

Badania izotopów tlenu w minerałach grupy kwarcu

Tomasz Durakiewicz*, Zdzisław M. Migaszewski**, Stanisław Hałas*

Oxygen isotope determinations in quartz group minerals

Summary. The paper presents preliminary results of oxygen isotope determinations done on selected quartz crystals and siliceous rocks (cherts and flints) primarily from the Holy Cross Mountain region (Tab. 1). The extraction method was based on BrF₅ reagent (Clayton & Mayeda, 1963). Oxygen based temperatures in quartz crystals were similar to those derived from homogenization of gaseous-liquid inclusions. Ordovician chalcidonites, and Jurassic and Cretaceous cherts and flints revealed temperatures in the range of 50–70°C. The Cretaceous cherts yielded distinctly higher temperatures than the surrounding marls. The investigation is ongoing and should cast a new light on the origin of these enigmatic rocks.

Idea „termometru tlenowego”, opracowana teoretycznie przez Epsteina i in. (1953), została rozwinięta przez Emilia-niego (1955) na przykładzie otwornic plejstocenijskich. W pierwszym okresie badań, z uwagi na łatwość ekstrakcji CO₂, oznaczenia składu izotopowego tlenu wykonywano głównie na minerałach i skałach węglanowych. W miarę upływu czasu ich zakresem objęto również inne minerały zawierające tlen, w tym fosforany, siarczany, krzemiany i grupę kwarcu. Znaczenia nabrała przy tym kompleksowa analiza izotopowa wszystkich składników wchodzących w skład badanych asocjacji mineralnych (m. in. Goodfellow & Jonasson, 1986; Vengosh i in., 1987).

Autorzy przedstawiają wyniki badań izotopów tlenu kilkunastu próbek kwarcu i skał krzemionkowych, wykonanych w Pracowni Spektrometrii Mas UMCS w Lublinie. Zastosowanie badań δ¹⁸O w minerałach grupy kwarcu otwiera nowe możliwości interpretacyjne w zakresie genezy i roli skał krzemionkowych.

Opis metody badań

Analiza izotopowa tlenu w krzemianach, tlenkach i minerałach grupy kwarcu jest stosowana w badaniach geologicznych od ponad 45 lat (Baertschi & Silverman, 1951). Metoda ekstrakcji z użyciem fluoru (Clayton & Epstein, 1958), który później zastąpiono pięciofluorkiem bromu (BrF₅) weszła do powszechnego użytku jako standardowa procedura ponad 30 lat temu (Clayton & Mayeda, 1963 — dalej CM), a w wersji laserowej znana jest od 8 lat (Franchi i in., 1989; Sharp, 1990). Od końca lat 60. stała się ona metodą dominującą, wypierając stosowaną uprzednio metodę redukcji za pomocą grafitu (Doncowa, 1959).

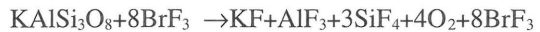
Budowę pierwszej w Polsce linii CM w Pracowni Spektrometrii Mas w Lublinie zapoczątkowali S. Hałas i M.O. Jędrysek pod koniec lat 80. Budowę ukończono w 1997 r. (ryc. 1.). Na ukończeniu jest obecnie konstrukcja linii laserowej, za pomocą której będzie możliwe uzyskanie dużej przestrzennej zdolności rozdzielczej opróbowania *in situ*.

*Pracownia Spektrometrii Mas Instytutu Fizyki UMCS, Plac M. Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin

**Oddział Świętokrzyski, Państwowy Instytut Geologiczny, ul. Zgoda 21, 25-953 Kielce

Metoda laserowej ekstrakcji umożliwia również analizę składu izotopowego tlenu i węgla w węglanach (Powell & Kyser, 1991) oraz siarki w siarczках (Kelley & Fallick, 1990).

