

Uwagi o zawartości pierwiastków ziem rzadkich w wapieniach i dolomitach z okolic Krakowa

Aleksandra Vierek*

Rare-earth elements of limestone and dolomites in the Kraków area (southern Poland). *Prz. Geol.*, 53: 413–417.



Summary. Rare-earth elements (REE) were determined for the Upper Jurassic limestone and dolomites from the following outcrops: Góra Św. Anny, Kostrze Quarry, Księża Góra, and Skaly Twardowskiego. REE patterns are similar for all the investigated samples. Dolomites and limestone are enriched in light REE, they exhibit positive La anomalies, and negative Ce and Eu anomalies. Negative Ce and Eu anomalies are typical for oxidizing environments during dolomitization processes. Distinct enrichment in light REE comparing to heavy REE indicates that the sea water was not the only component of dolomitization fluids.

Key words: limestone, dolomite, dolomitization, rare-earth elements, Upper Jurassic, Cracow

Wapień górnourajskie występujące w rejonie Krakowa, na południe od Wisły (patrz ryc. 1 — Vierek, 2005) uległy miejscami lokalnej dolomityzacji. Problematyce tej poświęcono dotychczas wiele prac (m.in. Dżułyński & Żabiński, 1954; Gawęł, 1948; Krajewski, 2001; Łaptaś, 1974, 1989; Matyszkiewicz, 1987, 1989). Szersze omówienie historii badań oraz nowe spojrzenie na proces tworzenia dolomitów z okolic Krakowa znajduje się w pracy Vierek (2003).

Według autorki dolomityzacja nastąpiła w strefie mieszania wód morskich i meteorycznych, w środowisku utle-

niającym, w warunkach płytkiego pogrzebania z roztworów o podwyższonej temperaturze.

Kontynuując badania nad dolomitami z tych okolic oznaczono (w ACTLAB Ltd w Kanadzie) dodatkowo 14 pierwiastków z grupy lantanowców i 1 pierwiastek (U) z grupy aktynowców.

W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie analizą zawartości pierwiastków ziem rzadkich (REE) w dolomitach. Ruchliwość tych pierwiastków podczas dolomityzacji jest znacznie mniejsza niż pierwiastków śladowych czy stabilnych izotopów węgla, tlenu i strontu. Banner i in. (1988) opisał dolomity z formacji Burlington–Keokuk z Iowa, Illinois i Missouri, gdzie dolomityzacja i późniejsza rekrytalizacja prowadziły do całkowitej zmiany składu

*Wydział Nauk o Ziemi, Uniwersytet Śląski, ul. Będzińska 60; 41-200 Sosnowiec; avierek@ultra.cto.us.edu.pl

izotopów ^{18}O , ^{13}C , $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, przy zachowaniu koncentracji REE pierwotnych węglanów.

Koncentracje ziem rzadkich w dolomitach uzależnione są od wielu czynników: koncentracji REE prekursora oraz roztworu dolomityzującego, rozdziału REE pomiędzy roztworem dolomityzującym a dolomitom oraz stosunku roztwór-skała podczas diagenety (Banner i in., 1988).

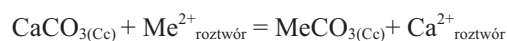
Podstawienia pierwiastków śladowych i pierwiastków ziem rzadkich w minerałach węglanowych

Pierwiastki śladowe mogą wchodzić w skład minerałów węglanowych w różnych procesach (Reeder, 1987):

- przez zastąpienie jonów Ca^{2+} w strukturze CaCO_3 ;
- jako izomorficzne domieszki;
- zajmując w kryształach pozycje wolne z powodu strukturalnych defektów;
- w procesie adsorpcji.

Znaczenie trzech ostatnich procesów jest niewielkie i tylko w pierwszym przypadku można oszacować ilościowy udział pierwiastków śladowych w sieci.

