

## Zapis izotopowy ( $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{13}\text{C}$ ) w wapieniach górnego ordowiku z Mójczy w Górach Świętokrzyskich

Wiesław Trela\*

*Analiza stabilnych izotopów tlenu i węgla w wapieniach środkowego i górnego ordowiku regionu kieleckiego Gór Świętokrzyskich wskazuje na zmiany ich składu w czasie. Największe wahania (w skali PDB) występują w wyższym ordowiku (górnym karadok) i pojawiają się po okresie aktywności prądów wstępujących. Fluktuacje te były przypuszczalnie spowodowane czynnikami klimatycznymi, kontrolowanymi przez zlodowacenie na Gondwanie, które spowodowały zachwianie stratyfikacji gęstościowej i termicznej oceanów (Wilde & Berry, 1984; Railsback i in., 1990; Wilde, 1991). Wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^{13}\text{C}$  są zbliżone do wyników uzyskanych dla kopalnych, chłodno- lub umiarkowanie ciepłowodnych osadów węglanowych oraz mieszczą się w przedziale wartości stwierdzonych przez wielu badaczy dla ordowiku.*

**Słowa kluczowe:** ordowik, wapień, izotopy węgla i tlenu, zlodowacenie, Gondwana.

Wiesław Trela — **Isotope record ( $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$ ) from the Upper Ordovician limestone in Mójczy section (Holy Cross Mts., Central Poland).** Prz. Geol., 48: 736–740.

*Su m m a r y.* Oxygen and carbon isotopic studies were carried on bulk-rock samples from the Middle and Upper Ordovician limestones taken from the Mójczy section in Kielce Region of the Holy Cross Mts (Fig. 1). Measurements of  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  are close to results obtained from ancient temperate- and warm-temperate water carbonates. The greatest changes both  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  are associated with upper part of the Mójczy section (Upper Caradoc) and appear after ceasing of upwelling currents activity (Fig. 2). Carbon and oxygen isotopic fluctuations are concurrent with changes in conodont assemblages (Dzik, 1999) and were probably caused by climatic factor, controlled by glaciation on Gondwana.

**Key words:** Ordovician, limestones, carbon and oxygen isotopes, glaciation, Gondwana

Rozwój metodyki badań stabilnych izotopów tlenu i węgla przyczynił się do ich szerokiego zastosowania w sedymentologii skał węglanowych. Oznaczenia  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^{13}\text{C}$  wykorzystywane są m.in. do identyfikacji kopalnych osadów węglanowych chłodno- i ciepłowodnych środowisk sedymentacji (Nelson, 1988; James, 1997). Skały węglanowe wykazują na ogół niewielkie wahania  $\delta^{13}\text{C}$  nawet po przebytych zmianach związanych z późną diagenezą (Land, 1980; Veizer i in., 1980; Rao & Green, 1982). Różne wartości  $\delta^{13}\text{C}$ , obserwowane zatem w poszczególnych profilach, mogą odzwierciedlać pierwotne zmiany składu izotopu węgla w morskich osadach węglanowych.

W polskiej literaturze geologicznej badaniami i analizie stabilnych izotopów tlenu i węgla oraz ich zastosowaniu w sedymentologii osadów węglanowych są poświęcone m.in. prace Migaszewskiego (1989, 1990), Hoffmana i in. (1991, 1998) oraz Gruszczyńskiego (1998). Dotychczas nie wykonywano pomiarów  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^{13}\text{C}$  dla ordowickich skał węglanowych w Górach Świętokrzyskich.

Badaniami izotopowymi objęto wapień środkowego i górnego ordowiku profilu w Mójczy k. Kielc (ryc. 1). Zidentyfikowane przez Dzika (1994a, 1999) chłodne epizody rozdzielone okresami ciepłymi w profilach środkowego i górnego ordowiku, w regionie kieleckim Gór Świętokrzyskich stwarzają doskonałą szansę śledzenia zmian w zapisie izotopowym. Późnoordowickie ochłodzenie klimatu spowodowane przez zlodowacenie na lądzie Gondwany (Frakes i in., 1992; Brenchley i in., 1994; Marshall i in., 1997; Pope & Read, 1998) dodatkowo dopinguje do badań izotopowych skał węglanowych ordowiku świętokrzyskiego.

