

## Znaczenie krzemieni górnourajskich z Gór Świętokrzyskich w badaniach nad genezą skał krzemionkowych

Tomasz Durakiewicz<sup>1, 2</sup>, Zdzisław M. Migaszewski<sup>3, 4</sup>, Zachary D. Sharp<sup>5</sup>,  
Viorel N. Atudorei<sup>5</sup>

*Geneza krzemieni i czertów należy do największych zagadek współczesnej geologii. Od 1999 r. zespół polsko-amerykański, reprezentowany przez autorów niniejszego artykułu, prowadzi badania nad wyjaśnieniem warunków tworzenia się krzemieni górnourajskich w rejonie Ożarowa (NE obrzeżenie Gór Świętokrzyskich). Stwierdzono istnienie antykorelacji pomiędzy  $\delta D$  i  $\delta^{18}O$ . Obecne badania koncentrują się nad dwoma najbardziej prawdopodobnymi modelami genetycznymi krzemieni: (1) zmian temperatur na skutek działalności podmorskich źródeł hydrotermalnych, (2) samoorganizującej się katalitycznej krystalizacji. Uzyskane wyniki będą stanowiły istotny wkład do badań nad genezą krzemieni i czertów z różnowiekowych formacji skalnych.*

**Słowa kluczowe:** krzemienie, izotopy tlenu i wodoru, modele genetyczne, Góry Świętokrzyskie

Tomasz Durakiewicz, Zdzisław M. Migaszewski, Zachary D. Sharp & Viorel N. Atudorei — **The significance of Upper Jurassic flints in studies on the origin of siliceous rocks.** *Prz. Geol.*, 49: 225–228.

*S u m m a r y.* The origin of flints and cherts is still one of poorly understood problems of recent geology. The Polish-American team, represented by the present authors, has carried out studies on the conditions of forming Upper Jurassic flints near Ożarów (NE margin of the Holy Cross Mts). The anti-correlation between  $\delta D$  and  $\delta^{18}O$  was recorded. The investigations are now focused on the two most probable genetic models: (1) changes in temperatures resulting from sea-floor hot spring activity, and (2) self-controlled crystallization catalysis. The results obtained will be an essential contribution to the studies on the origin of flints and cherts derived from rock formations of different age.

**Key words:** flints, oxygen and hydrogen isotopes, genetic models, Holy Cross Mts

Geneza i mechanizmy powstania krzemieni stanowią jedną z wielkich zagadek współczesnej geologii. Dotychczasowe próby jej wyjaśnienia nie dają jednoznacznej odpowiedzi na podstawowe pytania o źródło krzemionki, temperaturę i tempo krystalizacji czy też mechanizmy kierujące przebiegiem procesu. Kontrowersje dotyczą również przeciwstawnych poglądów o sedymentacyjno-wczesnodia-genetycznym, diagenetycznym lub epigenetycznym pochodzeniu tych skał.

Geochemia izotopów stabilnych jest wyjątkowym narzędziem badawczym w rozwiązywaniu problemów genezy wielu skał oraz rekonstrukcji środowisk sedymentacji. Dzięki postępowi technicznemu jaki dokonał się w ostatnich latach w dziedzinie spektrometrii mas, chromatografii gazowej i technikach ekstrakcji laserowej, możliwe jest dzisiaj analizowanie składu izotopowego wodoru w grupach OH i tlenu w  $SiO_2$  w próbkach o wadze poniżej 2 mg. W niedalekiej przyszłości będzie też dostępna nowa technika pomiaru składu izotopowego tlenu w grupach OH

krzemionki, co pozwoli na wykorzystanie „termometru tlenowego pojedynczego minerału” (*single mineral  $^{18}O$  thermometry*) do oznaczenia temperatury krystalizacji w próbkach o wadze poniżej 2 mg.

