

## Minerały ilaste w procesach diagenety

Jan Środoń\*

### Clay minerals in diagenetic processes

**Summary.** This paper presents current state of knowledge about the role and the behaviour of clay minerals during diagenesis. The diagenetic environments are classified as fluid- and rock-dominated, and the latter are further divided, based on their chemical complexity, into Si-Al, Si-Al-K and Si-Al-K-Mg-Fe systems. The evolution of clay components is characterized separately in all these environments. The references cited are mostly not classic but possibly recent, to help the reader with further studies on his own.

Terminem „diagenety” określa się ten etap cyklu geologicznego, który następuje po utracie przez osady kontaktu z wodami powierzchniowymi. Trwa on do czasu wejścia osadów w strefę temperatur i ciśnień charakterystycznych dla metamorfizmu lub, w przypadku wcześniejszej inwersji tektonicznej basenu, do czasu ponownego znalezienia się w strefie kontaktu z wodami powierzchniowymi (etap telogenezy). W opisie procesów diagenetycznych odróżnia się często wczesną czyli niskotemperaturową diagenety (early, low-temperature) od głębokiej diagenety (*burial*), która ma miejsce w temperaturach zdecydowanie wyższych od powierzchniowych (do temperatury rzędu 250°C, przyjmowanej umownie jako granica metamorfizmu regionalnego). Procesy głębokiej diagenety wykazują znaczne podobieństwo do procesów hydrotermalnych, które zachodzą w podobnym zakresie temperatur ale na znacznie mniejszych głębokościach, pod wpływem wód termalnych związanych z wulkanizmem i plutonizmem.

Granice etapów przemian postsedymentacyjnych są umowne i mało ostre. Stąd nie zawsze klasyfikacja obserwowanych zjawisk jest jednoznaczna.

Procesy diagenetyczne są natury fizycznej (kompakcja, migracja wód porowych) oraz chemicznej (rozpuszczanie i krystalizacja minerałów, wymiana jonowa, modyfikacja składu i struktury istniejących minerałów). Z chemicznego punktu widzenia diagenety polega na oddziaływaniu roztworu porowego ze skałą i dlatego środowiska diagenety dzieli się na zdominowane przez roztwór (systemy otwarte) oraz zdominowane przez skałę (systemy zamknięte). Czyste piaskowce kwarcowe są na ogół przykładem pierwszego systemu, zaś iłowce są najlepszym przykładem systemu zdominowanego przez skałę.

W przypadku systemów zdominowanych przez skałę, zasadnicze znaczenie dla przebiegu reakcji diagenetycznych ma pierwotny skład mineralny osadu, który jest zależny przede wszystkim od składu mineralnego skał podlegających wietrzeniu, od intensywności wietrzenia, od warunków sedymentacji oraz od ewentualnej domieszki materiału piroklastycznego. Skład mineralny wyznacza proporcje głównych pierwiastków, budujących minerały ilaste: Si, Al, K, Fe, Mg. Autor jest zdania, że zjawiska diagenety minerałów ilastych w systemach zamkniętych najklarowniej porządkuje podział na trzy środowiska geochemiczne, odpowiadające stopniu dojrzałości osadów klastycznych: Si-Al, Si-Al-K i Si-Al-K-Mg-Fe.

Przedstawiona klasyfikacja zastosowana jest poniżej do systematycznego opisu reakcji diagenetycznych minerałów ilastych. Ponieważ tekst ten ma pełnić rolę wprowadzenia w problematykę diagenety minerałów ilastych, z reguły nie są cytowane prace klasyczne, lecz publikacje możliwie nowe, co powinno ułatwić czytelnikowi prowadzenie dalszych poszukiwań na własną rękę.

Podstawową techniką badań minerałów ilastych pozostaje rentgenografia. Kompletny i przejrzysty wykład rentgenografii minerałów ilastych przedstawili Moore i Reynolds (1989).