### Osady środkowego i górnego ordowiku w regionie kieleckim

W środkowym i górnym ordowiku, w centralnej części regionu kieleckiego powstała platforma węglanowa cechująca się powolnym tempem depozycji (Dzik & Pisera, 1994). Najlepiej odsłonięty profil owej platformy o miąższości ok. 12,0 m, obejmujący osady od wyższego arenigu po aszgil znajduje się w Mójczy k. Kielc (ryc. 1). W dolnej i środkowej części profilu dominują greinstony bioklastyczne, w stropie zaś pakstony, miejscami wakstony, przeławicane cienkimi wkładkami iłowców (ryc. 2). W spagowej partii wapień zawierają znaczną domieszkę kwarcu. Około 1,5 m od spągu jest obecna powierzchnia niezgodności ze śladami erozji podmorskiej, drażnieniami i otoczkami fosforytowymi (Dzik & Pisera, 1994). Trzy metry wyżej występuje cienka (3–4 cm) warstewka bentonitu (Ryka & Tomczyk, 1959). W górnej partii profilu są obecne cienkie (2,0 do 5,0 cm) wkładki iłowców przypominających bentonity (ryc. 2). W wapieniach dolnej części profilu, aż po niższy karadok, częste są przejawy fosfatacji składników ziarnowych (ryc. 2). Bioklasty są otoczone obwódkami fosforanowymi, a część muszli i pancerzyków jest wypełniona fosforanami. Istotnym typem litologicznym profilu w Mójczy są greinstony z ooidami fosforanowo-żelazistymi (ryc. 2), które występują w stropie poziomu *Amorphognathus tvaerensis* i spągu poziomu *A. superbus* (Dzik, 1994). Fosfatacja osadu zaznaczyła się również w rejonie Zarobin, Zalesia Nowego oraz Międzygórza, gdzie obok ooidów fosforanowo-żelazistych pojawiają się fosfopakstony i fosfowakstony.

Przestrzenie intra- i intergranularne w greinstonach wypełnione są średnio- i grubokrystalicznym, kalcytowym cementem blokowym. Wewnątrz większych kryształów tkwią poikilitopowo zatopione fragmenty wcześniej zabradowanych kryształów. Miejscami dominuje cement syntaksjalny. Na powierzchni składników ziarnowych występuje również cement izopachowy, wykształcony w

\*Państwowy Instytut Geologiczny, Oddział Świętokrzyski, ul. Zgoda 21, 25-953 Kielce; e-mail: trela@pgi.kielce.pl

postaci pojedynczych, małych, krótkich i szerokich słupków, zakończonych romboedrycznie. Niekiedy kryształki te tworzą otoczkę wokół allochemów. Mikryt w pakstonach i wakstonach jest miejscami przekształcony w mikrosparyt, cement blokowy zaś występuje podrzędnie, tworząc wypełnienia próżni inter- i intragranularnych. W skałach tych, podobnie jak w greinstonach, na powierzchni bioklastów występuje cement izopachytowy. Cement i allochemy noszą ślady intensywnej działalności drążącej organizmów. Cement obecny w wapieniach ordowickich regionu kieleckiego posiada, opisane przez Rao (1981), Jamesa i Bone (1989) cechy wczesnodiagenetycznego cementu, powstałego w osadach węglanowych chłodno- lub umiarkowanie ciepłowodnych środowiskach sedymentacji.

Skład ziarnowy środkowo- i górnordowickich skał węglanowych regionu kieleckiego (Bednarczyk, 1971; Dzik, 1994a, b, c; Olempska, 1994; Pisera, 1994; Trela, 1998) jest zbliżony do współczesnych i kopalnych osadów występujących w chłodnowodnych środowiskach, związanych np. z klimatem umiarkowanym lub strefą rozwoju chłodnych prądów wstępujących (Lees & Buller, 1972; Lees, 1975; Nelson, 1988; Jones & Desrochers, 1992; Schlager, 1992; James, 1997). W arenigu region kielecki Gór Świętokrzyskich był położony ok. 60° S szerokości geograficznej, a następnie migrował ku północy by w ludlowie osiągnąć 10° N szerokości geograficznej (Lewandowski, 1987).

Na południe od Kielc w Brzezinach i Zbrzy (ryc. 1) osady środkowego i górnego ordowiku osiągają miąższość ok. 100–120 m. Są wykształcone w postaci górnolawirskich skał żelazistych, które wyżej są zastąpione przez karadockie szare iłowcowe z graptolitami, sporadycznie przeławicane cienkimi warstewkami skał węglanowych (Tomczyk & Turnau-Morawska, 1964; Deczkowski & Tomczyk, 1969). W Zalesiu Nowym k. Łągowa (ryc. 1) osady środkowego i górnego ordowiku są reprezentowane przez dolomity i iłowce, tworzące serię o miąższości 2,0 m. W kierunku wschodnim dolomity środkowego i górnego ordowiku występują w kamieniołomie, w Międzygórzu (ok. 3,5 m) oraz otworach Lenarczyce IG 1 (ok. 4,0 m) i Kleczanów IG 1 (ok. 5,0 m).

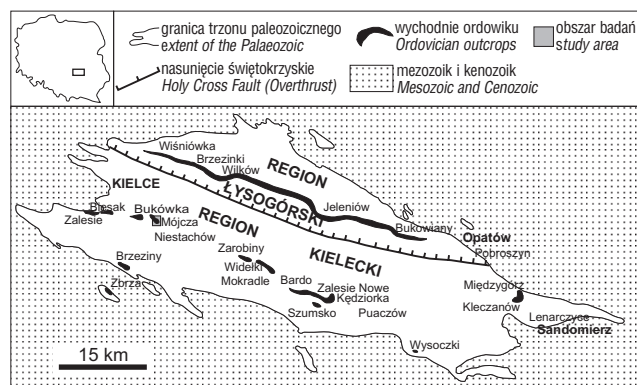
### Materiały i metody

Ogółem wykonano 47 pomiarów  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^{13}\text{C}$ . Trzydzieści próbek pochodziło z górnej części profilu (górny karadok–aszgil), a 15 z dolnej części (lanwirn–dolny karadok). Dwa oznaczenia wykonano dla wapieni wieku arenickiego (kunda). Próbkę z górnego odcinka profilu pobierano średnio co 15 cm, dolnego zaś co 25 cm. Skład izotopowy tlenu i węgla wykonano mierząc  $\text{CO}_2$  po rozpuszczeniu próbek, przy użyciu kwasu ortofosforowego w temperaturze 25°C. Błąd standardowy wynosił 0,08%. Pomiar wykonano w Pracowni Spektrometrii Mas Instytutu Fizyki UMCS w Lublinie na zmodyfikowanym spektrometrze masowym typu MI-1305.