Podstawianie dwuwartościowych pierwiastków śladowych (Me^{2+}) w strukturę kalcytu (Cc) można wyrazić równaniem (McIntire, 1963 [In:] Reeder, 1987):



Miarą zdolności przyjmowania pewnego pierwiastka do danego minerału jest tzw. współczynnik podziału D:

$$[\text{m}_{\text{Me}}/\text{m}_{\text{Ca}}]_{\text{s}} = D[\text{m}_{\text{Me}}/\text{m}_{\text{Ca}}]_{\text{roztwór}}$$

gdzie:

m — molowe koncentracje, indeks s — faza stała, może być kalcyt lub dolomit (Reeder, 1987),

Współczynnik podziału D zależy nie tylko od temperatury i ciśnienia, ale także od składu fazy stałej (minerał) i roztworu oraz od prędkości krystalizacji minerałów. Szybki wzrost kryształów powoduje zwiększone przyłączanie pierwiastków śladowych, w przeciwieństwie do powolnego tworzenia wysoce uporządkowanych kryształów. Zgodnie z tą zasadą dolomity stechiometryczne powinny zawierać mniej pierwiastków śladowych niż dolomity niestechiometryczne czy stechiometryczne, ale słabo uporządkowane (Land, 1985).

Według Reedera (1987) przy $D > 1$ koncentracje Me w minerałach (zarówno kalcyt, jak i dolomit) są większe niż w roztworze znajdującym się w równowadze z minerałem.

Jeżeli $D < 1$ zubożenie minerału w pierwiastki śladowe jest proporcjonalne do zmniejszania wartości D.

W przypadku dolomitów wiadomo także, że pierwiastki o większym promieniu jonowym zajmują w sieci przestrzenną pozycję przypadające jonem Ca^{2+} , a pierwiastki o mniejszym promieniu jonowym — pozycje Mg^{2+} .

Późniejsze procesy, którym zostają poddane skały węglanowe również powodują zmiany zawartości pierwiastków śladowych.

Według wielu autorów (m.in. Randazzo & Bloom, 1984; Sears & Lucia, 1980) procesy rekrystalizacji (rozpuszczania i reprecypitacji), w wyniku których zwiększa się stopień uporządkowania struktury krystalograficznej dolomitów, prowadzą do usuwania z dolomitów pierwiastków śladowych takich jak stront i sód.

Ponadto diagenetyzacja w roztworach zawierających znaczny udział wód meteorycznych również powoduje zmiany koncentracji pierwiastków śladowych. Wody meteoryczne lub rozcieńczone nimi wody morskie zubożają osad węglanowy w Mg, Sr, Na, Ba, U, a wzbogacają w Zn, Mn, Fe, Co, Cu (Reeder, 1987; Sears & Lucia, 1980; Choquette & Steinen, 1980 i inni).

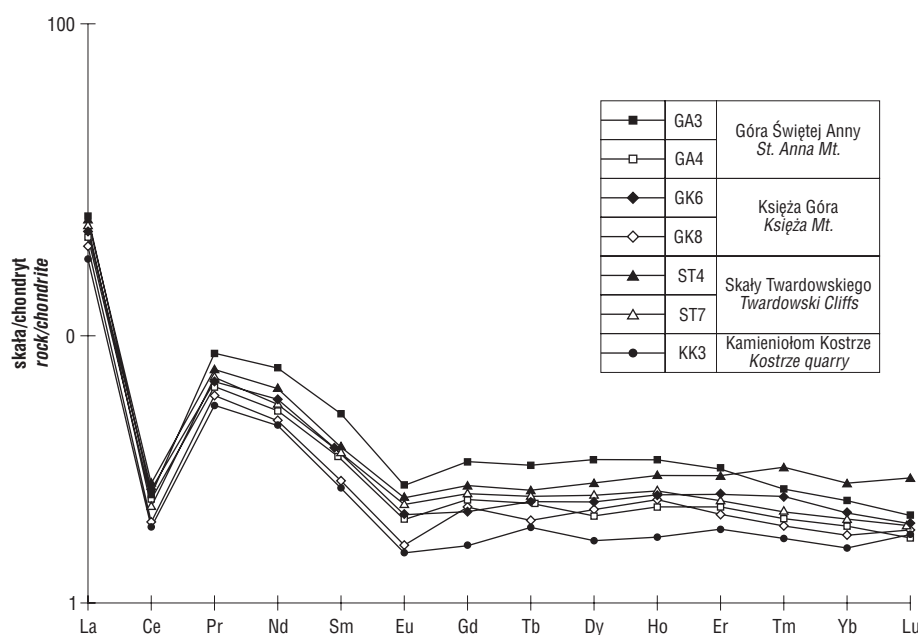
Tab.1. Koncentracje uranu w badanych węglanach
Table 1. Concentration of uranium in carbonates studied