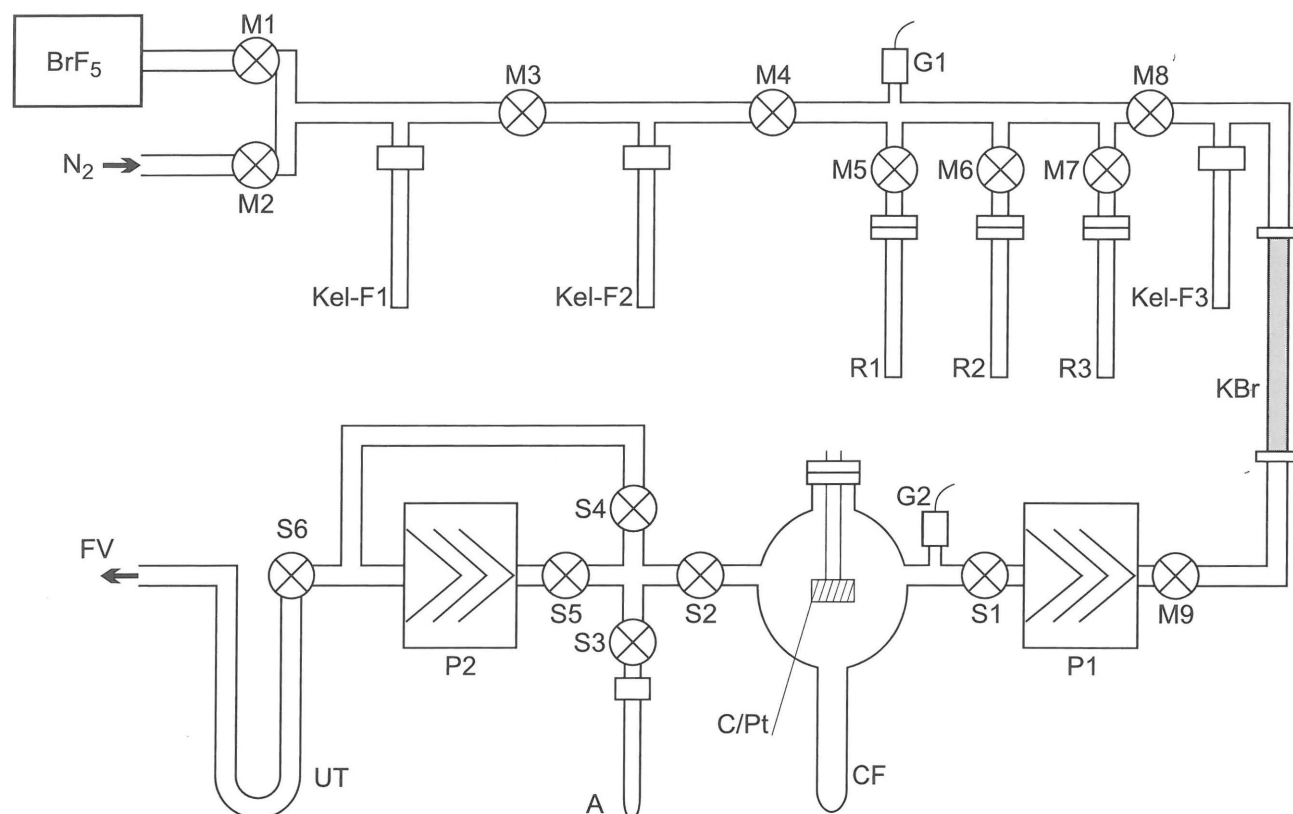
W metodzie CM próbka reaguje z odczynnikiem (BrF₅) w tyglu niklowym w próżni i wysokiej temperaturze. Reakcja dla przykładowego glinokrzemianu potasu przebiega następująco:



