

Zmienność parametrów chemicznych i izotopowych wody z odwiertu Franciszek w Wysowej-Zdroju

Marek Duliński¹, Paulina Dembska-Sięka², Lucyna Rajchel², Zbigniew Gorczyca¹

Variability of chemical and isotopic parameters of water from the Franciszek borehole in the Wysowa-Zdrój. *Prz. Geol.*, 65: 951–955.

Abstract. Mixing of two water components and simultaneous contact with geogenic carbon dioxide are the characteristic features of water from the Franciszek borehole in the Wysowa-Zdrój. During the last 45 years a systematic, slow decrease of water mineralization of this borehole has been observed. This may be due to several reasons: i) increased contribution of the infiltration component in the total inflow to the well, ii) gradual decrease of mineralization of diagenetic water or, iii) local changes of gaseous, geogenic carbon dioxide within the reservoir. Results of chemical and stable isotope measurements from the timespan of 42 years are discussed in the paper. The PHREEQC code was used in the analysis of chemical data and in the numerical simulation of possible processes leading to the observed changes in the water mineralization. Results of chemical calculations and stable isotope data are consistent and prove that decrease of water mineralization in the Franciszek borehole is caused by increased contribution of water of infiltration origin.

Keywords: Wysowa-Zdrój, mixing of waters, water mineralization, stable isotopes

Uzdrowisko Wysowa-Zdrój jest położone w Karpatach, w południowej części jednostki magurskiej, w obrębie raczańskiej strefy tektoniczno-facjalnej, zbudowanej z fliszowych utworów paleogeńsko-kredowych. Są to: warstwy ropianieckie (inoceramowe); piaskowce gruboławicowe z Mutnego, łupki pstry, warstwy hieroglifowe i warstwy magurskie, przykryte utworami czwartorzędowymi. Głównym elementem tektonicznym tego rejonu jest antyklina Wysowej–Blechnarki o kierunku SE–NW. Przecinają ją uskoki poprzeczne i podłużne, rozbijając strukturę Wysowej na szereg bloków przesuwanych względem siebie (Węclawik, Wójcik, 1993).

Środowiskiem występowania wód mineralnych Wysowej są najstarsze, kredowe warstwy ropianieckie, wykształcone w postaci drobnorytmicznego fliszu. Są to cienkie ławice piaskowców o spoiwie wapnistym, przekładane łupkami ilastymi i przykryte łupkami pstryymi z wkładkami piaskowców cienkoławicowych. W stropie występuje nieciągła pokrywa rzecznych utworów czwartorzędowych o zmiennej miąższości (Węclawik, Wójcik, 1991). Warunki hydrogeologiczne w rejonie Wysowej są skomplikowane, brak tu szczelnego poziomu nieprzepuszczalnego izolującego utwory fliszowe od osadów czwartorzędowych w zbiorniku podziemnym, który posiada gęstą sieć szczelin, a nawet kawern, i jest zaangażowany tektonicznie. Strefy nieciągłości są głównymi drogami krążenia wód i nasycającego je CO₂. Istnieje tu również prawdopodobieństwo krążenia wód za pośrednictwem niewłaściwie zlikwidowanych licznych starych ujęć.

W rejonie Wysowej mineralne szczawy chlorkowe udokumentowano 14 odwiertami o głębokości od 14,5 m (odwiert Józef I) do 100 m (odwiert Aleksandra). Są to wody diagenetyczne zmieszane w różnych proporcjach z wodami infiltracyjnymi, które zostały nasycone subdukcyjnym dwutlenkiem węgla (Rajchel, 2012). Ujęcia są zlokalizowane w Parku Zdrojowym i w jego otulinie. Do