Numer próbki <i>Sample number</i>	U [ppm]
Góra Św. Anny (wapienie, <i>limestones</i>)	
GA3	1,18
GA4	0,723
Kamieniołom Kostrze (wapienie, <i>limestones</i>)	
KK3	0,138
Skały Twardowskiego (dolomity, <i>dolomites</i>)	
ST 4	0,948
ST 7	0,583
Księża Góra (dolomity, <i>dolomites</i>)	
GK6	0,391
GK8	0,332

Tab. 2. Koncentracje pierwiastków ziem rzadkich w skałach węglanowych z okolic Krakowa
Table 2. Rare-earth element concentrations of the Kraków area carbonates

Nr próbki <i>Sample number</i>	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	[ppm]													
Góra Św. Anny <i>St. Anna Mt.</i>														
GA3	7,08	1,94	0,783	4,05	0,90	0,192	0,84	0,16	1,09	0,24	0,68	0,082	0,52	0,071
GA4	6,00	1,73	0,62	2,93	0,67	0,151	0,61	0,12	0,71	0,17	0,50	0,065	0,43	0,062
Kamieniołom Kostrze <i>Kostrze quarry</i>														
KK3	5,10	1,49	0,508	2,54	0,50	0,113	0,44	0,10	0,58	0,13	0,42	0,056	0,36	0,063
Księża Góra <i>Księża Mt.</i>														
GK6	6,00	2,05	0,618	3,10	0,64	0,15	0,57	0,12	0,79	0,18	0,54	0,077	0,47	0,067
GK8	5,66	1,54	0,553	2,57	0,52	0,119	0,59	0,10	0,73	0,17	0,48	0,062	0,40	0,064
Skały Twardowskiego <i>Twardowski Cliffs</i>														
ST4	7,22	2,14	0,673	3,45	0,69	0,174	0,70	0,13	0,91	0,21	0,64	0,098	0,60	0,099
ST7	6,93	1,80	0,682	3,44	0,68	0,167	0,68	0,12	0,82	0,18	0,54	0,069	0,45	0,07

Próbki, *samples*, nr GA3, GA4, KK3 — wapienie, *limestones*; nr GK6, GK8, ST4, ST7 — dolomity, *dolomites*

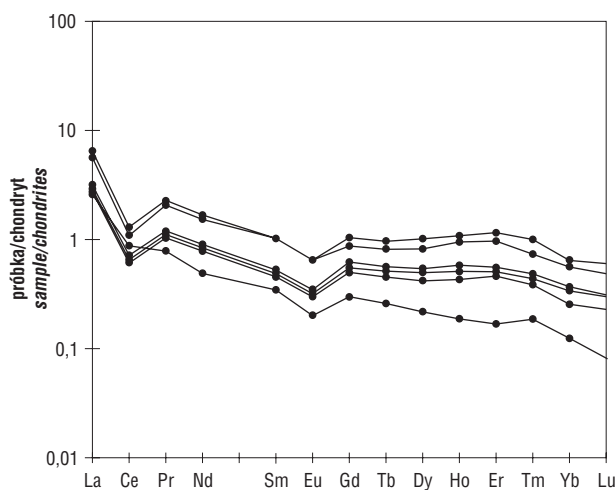


Ryc. 1. Wykres zawartości REE dolomitów i wapieni z okolic Krakowa
Fig. 1. REE patterns of dolomites and limestone from the Kraków area

Pierwiastki ziem rzadkich, podobnie jak pierwiastki śladowe mogą być przyłączane do minerałów węglanowych, zastępując jony Ca^{2+} lub Mg^{2+} w komórce węglanowej lub zajmując w kryształach pozycje wolne z powodu strukturalnych defektów. Mogą być obecne w wodorotlenkach Fe i Mn, minerałach ilastych, skaleniach, kwarcach, siarczku czy fluorytach (Qing & Mountjoy, 1994).