Wyseparowaną i sproszkowaną (frakcja 0,01–0,1 mm) próbkę w ilości 5–10 mg, oczyszcza się z węglanów i substancji organicznych, a następnie umieszcza się w reaktorze niklowym (ryc. 1). Po odpompowaniu do ciśnienia rzędu 10–5 hPa wygrzewa się ją w temperaturze od 150 do 450°C (zależnie od rodzaju minerału), celem uwolnienia zaadsorbowanej wody. Po upływie dwóch godzin, reaktory napełnia się BrF₅ poprzez przemrożenie w próżni. Po zamknięciu reaktora, temperaturę podnosi się do 700–750°C. Reakcja zachodzi w czasie od 4 do 12 godzin. Tlen oczyszcza się z pozostałości odczynnika i halogenków, a następnie przeprowadza się konwersję tlenu do CO₂ przez spalanie grafitu. Skład izotopowy tlenu w CO₂ jest mierzony przy użyciu zmodyfikowanego spektrometru mas MI 1305 (Hałas, 1979; Hałas & Skorzyński, 1980; Durakiewicz & Hałas, 1994; Durakiewicz, 1996). Ze względu na obecność izotopu węgla ¹³C w cząsteczce CO₂, metoda ta pozwala jedynie na określenie stosunku izotopowego tlenu ¹⁸O/¹⁶O. W przypadku potrzeby zbadania również zawartości tlenu ¹⁷O, istnieje możliwość przeprowadzenia procedury ekstrakcyjnej z pominięciem konwersji tlenu do CO₂ i wykonania pomiaru spektrometrycznego bezpośrednio na tlenie O₂.

Każda próbka wytypowana do oznaczeń izotopowych powinna być wcześniej zbadana metodami petrograficznymi. Pozwala to na wyeliminowanie próbek zawierających obok kwarcu, chalcidonu czy opalu, domieszki innych faz mineralnych zawierających w swoim składzie tlen, a wśród nich minerałów ilastych, fosforanów, węglanów, substancji organicznej oraz tlenków i wodorotlenków. Szczególnie niekorzystne są tu domieszki minerałów ilastych. Minerale ilaste powstające w równowadze izotopowej z wodą w niskich temperaturach są o ok. 10 promili lżejsze pod względem składu izotopowego tlenu od powstającego w tej samej temperaturze kwarcu. Np. różnica kwarc–illit w temperaturze 100°C wynosi 8,3‰ (Zheng, 1993). Niskie wartości δ¹⁸O zmierzone dla kwarcu z nieznaną domieszką illitu sugerują wysoką temperaturę krystalizacji. Zatem domieszki minerałów ilastych mogą w sposób zdecydowany wpłynąć na „podwyższenie” obliczonej temperatury krystalizacji skały krzemionkowej, co autorzy stwierdzili na przykładzie litytów karbońskich, zawierających przerosty ilaste.

Należy również zwracać uwagę na homogeniczny lub heterogeniczny charakter badanej próbki. Przykładem takim może być czert homogeniczny lub też chalcidonit ze znaczną domieszką ziarn kwarcu terygenicznego. Zanieczyszczenia organiczne, w tym zwitrynizowane fragmenty roślin, usuwa się poprzez wyprażanie próbki przy dostępie powie-



Ryc. 1. Linia próżniowa do ekstrakcji tlenu z minerałów grupy kwarcu i tlenków zbudowana z Laboratorium Spektrometrii Mas IF UMCS w Lublinie. Część metalowa linii kończy się na zaworze M9, za którym zaczyna się część szklana. Oznaczenia: BrF₅ — pojemnik z reagentem, N₂ — wlot dozowania suchego azotu, M1 do M9 — zawory metalowe, S1 do S6 — krany szklane, G1 — głowica konwekcyjna, G2 — głowica Piraniego, Kel-F1 do Kel-F3 — zimne palce z Kel-F, R1 do R3 — reaktory niklowe, KBr — pułapka z KBr, P1 i P2 — pompy dyfuzyjne rtęciowe, C/Pt — konwerter O₂ do CO₂, CF — zimny palec szklany, A — ampula do CO₂, UT — wymrażarka. Wymrażarki znajdujące się na wlotach pomp dyfuzyjnych i próżniomierz jonizacyjny nie są pokazane