badań wytypowano wodę udostępnioną odwiertem Franciszek (W-14) o głębokości 50 m, który wykonano w 1972 r. Ujmuje on wody mineralne typu szczawy z warstw ropianieckich z interwału głębokości 28–47 m p.p.t. Aktualnie mineralizacja wody wynosi 14 800 g/dm³, pH 6,8, a zawartość CO₂ 2100 mg/dm³. Z hydrochemicznego punktu widzenia jest to woda typu HCO₃–Cl–Na+CO₂+I. Składnikiem swoistym nadającym wodzie cech leczniczych jest mineralizacja, CO₂ i jod, którego zawartość obecnie wynosi ok. 2,2 mg/dm³. Eksploatacja wody z odwiertu Franciszek jest samoczynna, wzbudzana dwutlenkiem węgla ze złoża. Mineralne szczawy z tego odwiertu zostały uznane za lecznicze. Są one wykorzystywane do krenoterapii w Pijalni Wód Mineralnych, położonej na terenie Parku Zdrojowego, oraz są butelkowane pod handlową nazwą „Woda lecznicza Franciszek”.

W ciągu ostatnich 45. lat jest obserwowany systematyczny, powolny spadek mineralizacji wody w odwiercie Franciszek w Wysowej-Zdroju. Z teoretycznego punktu widzenia może on być spowodowany: (i) zwiększonym udziałem wód infiltracyjnych (meteorycznych), (ii) spadkiem mineralizacji wód diagenetycznych i/lub (iii) lokalnymi zmianami w obrębie rezerwuaru gazowego, geogenicznego dwutlenku węgla.

Głównym celem prezentowanej publikacji było dokonanie analizy dostępnych archiwalnych danych chemicznych i izotopowych pod kątem ich przydatności do określenia przyczyn i trendów systematycznych zmian obserwowanych w wodzie z ujęcia Franciszek.

METODYKA BADAŃ

W pracy wykorzystano archiwalne dane chemiczne i izotopowe, dotyczące ujęć Franciszek, Aleksandra oraz R-1 w Wysowej-Zdroju. Oprócz analiz zleczanych przez Uzdrowisko Wysowa, zestaw danych analitycznych objął

¹ AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica w Krakowie, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; marek.dulinski@fis.agh.edu.pl.

² AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica w Krakowie, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków.

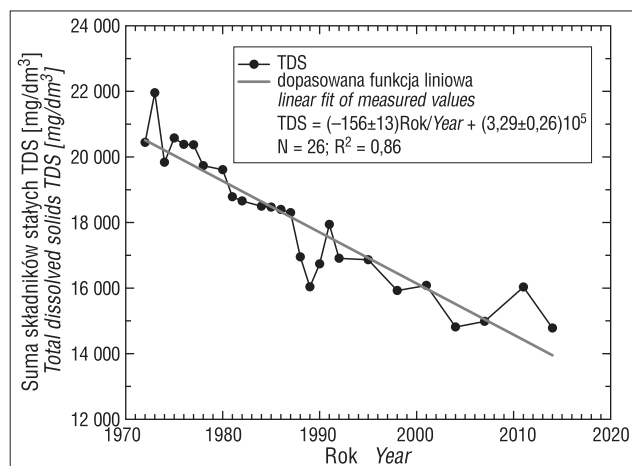
również wyniki badań wykonanych przez Rajchel i Dulińskiego, a w części izotopowej przez Dowgiałę (1973) oraz Leśniaka (1980). W nielicznych przypadkach zastosowano procedurę eliminacji pewnych danych z uwagi na wyraźną ich niezgodność z wcześniejszymi oraz późniejszymi oznaczeniami (np. rezultaty analiz stężenia wodorowęglanów zarówno w wodzie z odwiertu Aleksandra, jak i Franciszek wykonanych w 1983 r.). W szeroko rozumianej czasowej analizie zmian mineralizacji wody wykorzystano dane chemiczne (opracowane za pomocą programu PHREEQC) oraz dane izotopowe. Wyniki badań izotopowych o charakterze monitoringowym (dotyczące ujęć Aleksandra i Franciszek), wykonane przez Leśniaka w latach 1976–1977 (Leśniak, 1980) zostały uśrednione na potrzeby niniejszego opracowania.