W ramach trwającej już współpracy międzynarodowej z Department of Earth and Planetary Sciences University of New Mexico, Albuquerque, USA, w latach 1999–2000 rozpoczęto badania składu izotopowego wodoru i tlenu z dużą przestrzenną zdolnością rozdzielczą w próbkach krzemieni górnourajskich z rejonu Ożarowa (NE obrzeżenie Gór Świętokrzyskich; ryc. 1). Wymienione krzemienie tworzą poziom najbardziej dekoracyjnych konkrecji i płaskur o średnicy od kilku do kilkudziesięciu centymetrów w obrębie wapieni kredowatych górnego oksfordu. Przeprowadzone badania ujawniły po raz pierwszy występowanie regularnych wahań składu izotopowego wzdłuż osi prowadzącej od środka do krawędzi konkrecji, jak również pozwoliły na wykluczenie dominującego obecnie poglądu o udziale wód meteorycznych w procesie krystalizacji (Durakiewicz i in., 2000a). Współpraca ta finansowana była przez Fundację Nauki Polskiej w Warszawie i National Science Foundation, USA i zaowocowała szeregiem publikacji.

### Zagadka genezy krzemieni i czertów

Badania petrograficzne, sedymentologiczne i izotopowe nad genezą skał krzemionkowych, w tym krzemieni i czertów<sup>6</sup>, z różnowiekowych formacji skalnych prowadzone są na całym świecie od kilkunastu lat (m.in.: Knauth & Epstein, 1976; Goodfellow & Jonasson, 1986; Vengosh i in., 1987; Hein & Parrish, 1987; Migaszewski i in., 1987; Karwowski i in., 1993; Durakiewicz i in., 1998; Migaszewski i in., 1999). Istnieją różne koncepcje odnośnie warunków powstania tych skał. Część badaczy wiąże genezę krzemieni i czertów z procesami sedymenta-

<sup>1</sup>Los Alamos National Laboratory, Condensed Matter & Thermal Physics Group, Los Alamos, Mailstop K764, NM 87545, USA; tdur@uswest.net

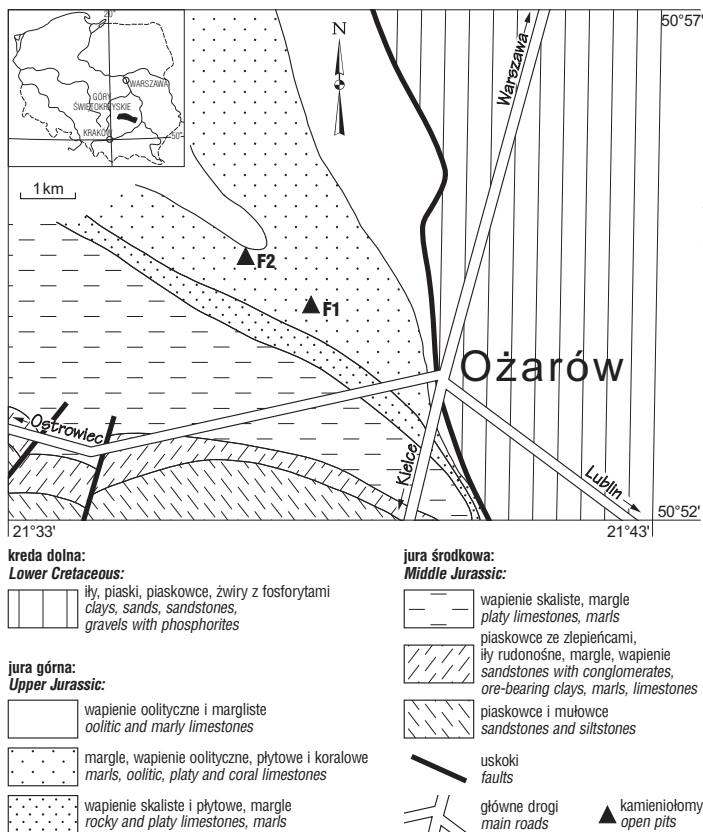
<sup>2</sup>Uniwersytet M. Curie-Skłodowskiej, Pl. M. Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin

<sup>3</sup>Państwowy Instytut Geologiczny, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa;

<sup>4</sup>Akademia Świętokrzyska, ul. Checińska 5, 25-020 Kielce; zmig@pu.kielce.pl

<sup>5</sup>University of New Mexico, Department of Earth and Planetary Sciences, Albuquerque, New Mexico, NM 87131, USA

<sup>6</sup>W literaturze geologicznej istnieje spore zamieszanie w zakresie terminologii skał krzemionkowych. Polscy autorzy pod pojęciem krzemienie rozumieją koncentracje krzemionki o ostrych granicach, natomiast czerty stopniowo przenikające w skały otaczające. Koledzy amerykańscy traktują te dwa terminy jako synonimy i często używają zbiorczej nazwy chert.