Fig. 1. Vacuum line for extraction of oxygen from siliceous minerals and oxides built in the Mass Spectrometry Lab, Institute of Physics, Maria Curie-Skłodowska University, Lublin, Poland. The metal part of the line terminates at valve M9, and the glass part starts from this valve. Descriptions: BrF₅ is reagent container, N₂ is dry nitrogen inlet, M1 to M9 are all-metal valves, S1 to S6 are glass valves, G1 is convection gauge, G2 is Pirani gauge, Kel-F1 to Kel-F3 are cold fingers made of Kel-F, R1 to R3 are nickel reactors, KBr is KBr trap, P1 and P2 are mercury diffusion pumps, C/Pt is O₂ to CO₂ converter, CF is cold finger, A is ampoule for CO₂, UT is cold trap. The cold traps placed at the inputs of diffusion pumps and the ionization gauge are not shown

trza w temperaturze około 400°C. Nie zaleca się tu stosowania stężonych kwasów, które mogą prowadzić do naruszenia struktury SiO₂ i częściowego usunięcia tlenu.

Wyniki δ¹⁸O w minerałach grupy kwarcu podaje się w skali SMOW (Standard Mean Ocean Water), natomiast węglanów na ogół w PDB (Pee Dee Belemnite).

Przykłady zastosowań

Skrótowny przegląd umieszczony w niniejszym rozdziale przedstawia zaledwie bardzo drobny fragment zakresu stosowności składu izotopowego tlenu w minerałach grupy kwarcu. Doboru przykładów dokonano kierując się ich podobieństwem do badań własnych autorów.

Jednym z najlepszych przykładów kompleksowego zastosowania oznaczeń izotopowych tlenu są badania wykonane w skałach kredowej (kampańskiej) formacji Mishash w Izraelu (Vengosh i in., 1987). Ich zakresem objęto nie tylko czerty laminowane, brekcje czertowe i porcelanity (czerty zawierające głównie opal C-T), lecz również różne odmiany petrograficzne wapieni, kalcyty żyłowe, kalcytowe i zapatytyzowane bioklasty oraz fosforyty. W przypadku czertów laminowanych i porcelanitów wartości δ¹⁸O wahały

się od 29 do 33‰ względem SMOW. Zbliżone wartości (29 do 35‰) ujawniały również okruchy brekcji czertowych. W tych ostatnich matriks była z kolei wyraźnie wzbogacona w lżejszy izotop tlenu (około 21‰). Autorzy cytowanej publikacji wyróżnili trzy podstawowe etapy tworzenia się różnych składników strukturalnych skał:

- 1) sedymentacji — skorupki otwornic z rodzaju *Nodosaria* i apatytowe fragmenty bioklastów,
- 2) wczesnej diagenety — czerty laminowane, mikryty, neodolospartyty i konkretje węglanowe
- 3) późnej diagenety — matriks brekcji czertowych, zsylikowane fosforyty i cement spartytowy w *Nodosaria*.

Analiza warunków geologicznych badanego profilu wykazała głębokie pograżenie osadów z czertami laminowanymi, a następnie ich późną diagenetę połączoną z przejściem opalu-A w mikrokwarc. Przy założeniu płytkowodnego charakteru środowiska sedymentacji i tworzenia się czertów na etapie wczesnej diagenety, do obliczenia temperatury krystalizacji czertów (odmian laminowanych i okruchów brekcji) użyto skali temperatur opracowaną przez Knautha i Epsteina (1976). Tak jak i inne geotermometry izotopowe, również ta metoda opiera się o znajomość wartości współczynnika frakcjonowania izotopów tlenu pomię-

Tab. 1. Wartości $\delta^{18}\text{O}$ minerałów grupy kwarcu i temperatury ich krystalizacji