WYNIKI BADAŃ

Zmienność czasowa głównych składników mineralizacji

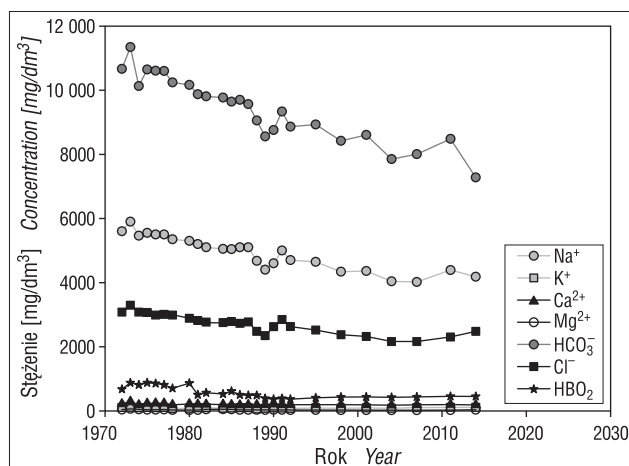
Odwiert Franciszek (W-14) w Wysowej Zdroju posiada 34 oznaczenia składu chemicznego i parametrów fizykochemicznych wody, wykonanych w latach 1972–2014. W tym okresie obserwowano systematyczny spadek sumy składników stałych: od ok. 20 400 mg/dm³ w 1972 r. do zaledwie 14 800 mg/dm³ w 2014 r. Przebieg zmian mineralizacji wody w czasie ilustruje rycina 1, a strukturę tych zmian – rycina 2.

Średni spadek sumy składników stałych wynosi (156 ± 13 mg/dm³/rok). Spadek ten w 98,5% jest spowodowany sukcesywnym zmniejszaniem się stężenia czterech głównych składników mineralizacji wody: jonów wodorotlenowych HCO₃⁻ (79,3 ± 6,0 mg/dm³/rok), jonów sodu Na⁺ (40,7 ± 3,4 mg/dm³/rok), jonów chlorkowych Cl⁻ (22,8 ± 2,4 mg/dm³/rok) oraz kwasu metaborowego HBO₂ (11,1 ± 2,1 mg/dm³/rok). W początkowym okresie obserwacji stężenie kwasu metaborowego sięgało 900 mg/dm³ i sukcesywnie malało, żeby w 1989 r. osiągnąć wartość na poziomie 400 mg/dm³. Od tego czasu stężenie tego składnika pozostaje praktycznie na stałym poziomie ok. 410–450 mg/dm³ bez jakichkolwiek systematycznych zmian. Jak wynika z danych



Ryc. 1. Czasowa ewolucja sumy składników stałych w wodzie z odwiertu Franciszek

Fig. 1. Temporal changes of the total dissolved solids in water from the Franciszek borehole



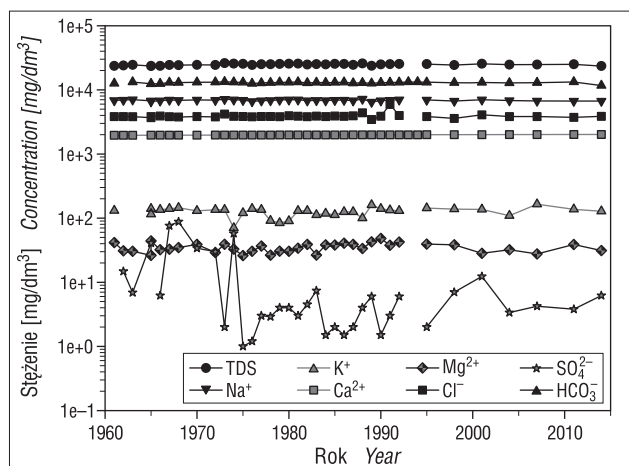
Ryc. 2. Zmienność czasowa głównych składników mineralizacji wody z odwiertu Franciszek