Preparaty mikroskopowe barwiono alizaryną S i żelazocjankiem w celu odróżnienia kalcytu od dolomitu i przesłabienia rozkładu  $\text{Fe}^{2+}$ .

### Wyniki

Wartości izotopów tlenu i węgla z wapieni profilu w Mójczy lokują się w polu wartości zarezerwowanych dla osadów morskich. Krzywe  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^{13}\text{C}$  wykazują niezwykle duże podobieństwo (ryc. 2). Wszystkim ważniejszym prze-



Ryc. 1. Lokalizacja profilu mójczyńskiego i występowanie osadów ordowiku w Górach Świętokrzyskich (Tomczykowa, 1968; Bednarczyk, 1971)

Fig. 1. Location of the Mójczy section and the Ordovician deposits in the Holy Cross Mts (after Tomczykowa, 1968; Bednarczyk, 1971)

sunieciu delty węgla towarzyszą odpowiednie fluktuacje delty tlenu.

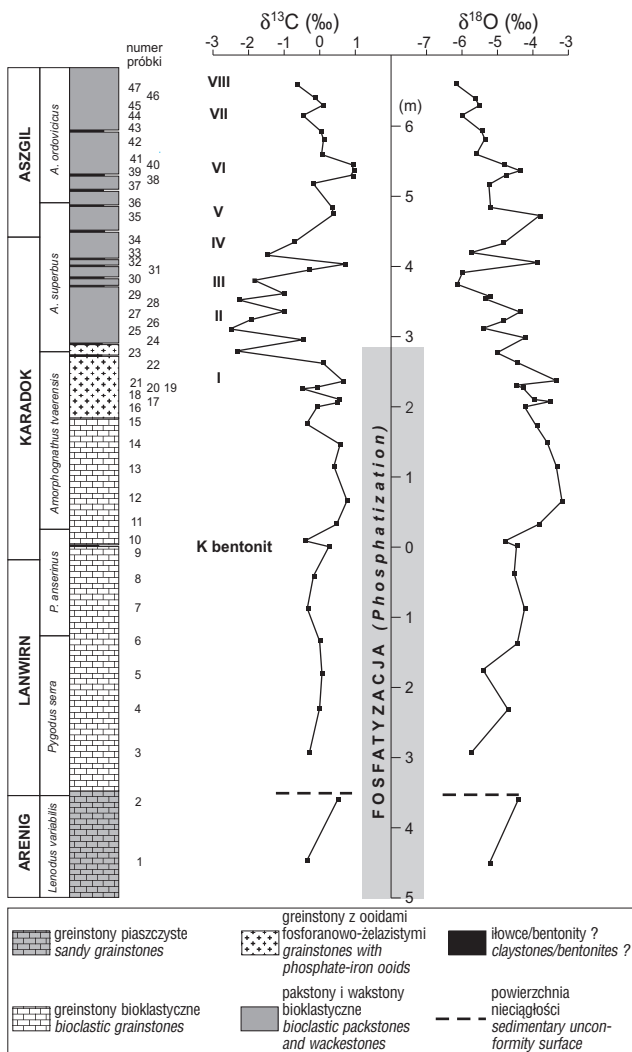
Wartości  $\delta^{18}\text{O}$  z profilu mójczyńskiego są ujemne i mieszczą się w przedziale od  $-6,22\text{‰}$  do  $-3,21\text{‰}$ , przy średniej wynoszącej  $-4,73\text{‰}$  (tab. 1; ryc. 2), co odpowiada wartościom wyznaczonym dla ordowiku, które zawierają się między  $-6,6$  i  $-3,5$  PBD (Veizer & Hoefs, 1976; Veizer & in., 1986; James & Choquette, 1983, 1986; Popp & in., 1986). W dolnej części profilu, do ok. 2,5 m ponad bentonitem wartość  $\delta^{18}\text{O}$  zmienia się od  $-3,21$  do  $-4,70\text{‰}$  (średnio  $-3,95\text{‰}$ ). W tej partii profilu są obecne trzy piki (próbki numer 1, 3 i 5) o wartościach ponad 5‰, charakterystyczne dla wyższej części profilu (ryc. 2). W przedziale 2,5–7,0 m ponad bentonitem  $\delta^{18}\text{O}$  mieści się między  $-4,16$  a  $-6,22\text{‰}$  (średnio  $5,19\text{‰}$ ). W górnej części profilu pojawiają się dwa piki (ok. 4,0 i 4,7 m nad bentonitem) o wartościach odpowiednio  $-3,75$  i  $-3,85\text{‰}$ , typowych dla dolnej partii profilu.