Opis próbki	$\delta^{18}\text{O}$ SMOW(‰)	T°C*	T°C**
Chalcedonit ordowicki (Zalesie)	26,05	69	63
Czert w wapieniu dewońskim (Kostomłoty 2)	21,24	101	94
Kryształy kwarcu II generacji (Kostomłoty 2)	18,92	120	112
Kwarc bezbarwny (Jęglowa)	7,59	295	269
Kwarc żółtawomleczny (Jęglowa)	11,95	204	189
Krzemień jurajski (Morawica)	27,99	58	52
Czert kredowy (Skotniki)	28,33	56	51
Drewno skrzemieniałe (Włoszczowice)	26,47	—	20***

*dla $\delta^{18}\text{O H}_2\text{O} = 0\text{‰}$ SMOW (Epstein i in., 1953), ** dla $\delta^{18}\text{O H}_2\text{O} = -1\text{‰}$ SMOW (Knauth & Epstein, 1976), *** dla $\delta^{18}\text{O H}_2\text{O} = -10\text{‰}$ SMOW

dzy minerałem a wodą, przy założeniu że krystalizacja odbywała się w warunkach równowagi. Wartość tego współczynnika zależy od temperatury. Korzystając z opisanej metody i zakładając jednocześnie, że $\delta^{18}\text{O H}_2\text{O}$ wynosiła -1‰ SMOW, uzyskano wartość około $47\text{--}22^\circ\text{C}$.

Nie rozwiązano problemu genezy matriks brekcji czertowych. Ujawniała ona wyraźne wzbogacenie w lżejszy izotop tlenu (ok. 21‰), co można w omawianym przypadku tłumaczyć albo wysoką temperaturą jej krystalizacji (ok. $90\text{--}100^\circ\text{C}$) lub też wpływem wód opadowych o $\delta^{18}\text{O}$ w zakresie od -5 do -11‰ SMOW.

Przykładem tworzenia się skał krzemionkowych w głębokowodnych basenach sedimentacyjnych są ordowickie (landowerskie) czerty laminowane z mineralizacją siarczkową (głównie sfalerytowo-galenowo-pirytową), występujące w kompleksie Active Member w prowincji Yukon, Kanada (Goodfellow & Jonasson, 1986). Są to typowe utwory hydrotermalne, związane z działalnością podmorskich źródeł gorących. Wartości $\delta^{18}\text{O}$ wymienionych czertów mieściły się w przedziale od 22,7 do 24,4‰ (średnio 23,9‰). Dla porównania $\delta^{18}\text{O}$ czertów w osadach morskich ordowiku i syluru z różnych obszarów kuli ziemskiej wynoszą 26,7‰ (Knauth & Epstein, 1976).

Kolejnym przykładem są badania dolnodewońskich i trzeciorzędowych agatów z obszaru Szkocji (Fallick i in., 1985), których $\delta^{18}\text{O}$ wahały się od 20,2 do 25,6‰ (dla trzeciorzędowych od 13,2 do 16,8‰), natomiast δD od -60 do -110‰ (i odpowiednio od -129 do -174‰). Na podstawie istniejącej korelacji liniowej wartości $\delta^{18}\text{O}$ i δD dla agatów i współczesnych wód opadowych, założono że proces krystalizacji agatów zachodził nie pod wpływem gorących roztworów hydrotermalnych, lecz zhydryzowanych wód wadycznych w temperaturze około 50°C .