Fig. 2. Concentration of the main chemical constituents of water in the Franciszek borehole as a function of time

analitycznych, sukcesywny spadek mineralizacji wody dotyczy zarówno składników związanych ze składową diagenetyczną (dehydratacyjną), reprezentowaną przez wodę z odwiertu Aleksandra, jak i jonów wodorowęglanowych, których poziom jest sterowany ciśnieniem geogenicznego dwutlenku węgla. Utrzymywanie się stwierdzonych tendencji spadkowych w przyszłości oznacza, że ok. 2040 r. suma składników stałych w wodzie z odwiertu Franciszek spadnie poniżej 10 000 mg/dm³.

Mineralizacja składowej diagenetycznej

Dane analityczne dowodzą, że mineralizacja składowej diagenetycznej, dostępnej odwiertem Aleksandra, pozostaje praktycznie na stałym poziomie od 1961 r. Ilustruje to rycina 3. W szczególności wynika z niej stałość stężenia jonów chlorkowych oraz sodowych, co świadczy o stabilności parametrów zarówno źródła tej wody, jak i warunków wzdłuż dróg jej krążenia. Na uwagę zasługuje stosunkowo duża amplituda zmian stężenia jonów siarczanowych. Może ona odzwierciedlać zmienne warunki redox w otoczeniu tego odwiertu, stwierdzone badaniami w latach



Ryc. 3. Główne składniki mineralizacji wody z odwiertu Aleksandra w Wysowej-Zdroju

Fig. 3. The main chemical constituents of water in the Aleksandra borehole in Wysowa-Zdrój

2004–2005 (Duliński, 2005). Zatem, sukcesywny spadek mineralizacji wody w ujęciu Franciszek nie może być rezultatem zmian składowej diagenetycznej.

Rezerwuuar całkowitego rozpuszczonego węgla nieorganicznego (TDIC) w procesie mieszania składowej diagenetycznej z infiltracyjną

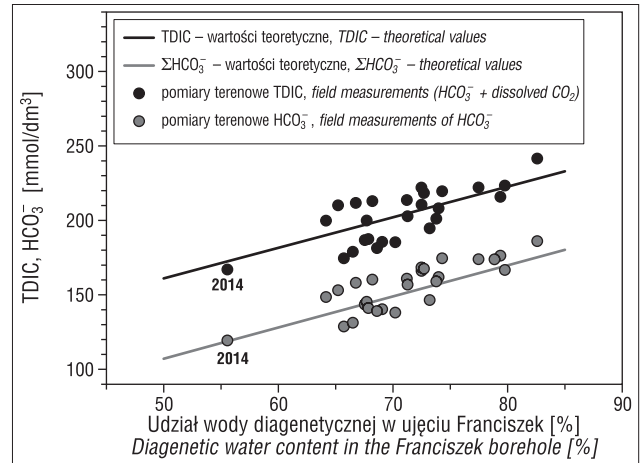
Stężenie molekuł węglowych w wodzie z ujęcia Franciszek w rezultacie mieszania wód pochodzenia diagenetycznego i infiltracyjnego wyznaczono teoretycznie przy użyciu programu PHREEQC (Parkhurst, Appelo, 1999). W obliczeniach zastosowano przeciętne parametry wody z odwiertu Aleksandra (wg analizy z 1989 r.) oraz z odwiertu R-1 (z 2002 r.) reprezentującego słodkie wody infiltracyjne. Parametry te zestawiono w tabeli 1. Wybór konkretnych analiz pozostaje praktycznie bez wpływu na wyniki obliczeń, z uwagi na stałość mineralizacji wody z ujęcia Aleksandra, oraz znikomych wahań składu chemicznego wody z odwiertu R-1. Analiza danych fizykochemicznych przy zastosowaniu programu PHREEQC wskazuje, że w całym okresie obserwacji wody z odwiertu Franciszek średnia wartość pCO_2 wyniosła $(-0,011 \pm 0,025)$. Uwzględniając ten parametr, wodę otrzymaną w wyniku mieszania wprowadzano w kontakt z dwutlenkiem węgla o ciśnieniu 1 atm w układzie otwartym. Leśniak (1985) stwierdził wzajemną zgodność parametrów izotopowych i chemicznych w wodach mineralnych polskich Karpat przy średnim ciśnieniu geogenicznego CO_2 w strefie ujęć ok. 1,2 atm. Należy jednak podkreślić, że wartość 1,2 atm stanowi w pewnym sensie wielkość średnią dla całej populacji różnych ujęć, zlokalizowanych na rozległym obszarze.