### Systemy zdominowane przez skałę

**Si-Al.** Środowiska geochemiczne tego typu reprezentują nieznaczną część masy skał osadowych. Są to pogrzebane kaolinitowe pokrywy wietrzeniowe i inne produkty wietrzenia kaolinitowego. Charakterystycznym przykładem są tonsteiny, znane z wielu basenów węglowych różnego wieku (zob. monografia: Bohor & Triplehorn, 1993). Skały tego typu zawierają pierwotnie głównie minerały ilaste grupy kaolinitu: kaolinit, halozyt, minerał mieszanopakietowy kaolinit/smektyt oraz czasami wodorotlenki glinu, alofan lub kwarc. Chemiczna specyfika tego środowiska to deficyt potasu.

Diagenety skał kaolinitowych nie jest zbyt dobrze poznana, a najważniejsza literatura pochodzi z lat sześćdziesiątych i siedemdziesiątych (przegląd w: Kisch, 1983). W niektórych pracach stwierdzano wzrost uporządkowania struktury kaolinitu na bardziej zaawansowanych etapach diagenety. W sytuacji braku jonów K, Mg i Fe minerały grupy kaolinitu w skałach ilastych występują aż do progu metamorfizmu. Na etapie głębokiej diagenety stwierdza się powszechnie przechodzenie kaolinitu w dikit. W piaskowcach z diagenetycznym spoiwem kaolinitowym z Morza Północnego Ehrenberg i in. (1993) wyznaczyli temperaturę tego przejścia na 120°C oraz zilustrowali towarzyszącą przejściu politypowemu zmianę morfologii kryształów. Jeżeli to oznaczenie zostanie potwierdzone na innych materiałach, będzie możliwe zastosowanie tej reakcji do celów paleotermometrii. Zdaniem Ruiz Cruz i Moreno Real (1993) zmiana politypu odbywa się poprzez stadium minerałów mieszanopakietowych kaolinit/dikit.

Inne charakterystyczne produkty przeobrażeń minerałów ilastych na etapie głębokiej diagenety w sytuacji deficytu K<sup>+</sup> to sudoit (chloryt di-trioктаedryczny, zob. Anceau, 1992) oraz tosudyt (minerał mieszanopakietowy sudoit/smektyt). Na etapie anchimetamorfizmu, w sąsiedztwie węgla antracytowego, znane jest występowanie illitu amonowego i paragonitu lub rektorytu (minerał mieszanopakietowy beidellit/paragonit) jako produktów przeobrażeń minerałów grupy kaolinitu (Na z wód porowych, a NH<sub>4</sub> z diagenety substancji organicznej — zob. Šucha i in., 1994 i literatura cytowana). O ile minerał kaolinitowy nie ulegnie tego typu przeobrażeniom, w temperaturze 240–270°C reaguje on z kwarcem tworząc pirofyllit (Frey, 1987).

**Si-Al-K.** Jest to najczęściej spotykane i najdokładniej zbadane środowisko geochemiczne drobnoziarnistych skał klastycznych. Typowy pierwotny skład mineralny skał tego

\*Instytut Nauk Geologicznych, Polska Akademia Nauk, ul. Senacka 1, 31-002 Kraków

typu to kwarc, skalenie, miki, dioktaedryczny smektyt lub nieuporządkowany illit/smektyt o >70% pakietów smektytowych, kaolinit, trioktaedryczny chloryt, węglany i piryty. Minerale te są produktami wietrzenia mechanicznego skał starszych, produktami wietrzenia chemicznego (smektyt i kaolinit) oraz wczesnej diagenety (węglany i piryty).

Z uwagi na obfitość detrytycznych minerałów potasowych oraz smektytu, diagenetyza tego typu skał zdominowana jest przez reakcję illityzacji smektytu, której towarzyszy illityzacja kaolinitu. Produktem ubocznym illityzacji smektytu jest krystalizacja drobnych ilości chlorytu żelazowego.