Wyniki badań

Wyniki oznaczeń tlenu w minerałach grupy kwarcu i ich temperatur krystalizacji przedstawiono w tabeli 1. Próbki 1–3 i 6–8 pochodzą z obszaru Gór Świętokrzyskich, natomiast 4 i 5 — z Dolnego Śląska. Reprezentują one utwory krzemionkowe o różnej genezie:

— chalcedonit drobno-, średniokrystaliczny, występujący w profilu ordowiku dolnego — z przełomu tremadoku górnego i arenigu dolnego (Zalesie),

— czert chalcedonitowy mikro-, drobnokrystaliczny, tworzący strefę sylikacji wapieni warstw kostomłockich franu dolnego (Kostomłoty 2),

— kryształy kwarcu II generacji (Salwa, 1996), tkwiące w żyłach kalcytu waryscyjskiego (fazy B — wg Migasze-

wskiego i in., 1996) przecinających wapienie żywecko-frańskie (Kostomłoty 2),

— kryształy kwarcu prawdopodobnie wieku waryscyjskiego (Jęglowa).

— krzemień pasiasty z wapieni morawickich należących do oksfordu środkowego (Morawica),

— czert brunatny z margli turonu górnego (Skotniki),

— drewno skrzemieniałe przypuszczalnie wieku jurajskiego, występujące w osadach lodowcowych (Włoszczowice).

Z uwagi na dominujący morski charakter roztworów mineralizujących, temperatury krystalizacji SiO_2 obliczono przy założeniu, że $\delta^{18}\text{O H}_2\text{O}$ wynosiła 0‰ SMOW (Epstein i in., 1953) lub -1‰ SMOW (Knauth & Epstein, 1976). Jedyńm wyjątkiem było drewno skrzemieniałe z Włoszczowic, dla którego przyjęto wartość $\delta^{18}\text{O}$ wody równą -10‰ SMOW. Wartość ta jest czysto hipotetyczna (bliska obecnej średniej dla wód opadowych) ze względu na brak informacji dotyczących składu izotopowego wody w czasie sylikacji drewna.

Z wymienionych minerałów i skał, kryształy kwarcu były również poddane pomiarom temperatur homogenizacji inkluzji gazowo-ciekłych. W przypadku kwarcu z Kostomłotów 2 (Karwowski i in., 1993) uzyskano tą metodą temperatury $75\text{--}80^\circ\text{C}$, z tym że dla odmian wtórnych (przypuszczalnie heterogenicznych) od 125 do 160°C . Kwarc z Jęglowej ujawniał temperatury w zakresie $260\text{--}350^\circ\text{C}$ dla inkluzji pierwotnych i $120\text{--}250^\circ\text{C}$ dla inkluzji wtórnych (Kozłowski & Karwowski, 1972). Temperatury krystalizacji kwarcu obliczone z $\delta^{18}\text{O}$ są zgodne z wartością średnią temperatur homogenizacji wymienionych inkluzji.

Dalszych badań izotopowych wymaga chalcedonit ordowicki z Zalesia. Uzyskane wartości $\delta^{18}\text{O}$ (26,05‰) wskazują na temperaturę w zakresie $63\text{--}69^\circ\text{C}$.

Zwraca uwagę wysokotemperaturowy (ok. $94\text{--}101^\circ\text{C}$) charakter sylikacji wapieni kostomłockich. Wartość ta jest bliska temperaturze krystalizacji barytów waryscyjskich ($92\text{--}97^\circ\text{C}$) i wyższa od temperatur krystalizacji kalcytów żyłowych waryscyjskich ($45\text{--}79^\circ\text{C}$) i powaryscyjskich ($49\text{--}68^\circ\text{C}$), barytów powaryscyjskich (52°C) oraz dolomitu siodelkowego (81°C), występujących w kamieniołomie Kostomłoty 2.

Temperatury (ok. $51\text{--}56^\circ\text{C}$) uzyskane dla brunatnych czertów z margli turonu górnego potwierdzają wcześniejsze wyniki badań litologicznych, petrograficznych i izotopowych żył kalcytowych, sugerujące hydrotermalne pochodzenie tych utworów (Migaszewski i in., 1987; Migaszewski i in., 1996). Wartości $\delta^{18}\text{O}$ (w skali PDB) kalcytów współwystępujących z czertami wahały się od $-6,28$ do $-5,95\text{‰}$ ($43\text{--}41^\circ\text{C}$ dla -1‰ SMOW roztworu), natomiast margli odpowiednio od $-4,42$ do $-2,37\text{‰}$ ($23\text{--}32^\circ\text{C}$). Najwyższą temperaturę ujawniały margle

będące w bezpośrednim kontakcie z żyłami kalcytowo-czerstowymi.