Niestety, w literaturze geologicznej niewiele jest danych na temat występowania pierwiastków ziem rzadkich w dolomitach; między innymi są nieznane ich współczynniki podziału (D). Palmer (1985 [In:] Qing & Mountjoy, 1994) przedstawił równanie, na podstawie którego obliczyć można współczynnik podziału D dowolnego pierwiastka ziem rzadkich.

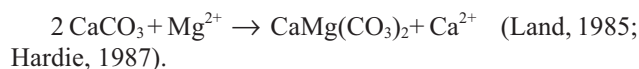
Według wyżej wymienionego autora współczynnik podziału ziem rzadkich w węglanach wytrąconych z wody morskiej jest rzędu 10^2 do 10^3 ; obliczony dla plejstoceńskich i holoceniowych biogenicznych kalcytów rzędu 10^2 .



Ryc. 2. Wykres zawartości REE średniokrystalicznych dolomitów z formacji Pine Point (wg Qing & Mountjoy, 1994)
Fig. 2. REE patterns of medium crystalline dolomites from the Pine Point Formation (after Qing & Mountjoy, 1994)

Współczynnik podziału w jurajskich morskich wapieniach z południowych Niemiec wynosi od 1400 dla La do ok. 460 dla Lu, co wskazuje na wzbogacenie w lekkie ziemie rzadkie (Parekh i in., 1977 [In:] Qing & Mountjoy, 1994). Wody morskie, rzeczne i gruntowe zawierają ekstremalnie niskie koncentracje REE rzędu 10^{-6} do 10^{-4} ppm (McLennan, 1989) w porównaniu z węglanami wytrącanymi z tych wód, w których koncentracje ziem rzadkich są od 10^2 do 10^6 razy wyższe. Dlatego diagenetyczne węglany tworzone przez neomorfizm lub zastępowanie wcześniejszych faz powinny charakteryzować się takim samym lub podobnym wykresem zawartości REE co ich poprzednik (Qing & Mountjoy, 1994).

Rozległa dolomityzacja jest zwykle rozważana jako proces mający miejsce w układzie otwartym z wysokim stosunkiem roztwór-skała, ze względu na konieczność ciągłego przepływu roztworu dolomityzującego doprowadzającego jony Mg^{2+} i odprowadzającego jony Ca^{2+} zgodnie z równaniem:



Koncentracja REE w dolomitach będzie podobna do koncentracji REE pierwotnej skały węglanowej, ponieważ ziemie rzadkie w znacznym stopniu będą otrzymane z rozkładu wcześniejszej fazy (Banner i in., 1988). Natomiast roztwór dolomityzujący nie powinien zasadniczo zmienić wykresu zawartości REE, z powodu niskich koncentracji tych pierwiastków w wodach morskich czy meteorycznych. Obliczenia Bannera i in. (1988) wskazują, że dopiero stosunek roztwór-skała większy od 10^4 może zmodyfikować zawartość ziem rzadkich. W rzeczywistości, minimalny stosunek roztwór-skała konieczny do zdolomityzowania skały węglanowej jest znacznie mniejszy (vide Qing & Mountjoy, 1994) i nie powoduje zmiany zawartości REE prekursora (osadu węglanowego).

Zawartość uranu w badanych skałach

Koncentracja uranu w podkrakowskich osadach węglanowych jest niska, rzędu 0,138 do 1,18 ppm (tab. 1). Są to wartości typowe dla wielu współczesnych węglanów. Według Swarta (1988) dolomity powinny zawierać relatywnie niskie zawartości pierwiastków radioaktywnych typu U.