Wartości  $\delta^{13}\text{C}$  zmieniają się od  $-2,50\text{‰}$  do  $0,91\text{‰}$ , przy średniej  $-0,21\text{‰}$  (tab. 1; ryc. 2) i mieszczą się w zakresie wartości ordowickich (Veizer & Hoefs, 1976; Veizer & in., 1986; James & Choquette, 1983, 1986; Popp & in., 1986). W dolnej partii profilu, do wysokości ok. 2,0 m powyżej bentonitu  $\delta^{13}\text{C}$  zmienia się w zakresie od  $-0,42\text{‰}$  do  $0,74\text{‰}$ . Niewielkie zróżnicowanie  $\delta^{13}\text{C}$  w tej części profilu może być związane z rzadszym opróbowaniem. Największe fluktuacje  $\delta^{13}\text{C}$ , podobnie jak przy  $\delta^{18}\text{O}$ , zaznaczają się w przedziale od 2,0 do 4,5 m ponad bentonitem, gdzie pojawiają się piki o wartościach od  $-1,8$  do  $-2,5\text{‰}$ , po których następuje powrót do poziomu średniej ordowickiej (ryc. 2). W górnej części jest obecny również pik o największej wartości  $\delta^{13}\text{C}$  w całym profilu, równej  $0,9\text{‰}$ .

Wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^{13}\text{C}$  wapieni z profilu mójczyńskiego są charakterystyczne dla osadów węglanowych, powstałych w środowiskach chłodnowodnych lub umiarkowanie ciepłowodnych (Brookfield, 1988; James & Bone, 1989).

### Dyskusja

Ordowik był okresem stosunkowo ciepłym (*greenhouse period*) (Wilde & Berry, 1984; Crowley & Baum, 1991; Marshall & Middleton, 1990; Pope & Read, 1998) i zakończył się oziębieniem klimatu spowodowanym przez zlodowacenie na lądzie Gondwany. Istnieją rozbieżności poglądów dotyczących okresu, w którym rozpoczęło się owo zlodow-



Ryc. 2. Rozkład wartości  $\delta^{18}\text{O}$  i  $\delta^{13}\text{C}$  w profilu z Mójczy; I–VIII — chłodne epizody oraz zony konodontowe według Dzika (1999)

Fig. 2. Stratigraphic plots of  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  in the Mójczy section; I–VIII — cool episodes and conodont zones after Dzik (1999)

wacenie. Wielu badaczy uważa, że łądolód gondwański uaktywnił się już w karadoku (Frakes i in., 1992; Pope & Read, 1998; Poussart i in., 1999), inni zaś, opierając się głównie na badaniach izotopowych, ograniczają czas trwania zlodowacenia do późnego aszgilu (Brenchley i in., 1994; Marshall i in., 1997). Owa zmiana klimatyczna poza zapisem paleontologicznym (Barnes i in., 1996) zaznaczyła się w postaci dużych, dodatnich pików  $\delta^{13}\text{C}$  zanotowanych w wielu profilach na świecie (Marshall i in., 1997; Wang i in., 1997; Kaljo i in., 1999). Zdaniem Pope & Read (1998) w późnym aszgilu nastąpiła kulminacja rozwoju zlodowacenia.

Badania stabilnych izotopów tlenu i węgla, wykonane dla wapieni profilu mójczyńskiego, sugerują istnienie zmian składu izotopowego wody morskiej na przełomie późnego karadoku i wczesnego aszgilu. W tej części profilu mójczyńskiego Dzik (1994, 1999) zidentyfikował istnienie ośmiu chłodnych epizodów przedzielanych okresami ciepłymi, które łączy ze zmianami klimatu. Brak niestety w profilu z Mójczy pików  $\delta^{13}\text{C}$ , który można by korelować z późnoaszgilskim zlodowaceniem na łądzie Gondwany. Wynika to prawdopodobnie z braku najwyższego aszgilu i najniższego landoweru w profilu mójczyńskim (Dzik, 1999) lub ze zbyt rzadkiego opróbowania. Znaczna kondensacja i duża zmienność składu zespołu konodontowego, zwłaszcza w wyższej części profilu, wymagają dokładniejszego opróbo-

wania izotopowego, które umożliwiłyby prezentację pełnego obrazu zmian izotopowych oraz ich ścisłą korelację z zonami konodontowymi.