Interesująco przedstawia się również wartość $\delta^{18}\text{O}$ otrzymana dla krzemienia jurajskiego z Morawicy. Wskazuje ona na temperaturę krystalizacji w przedziale 52–58°C. Czy jest to odosobniony przypadek czy też panująca reguła, mogą potwierdzić dalsze oznaczenia składu izotopowego tlenu w krzemieniach, występujących na pozostałym obszarze Gór Świętokrzyskich.

Fragment drewna skrzemieniałego z rejonu Włoszczowic ujawnił wartość $\delta^{18}\text{O}$ 26,47‰, co przypuszczalnie odpowiada temperaturze 20°C, przy założeniu, że $\delta^{18}\text{O}$ H_2O wynosiła -10‰ SMOW.

Wnioski

Ze względu na skład chemiczny (SiO_2), minerały grupy kwarcu nie nadają się do oznaczeń izotopowych węgla, którego wartość $\delta^{13}\text{C}$ w przypadku węglanów jest często dodatkowym wskaźnikiem charakteru środowiska sedymentacji. W związku z powyższym, szczególnego znaczenia nabierają tu badania sedymentologiczne, litologiczne i petrograficzne rozpatrywanego profilu stratygraficznego. Brak takich badań często uniemożliwia spójną interpretację genetyczną, czego przykładem jest występujące na złożu wtórnym drewno skrzemieniałe z Włoszczowic.

Badania izotopów tlenu w minerałach kwarcu mają szczególnie duże znaczenie dla określenia genezy różnych utworów krzemionkowych, uważanych dotąd powszechnie za osadowe *sensu stricto*. Osady stref dystalnych wzbogacone są często w czerty i konkretce krzemionkowe, mimo że krzem należy w wodzie morskiej do pierwiastków śladowych (6 mg/l). Wody powierzchniowe dostarczają do mórz i oceanów ogromne ilości (rzędu kilkudziesięciu milionów ton rocznie) SiO_2 w postaci roztworów koloidalnych i właściwych. Praktycznie cała krzemionka ulega wytrąceniu przy ujściu rzek, wchodząc w skład minerałów głównie z grupy illitu, folidoidu, glaukonitu lub szamozytu.

Wielu badaczy wiąże powstanie czertów i krzemieni z uruchomieniem na etapie diagenety krzemionki zawartej w gąbkach lub radiolariach. Zjawisko kalcytyzacji igieł gąbek zaobserwowano w wielu formacjach geologicznych (np. Karwowski i in., 1993 i literatura tam cytowana). Taka interpretacja nie rozwiązuje jednak problemu pochodzenia krzemionki w samych organizmach. Najbardziej prawdopodobnym jej źródłem wydają się być procesy wulkaniczne lub hydrotermalne związane z podmorskimi gorącymi źródłami. Wpływ tych ostatnich wydaje się być decydujący z uwagi na bezpośrednie zasilanie wody morskiej w silnie podkoncentrowane roztwory SiO_2 , co obserwuje się często w przypadku „białych” smokersów (Migaszewski, 1988).

Badania izotopów tlenu są szczególnie przydatne w przypadku skał krzemionkowych krypto- do drobnokrystalicznych, pozbawionych odpowiednich do pomiaru temperatur homogenizacji inkluzji gazowo-ciekłych. Opisana metoda w powiązaniu z kompleksowymi badaniami sedymentologicznymi,

litologicznymi i petrograficznymi oraz izotopowymi węgla, tlenu, siarki i strontu minerałów towarzyszących, pozwala na próbę wyjaśnienia genezy tej najbardziej enigmatycznej, obok dolomitów, grupy skał.