Oznaczenia koncentracji uranu we współczesnych węglanach morskich prowadzone były zarówno na szczątkach organicznych, jak i na składnikach nieorganicznych. Biogeniczne czy nieorganiczne kalcyty o niskiej lub wysokiej zawartości Mg zawierają mniejsze ilości U niż aragonit (Swart, 1988), natomiast zawartość U we wczesnodiagenetycznych cementach kalcytowych wzrasta do 2–3 ppm (Gvirtzman i in., 1973).

Niewiele jest danych w literaturze na temat koncentracji uranu w dolomitach. Rodgers i in. (1982) badał osady węglanowe z wyspy Niue na południowym Pacyfiku. Zawartość U w tych osadach wahała się w szerokich granicach od 0,3 do 10,2 ppm, przy czym dolomity zawierały dwukrotnie większe koncentracje U niż współwystępujące z nimi wapienie. Według autora uran doprowadzany był do pierwotnego osadu w trakcie dolomityzacji, a jego źródłem mogła być działalność hydrotermalna.

W wodzie o pH i Eh zbliżonych do wody morskiej uran jest powiązany z jonami CO_3^{2-} (Langmuir, 1978). Koncentracja jonów HCO_3^- i CO_3^{2-} w wodzie morskiej jest ekstremalnie niska (Stumm & Brauner, 1975 [In:] Swart, 1988). Podczas dolomityzacji "przechwytywane" są jony CO_3^{2-} (a wraz z nimi U). W efekcie ilość uranu w zdolomityzowanym osadzie zależy od jego mineralogicznego poprzednika oraz od roztworu dolomityzującego.

Według Swarta (1988) redukcja w koncentracji uranu może być spowodowana dwoma czynnikami:

- dolomityzacją osadu pierwotnie ubogiego w U (np. kalcyt o niskiej zawartości Mg);

- wzrostem ilości dostarczanych roztworów dolomityzujących. Wzrasta wówczas koncentracja jonów HCO_3^- i CO_3^{2-} , następuje redukcja stosunku $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{2-}/\text{CO}_3^{2-}$ i koncentracji U w dolomicie.

Według Swarta i in. (1987) zmienna koncentracja U w układzie zamkniętym wskazuje na występowanie kilku epizodów dolomityzacji.

W omawianych węglanach z okolic Krakowa ilość U zasadniczo nie różni się w poszczególnych próbkach w obrębie tego samego odsłonięcia. Zauważalny jest natomiast niewielki wzrost ilości U w dolomitach pobranych ze Skał Twardowskiego w porównaniu z Księżą Górą oraz analogicznie wyższe koncentracje U w wapieniach z Góry Św. Anny w porównaniu z kamieniołomem Kostrze (tab. 1).

Koncentracja uranu w badanych węglanach jest porównywalna z mikroczukrowymi dolomitami z San Salvador (średnio 0,82 ppm U — Swart, 1988). Według Swarta (1988) zmniejszenie koncentracji U miało miejsce jeszcze przed zapoczątkowaniem procesu dolomityzacji.

Na marginesie warto zaznaczyć, że izotopy radioaktywne uranu U 235 i U 238 są przydatne do datowania wieku bezwzględne skał w wyniku ich promieniotwórczego rozpadu.

Zawartość pierwiastków ziem rzadkich w badanych skałach

Analizę zawartości pierwiastków ziem rzadkich w węglanowych skałach z okolic Krakowa przeprowadzono dla siedmiu próbek pobranych ze Skał Twardowskiego, Księżej Góry, Góry Św. Anny i kamieniołomu Kostrze (tab. 2). Na ryc. 1 przedstawiono wykres zawartości pierwiastków ziem rzadkich w badanych skałach normalizowany do chondrytów.