Reakcja illityzacji smektytu rozpoczyna się na etapie głębokiej diagenety i osiąga stadium czystego illitu bez objawów pęcznienia dopiero na granicy epimetamorfizmu. Na etapie wczesnej diagenety zaobserwowano w osadach dna Atlantyku rekrystalizację detrytycznego smektytu (Clauer i in., 1984), ale proces ten nie jest mierzalny metodami izotopowymi w osadach o dużym tempie sedimentacji (Yeh & Eslinger, 1986).

Illityzacja smektytu przebiega stopniowo poprzez stadia minerałów mieszanopakietowych illit/smektyt: nieuporządkowanych (określanych w literaturze angielskiej jako random lub R0) do około 40% pakietów smektytowych, o uporządkowaniu bliskiego zasięgu (IS, R0) do około 15%S, a następnie dalekiego zasięgu (IIS, R2; IIIS, R3). Stosunek illit:smektyt (prezentowany zwykle jako udział pakietów smektytowych: %S) oraz uporządkowanie jest funkcją rozkładu grubości tzw. cząstek fundamentalnych, czyli pakietów lub ich trwale przez potas związanych zestawów oraz grubości kryształów mieszanopakietowych (Środoń i in., 1992). Należy podkreślić, że cząstki fundamentalne nie występują w skałach indywidualnie, lecz jako elementy kryształów mieszanopakietowych (Środoń i in., 1990).

Obecność indywidualnych pakietów w kryształach manifestuje się na dyfraktogramach rentgenowskich jako minerał nieuporządkowany, dominacja cząstek dwupakietowych (2nm) — jako minerał typu R1, trójpakietowych (3nm) — jako R2 itd. W niektórych przypadkach — w procesie illityzacji — zwiększa się tylko grubość cząstek fundamentalnych (*op. cit.*). W innych wzrost grubości cząstek odbywa się równolegle ze wzrostem wymiarów w kierunkach a i b oraz zmienia się pokrój cząstek (Lanson & Champion, 1991; Šucha i in., 1993).

W procesie diagenetycznej illityzacji następuje ewolucja trójwymiarowego uporządkowania kryształów mieszanopakietowych, od struktury turbostratycznej, charakteryzującej większość smektytów, poprzez polityp 1Md, charakterystyczny dla minerałów mieszanopakietowych do 1M charakteryzującego diagenetyczne illity (Reynolds, 1992). Na etapie anchimetamorfizmu następuje stopniowe przejście 1M w 2M<sub>1</sub> (zob. np. Yang & Hesse, 1991).

Illityzacji towarzyszy ewolucja składu chemicznego minerałów mieszanopakietowych: wzrost K i Al, spadek zawartości Si, Mg, Fe i kationów wymiennych. Zawartość K w pakietach illitowych nie zmienia się i wynosi 0,9/O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> (Środoń i in., 1992).

Mechanizm illityzacji smektytu jest po dziś dzień przedmiotem dyskusji. Z badań morfologii cząstek fundamentalnych wynika, że zasadniczy mechanizm to jedno- lub trójwymiarowy wzrost cząstek fundamentalnych. Ostatnio pogląd ten został potwierdzony przez bezpośrednie datowanie K–Ar cząstek fundamentalnych: cząstki cieńsze okazały się starsze (Clauer i Środoń, w przygotowaniu). Z

najnowszych badań autora wynika, że mechanizm wzrostu jest odmienny od postulowanego wcześniej mechanizmu Ostwalda (Eberl & Środoń, 1988). Pozostaje niejasne zachowanie się pakietów smektytowych: czy ulegają one całkowicie rozpuszczeniu, czy też spełniają częściowo rolę zarodków nukleacji cząstek illitowych.