Autorzy składają podziękowanie mgr Sylwestrowi Salwie i mgr Wiesławowi Treli z Oddziału Świętokrzyskiego Państwowego Instytutu Geologicznego w Kielcach za koleżeńską pomoc i cenne uwagi oraz dr Rickowi Sockiemu, NASA, Houston, TX, za pomoc i nieodpłatne przekazanie dwu zaworów próżniowych. Badania petrograficzne i izotopowe skał krzemionkowych z obszaru Gór Świętokrzyskich są prowadzone w ramach tematu badawczego PIG nr 6.20.1536.00.0. Zakończenie budowy linii ekstrakcyjnej możliwe było dzięki dotacji KBN nr 1875.IA.139.96.

Literatura

- BAERTSCHI P. & SILVERMAN S. R. 1951 — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1: 317–328.
 CLAYTON R. N. & EPSTEIN S. 1958 — *J. Geol.*, 66: 352–373.
 CLAYTON R. N. & MAYEDA T. K. 1963 — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27: 43–52.
 DONCOWA E. I. 1959 — *Geokhimiya*, 8: 669–678.
 DURAKIEWICZ T. 1996 — *J. Mass Spectr. Ion Proc.*, 156: 31–40.
 DURAKIEWICZ T. & HAŁAS S. 1994 — IF UMCS Report: 131–132.
 EPSTEIN S., BUCHSBAUM R., LOWENSTAM H.A. & UREY H. 1953 — *Geol. Soc. Am. Bull.*, 64: 1315–1325.
 EMILIANI C. 1955 — *J. Geol.*, 63: 538–578.
 FALICK A. E., JOCELYN J., DONNELLY T., GUY M. & BEHAN C. 1985 — *Nature*, 313: 672–674.
 FRANCHI L. A., WRIGHT I. P., GIBSON E. K. JR & PILLINGER C. T. 1989 — *J. Geophys. Res.*, 91: 514–524.
 GOODFELLOW W. D. & JONASSON I. R. 1986 — *Mineral deposits of Northern Cordillera*, 37: 19–50.
 HAŁAS S. 1979 — *J. Phys. E. Sc. Instrum.*, 18: 417–420.
 HAŁAS S. & SKORZYŃSKI Z. 1980 — *Ibidem*, 13: 346–349.
 KARWOWSKI Ł., CZAJA M. & RACKI G. 1993 — *Pr. Nauk. Uniw. Śl. Geol.*, 12–13: 165–197.
 KELLEY S. P. & FALLICK A. E. 1990 — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 883–886.
 KNAUTH L. P. & EPSTEIN S. 1976 — *Ibidem*, 40: 1095–1108.
 KOZŁOWSKI A. & KARWOWSKI Ł. 1972 — *Bull. Acad. Pol. Sc. Sér. Sc. Terre*, 20: 91–96.
 MIGASZEWSKI Z. M. 1988 — *Prz. Geol.*, 36: 125–128.
 MIGASZEWSKI Z. M., SIUDA T. & WALASZCZYK I. 1987 — *Ibidem*, 35: 425–431.
 MIGASZEWSKI Z. M., HAŁAS S. & DURAKIEWICZ T. 1996 — *Ibidem*, 44: 275–281.
 POWELL M. D. & KYSER T. K. 1991 — *Chem. Geol. (Isot. Geosc. Sec.)*, 94: 55–78.
 SALWA S. 1995 — *Prz. Geol.*, 43: 662–663.
 SHARP Z. D. 1990 — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 1353–1357.
 VENGOSH A., KOLODNY Y. & TEPPERBERG M. 1987 — *Chem. Geol.*, 65: 235–253.
 ZHENG Y.F. 1993 — *Earth Planet. Sc. Lett.*, 120: 247–263.