

Diagenaza nie detrytycznych osadów krzemionkowych

Stanisław Kwiatkowski*

Ostatnie 25 lat było okresem gwałtownego rozwoju badań procesów diagenetycznych w skałach krzemionkowych. Zdecydowało o tym uzyskanie materiałów z trzeciorzędowych i górnokredowych osadów krzemionkowych przy realizacji projektu wierceń oceanicznych (DSDP), a także zainteresowanie przemysłu naftowego miocenijską formacją Monterey w Kalifornii. Formacja ta, złożona w znacznej części z mułów okrzemkowych, uległa nierównomiernemu pograżeniu, a następnie częściowemu wydzwignięciu. Dzięki temu można było obserwować w odsłonięciach i w wierceniach różne stadia diagenety osadów krzemionkowych. Podobne formacje zbadano również w Japonii (Iijima & Tada, 1981; i wielu innych). Obfitość zebranego materiału spowodowała prawdziwą erupcję publikacji przynoszących zupełnie nowe dane i nowe, pośpiesznie konstruowane interpretacje. Ceną wielkiego rozwoju był nie mniejszy chaos informacyjny. Poszczególni autorzy różnie definiują te same terminy lub ich nie definiują, lecz używają w różnych znaczeniach. Często jedni autorzy nie znają osiągnięć innych. Niektóre kwestie są intensywnie badane i dyskutowane, a inne, niemniej istotne, są pomijane. W tej sytuacji wyraźnie jest odczuwana potrzeba syntetycznego przedstawienia aktualnego stanu wiedzy o diagenetyzacji skał krzemionkowych. Takich syntetycznych opracowań ukazało się już kilka (np. Laschet, 1984; Hesse, 1987, 1988; Knauth, 1994). Są to dobre opracowania, z tym, że ich aktualność, podobnie jak aktualność niniejszego artykułu, nie może być zbyt trwała wobec nieustannego dopływu nowych informacji. Niniejszy artykuł jest próbą przedstawienia współczesnego etapu poznania diagenetyzacji skał krzemionkowych. Zakres artykułu ograniczony jest do samej diagenetyzacji, z pominięciem pochodzenia krzemionki znajdującej się w osadzie. Również pominięta została geneza skał krzemionkowych starszego prekambriu (z przed 2 mld lat), kiedy warunki geochemiczne w oceanie były zupełnie odmienne (Drever i in., 1988; Siever, 1992), a także diagenetyzacja krzemionkowych spojów w piaskowcach.

I. Rodzaje skał krzemionkowych oraz procesy i środowiska ich tworzenia

Osady i skały krzemionkowe można podzielić na dwie wielkie grupy:

— osady i skały zbudowane z opalu, powstałe przez depozycję szkielecików lub ziarn opalowych, z wytrącania krzemionki z roztworów lub z zastąpienia opalem innych skał. Do grupy tej należą muły okrzemkowe, radiolariowe, spikulowe, fytolity, porcelanity opalowe, czerty opalowe, osady szkliska wulkanicznego oraz kenozoiczne sintery i sylkrety.

— skały zbudowane z kwarcu i powstałe w wyniku zastąpienia kwarcem innej skały, np. opalowej lub węglanowej lub wykryształizowania kwarcu w wolnej przestrzeni. Do tej grupy należą czerty kwarcowe i porcelanity kwarcowe.

Pierwsza grupa występuje w formacjach nie starszych od albu (Laurent & Scheere, 1971), czyli nie starszych niż

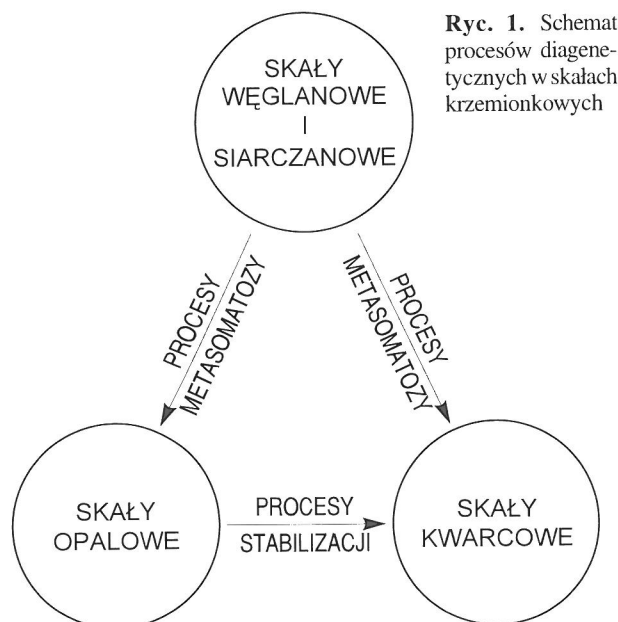
85 mln lat (Hesse, 1988), druga znana jest od najstarszych skał osadowych z przed 3,8 mld lat (Kremp, 1982).