Wykresy zawartości ziem rzadkich analizowanych próbek mają podobny przebieg. Wszystkie wykazują szczególnie wzbogacenie w La oraz znaczne zubożenie w Ce i Eu.

Zawartość REE od Pr stopniowo maleje, osiągając minimum przy Eu. Od Gd do Lu wykres zawartości REE jest mniej więcej stały. Dwie próbki z Góry Św. Anny stopniowo ulegają zubożeniu w koncentracje ciężkich REE od Er do Lu. Dla próbki pobranej z kamieniołomu Kostrze są

charakterystyczne nieznaczne wahania w kierunku wzrostu zawartości Tb, Er i Lu i zubożenia w Dy oraz Yb. Próbki pobrane ze Skał Twardowskiego pokazują nieznaczne wzbogacenie w Tm i Lu (szczególnie zauważalne dla próbki ST4). Przebieg podstawowych linii od Gd do Lu dla próbki z Księżej Góry nie ulega wyraźnym odchyleniom w kierunku zubożenia lub wzbogacenia w określony pierwiastek ziem rzadkich.

Koncentracje REE zarówno dla wapieni z Góry Św. Anny i kamieniołomu Kostrze, jak i dolomitów ze Skał Twardowskiego i Księżej Góry są podobne do siebie, co zgodnie z wcześniejszymi sugestiami (Banner i in., 1988; Qing & Mountjoy, 1994) sugerować może nie zmienioną zawartość REE prekursora zdolomityzowanego osadu.

Cechą charakterystyczną koncentracji pierwiastków ziem rzadkich analizowanych węglanów jest wyraźne wzbogacenie w lekkie ziemie rzadkie (LREE) relatywnie do ciężkich ziem rzadkich (HREE).

Wykres zawartości REE wody morskiej odzwierciedla wzbogacenie w HREE w porównaniu z LREE, co spowodowane jest wyższą trwałością kompleksu HREE w morskiej wodzie (Olivarez & Owen, 1991). Odwrotna sytuacja obserwowana w badanych skałach może przemawiać za innym niż woda morska pochodzeniem roztworu dolomityzującego (inne parametry fizyko-chemiczne).

Podobne wykresy zawartości REE, z wyraźnym wzbogaceniem w lekkie ziemie rzadkie, z pozytywnymi anomaliami dla La i negatywnymi dla Ce i Eu charakterystyczne są dla środkowodeńskich średniokrystalicznych dolomitów formacji Pine Point w zachodniej Kanadzie (ryc. 2). Według Qing & Mountjoy'a (1994) dolomity te były utworzone w podwyższonych temperaturach, podczas płytkiego pogrzebania przez zmodyfikowane wody morskie.

Analizując wykresy zawartości ziem rzadkich w badanych skałach są zauważalne znaczne, negatywne anomalie dla Ce i słabo widoczne, również negatywne dla Eu. Anomalie te charakteryzują się odchyleniem od znormalizowanej koncentracji tych pierwiastków w porównaniu z ich sąsiadami z szeregu lantanowców, zakładając zmienną ilość tych pierwiastków w liniowej zależności od wzrostu liczby atomowej.

Anomalie Ce i Eu mogą być pomocną wskazówką przy określaniu cech środowiska (redukcyjne lub utleniające), w którym przebiegały procesy dolomityzacji. Dla środowisk utleniających charakterystyczne są negatywne anomalie Ce (Bau & Moller, 1992). W środowisku obojętnym czy łagodnie zasadowym koncentracje ziem rzadkich regulowane są złożonymi procesami (*vide* Bau, 1991) powodującymi negatywne anomalie Eu.

Ponieważ tworzenie anomalii Ce jest ograniczone warunkami utleniającymi, stąd współwystępowanie negatywnych anomalii Ce i pozytywnych anomalii Eu w tych samych warunkach fizykochemicznych jest niemożliwe (Bau & Moller, 1992).