Bilans izotopowy węgla w morskich osadach węglanowych jest kształtowany przez rozwój życia organicznego (produkcja organiczna) oraz tempo redukcji bakteryjnej materii organicznej pogrzebanej w osadzie. Wahania składu izotopowego wody morskiej mogą wynikać z zachwiania stratyfikacji termicznej i gęstościowej oceanów (Wilde & Berry, 1984; Railsback i in., 1990; Wilde, 1991; Gruszczynski, 1998). Istnienie w morzach i oceanach warstw o różnej gęstości i temperaturze jest dość powszechne w okresach ciepłych (*greenhouse periods*), cechujących się niewielkim gradientem termicznym na Ziemi (Railsback i in., 1990). Zaburzenie owej stratyfikacji w późnym ordowiku spowodowane intensywną cyrkulacją wody oceanicznej było następstwem zlodowacenia na Gondwanie i zapisało się dużymi dodatnimi wartościami  $\delta^{13}\text{C}$  w osadach najwyższego aszgilu (Brenchley i in., 1994; Marshall i in., 1997; Wang i in., 1997). Na przełomie bajosu i batonu z kolei mieszanie się wód w basenie cechującym się istnieniem warstw o różnej gęstości zaznaczyło się dużymi ujemnymi pikami  $\delta^{13}\text{C}$  (Gruszczynski, 1998). Dodatkowo wartości  $\delta^{13}\text{C}$  w wielu profilach mezozoicznych związane z okresem transgresji i wysokiego poziomu morza powstały w efekcie pogrzebania materii organicznej w osadzie i rozwoju warunków anoksycznych na dnie basenu sedymentacyjnego (Scholle & Arthur, 1980; Arthur i in., 1987; Jenkyns, 1996; Grötsch i in., 1998). Fluktuacje wartości  $\delta^{13}\text{C}$  w osadach węglanowych następują zatem w czasie zmian klimatycznych i wahań poziomu morza, choć mogą być również związane z podmorską działalnością hydrotermalną (Migaszewski, 1989, 1990).

Charakterystyczną cechą ordowickich osadów węglanowych regionu kieleckiego jest fosfatacja szkieletów organicznych oraz obecność osadów fosforanowych. Główny etap fosfatacji trwał od późnego arenigu do końca środkowego karadoku (pogranicze zon konodontowych *A. tvaerensis* i *A. superbus*). W późnym lanwirnie proces ten był tak intensywny, że pozostawił grube otoczki na składnikach szkieletowych i nieszkieletowych. W środkowym karadoku intensywność tego procesu zapisała się powstaniem ooidów fosforanowo-żelazistych i fosfopakstnów. Uważa się że osady fosforanowe powstają w efekcie oddziaływania bogatych w substancje odżywcze prądów wstępujących, które w okresie transgresji lub wysokiego poziomu morza mogą wkraczać daleko na obszar szelfu (Parrish & Curtis, 1982; Riggs, 1986; Glenn i in., 1994).

W późnym ordowiku zanotowano aktywność prądów wstępujących, pojawiających się w okresie rozwoju stratyfikacji gęstościowej i termicznej oceanów (Railsback i in., 1990; Wilde, 1991; Holland & Patzkowsky, 1997; Pope & Read, 1998). Wpływ bogatych w substancje odżywcze wód związanych ze słabo natlenioną strefą prądów wstępujących jest uważany za jeden z głównych czynników kształtujących warunki ekologiczne i sedymentacyjne na obszarze platform węglanowych oraz kontrolujących tempo produkcji węglanowej (Hallock & Schlager, 1986; Vogt, 1989; Schlager, 1992).

Fosfatacja ordowickich osadów węglanowych w regionie kieleckim może być efektem istnienia w rejonie platformy węglanowej prądów wstępujących, które podobnie jak współcześnie, przy zachodnich brzegach Afryki (Nelson, 1988; Glenn i in., 1994), kształtowały warunki ekologiczne i sedymentacyjne w tym obszarze od późnego arenigu po koniec środkowego karadoku oraz wywarły istotny wpływ na skład ziarnowy powstających wówczas osadów.



Wahania stosunków izotopów tlenu i węgla w profilu z Mójczy rozpoczynają się w momencie, kiedy zanikają przejawy fosforyzacji osadów węglanowych w regionie kieleckim, pojawiają się natomiast chłodne epizody udokumentowane zmiennością składu zespołu konodontowego (Dzik, 1994a, 1999). Zjawisko to może być związane z osłabieniem lub zanikiem aktywności prądów wstępujących w tym rejonie w efekcie rozwoju lądolodu na Gondwanie. Wzrost gradientu termicznego spowodował intensywną cyrkulację wód oceanicznych i zachwianie wcześniejszej stratyfikacji gęstościowej (Railsback i in., 1990; Wilde, 1991).

Największe trudności przy interpretacji wyników izotopowych są związane z tzw. deltą tlenową wody morskiej. Istnieje pogląd, że  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  wody morskiej w ordowiku wynosiła od  $-6$  do  $-5\text{‰}$  (Veizer & Hoefs, 1976; Veizer & in., 1986; James & Choquette, 1983, 1986; Popp & in., 1986). Przyjmuje się również, że w fanerozoiku była równa 0 (*vide* Migaszewski, 1989), a w okresach glacialnych  $+1,2$ , zaś nieglacialnych  $-1,2\text{‰}$  (Rao & Green, 1982).