**Ryc. 1.** Lokalizacja obszaru badań na tle budowy geologicznej rejonu Ożarowa

**Fig. 1.** Location of study area versus geologic structure near Ożarów

cyjno-wczesnodiagenetycznymi, inni natomiast odpowiednio z diagenetycznymi lub epigenetycznymi. Zróznicowane są również poglądy na temat źródeł powstania tych skał. Przyjmuje się, że krzemienie mogą tworzyć się w wyniku:

— rozwoju organizmów krzemionkowych w strefach wznoszenia się prądów morskich (*upwellingu*),

— transportu przez prądy dennie krzemionki koloidalnej z delty i estuariów do głębszych partii zbiorników morskich,

— działalności podmorskich źródeł hydrotermalnych wzbogaconych w krzemionkę,

— rozpuszczania krzemionki zawartej w okrzemkach, radiolariach i/lub gąbkach, jej przemieszczania i powtórne wytrącania w obrębie wyżej położonych serii skalnych na etapie diagenety lub epigenety,

— krążenia w górotworze zhydryzowanych wód wadycznych zawierających krzemionkę.

Problem obecności w profilach geologicznych krzemieni i czertów, w powiązaniu z deficytem krzemu w wodzie morskiej, jest paradoksem, którego nie można wyjaśnić wyłącznie na płaszczyźnie rozkładu przestrzennego paleoprądów morskich lub stref ich wznoszenia (*upwellingu*) (Hein & Parrish, 1987), czy też rozwoju procesów sedymentacyjnych i/lub diagenetycznych (Durakiewicz i in., 1998 i literatura tam cytowana). Nie wiadomo również jakie czynniki wywołują sam proces krystalizacji, jakie jest tempo wzrostu indywidualnych konkrecji oraz jaka jest temperatura ich powstawania.

Dokładne badania skał krzemionkowych prowadzono pod koniec lat 70. przy użyciu metod izotopowych, a w szczególności oznaczeń składu izotopowego tlenu w klatce  $\text{SiO}_2$  oraz wodoru w grupach OH w czertach (Knauth & Epstein, 1976; Kolodny & Epstein, 1976). Badania objęły

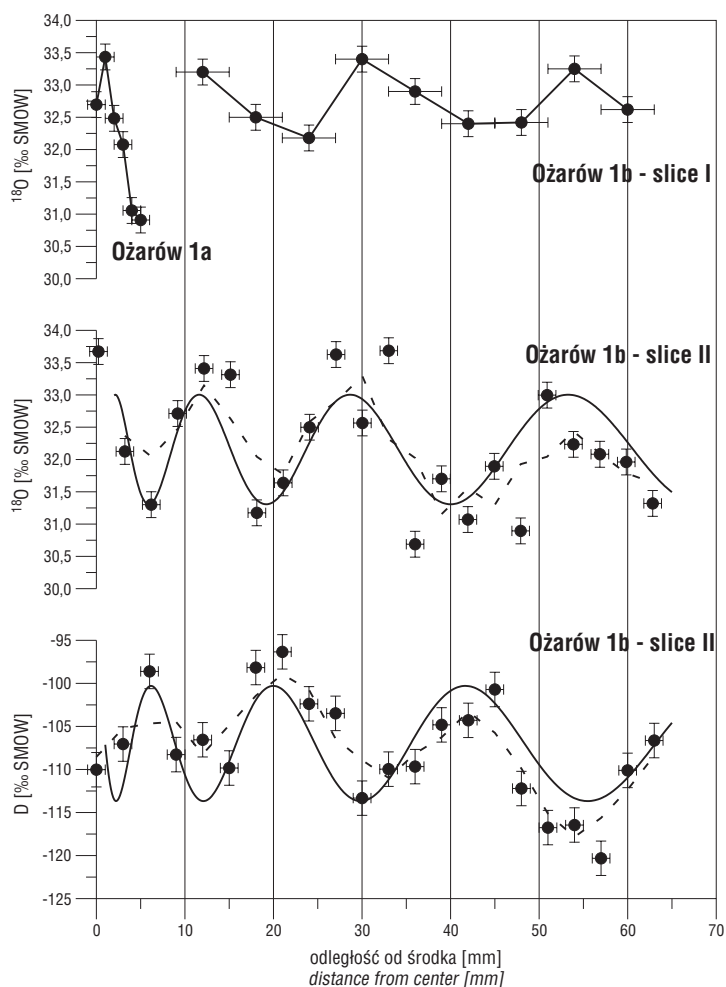
liczne próbki o różnym wieku. Knauth zdefiniował empirycznie zakres wartości  $\delta\text{D}$  i  $\delta^{18}\text{O}$ , odpowiadający krystalizacji w równowadze izotopowej z wodą morską. Wydzielił on też podzakresy wartości  $\delta\text{D}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  dla poszczególnych epok geologicznych oraz zaproponował model krystalizacji z udziałem wód będących hybrydą wody morskiej i wód meteorycznych (mieszanie). Podstawową wadą tego modelu był brak odpowiedzi na pytanie skąd miałyby się wziąć wody meteoryczne w osadach głębokomorskich.