Niektórzy autorzy (Bau, 1991; Michard, 1989) próbowali wiązać zawartość pierwiastków ziem rzadkich z działalnością procesów hydrotermalnych. Jednakże aktywność hydrotermalna prawdopodobnie nie powoduje zmiany zawartości REE. Większą rolę odgrywa pH środowiska; niezależnie od typu skały i temperatury, koncentracje REE w roztworach hydrotermalnych wzrastają, kiedy maleje pH (Michard, 1989). Ponadto, procesy hydrotermalne mogą

zmieniać koncentracje REE, o ile stosunek roztwór–skała jest $> 10^2$ – 10^3 (Bau, 1991).

Podsumowanie

Według Vierek (2003) dolomitizacja wapieni górnokrakowskich z okolic Krakowa zachodziła w strefie mieszania wód morskich i meteorycznych, w środowisku utleniającym.

Wnioski te zostały potwierdzone przez analizę pierwiastków ziem rzadkich.

Niskie zawartości Fe, Mn, Sr i Na, wzbogacenie w lżejszy izotop tlenu ^{18}O oraz wiele przesłanek petrograficznych (Vierek, 2003) sugerują krystalizację dolomitów z niskozasolonych, meteorycznych wód. Na inne niż woda morska pochodzenie roztworu dolomitującego wskazują też koncentracje pierwiastków ziem rzadkich w badanych dolomitach. Wykres zawartości REE wody morskiej (Olivarez & Owen, 1991) odzwierciedla wyraźne wzbogacenie w ciężkie ziemie rzadkie w porównaniu z lekkimi ziemiami rzadkimi. W węglanowych skałach z okolic Krakowa obserwujemy sytuację odwrotną (ryc. 1); wyraźne wzbogacenie w lekkie ziemie rzadkie relatywnie do ciężkich ziem rzadkich.

Pomocną wskazówką przy określaniu cech środowiska (redukcyjne czy utleniające), w którym przebiegały procesy dolomitizacji mogą być anomalie Ce i w mniejszym stopniu Eu. Według Bau & Mollera (1992), dla środowisk utleniających są charakterystyczne negatywne anomalie Ce, i takie właśnie obserwujemy w badanych skałach węglanowych. Utleniające cechy środowiska, w którym przebiegały procesy dolomitizacji zostały też potwierdzone wcześniej niskimi koncentracjami Fe i Mn oraz oznaczeniami stabilnych izotopów tlenu ^{18}O i węgla ^{13}C (Vierek, 2003).