Przy wartości  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$  równej, kolejno 0,  $-1$ ,  $-5$  i  $-6\text{‰}$  temperatura (wg Epsteina i in., 1953) uzyskana dla najwyższej ( $-3,21\text{‰}$ ) i najniższej ( $-6,22\text{‰}$ ) wartości  $\delta^{18}\text{O}$  z profilu mójczańskiego wynosi odpowiednio:  $32$  i  $49^\circ\text{C}$ ;  $27$  i  $43^\circ\text{C}$ ;  $9$  i  $22^\circ\text{C}$  oraz  $5$  i  $17^\circ\text{C}$ . Jedynie dwa ostatnie pomiary zawierają się w zakresie temperatur charakterystycznych dla osadów węglanowych, powstałych w umiarkowanie chłodno i ciepłowodnych środowiskach sedymentacji. Ujemne wartości  $\delta^{18}\text{O}$  wapieni ordowickich mogą być spowodowane odmiennym, w stosunku do obecnego, składem izotopowym wody morskiej (Dickson & Coleman, 1980; Brand & Veizer, 1981; James & Choquette, 1983; Veizer & in., 1986; Popp & in., 1986) lub zmianami diagenetycznymi (Rao & Green, 1982).

### Wnioski

Wartości  $\delta^{13}\text{C}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  uzyskane z wapieni ordowickich profilu w Mójczy mieszczą się w zakresie wartości podawanych przez wielu badaczy dla osadów węglanowych powstałych w chłodno- lub umiarkowanie ciepłowodnych środowiskach depozycji. W górnej części profilu stwierdzono wahania stabilnych izotopów tlenu i węgla. Zmiany składu izotopowego następują po okresie aktywności prądów wstępujących i mogą być spowodowane czynnikami klimatycznymi, związanymi z początkiem zlodowacenia na Gondwanie.

Pragnę podziękować doc. dr hab. Z. Migaszewskiemu oraz nieznanemu recenzentowi za cenne uwagi krytyczne.

### Literatura

ARTHUR M.A., SCHLANGER S.O. & JENKYN H.C. 1987 — The Cenomanian-Turonian oceanic anoxic event, II. Palaeoceanographic controls on organic — matter production and preservation. [W:] J. Brooks & A.J. Fleet (eds), Marine Petroleum Source Rocks. Geol. Soc. London, Special Publication, 26: 401–420.  
BARNES C.R., FORTEY R.A. & WILLIAMS S.H. 1996 — The Pattern of Global Bio-Events during the Ordovician Period. [W:] O. Walliser (ed.), Global Events and Event Stratigraphy, 139–172. Springer-Verlag.  
BEDNARCZYK W. 1971 — Stratigraphy and paleogeography of the Ordovician in the Holy Cross Mountains. Acta Geol. Pol., 21: 574–616.  
BRAND V. & VEIZER J. 1981 — Chemical diagenesis of a multicomponent system. 2. Stable isotopes. J. Sedim. Petrol., 51: 987–998.  
BRENCHELEY P.J., MARSHALL J.D., CARDEN G.A.F., ROBERTSON D.B.R., LONG D.G.F., MEIDLA T., HINTS L. & ANDERSON T. F. 1994 — Bathymetric and isotopic evidence for a short-lived Late Ordovician glaciation in a greenhouse period. Geology, 22: 295–298.