Z uwagi na ciągły charakter procesu illityzacji smektytu w całym zakresie temperatur głębokiej diagenety i anchimetamorfizmu, stopień illityzacji smektytu w skałach ilastych jest najczęściej używanym mineralnym wskaźnikiem stopnia diagenety. Gdy zawartość pakietów smektytowych spada poniżej 10%, pomiar %S bywa zwykle niemożliwy i jest zastępowany przez tzw. wskaźnik krystaliczności illitu (wskaźnik Kublera), czyli szerokość połówkową refleksu 001 illitu (zob. Kisch, 1983). Wskaźnik ten koreluje się dość dobrze z %S, gdyż jest kontrolowany w pierwszym rzędzie przez grubość kryształów illitu (Drits, Środoń Eberl, w przygotowaniu).

Trwa spór wokół wykorzystywania stopnia illityzacji smektytu jako paleotermometru. Spór dotyczy wyłącznie drobnoziarnistych skał klastycznych, które zawierają potrzebną do illityzacji ilość potasu w minerałach detrytycznych. W przypadku przeciwnym, którego przykładem bywają bentonity, reakcja illityzacji jest limitowana przez kinetykę dyfuzji potasu w głąb warstwy bentonitu (Altaner i in., 1984).

W przypadku łupków, część autorów uważa, że %S zależy od kinetyki reakcji, a więc jest funkcją temperatury, czasu i ewentualnie chemizmu roztworu porowego. W użyciu jest kilka różnych równań kinetycznych (zob. Huang i in., 1993), przy pomocy których próbuje się modelować pomierzone profile illityzacji (procedura analogiczna do modeli opartych na stopniu refleksyjności wityryny).

Zdaniem innych autorów (np. Pollastro, 1993; Środoń, 1995) reakcja illityzacji smektytu jest tak szybka, że nie zależy praktycznie od czasu geologicznego i profil illityzacji łupków reprezentuje stan bliski równowagi chemicznej, osiągniętej w okresie oddziaływania maksymalnych paleotemperatur. Możliwe jest więc szacowanie maksymalnych paleotemperatur na podstawie pomiaru %S (początek illityzacji: ok. 70°C, przejście R0/R1: ok. 120°C, przejście R1/R1: ok. 165°C). Ta technika pozwoliła na przykład na oszacowanie maksymalnych paleotemperatur na obecnym stopniu karbonu w niecce centralnej Górnośląskiego Zagłębia Węglowego na 120–160°C (Środoń, 1995).

Datowanie maksymalnych paleotemperatur jest możliwe na podstawie pomiarów K–Ar illitu/smektytu z bentonitów. W przypadku łupków nie jest technicznie możliwe odseparowanie materiału diagenetycznego od detrytycznego (Clauer & Środoń, w przygotowaniu).

Towarzysząca procesowi illityzacji smektytu w łupkach illityzacja kaolinitu produkuje wprost illit 1M bez stadium minerałów mieszanopakietowych i zachodzi w szerokim zakresie temperatur.

Według szacunków geochemicznych, illit i smektyt stanowią razem ok. 35% masy skał osadowych, występując głównie w osadach ilastych. Z uwagi na tę masę, urozmaicony skład chemiczny i własności sorpcyjne, zainteresowanie budzą także produkty uboczne reakcji illityzacji. Wiąże się z tą reakcją objawy cementacji kwarcowej i węglanowej w sąsiadujących piaskowcach (Gluyas & Coleman, 1991; Lahann, 1980), a nawet genzę złóż metali.

Nie do końca wyjaśniony pozostaje wzajemny wpływ

illityzacji smektytu i diagenetyzacji substancji organicznej. Prace eksperymentalne wskazują zarówno na wpływ minerałów ilastych na przebieg reakcji krakingu węglowodorów (Huizinga i in., 1987), jak i pozytywny wpływ anionów organicznych na szybkość illityzacji na zasadzie buforowania roztworu w polu trwałości illitu (Small, 1994). Podobny efekt wywołuje obecność kalcytu (Small, 1995).