W badaniach prowadzonych w latach 1999–2000 przez autorów niniejszego artykułu (Durakiewicz i in., 2000a; Durakiewicz i in., 2000b; Sharp i in., 2000) dokonano istotnego postępu na drodze wyjaśnienia genezy krzemieni w świetle badań izotopowych. W wyniku

badan stwierdzono wyraźną cykliczność wzdłuż osi prowadzącej od środka konkrecji do jej brzegu. Prawidłowość tą zarejestrowano dla obu sygnałów izotopowych (ryc. 2). Wykryto także antykorelację pomiędzy  $\delta\text{D}$  i  $\delta^{18}\text{O}$ . Jej obecność pozwoliła wykluczyć wzmiankowany wyżej model mieszania wód, który — jeśli byłby prawdziwy — musiałby prowadzić do zwykłej korelacji (Knauth & Epstein, 1976).

Wyjaśnienie samej przyczyny pojawienia się okresowych zmian  $\delta\text{D}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  w miarę wzrostu konkrecji jest obecnie przedmiotem badań zespołu. Pod uwagę bierze się trzy prawdopodobne przyczyny cyklicznych zmian składu izotopowego: (1) zmiany temperatury w wyniku działalności podmorskich źródeł hydrotermalnych (Migaszewski i in., 1987, 1999), (2) niestabilność basenu wskutek konwekcyjnego transportu ciepła (Bolton i in., 1996, Bolton i in., 1999) oraz (3) model samoorganizującej się katalitycznej krystalizacji (Wang & Merino, 1990).

Najmniej prawdopodobna, ze względu na małe rozmiary basenu, wydaje się koncepcja (2). W przypadku modelu hydrotermy dna morskiego (1) dochodziłoby do krystalizacji krzemionki w warunkach równowagi izotopowej z wodą morską, której temperatura zmienia się cyklicznie. Model katalityczny (3) przewiduje natomiast regularne zmiany tempa krystalizacji w ustalonej temperaturze oraz zmiany składu izotopowego wskutek wystąpienia związków z tempem krystalizacji nierównowagowych efektów kinetycznych. Zaletą modelu katalitycznego, opisanego jednowymiarowym układem równań różniczkowych zależnych od czasu, jest możliwość obliczenia tempa przyrostu konkrecji na podstawie obserwowanych zmian w składzie izotopowym. Cykliczność wynika tu ze zmian



←

**Ryc. 2.** Cykliczne zmiany składu izotopowego wodoru i tlenu wzdłuż osi prowadzącej od środka do krawędzi konkrecji. Dla próbek Ożarów 1a oraz Ożarów 1b — slice I wyniki połączone linią ciągłą. Dla próbki Ożarów 1b — slice II pokazano antykorrelację pomiędzy sygnałami izotopowymi tlenu i wodoru. Linią przerywaną zaznaczono tzw. „running average”, linia ciągła jest wynikiem dopasowania metodą najmniejszych kwadratów do funkcji:

$$Y = A + B \sin(C X)^{1/2}$$

gdzie: A, B oraz C są parametrami dopasowania. A = 32,16; B = -0,85 i C = 10,42 dla przebiegu  $d^{18}\text{O}(\delta^{18}\text{O})$  oraz A = -106,99, B = 6,69 i C = 10,00 dla przebiegu  $d(\delta)\text{D}$