Diagenetyzacja osadów krzemionkowych jest powiązana z różnymi środowiskami sedymentacyjnymi, które najogólniej można podzielić na pelagiczne, szelfowe i kontynentalne. Wody porowe, w kontakcie z którymi odbywa się diagenetyzacja, są związane w pierwszym środowisku z wodą słoną, morską, w drugim z wodą słoną lub z wodami mieszanymi, morsko-meteorocnymi, w trzecim z wodami meteorocnymi, słodkimi. Ponadto w drugim i trzecim środowisku występują niekiedy wody hipersalinne, a w trzecim niekiedy także wody alkaliczne jezior sodowych.

Diagenetyzacja skał krzemionkowych sprowadza się w zasadzie do dwóch wielkich procesów (ryc. 1) — procesu stabilizacji krzemionki przez przechodzenie opalu skał grupy pierwszej w kwarc skał grupy drugiej oraz procesu metasomatycznej sylikfikacji różnych skał. Typowym produktem procesu stabilizacji są warstwowane czerty kwarcowe, typowym produktem metasomatozy są konkrecje krzemionkowe. Należy tu podkreślić, że oba te procesy zazwyczaj występują wspólnie, choć z reguły jeden z nich dominuje. Tak np. w radiolarytach, obok głównego procesu przechodzenia opalu w kwarc, może występować sylikfikacja skorupki czy wkładek wapiennych, a w konkrecji krzemionkowej, powstałej przez sylikfikację wapienia, może występować przechodzenie opalu igieł gąbek w kwarc. Ponadto konkrecje utworzone poprzez metasomatozę mogą się początkowo składać z opalu-CT, a następnie w procesie stabilizacji przechodzić w konkrecje kwarcowe.

II. Procesy stabilizacji

1. Dojrzwania i transformacje. Proces stabilizacji osadów krzemionkowych, zbadany szczegółowo w formacji Monterey, przebiegał w warunkach pograżania osadu w strefy wyższego ciśnienia i temperatury, a polegał na trans-



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

formacji opalu-A w opal-CT i opalu-CT w kwarc (tab. 1). Według Hinmana (1990) przy wysokim pH mogła również nastąpić transformacja opalu-A wprost w kwarc (ta kwestia omawiana jest także w punkcie II/7). Opal-A jest bezpostaciowy. Uważany jest na ogół za silnie odwodniony żel krzemionkowy, choć niektórzy badacze (np. Arbey, 1980) sądzą, że tworzy się z monomerów i oligomerów kwasu krzemowego, podczas gdy żel tworzy się z dużych polimerów. Opal-CT jest częściowo krystaliczny, zawiera kryształy krystobalitu i trydymitu. Występują w nim charakterystyczne, okrągłe, szczerokątne skupienia krystaliczne krystobalitowe lub trydymitowe, zwane lepisferami, o wymiarach od kilku do 20 mikronów. Kwarc powstały z opalu występuje głównie jako kwarc mikrokrystaliczny (mikrokwarc) i znacznie rzadziej jako megakwarc. Mikrokwarc składa się z drobnych, anhedrałnych, często zbliżonych krysztalów, o średnicy dochodzącej do 20 mikronów, a megakwarc z autogenicznych, dobrze wykształconych krysztalów różnej wielkości.

W procesie stabilizacji (tab. 1) maleje rozpuszczalność, porowatość, powierzchnia właściwa ziarn oraz zawartość wody, wzrasta gęstość, twardość, wielkość ziarna i współczynnik krystaliczności. Zmiany te zachodzą w sposób ciągły, przez cały czas diagenetyczny, a przy obu transformacjach: opalu-A w opal-CT i opalu-CT w kwarc, w sposób skokowy. Istotą tego procesu jest rozpuszczanie i wytrącanie krzemionki w każdej z tych transformacji. W związku z tym znaczenie czynników wpływających na proces stabilizacji, takich jak: powierzchnia właściwa, charakter skał towarzyszących, chemizm środowiska, czas, temperatura i ciśnienie, polega głównie na ich wpływie na rozpuszczanie i wytrącanie krzemionki. Rozpuszczalność krzemionki zależy w pierwszym rzędzie od pH. Rozpuszczanie następuje przy wartościach pH wyższych niż 9, przy czym polimeryzacja SiO_2 , a następnie wytrącanie opalu odbywa się w roztworach bardziej stężonych (ponad 140 ppm w temp. 25°C), natomiast dysocjacja kwasu krzemowego w roztworach mniej stężonych (poniżej 140 ppm w temp. 25°C: Millot, 1964).