Obserwuje się generalną korelację stopnia illityzacji smektytu w skałach ilastych z organicznymi wskaźnikami diagenetyzacji, ale nie jest to korelacja jednoznaczna i w różnych basenach przebiega bardzo różnie (Velde & Espitalie, 1989). Zdaniem autora, główną przyczyną rozbieżności tkwi w tym, że reakcje dojrzewania kerogenu są kontrolowane kinetycznie, a więc efekt zależy od czasu geologicznego, natomiast w przypadku illityzacji smektytu ta zależność nie występuje.

**Si-Al-K-Fe-Mg.** To środowisko geochemiczne spotyka się przede wszystkim w basenach wypełnionych osadami wulkanoklastycznymi. Pierwotny skład mineralny tych skał to, oprócz minerałów charakterystycznych dla środowiska Si-Al-K, także składniki mniej odporne na wietrzenie, bogate w Mg i Fe: amfibole, pirokseny, szkliwo wulkaniczne, okruchy skał wulkanicznych oraz smektyt trioktaedryczny, będący produktem wietrzenia składników maficznych. Na etapie wczesnej diagenetyzacji następuje dalszy rozkład składników maficznych i krystalizacja smektytu trioktaedrycznego obok dioktaedrycznego. W nieco wyższych temperaturach następuje chlorytyzacja smektytu trioktaedrycznego, przebiegająca poprzez stadia nieuporządkowanych minerałów mieszanopakietowych smektyt/chloryt, korensytu oraz chlorytu pęczniącego, równoległe z illityzacją smektytu dioktaedrycznego (Chang i in., 1986; Walker, 1993). Krystalizuje także zeolit laumontyt, zaś o ile obecny jest detrytyczny kaolinit, ulega on chlorytyzacji. Chlorytyzacja smektytu jest procesem skomplikowanym i nie do końca w szczegółach poznanym. Charakterystyczne jest współwystępowanie kilku członów tego szeregu w tej samej próbce (Inoue & Utada, 1991; Jiang & Peacor, 1994). Korensyt pojawia się zwykle około 100°C. Podobnie jak w przypadku szeregu smektyt-illit, ewolucję minerałów chlorytowych na etapie najgłębszej diagenetyzacji i anchimetamorfizmu śledzi się przy pomocy wskaźnika krystaliczności analogicznego do wskaźnika Kublera (np. Yang & Hesse, 1991). Chlorytyzacji towarzyszą zmiany morfologii kryształów oraz chemizmu: wzrost obsady warstwy oktaedrycznej a spadek zawartości Si i kationów wymiennych (Humphreys i in., 1994).

Minerały szeregu smektyt-chloryt zawierają z reguły sporo Fe. Chloryt będący końcowym produktem tego procesu wykazuje często znaczną zawartość pakietów 7A (serpentyntypu bertierynu), co przejawia się większą szerokością podstawowych refleksów rentgenowskich nieparzystego rzędu w stosunku do parzystych (Hiller & Velde, 1992; Reynolds i in., 1992). Ze wzrostem temperatury udział pakietów 7A stopniowo maleje. Polityp chlorytów diagenetycznych tego typu to pierwotnie Ib, który wraz ze wzrostem temperatury przechodzi w Iib. Reakcja ta zachodzi w różnych typach skał w różnych temperaturach <200°C (Walker, 1993). Również diagenetyczna ewolucja chemizmu chlorytów znajduje tylko ograniczone zastosowanie w paleotermometrii (de Caritat i in., 1993).

Drugim środowiskiem w którym występują chloryty żelaziste są skały facji oolitowych osadów żelazistych (ironstones) tworzące się w obszarach tropikalnych, w strefie

mieszania wód morskich i lądowych. Minerałem pierwotnym w tych środowiskach jest prawdopodobnie 7A bertieryn, który w procesie głębokiej diagenetyzacji przechodzi stopniowo w 14A szamozyt poprzez stadia minerałów mieszanopakietowych. Procesowi temu towarzyszy ewolucja morfologii i politypu od Ib do Iib (Hiller, 1994).