**Fig. 2.** Cyclic changes in hydrogen and oxygen isotope ratios along an axis running from center to margin of concretion. In samples Ożarów 1a and Ożarów 1b — slice I, the results are linked to a continuous line. Sample Ożarów 1b — slice II shows anti-correlation between oxygen and hydrogen isotope signals. A broken line indicates the so-called „running average”, a continuous line is matched by a least squares method to the function:

$$Y = A + B \sin(C X)^{1/2}$$

where: A, B and C are matching parameters. A = 32.16; B = -0.85 i C = 10.42 for  $d^{18}\text{O}(\delta^{18}\text{O})$  pattern, and A = -106.99, B = 6.69 i C = 10.00 for  $d(\delta)\text{D}$

koncentracji krzemionki w pobliżu przesuwanego się frontu krystalizacji w obecności katalizatora (jonów Al). Zakłada się że koncentracja krzemionki w obszarze krystalizacji w funkcji czasu jest sumą trzech czynników:

1 — dyfuzji krzemionki w kierunku tego obszaru,

2 — przesuwania się frontu krystalizacji w kierunku obszaru nie zubożonego w krzemionkę oraz

3 — ubytku krzemionki na skutek krystalizacji. Analogicznie opisuje się koncentrację katalizatora, z tym że człon (3) jest pomijany ze względu na niewielki efekt ubytku katalizatora. Dynamiczny bilans mas krzemionki i katalizatora w obszarze krystalizacji można teraz sprowadzić, po odpowiednich przekształceniach (Wang & Merino, 1990), do następującego układu równań różniczkowych:

$$\frac{d_u}{d} = \frac{1 - u}{L} (1 - n u)$$

$$\frac{d}{d} = (1 - n u)$$

gdzie:

$u, v$  — koncentracja krzemionki i katalizatora,

$t$  — czas,

$n, \beta$  — siła katalizatora,

$\lambda, \mu, \nu$  — parametry modelu zdefiniowane poprzez cechy fizykochemiczne faz.

Jak widać z powyższych wzorów model jest jednowymiarowy, gdyż przewiduje jedynie zmiany koncentracji w funkcji czasu w obszarze krystalizacji. Nie uwzględnia on

trójwymiarowego, sferoidalnego kształtu konkrecji. Tymczasem zwykle dopasowanie wyników do funkcji  $Y = A + B \sin(C X)^{1/2}$  metodą najmniejszych kwadratów (*vide ryc. 2*), gdzie X jest odległością od środka konkrecji, wykazuje iż istotną rolę w przebiegu zmian  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta\text{D}$  odgrywa człon  $(CX)^{1/2}$ , który dla  $C = 3\pi$  jest równy pierwszej pochodnej pierwiastka z objętości kuli po promieniu,  $(3\pi r)^{1/2}$ , gdy  $r = X$ . W przypadku krzemieni jurajskich z rejonu Ożarowa istotnie  $C = 10,42$  dla  $\delta^{18}\text{O}$  oraz  $C = 10,00$  dla  $\delta\text{D}$ , które to wartości są bliskie  $C = 3\pi = 9,42$ . Pierwiastek z objętości układu jest spotykany w modelach trójwymiarowych, aczkolwiek w naszym przypadku nie umiemy jeszcze przypisać mu interpretacji geochemicznej. Przedstawione tu rozumowanie wskazuje jednak na konieczność rozwinięcia modelu poprzez uwzględnienie ewolucji czasowej w trzech wymiarach. Stałej A można przypisać znaczenie wartości początkowej (równowagowej), stała B natomiast decyduje o kierunku i amplitudzie zmian w funkcji czasu.

Efekty kinetyczne związane ze zmianą tempa krystalizacji krzemionki są, w przeciwieństwie do kalcytu, wciąż jeszcze słabo poznane. Jest to konsekwencją licznych trudności związanych z przeprowadzeniem odpowiednich eksperymentów z zakresu równowagowej wymiany między wodą i kwarcem w funkcji tempa reakcji i temperatury (Sharp & Kirshner, 1994 i literatura tam cytowana). Nie jest znana metoda eksperymentalna prawdziwie równowagowa i bezpośrednia, tzn. nie wprowadzająca dodatkowego frakcjonowania poprzez pojawienie się faz innych niż woda i kwarc. Taki „idealny” eksperyment może przeprowadzić jedynie sama Natura, a jego wyniki w postaci kon-