BROOKFIELD M. E. 1988 — A mid-Ordovician temperate carbonate shelf — the Black River and Trenton Limestone groups of southern Ontario, Canada. Sedim. Geology, 60: 137–153.  
CROWLEY T.J. & BAUM S.K. 1991 — Towards reconciliation of Late Ordovician (440 Ma) glaciation with very high  $\text{CO}_2$  levels. J. Geophys. Res., 96: 22,597–22,610.  
DECZKOWKI Z. 1963 — Wyniki badań przeprowadzonych w latach 1961–1963 w utworach starszego paleozoiku Gór Świętokrzyskich. CAG.  
DECZKOWKI Z. & TOMCZYK H. 1969 — Budowa geologiczna antykliny zbrzańskiej w pld.-zach. części Gór Świętokrzyskich. Biul. Inst. Geol., 236: 143–175.  
DICKSON J.A.D. & COLEMAN M.L. 1980 — Changes in carbon and oxygen isotope composition during limestone diagenesis. Sedimentology, 27: 107–118.  
DZIK J. 1994a — Conodonts of the Mójcza Limestone. Palaeont. Pol., 53: 43–128.  
DZIK J. 1994b — Machaeridians, chitons and conchiferan molluscs of the Mójcza Limestones. Palaeont. Pol., 53: 213–252.  
DZIK J. 1994c — Bryozoa of the Mójcza Limestones. Palaeont. Pol., 53: 253–282.  
DZIK J. 1999 — Zespół konodontów jako wskaźnik zmian klimatu podczas epoki lodowej. Prz. Geol., 47: 349–353.  
DZIK J. & PISERA A. 1994 — Sedimentation and fossils of the Mójcza Limestones. Palaeont. Pol., 53: 5–41.  
EPSTEIN S., BUCHSBAUM R., LOWENSTAM H.A. & UREY H.C. 1953 — Revised carbonate-water isotopic temperature scale. Geol. Soc. Amer., Bull., 64: 1315–1326.  
FRAKES L.A., FRANCIS J.E. & SYKTUS J.I. 1992 — Climatic models of the Phanerozoic. Cambridge University Press, Cambridge: 274.  
GLENN C.R., FLLIMI K.B., RIGGS S. R., BATURIN G.N., GRIMM K.A., TRAPPE J., ABED A.M., GALLI-OLIVIER C., GARRISON R.E., ILYIN A.V., JEHL C., ROHRlich V., SADAQAH R.M., SCHIDLOWSKI M., SHELDON R.E. & SIEGMUND H. 1994 — Phosphorus and phosphorites: Sedimentology and environments of formation: Ecolog. Geol. Halvetica, 87: 747–788.  
GRÖTSCH J., BILLING I., VAHRENKAMP V. 1998 — Carbon-isotope stratigraphy in shallow-water carbonates: implications for Cretaceous black-shale deposition. Sedimentology, 45: 623–634.  
GRUSZCZYŃSKI M. 1998 — Chemistry of Jurassic seas and its bearing on the existing organic life. Acta Geol. Pol., 48: 1–29.  
HOFFMAN A., GRUSZCZYŃSKI M., MAŁKOWSKI K. 1998 — Should the Permian/Triassic boundary be defined by the carbon isotope shift? Acta Geol. Pol., 48: 141–148.  
HOFFMAN A., GRUSZCZYŃSKI M., MAŁKOWSKI K., HAŁAS S., MATYJA B.A. & WIERZBOWSKI A. 1991 — Carbon and oxygen isotope curves for the Oxfordian of central Poland. Acta Geol. Pol., 43: 157–164.  
HOLLAND S.M. & PATZKOWSKY M. E. 1997 — Distal orogenic effects on peripheral bulge sedimentation: Middle and Upper Ordovician of the Nashville Dome. J. Sedim. Res., 67: 250–263.  
JAMES N. P. 1997 — The cool-water carbonate depositional realm. SEPM Special Papers, 56: 1–20.  
JAMES N.P. & BONE Y. 1989 — Petrogenesis of Cenozoic, temperate water calcarenites, south Australia: a model for meteoric/shallow burial diagenesis of shallow water calcite sediments. J. Sedim. Petrol., 59: 191–203.  
JAMES N.P. & CHOQUETTE P.W. 1983 — Diagenesis, 6. Limestones — the seafloor diagenetic environment. Geoscience Canada, 11: 161–194.  
JAMES N.P. & CHOQUETTE P.W. 1986 — Diagenesis, 9. Limestones — the meteoric diagenetic environment. Geoscience Canada, 10: 162–179.  
JENKYN H.C. 1996 — Relative sea-level change and carbon isotopes: data from the Upper Jurassic (Oxfordian) of central and Southern Europe. Terra Nova, 8: 75–85.  
JONES B. & DESROCHERS A. 1992 — Shallow platform carbonates. [W:] Walker R.G. and James N.P. (eds) Facies Models — Response to Sea Level Change: Geological Association of Canada: 277–301.  
KALJO D., HINTS J., HINTS O., MARTMA T. & NOVĽAK J. 1999 — Carbon isotope excursion and coeval biotic — environmental changes, in the Late Caradoc and Ashgill of Estonia, Acta Universitatis Carolinae, Geologica, 43: 507–510.  
LAND L.S. 1980 — The isotopic and trace element geochemistry of dolomite: the state of art. [W:] Zeger D. H. Dunham J. B. & Ethington R. L. (eds), Concepts and Models of Dolomitization. SEPM Special Publication, 28: 87–110.  
LEES A. 1975 — Possible influence of salinity and temperature on modern shelf carbonate sedimentation. Marine Geology, 9: 159–198.  
LEES A. & BULLER A. T. 1972 — Modern temperate water and warm water shelf carbonate sediments contrasted. Marine Geology, 13: 1767–1773.  
LEWANDOWSKI M. 1987 — Results of the preliminary paleomagnetic investigations of some Lower Paleozoic rocks from the Holy Cross Mts. (Poland). Kwart. Geol., 31: 543–556.  
MARSHALL J. D., BRENCHELEY P.J., MASON P., WOLFF G.A., ASTINI R.A., HINTS L. & MEIDLA T. 1997 — Global carbon isotopic events associated with mass extinction and glacial in the Late Ordovician. Palaeogeogr., Palaeoclimat., Palaeoecol., 132: 195–210.  
MARSHALL J.D. & MIDDLETON P.D. 1990 — Changes in marine isotopic composition and the Late Ordovician glaciation. J. Geol. Soc. London, 147: 1–4.