W procesach diagenetycznych krystalizują także chloryty magnezowe, w przypadku znacznej przewagi Mg nad Fe lub w warunkach utleniających (żelazo w chlorytach jest dwuwartościowe). Takie warunki geochemiczne spełniają facje ewaporatowe. Powstanie chlorytu jest interpretowane jako diagenetyczna chlorytyzacja trioktaedrycznego smektytu, przebiegająca przez pośrednią fazę korensytu (Bodine & Madsen, 1987). Skądinąd wiadomo, że trioktaedryczny smektyt tworzy się w osadach słonych jezior i już w osadzie dennym ulega częściowej chlorytyzacji (Jones & Weir, 1983). Ostatnio Hiller (1993) przedstawił hipotezę diagenetycznej krystalizacji chlorytu magnezowego i korensytu jako produktów reakcji dolomitu z detrytycznymi minerałami dioktaedrycznymi. Diagenetyczny chloryt magnezowy krystalizuje od razu jako polityp Iib. Obecność autigenicznego chlorytu magnezowego i korensytu wskazuje na maksymalne paleotemperatury >100°C, podobnie jak w przypadku diagenetyzacji osadów wulkanoklastycznych.

### Systemy zdominowane przez roztwór

Ciągłe horyzonty skał gruboklastycznych stanowią drogi migracji roztworów: zarówno ciepłych roztworów diagenetycznych z głębi basenu, jak i wód meteorycznych. Reakcje diagenetyczne w takich skałach bywają kontrolowane głównie przez chemizm i termikę tych wędrujących wód. Wyjątkowo klarowny przypadek migracji ciepłych wód z głębi basenu, powodujących strefową illityzację smektytu i krystalizację chlorytu udokumentowali mineralogicznie i izotopowo (Whitney & Northrop, 1987). Hiller (1994) powiązał obecność chlorytu magnezowego w piaskowcach eolicznych z inwazją solanek z towarzyszącymi piaskowcom ewaporatów.

Podobnie jest tłumaczona geneza illitów włóknistych z piaskowców czerwonego spągowca, których skład izotopów tlenu wskazuje na krystalizację ze skoncentrowanej wody morskiej (Ziegler i in., 1994). Analizy punktowe współwystępujących w spoiwie piaskowców kryształów illitów i chlorytów wskazują, że pozostają one w równowadze termodynamicznej i podlegają w procesie diagenetyzacji modyfikacji w drodze rozpuszczania i rekrytalizacji (Jahren & Aagaard, 1992). W związku z powyższym, pomierzony wiek illitów włóknistych może być młodszy niż wiek pierwotnej krystalizacji. Illity autigeniczne w piaskowcach krystalizują zwykle kosztem kaolinitu i/lub skalenia, w szerokim zakresie temperatur, podobnie jak w skałach ilastych.

Spoivo kaolinitowe w piaskowcach jurajskich Morza Północnego jest interpretowane przez wielu autorów na podstawie składu izotopów stabilnych jako produkt krystalizacji z wód meteorycznych (zob. np. Mcaulay i in., 1994). Zgodnie z przyjętą na wstępie terminologią, kaolinit ten jest produktem telogenezy.

W ostatnich latach przeprowadzono wiele eksperymentów hydrotermalnych nad wzrostem spoiw kaolinitowych i illitowych w piaskowcach arkozowych. Odtworzono laboratoryjnie tekstury charakterystyczne dla tych spoiw oraz charakterystyczne pokroje kryształów (Huang i in., 1986;

Small, 1993). Rozpoznano kilka mechanizmów, które faworyzują illityzację, czyli utrzymują skład chemiczny roztworu w polu trwałości illitu.