krecji krzemionkowych można oglądać makroskopowo. Należy oczekiwać, że efekty kinetyczne, istotne zwłaszcza w zakresie niskich temperatur z jakimi mamy tu do czynienia, odgrywają znaczącą rolę w formowaniu składu izotopowego czertów, podobnie jak już to udowodniono dla kalcytu przez licznych autorów (np. Turner, 1982). Matthews & Beckinsale (1979) potwierdzili eksperymentalnie wzrost współczynnika frakcjonowania izotopów tlenu wraz ze spadkiem tempa krystalizacji w temperaturze 265°C, ale uzyskane przez nich dane są obciążone zbyt dużą niepewnością pomiarową, aby mogły posłużyć do szacowania amplitudy efektów kinetycznych. Teoretyczne rozwiązanie problemu frakcjonowania kinetycznego w zakresie wysokich temperatur (600–800°C) podane przez Sharpa i Kirshnera (1994) również przewidują wzrost współczynnika frakcjonowania ze spadkiem tempa procesu. Dla temperatur niskich nie mamy ani danych eksperymentalnych ani przewidywań teoretycznych. W ramach modelu katalitycznego możliwe będzie podjęcie próby znalezienia współczynników frakcjonowania w układzie kwarc–woda w niskich temperaturach w funkcji tempa reakcji, co umożliwi po raz pierwszy oszacowanie efektów kinetycznych.

### Podsumowanie

Wszystkie badania są prowadzone w USA za pomocą unikalnej aparatury GC-IRMM5 ( $\delta D$ ) oraz linii do laserowej ekstrakcji ( $\delta^{18}O$ ), stanowiącej własność University of New Mexico, USA. Dzięki zastosowaniu nowej metody opracowanej przez zespół w składzie Sharp, Atudorei i Durakiewicz (2000), możliwe było badanie  $\delta D$  w próbkach o wadze 2 mg, czyli o ponad 100-krotnie mniejszych niż dotychczas. Możliwość oznaczania  $\delta^{18}O$  w tak małych próbkach istniała już dzięki pionierskim pracom Sharpa z lat 90. nad laserową ekstrakcją (Sharp, 1990). Połączenie obydwu metod pozwoliło na wykonanie po raz pierwszy profili izotopowych  $\delta D$  i  $\delta^{18}O$  w pojedynczych konkrekcjach. Dalszy rozwój metody pozwoli na wykorzystanie „termometru tlenowego pojedynczego minerału” (*single mineral  $^{18}O$  thermometer*) w kwarcu do stwierdzenia czy temperatura krystalizacji była stała. W ramach projektowanych badań przewiduje się również zastosowanie tej niezwykle zaawansowanej technicznie metody do analiz izotopowych krzemieni, dzięki czemu będzie możliwe rozstrzygnięcie pomiędzy modelem hydrotermalnym a katalitycznym. Modelowanie komputerowe będzie wykonane za pomocą oprogramowania Mathematica 3.0 Wolfram Research oraz Hewlett Packard VEE, będącego w posiadaniu University of New Mexico, Albuquerque, USA.

Równolegle przewiduje się wykonanie kompleksowych badań biostratygraficznych, sedymentologicznych, petrologicznych, mineralogicznych i geochemicznych.

Prowadzone badania nad genezą krzemieni mają charakter interdyscyplinarny i międzynarodowy. Unikalna pozycja geologiczna krzemieni jurajskich z Gór Świętokrzyskich w połączeniu z najbardziej zaawansowanymi technikami badawczymi może także rzucić nowe światło na genezę krzemieni i czertów występujących w różnorodnych formacjach geologicznych na świecie. Obecnie są formułowane hipotezy robocze, które w miarę uzyskiwa-

nia nowych wyników będą odpowiednio modyfikowane. Uzyskane modele będą stanowić wkład polskiej geologii do światowego nurtu badań nad genezą skał krzemionkowych.

Autorzy składają podziękowanie Panu Janowi Chałupczakowi, którego kolekcjonerska pasja i artystyczna obróbka krzemieni, były bodźcem do rozpoczęcia badań krzemieni górnourajskich w rejonie Ożarowa.