2. Powierzchnia właściwa. Biogeniczne osady krzemionkowe składają się ze szkielecików o dużej powierzchni właściwej, do paruset m^2/g . Zwiększa ona rozpuszczalność opalu w tym stopniu, że opal-A może się jednocześnie rozpuszczać w drobniejszych ziarnach i wytrącać na większych. Dla tak przeobrażonego opalu wprowadzono pojęcie opalu-A' różniące się od opalu-A jedynie mniejszą

powierzchnią właściwą i większym ziarnem. Według Williamsa i in. (1985), gdy wielkość powierzchni właściwej opalu-A' dojdzie do minimum, w którym jego rozpuszczalność zrównuje się z rozpuszczalnością opalu-CT, dalsze rozpuszczanie opalu-A powoduje wytrącanie opalu-CT. Ten sam mechanizm ma rządzić dalszą diagenetą opalu-CT, przejściem tego opalu w kwarc i diagenetą kwarcu.

3. Substancja węglanowa, ilasta i żelazista. Wpływ węglanów towarzyszących osadom krzemionkowym na ich diagenetę polega na przyspieszeniu obu transformacji krzemionki przez zwiększenie alkaliczności i tym samym rozpuszczalności minerałów SiO_2 (np. Hinman, 1990). Niektórzy autorzy (Isaacs, 1982) przeczą temu wpływowi.

Substancja ilasta opóźnia przejście opalu-A w opal-CT, natomiast przyspiesza przejście opalu-CT w kwarc (Isaacs, 1982). Opóźnienie wynika ze zmniejszenia dostępności powierzchni ziarn opalu i przepuszczalności oraz z adsorpcji magnezu z roztworu przez substancję ilastą. Te cechy substancji ilastej, hamujące pierwszą transformację, tracą znaczenie przy przemianie opalu-CT w kwarc, gdyż porowatość, przepuszczalność i powierzchnia właściwa są mniejsze w opalu-CT i w mniejszym stopniu wpływają na transformację, a magnez — niezbędny przy nukleacji opalu-CT — nie uczestniczy w nukleacji kwarcu. Jednak obserwowany przez Isaacs (1982) fakt, że substancja ilasta przyspiesza powstawanie kwarcu nie jest zadawalająco wyjaśniony. Substancja żelazista opóźnia rozpuszczanie krzemionki i tym samym transformację (Oehler, 1979).

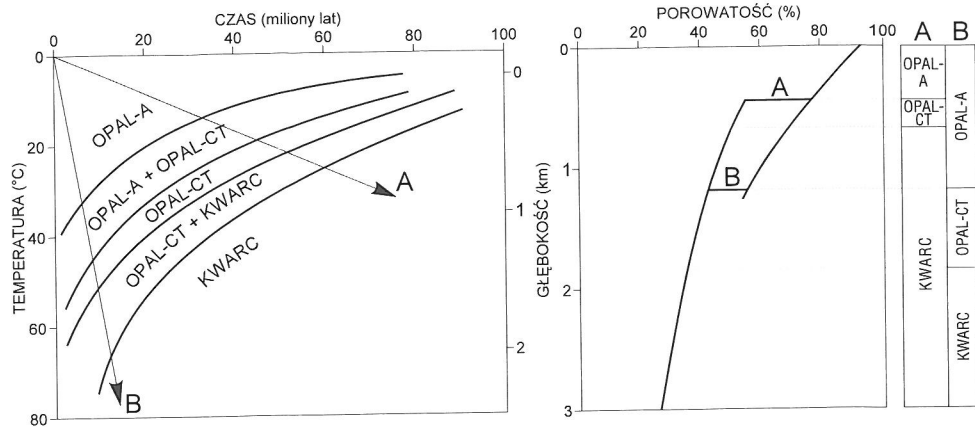
4. Magnez. Związki magnezu tworzą zarodki dla nukleacji opalu-CT. Według Kastnera i in. (1977) diageneta krzemionki ma wpływ na dolomityzację sąsiadujących z krzemionkowym osadem wapieni. Tworzenie opalu-CT hamuje dolomityzację przez związanie magnezu, natomiast transformacja opalu-CT w kwarc ułatwia dolomityzację przez uwolnienie uprzednio związanego magnezu.