Literatura

- BANNER J. L., HANSON G. N. & MEYERS W. J. 1988 — Water-rock interaction history of regionally extensive dolomites of the Burlington-Keokuk Formation (Mississippian): Isotopic evidence. *Sedimentology and Geochemistry of Dolostones*, SEPM Sp. Publ., 43: 97–113.
- BAU M. 1991 — Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chem. Geol.*, 93: 219–230.
- BAU M. & MOLLER P. 1992 — Rare-earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal calcite, magnesite and siderite. *Mineralogy and Petrology*, 45: 231–246.
- CHOQUETTE P. W. & STEINEN R. P. 1980 — Mississippian non-supratidal dolomite, Ste. Genevieve Limestone, Illinois Basin: Evidence for mixed- water dolomitization. *SEPM Sp. Publ.*, 28: 163–196.
- DŻUŁYŃSKI S. & ŻABIŃSKI W. 1954 — Ciemne wapienie w jurze krakowskiej. *Acta Geol. Pol.*, 4: 182–189.
- GAWEŁ A. 1948 — Dolomitizacja w wapieniach jurajskich okolic Krakowa. *Rocz. Pol. Tow. Geol.*, 17: 292–309.
- GVIRTZMAN G., FRIEDMAN G. M. & MILLER D. S. 1973 — Control and distribution of uranium in coral reefs during diagenesis. *Jour. Sedim. Petrol.*, 39: 1283–1296.
- HARDIE L. A. 1987 — Perspectives dolomitization: A critical view of some current views. *Jour. Sedim. Petrology*, 57: 166–183.
- ŁAPTAŚ A. 2001 — Upper Jurassic chalky limestones in the Zakrzówek Horst, Kraków, Kraków–Wieluń Upland (South Poland). *Ann. Soc. Geol. Pol.*, 71: 43–51.
- LAND L. S. 1985 — The origin of massive dolomite. *Jour. Geol. Education*, 33: 112–125.
- LANGMUIR D. 1978 — Uranium solution mineral equilibria at low temperature with application to sedimentary ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42: 547–569.
- ŁAPTAŚ A. 1974 — O dolomitach w wapieniach skalistych okolic Krakowa. *Rocz. Pol. Tow. Geol.*, 44: 247–273.
- ŁAPTAŚ A. 1989 — Dolomity w wapieniach skalistych [In:] Rutkowski J., *Przew. 60 Zj. Pol. Tow. Geol. Wyd. AGH, Kraków*: 185–190.
- MATYSZKIEWICZ J. 1987 — Epigenetyczna sylyfikacja wapieni górnego oksfordu okolic Krakowa. *Rocz. Pol. Tow. Geol.*, 57: 59–87.
- MATYSZKIEWICZ J. 1989 — Early diagenetic environment of the Upper Oxfordian limestones in the Kraków region (South Poland). *N. Jahrb. Geol. Palaont. Monatsh.*, 5: 308–320.
- MC LENNAN S. M. 1989 — Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes, [In:] *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*, Lipin B. R. & Mc Kay G. A. (ed). *Miner. Soc. Am. Short Course*, 21: 169–200.
- MICHARD A. 1989 — Rare earth element systematics in hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 745–750.
- OLIVAREZ A. M. & OWEN R. M. 1991 — The europium anomaly of seawater: implications for fluvial versus hydrothermal REE inputs to the oceans. *Chem. Geol.*, 92: 317–328.
- QING H. & MOUNTJOY E. W. 1994 — Rare earth element geochemistry of dolomites in the Middle Devonian Presquille Barrier, Western Canada Sedimentary Basin: Implications for fluid-rock ratios during dolomitization. *Sedimentology*, 41: 787–804.
- RANDAZZO A. F. & BLOOM J. J. 1984 — Mineralogical changes along the freshwater/saltwater interface of a modern aquifer. *Sed. Geology*, 43: 219–239.
- REEDER R. J. 1987 — Carbonates: Mineralogy and chemistry. *Reviews in Mineralogy*, 11: 329–378.
- RODGERS K. A., EASTON A. J. & DOWNES C. J. 1982 — The chemistry of carbonate rocks of Niue Island, South Pacific. *Jour. Geol.*, 90: 645–662.
- RUTKOWSKI J. 1993 — Szczegółowa mapa geologiczna Polski w skali 1 : 50 000, ark. *Wyd. Geol., Państw. Inst. Geol.*
- SEARS S. O & LUCIA F. J. 1980 — Dolomitization of Northern Michigan Niagara reefs by brine refluxion and freshwater/ seawater mixing, [In:] Zenger D. H., Dunham J. B. & Ethington R. L. (eds.), *Concepts and Models of Dolomitization*. *Soc. Econ. Paleont. Miner. Spec. Publ.*, 28: 215–235.
- SWART P. K., RUIZ J. & HOLMES C. 1987 — Use of strontium isotopes to constrain the timing and mode of dolomitization of upper Cenozoic sediments in a core from San Salvador, Bahamas. *Geol.*, 15: 262–265.
- SWART P. K. 1988 — The elucidation of dolomitization events using nuclear-track mapping, [In:] Shukla V. & Baker P. A. (eds.), *Sedimentology and Geochemistry of Dolostones*, *Soc. Econ. Paleont. Miner. Spec. Publ.*, 43: 11–23.
- VIEREK A. 2003 — Przejawy procesów metasomatycznych w wapieniach górnej jury z okolic Krakowa. *Prz. Geol.*, 51: 507–516.
- VIEREK A. 2005 — Dedolomitizacja w górnokrakowskich skałach węglanowych z okolic Krakowa. *Prz. Geol.*, 53: 156–161.