Obliczenia przeprowadzono dla udziału składowej diagenetycznej pomiędzy 0,50 oraz 0,85, wyznaczając zarówno stężenie całkowitego rozpuszczonego węgla (TDIC), jak i stężenie sumaryczne jonów wodorowęglanowych (uwzględniające oprócz samych jonów wodorowęglanowych kompleksy $NaHCO_3$, $CaHCO_3^+$ i $MgHCO_3^+$). Wyniki zilustrowano w postaci linii ciągłych na rycinie 4, na której zaznaczono również rezultaty analiz terenowych TDIC (sumarycznego stężenia HCO_3^- oraz rozpuszczonego CO_2), oraz stężenia molekuł HCO_3^- , uwzględniającego kompleksy tego jonu z jonami Na^+ , Ca^{2+} i Mg^{2+} . Jak wynika z przedsta-

Tab. 1. Parametry wód wykorzystane w teoretycznych obliczeniach mieszania wód. Stężenia poszczególnych jonów i cząsteczek wyrażono w mg/dm^3

Table 1. Parameters used in theoretical calculations of mixed water. Concentrations of particular ions and molecules are expressed in mg/dm^3

	Aleksandra rok/year 1989	R-1 rok/year 2002
Temperatura [$^{\circ}C$] Temperature [$^{\circ}C$]	9,0	8,4
pH	6,96	7,41
Na^+	6450	17,1
K^+	160	2,8
Ca^{2+}	265,6	40,0
Mg^{2+}	42,7	21,1
Cl^-	3442	3,2
SO_4^{2-}	6	30,8



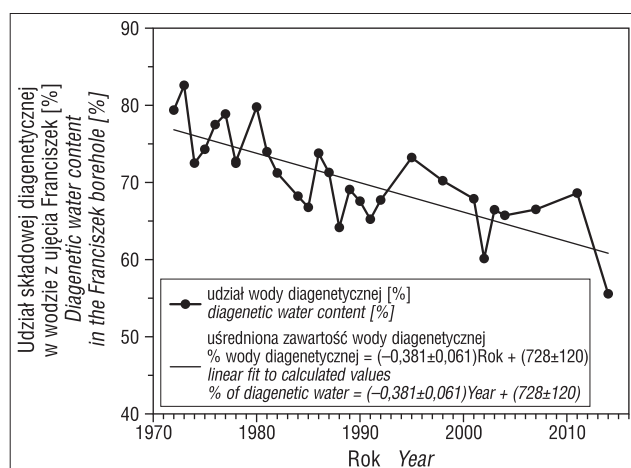
Ryc. 4. Porównanie obliczonych i zmierzonych stężeń TDIC oraz jonów wodorowęglanowych w wodzie z odwiertu Franciszek
Fig. 4. Comparison of calculated and measured concentrations of TDIC and bicarbonate ions with the results of field measurements in the Franciszek borehole

wionych danych zgodność obliczeń teoretycznych i rezultatów pomiarów terenowych jest bardzo dobra. Obserwowane zmienności położenia punktów wokół prostych teoretycznych odzwierciedlają przyczyny naturalne. Jedną z nich stanowi fakt, że na przestrzeni kilkudziesięciu lat zmieniły się osoby wykonujące analizy terenowe. Odwiert Franciszek pracuje w reżimie, który charakteryzuje się niejednorodnym wpływem silnie zgazowanej wody. W takich warunkach rezultat oznaczeń zarówno stężenia jonów wodorowęglanowych, jak i rozpuszczonego dwutlenku węgla (przy użyciu aparatu karat), zależy od momentu poboru próbki wody do analizy względem sekwencji strumienia wodno-wodno/gazowego i tym samym stopnia odgazowania CO_2 .