W systemach czysto krzemianowych decyduje o tym buforowanie roztworu (utrzymywanie optymalnego stosunku aktywności  $K^+/H^+$ ) przez krzemiany: hydroliza skalenia w przypadku roztworów kwaśnych lub rozpuszczanie kaolinitu w roztworach alkalicznych. Buforowanie takie jest skuteczne, gdy stosunek roztwór/skała w reaktorze czyli szybkość przepływu wód w warunkach naturalnych jest mała w stosunku do szybkości reakcji roztwór/skała w danej temperaturze. Przy większych wartościach, kosztem skalenia krystalizuje kaolinit (Huang i in., 1986). Rolę buforów odgrywać mogą także kwasy organiczne i kalcyt. Illityzacja w tak buforowanych roztworach przebiega o kilka rzędów wielkości szybciej niż w systemach czysto krzemianowych (Small, 1994, 1995). Stwierdzenie to stawia pod znakiem zapytania dotychczasowe kinetyczne, modele illityzacji smektytu, oparte na parametrach kinetycznych, które zostały oszacowane na podstawie eksperymentów z układami krzemianowymi.

### Zakończenie

Zastosowany w tym artykule schemat ułatwił autorowi stworzenie możliwie klarownego obrazu zjawisk diagenetyzacji minerałów ilastych. Należy jednak pamiętać, że rzeczywistość jest zawsze bardziej skomplikowana. W szczególności niejasna pozostaje sprawa stopnia otwartości różnych systemów diagenetycznych na różnych etapach diagenetyzacji, co oznacza, że wiemy stosunkowo niewiele na temat bilansów geochemicznych różnych środowisk diagenetycznych: do jakiego stopnia diagenetyzacja jest procesem izochemicznym, a jaką rolę odgrywa transport jonów, lokalny w warstwy do warstwy oraz w skali basenu. Przebieg illityzacji smektytu, czyli najważniejszej z punktu widzenia bilansu mas reakcji diagenetycznej, dopiero od niedawna jest analizowany na tle rekonstrukcji historii termicznej basenów. Dokładne rozpoznanie przebiegu illityzacji jako funkcji temperatury oraz mechanizmu tej reakcji pokaże w jakim stopniu illit/smektyt może służyć do rekonstrukcji wysokości i wieku maksymalnych paleotemperatur.

### Literatura

- ALTANER S. P., HOWER J., WHITNEY G. & ARONSON J. L. 1984 — *Geol.*, 12: 412–415.  
 ANCEAU A. 1992 — *Clay Miner.*, 27: 283–292.  
 BODINE M. & MADSEN B. M. 1987 — *Proc. Int. Clay Conf.*, Denver 1985, The Clay Minerals Society: 85–93.  
 BOHOR B. F. & TRIPLEHORN D. M. 1993 — *GSA Sp. Pap.*, 285: 1–44.  
 CHANG H. K., MACKENZIE F. T. & SCHOONMAKER J. 1986 — *Clays & Clay Miner.*, 34: 407–423.  
 CLAUSER N., GIBLIN P. & LUCAS J. 1984 — *Isotope Geosci.*, 2: 141–151.