- MIGASZEWSKI Z. 1989 — Zastosowanie stabilnych izotopów węgla, tlenu, siarki i strontu w sedimentologii osadów węglanowych. Zarys problematyki. *Prz. Geol.*, 37: 494–500.
- MIGASZEWSKI Z. 1990 — Synsedymencyjne utwory hydrotermalne dewonu środkowego i górnego Gór Świętokrzyskich. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, 129: 55.
- NELSON C.S. 1988 — An introductory perspective on non-tropical shelf carbonates. *Sedim. Geol.*, 60: 3–14.
- OLEMPKA E. 1994 — Ostracods of the Mójcza Limestones. *Palaeont. Pol.*, 53: 129–212.
- PARRISH J.T. & CURTIS R.L. 1982 — Atmospheric circulation, upwelling, and organic-rich rocks in the Mesozoic and Cenozoic eras. *Palaeogeogr., Palaeoclimat., Palaeoecol.*, 40: 31–66.
- PISERA A. 1994 — Echinoderms of the Mójcza Limestones. *Paleont. Pol.*, 53: 308–317.
- POPE M. & READ J.F. 1998 — Ordovician metre-scale cycles: implication for climate and eustatic fluctuations in the central Appalachians during a global greenhouse, non-glacial to glacial transition. *Palaeogeogr. Palaeoclimat., Palaeoecol.*, 138: 27–42.
- POPP B.N., ANDERSON T.F. & SANDBERG. P.A. 1986 — Brachiopod as indicators of original isotopic compositions in some Paleozoic limestones. *Geol. Soc. Amer., Bull.*, 97: 1262–1269.
- POUSSART P.F., WEAVER A.J. & BARNES C.R. 1999 — Late Ordovician glaciation and high atmospheric CO<sub>2</sub>: addressing an apparent paradox via a coupled model approach. *Acta Universitatis Carolinae. Geologica*, 43: 167–169.
- RAILSBACK L.B., ACKERLY S.C., ANDERSON T.F. & CISNE J.L. 1990 — Palaeontological and isotope evidence for warm saline deep waters in Ordovician oceans. *Nature*, 343: 156–159.
- RAO C.P. 1981 — Criteria for recognition of cold-water carbonate sedimentation: Berriediale Limestone (Lower Permian), Tasmania, Australia. *J. Sedim. Petrol.*, 51: 491–506.
- RAO C.P. & GREEN D.C. 1982 — Oxygen and carbon-isotope composition of cold shallow-marine carbonates of Tasmania, Australia. *Marine Geology*, 53: 117–129.
- RIGGS S.R. 1986 — Proterozoic and Cambrian phosphorites — specialist studies: phosphogenesis and its relationship to exploration for Proterozoic and Cambrian phosphorites. [W:] Cook P.J. & Shergold J.H. (eds) *Phosphate Deposits of the World*, vol. 1. Cambridge University Press, Cambridge, 352–368.
- RYKA W. & TOMCZYK H. 1959 — Bentonity w osadach staropaleozoicznych Gór Świętokrzyskich. *Kwart. Geol.*, 3: 689–709.
- SCHLAGER W. 1992 — Sedimentology and sequence stratigraphy of reefs and carbonate platforms. *AAPG Short Course*, 34: 71.
- SCHOLLE P. & ARTHUR M.A. 1980 — Carbon isotope fluctuations in Cretaceous pelagic limestones: Potential stratigraphic and petroleum exploration tool. *AAPG Bull.*, 64: 67–87.
- TOMCZYK H. & TURNAU-MORAWSKA M. 1964 — Stratygrafia i petrografia ordowiku Brzezin koło Morawicy w Górach Świętokrzyskich. *Acta Geol. Pol.*, 14: 501–546.
- TOMCZYKOWA E. 1968 — Stratygrafia osadów najwyższego kambru w Górach Świętokrzyskich. *Pr. Inst. Geol.*, 54: 1–85.
- TRELA W. 1998 — Sedimentary environment of the condensed Ordovician limestones from Mójcza section (Holy Cross Mts.). *Geol. Quart.*, 42: 289–300.
- VEIZER J., FRITZ P. & JONES B. 1986 — Geochemistry of brachiopods: Oxygen and carbon isotopic records of Paleozoic oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50: 1679–1696.
- VEIZER J. & HOEFS J. 1976 — The nature of O<sup>18</sup>/O<sup>16</sup> and C<sup>13</sup>/C<sup>12</sup> secular trends in sedimentary carbonate rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40: 1387–1395.
- VEIZER J., HOLSER W.T. & WILGUS C.K. 1980 — Correlation of <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C and <sup>34</sup>S/<sup>32</sup>S secular variations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44: 579–587.
- VOGT P.R. 1989 — Volcanogenic upwelling of anoxic, nutrient-rich water: A possible factor in carbonate-bank/reef demise and benthic faunal extinctions? *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 10: 1225–1245.
- WANG K., CHATTERTON B.D.E. & WANG Y. 1997 — An organic carbon isotope record of the Late Ordovician to Early Silurian marine sedimentary rocks, Yangtze Sea, South China: Implication for CO<sub>2</sub> change during the Hirnantian glaciation. *Palaeogeogr., Palaeoclimat., Palaeoecol.*, 132: 147–158.
- WILDE P. 1991 — Oceanography in the Ordovician. [W:] Barnes C.R. & Williams S.H. (eds) *Advances in Ordovician geology*. *Geol. Survey Canada Paper*, 90–9: 283–289.
- WILDE P. & BERRY W.B.N. 1984 — Destabilization of the oceanic density structure and its significance to marine „extinction” events. *Palaeogeogr., Palaeoclimat., Palaeoecol.*, 48: 143–162.
- WILDE P., QUINBY-HINT M.A. & BERRY W.B.N. 1990 — Vertical advection from oxic or anoxic water from the main pycnocline as a cause of rapid extinctions or rapid radiations, [W:] Kauffman E.G. & Walliser O.H. (eds.) — *Extinction events in Earth history*. Springer-Verlag, 30: 85–98.
- WILDE P. & BERRY W.B.N. 1984 — Destabilization of the oceanic density structure and its significance to marine “extinction” events. *Palaeogeogr., Palaeoclimat., Palaeoecol.*, 48: 143–162.