Obliczony i widoczny spadek stężenia jonów wodorowęglanowych nie może być wynikiem wytrącania minerałów węglanowych. W obserwowanym zakresie udziału wód diagenetycznych średni spadek stężenia jonów HCO_3^- wynosi ok. $2440 mg/dm^3$ ($3417 mg/dm^3$, uwzględniając dane z 2014 r.). Powinno to spowodować ubytek wapnia z roztworu, rzędu $800 mg/dm^3$ w przypadku wytrącanego kalcytu lub ok. $400 mg/dm^3$ w przeliczeniu na dolomit $CaMg(CO_3)_2$. Tymczasem średnie stężenie wapnia w wodzie z ujęcia Franciszek wynosi w rozważanym okresie zaledwie $200,4 \pm 5,2 mg/dm^3$ i pozostaje praktycznie niezmiennie w czasie ($dCa/dt = -11,6 \pm 10,4 mg/rok$). Sukcesywny spadek stężenia całkowitego rozpuszczonego węgla TDIC nie może również odzwierciedlać odgazowania CO_2 z wody. Jak wynika z analiz archiwalnych pomiarów rozpuszczonego CO_2 wykazują niewielkie odchylenia od wartości średniej wynoszącej $2159 \pm 41 mg/dm^3$.

Modelowanie odwrotne wody z odwiertu Franciszek

Procedura modelowania odwrotnego w programie PHREEQC umożliwia określenie proporcji mieszania różnych wód, przy uwzględnieniu wszystkich ich parametrów fizykochemicznych. Procedurę tę zastosowano w odniesieniu do wody z odwiertu Franciszek. Składowa infiltracyjna była reprezentowana przez wodę z odwiertu R-1, wg analizy z 2002 r. (tab. 1). Składową diagenetyczną stanowiła woda



Ryc. 5. Rezultaty modelowania odwrotnej wody z odwiertu Franciszek w Wysowej-Zdroju

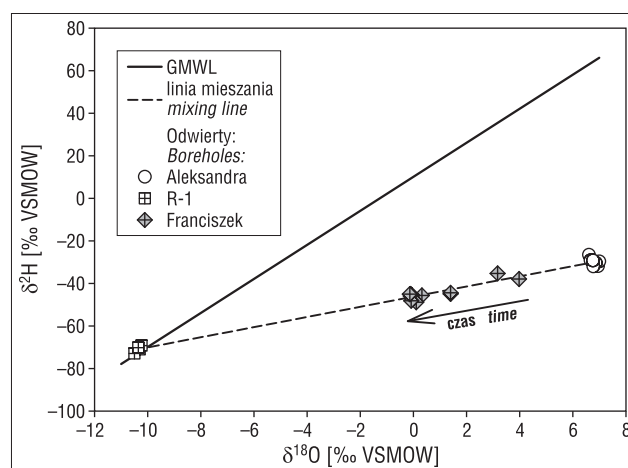
Fig. 5. Results of inverse modeling of water from the Franciszek borehole in the Wysowa-Zdrój

z ujęcia Aleksandra. Obliczenia przeprowadzono tylko dla tych lat, dla których istnieją równoległe dane pomiarowe dla odwiertów Aleksandra i Franciszek. Rezultaty obliczeń przedstawiono na rycinie 5. Wynika z nich, że udział wody diagenetycznej wykazuje znaczne fluktuacje, sięgające 15%. Niemniej jednak w ujęciu Franciszek istnieje wyraźny trend malejący udziału tej składowej, a średni spadek wynosi ok. 1% na 3 lata.

