brine using Desal nanofiltration membrane. *Journal of Water Process Engineering,* vol. 7. 210-217. DOI: 10.1016/j.jwpe.2015.06.012.

[40] Szczepaniak, W. 2019. Metody instrumentalne w analizie chemicznej. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.

[41] TOXICOLOGICAL. 2007. Profile for arsenic. US Department of Health and Human Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 559.

[42] Uliasz-Misiak, B. 2016. Water accompanying hydrocarbon deposits as a potential source of iodine, lithium and strontium. *Gosp. Sur. Miner*., 32. 2, 31-44. DOI: 10.1515/gospo-2016-0012.

[43] USNRC. 2001. Arsenic in drinking water. D.C. United States National Research Council, *National Academy Press*, Washington.

[44] Yaroshchuk, A., Bruening, M. L., Zholkovskiy, E. 2019. Modelling nanofiltration of electrolyte solutions. *Advances in Colloid and Interface Science*. vol.268, 39-63. DOI: 10.1016/j.cis.2019.03.004.