- CARITAT P. de, HUTCHEON I. & WALSHE J. L. 1993 — *Clays & Clay Miner.*, 41: 219–239.  
 EBERL D. D. & ŚRODOŃ J. 1988 — *Amer. Miner.*, 73: 1335–1345.  
 EHRENBERG S. N., AAGAARD P., WILSON M. J., FRASER A. R. & DUTHIE M. L. 1993 — *Clay Miner.*, 28: 325–352.  
 FREY M. 1987 — *Schweiz. Miner. Petrogr. Mitt.*, 67: 1–11.  
 GLUYAS J. & COLEMAN M. 1991 — *Nature*, 356: 52–54.  
 HILLER S. 1993 — *Clays & Clay Miner.*, 41: 240–259.  
 HILLER S. 1994 — *Clay Miner.*, 29: 665–680.  
 HILLER S. & VELDE B. 1992 — *Ibidem*, 27: 475–486.  
 HUANG W. L., LONGO J. M. & PEVEAR D. R. 1993 — *Clays & Clay Miner.*, 41: 162–177.  
 HUANG W. L., BISHOP A. M. & BROWN R. W. 1986 — *Clay Miner.*, 21: 585–601.  
 HUIZINGA B. J., TANNENBAUM E. & KAPLAN I. R. 1987 — *Org. Geochem.*, 11: 591–604.  
 HUMPREYS B., KEMP S. J., LOTT G. K., BERMANTO, DHARMAYANTID A. & SAMSORI I. 1994 — *Clay Miner.*, 29: 681–692.  
 INOUE A. & UTADA M. 1991 — *Amer. Miner.*, 76: 628–640.  
 JAHREN J. S. & AAGAARD P. 1992 — *Clays & Clay Miner.*, 40: 540–546.  
 JIANG W. & PEACOR D. R. 1994 — *Ibidem*, 42: 497–517.  
 JONES B. F. & WEIR A. H. 1983 — *Ibidem*, 31: 161–172.  
 KISCH H. 1983 — [W:] *Diagenesis in Sediments and Sedimentary Rocks 2*, G. Larsen and G.V. Chilingar, (ed.), Elsevier: 289–493.  
 LAHANN R. W. 1980 — *J. Sediment. Petrol.*, 50: 755–760.  
 LANSON B. & CHAMPION D. 1991 — *Am. J. Sc.*, 291: 473–506.  
 MCAULAY G. E., BURLEY S. D., FALLICK A. E. & KUSZNIR N. J. 1994 — *Clay Miner.*, 29: 609–626.  
 MOORE D. M. & REYNOLDS R. C. 1989 — *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press, Oxford-New York: 332 pp.  
 POLLASTRO R. M. 1993 — *Clays & Clay Miner.*, 41: 119–133.  
 REYNOLDS R. C., DISTEFANO M. P. & LAHANN R. W. 1992 — *Ibidem*, 40: 262–267.  
 REYNOLDS R. C. 1992 — *Ibidem*, 40: 387–396.  
 RUIZ CRUZ M. D. & MORENO REAL L. 1993 — *Ibidem*, 41: 570–579.  
 SMALL J. S. 1993 — *Ibidem*, 41: 191–208.  
 SMALL J. S. 1994 — *Clay Miner.*, 29: 539–554.  
 SMALL J. S. 1995 — *Goldschmidt Conf.*, Program and Abstracts: 88.  
 ŠUCHA V., KRAUS I. & MADEJOVA J. 1994 — *Clay Miner.*, 29: 369–378.  
 ŠUCHA V., KRAUS I., GERTHOFFEROVA H., PETES J. & SEREKOVA M. 1993 — *Ibidem*, 28: 243–253.  
 ŚRODOŃ J., ANDREOLLI C., ELSASS F. & ROBERT M. 1990 — *Clays & Clay Miner.*, 38: 373–379.  
 ŚRODOŃ J., ELSASS F., McHARDY W. J. & MORGAN D. J. 1992 — *Clay Miner.*, 27: 137–158.  
 ŚRODOŃ J. 1995 — *Studia Geol. Pol.*, 108: 9–20.  
 VELDE B. & ESPITALIE J. 1989 — *J. Petrol. Geol.*, 12: 103–110.  
 WALKER J. R. 1993 — *Clays & Clay Miner.*, 41: 260–267.  
 WHITNEY G. & NORTHROP H. R. 1987 — *Amer. J. Sc.*, 287: 253–282.  
 YANG C. & HESSE R. 1991 — *Clay Miner.*, 26: 211–231.  
 YEH H. & ESLINGER E. 1986 — *Clays & Clay Miner.*, 34: 483–487.  
 ZIEGLER K., SELLWOOD B. W. & FALLICK A. E. 1994 — *Clay Miner.*, 29: 555–565.