Isotopy trwale tlenu i wodoru

Isotopy trwale tlenu i wodoru, będące naturalnymi składnikami cząsteczek wody, stanowią cenne narzędzie umożliwiające identyfikację pochodzenia wód oraz śledzenie proporcji ich mieszania. Badania izotopowe na obszarze Wysowej-Zdroju zainicjowali w latach 70. XX w. Dowgiałło (1973) i Leśniak (1980). Nie licząc obserwacji o charakterze monitoringowym z lat 1975–1977, do chwili obecnej wykonano kilkadziesiąt analiz składu izotopowego wód mineralnych i słodkich na obszarze uzdrowiska. Wśród nich znajduje się 8 analiz wody z ujęcia Aleksandra, 9 z odwiertu Franciszek oraz 4 oznaczenia wykonane dla wody słodkiej z odwiertu R-1 (ryc. 6).

Na podstawie danych pomiarowych można stwierdzić, że woda z odwiertu Franciszek jest mieszaniną wody diagenetycznej oraz wody pochodzenia infiltracyjnego, przy czym oba komponenty zachowują swój skład izotopowy na praktycznie stałym poziomie. Na tym tle woda z ujęcia Franciszek wykazuje dużą zmienność składu izotopowego w czasie. W latach 70. ub.w. wartość $\delta^{18}\text{O}$ osiągała +4‰, żeby po roku 2000 spaść do ok. 0‰. Dowodzi to zwiększonego udziału składowej infiltracyjnej, zwłaszcza że punkty reprezentujące wodę z odwiertu Franciszek układają się wzdłuż linii mieszania dwóch głównych składowych. Z przedstawionego rysunku wynika, że obecnie obserwowany skład izotopowy odpowiada ok. 60% udziałowi wody diagenetycznej, co pozostaje w dobrej zgodności z oszacowaniami opartymi na składzie chemicznym i modelowaniu odwrotnym (por. ryc. 4 i 5).



Ryc. 6. Ewolucja składu izotopowego wody z odwiertu Franciszek w czasie. GMWL – Globalna Linia Wód Opadowych (wg Craiga, 1961)

Fig. 6. Temporal evolution of stable isotope composition of water from the Franciszek borehole. GMWL – Global Meteoric Water Line (after Craig, 1961)

PODSUMOWANIE

Analiza archiwalnych danych dotyczących składu chemicznego i izotopowego wody w odwiercie Franciszek w Wysowej-Zdroju pozwala na wyciągnięcie wniosków dotyczących przyczyny obserwowanego spadku mineralizacji. Dane analityczne świadczą jednoznacznie, że przyczyną wysłania się wody w rozważanym odwiercie nie mogą być zmiany mineralizacji w składanym diagenetycznej wody, dostępnej w odwiercie Aleksandra. Począwszy od 1961 r. wyniki analiz chemicznych wody diagenetycznej wskazują na stałość stężenia głównych składników mineralnych. Pewne wahania koncentracji w czasie wykazują jedynie jony czułe na warunki utleniająco-redukcyjne. Jednakże ich udział w całkowitej mineralizacji wody jest pomijalnie mały. Analiza rozpuszczonego w wodzie węgla nieorganicznego wraz z jonami Ca^{2+} i Mg^{2+} wskazuje, że wytrącanie minerałów węglanowych również nie może powodować spadku mineralizacji wody, obserwowanego w ujęciu Franciszek. Dodatkowo, przeciwko wytrącaniu minerałów węglanowych przemawia fakt, że stężenia dwuwartościowych kationów są zbyt niskie i nie mogą spełnić stechiometrycznej proporcji względem obserwowanego w czasie ubytku molekuł węglowych. Porównanie wyników obliczeń teoretycznych wielkości rezerwuaru węgla w mieszaninach o różnych proporcjach wody diagenetycznej i infiltracyjnej z obserwacjami terenowymi wykazuje ich pełną zgodność. Dowodzi to, że wielkość rezerwuaru węgla w ujęciu Franciszek jest kontrolowana przede wszystkim proporcjami mieszania tych składowych. Analiza rezerwuaru rozpuszczonego węgla nieorganicznego wskazuje, że powodem systematycznego spadku mineralizacji jest zwiększony udział składowej infiltracyjnej w całkowitym dopływie wody do omawianego odwiertu. W celu wyznaczenia ewolucji w czasie udziału składowej diagenetycznej zastosowano modelowanie odwrotne, wykorzystując program PHREEQC. Taka metoda uwzględnia wszystkie ważne składniki chemiczne i parametry fizyko-