### Literatura

- BOLTON E. W., LASAGA A. C. & RYE D. M. 1996 — A model for the kinetic control of quartz dissolution and precipitation in porous media flow with spatially variable permeability: Formulation and examples of thermal convection. *J. Geophys. Res.*, 101: 22157–22187.
- BOLTON E. W., LASAGA A. C. & RYE D. M. 1999 — Long-term flow/chemistry feedback in a porous medium with heterogeneous permeability: kinetic control of dissolution and precipitation. *Amer. J. Sci.*, 299: 1–68.
- DURAKIEWICZ T., MIGASZEWSKI Z. M. & HAŁAS S. 1998 — Badania izotopów tlenu w minerałach grupy kwarcu. *Prz. Geol.*, 47: 167–170.
- DURAKIEWICZ T., MIGASZEWSKI Z. M. & SHARP Z. D. 2000a — Empirical calibration of isotope thermometer  $\delta D_{\text{chert}} - \delta D_{\text{water}}$ . Isotope Workshop. 1–6 July, 2000. Cracow, Poland. *Book of Abstracts*: 37–39.
- DURAKIEWICZ T., SHARP Z. D., MIGASZEWSKI Z. M. & ATUDOREI V. 2000b — Anti-phase radial periodicity in oxygen and hydrogen isotope ratios of chert nodules from Holy Cross Mts, SE Poland. *Geol. Soc. Am. Ann. Meeting*, Reno, Nevada, Nov. 13–16, 2000. *Abstracts with Programs*, 32: 347.
- GOODFELLOW W. D. & JONASSON I. R. 1986 — Environment of formation of the Howards Pass (XY) Zn–Pb deposit, Selwyn Basin, Yukon. *Miner. Dep. North. Cordillera*, 37: 19–50.
- HEIN J. R. & PARRISH J. T. 1987 — Distribution of siliceous deposits in space and time. [W:] HEIN J. R. (ed.) *Siliceous Sedimentary Rock-Hosted Ores and Petroleum*: 10–37.
- KARWOWSKI Ł., CZAJA M. & RACKI G. 1993 — Silicification in the Devonian limestones of the Holy Cross Mts and Cracow-Silesia region. *Z. Nauk. Uniw. Śl. Geologia*, 12/13: 165–197.
- KNAUTH L. P. & EPSTEIN S. 1976 — Hydrogen and oxygen isotope ratios in nodular and bedded cherts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40: 1095–1108.
- KOŁODNY Y. & EPSTEIN S. 1976 — Stable isotope geochemistry of deep sea cherts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40: 1195–1209.
- MATTHEWS A. & BECKINSALE R. D. 1979 — Oxygen isotope equilibrium systematics between quartz and water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43: 232–240.
- MIGASZEWSKI Z. M., SALWA S. & DURAKIEWICZ T. 1999 — Skały krzemionkowe dewonu i karbonu Gór Świętokrzyskich — nowa koncepcja genezy. *Prz. Geol.*, 47: 818–824.
- MIGASZEWSKI Z. M., SIUDA T. & WALASZCZYK I. 1987 — Utwory piroklastyczne i hydrotermalne kredy górnej południowo-zachodniego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich (rejon Busko–Pińczów). *Prz. Geol.*, 35: 425–431.
- SHARP Z. D. 1990 — A laser-based microanalytical method for the *in-situ* determination of oxygen isotope ratios of silicates and oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 1353–1357.
- SHARP Z. D., ATUDOREI V. N. & DURAKIEWICZ T. (w druku) — A rapid method for determination of hydrogen and oxygen isotope ratios from water and hydrous minerals. *Chem. Geol.*
- SHARP Z. D. & KIRSCHNER D. L. 1994 — Quartz-calcite oxygen isotope thermometry: A calibration based on natural isotopic variations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 4491–4501.
- TURNER J. V. 1982 — Kinetic fractionation of carbon-13 during calcium carbonate precipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46: 1183–1191.
- VENGOSH A., KOŁODNY Y. & TEPPERBERG M. 1987 — Multiphase oxygen isotope analysis as a tracer of diagenesis: the example of the Mishash Formation, Cretaceous of Israel. *Chem. Geol.*, 65: 235–253.
- WANG Y. & MERINO E. 1990 — Self-organizational origin of agates: binding, fiber twisting, composition and dynamic crystallization model. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 1627–1638.