chemiczne poszczególnych wód i pozwala na wyeliminowanie ewentualnych błędów systematycznych. Wyniki obliczeń w pełni potwierdziły tezę, że przyczyną spadku mineralizacji wody w ujęciu Franciszek jest proces rozcieńczenia składowej diagenetycznej zwiększonym w czasie dopływem wody pochodzenia infiltracyjnego. Stwierdzenie to znajduje również pełne uzasadnienie w ewolucji składu izotopowego tlenu i wodoru. Jeśli w wodzie z odwiertu Franciszek udział domieszki wód infiltracyjnych będzie wzrastał w obserwowanym tempie, to ok. 2040 r. można spodziewać się spadku mineralizacji tej wody poniżej 10 000 mg/dm³.

Autorzy pragną wyrazić podziękowania pracownikom Uzdrawiskowego Zakładu Górniczego w Wysowej-Zdroju za wieloletnią życzliwość i pomoc w prowadzeniu badań naukowych wód mineralnych. Podziękowania należą się również Recenzentom za cenne uwagi, które przyczyniły się do poprawienia jakości i przejrzystości tekstu. Praca została w części sfinansowana w ramach działalności statutowej Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej (umowa nr 11.11.220.01) oraz badań statutowych na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska (umowa nr 11.11.140.862) Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie.

LITERATURA

- CRAIG H. 1961 – Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133: 1702–1703.
- DOWGIAŁŁO J. 1973 – Wyniki badań składu izotopowego tlenu i wodoru w wodach podziemnych Polski południowej. *Biul. Inst. Geol.*, 277, Z badań hydrogeologicznych w Polsce, t. III: 319–334.
- DULIŃSKI M. 2005 – Pomiary stężenia uranu i stosunku aktywności ²³⁴U/²³⁸U w wodach mineralnych i leczniczych Karpat dla celów określenia ich zgodności z normami światowymi oraz analizy procesów migracji i mieszania wód podziemnych. Sprawozdanie końcowe z realizacji projektu KBN nr 5 T12B 011 23, WFiIS AGH, niepubl.
- LEŚNIAK P.M. 1980 – The origin of the chloride waters at Wysowa, West Carpathians – chemical and isotope approach. *Acta Geol. Pol.*, 30: 519–550.
- LEŚNIAK P.M. 1985 – Open CO₂-underground water system in the West Carpathians (South Poland) – Chemical and isotopic evidence. *Chem. Geol.*, 49: 275–286.
- PARKHURST D.L., APPELO C.A.J. 1999 – User's Guide to PHREEQC (Version 2) – A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. USGS, Water-Resources Investigations Report 99-4259.
- RAJCHEL L. 2012 – Szczawny i wody kwasowęglowe Karpat polskich. Wyd. AGH: Kraków, s. 194.
- WĘCŁAWIK S., WÓJCIK A. 1991 – Objąsnienia do Szczegółowej Mapy Geologicznej Polski 1 : 50 000. Arkusz Tylicz (1053). Państw. Inst. Geol., Warszawa: 1–52.
- WĘCŁAWIK S., WÓJCIK A. 1993 – Szczegółowa Mapa Geologiczna Polski 1 : 50 000. Arkusz Tylicz (1053). Państw. Inst. Geol., Warszawa.