5. Materia organiczna. Rozkład materii organicznej według jednych autorów (np. Siever & Scott, 1963) przyspiesza, według innych (np. Hinman, 1990) hamuje transformację. Mimo sprzeczności tych poglądów oba są w pewnych przypadkach słuszne, gdyż rozkład materii organicznej może bądź zwiększać, bądź zmniejszać alkaliczność, zwiększając lub zmniejszając rozpuszczalność krzemionki. Prawdopodobnie częściej materia organiczna hamuje transformację krzemionki produkując kwasy humusowe i fulwowe. Szczególnie zaznacza się to przy rozkładzie kerogenu, który odbywa się w tym samym zakresie głębokości i temperatur (60–120°C) co przejście opalu-CT w kwarc (Brueckner & Snyder, 1985).

6. Temperatura i czas. Temperatura zwiększa rozpuszczalność wszystkich faz krzemionki i prawdopodobnie jest głównym czynnikiem tempa przemian. Współzależność działania temperatury i czasu ilustruje ryc. 2a. W wyższych temperaturach związanych z większym stopniem geotermicznym lub z szybszym narastaniem i pogrążaniem osadu diageneta przebiega szybciej. Według Kolodnego i in. (1980) oraz Tribble'a i in. (1995) czas potrzebny dla transformacji opalu-A w opal-CT wynosi w osadach oceanicznych ok. 40 mln lat, a w osadach szelfowych ok. 10 mln lat i różnica ta ma wynikać z wyższej temperatury w osadach szelfowych. Przyspieszający diagenetę wpływ temperatury jest potwierdzony przez zwiększenie wymiarów ziarn kwarcu w nowakulitach w pobliżu intruzji magmowych (Keller i in., 1985). Przy wysokich temperaturach różnice w

Tab. 1. Procesy stabilizacji diagenetycznej osadów krzemionkowych

skały	biogeniczne osady krzemionkowe sintery i sylkrety	porcelanity i czerty opalowe	porcelanity i czerty kwarcowe
minerały	OPAL-A	OPAL-CT	KWARC
rozpuszczalność	60 - 130 ppm	20 - 30 ppm	6 - 10 ppm
MALEJE			
gęstość	~1,9 g/cm ³	~2,3 g/cm ³	~2,648 g/cm ³
ROŚNIE			
porowatość	55 - 90 %	10 - 40 %	~10 %
MALEJE			
wielkość ziarna	12 → 27 Å	30 → 300 Å	>300 Å
ROŚNIE			
współczynnik krystaliczności	0 →	→	→ 10
ROŚNIE			
powierzchnia właściwa	do kilkuset m^2/g	do kilkudziesięciu m^2/g	b. mała
MALEJE			
przepuszczalność	b. duża	minimalna	różna, przejściowo bywa znaczna

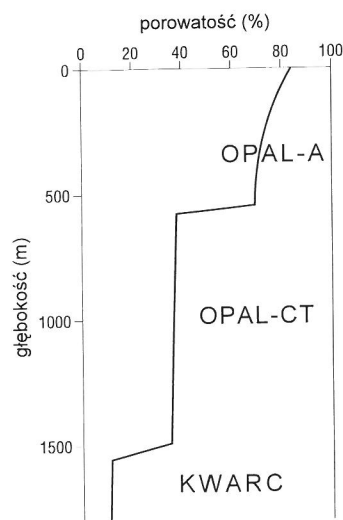


Ryc. 2. a — zależność transformacji krzemionki od czasu i temperatury. A — przy powolnej depozycji i zapadaniu i powolnym wzroście temperatury. B — przy szybkiej depozycji i zapadaniu i szybkim wzroście temperatury
 b — zmiany porowatości w osadzie krzemionkowym w zależności od głębokości pogrzebania. Linie A i B jak na ryc. 2a. Według Tada (1991) uproszczone

rozpuszczalności różnych faz krzemionki maleją, np. w 300°C rozpuszczalność opalu-A jest tylko dwukrotnie większa niż kwarcu (Murata & Larson, 1975), co teoretycznie umożliwia bezpośrednie przejście opalu-A w kwarc. Jest to możliwe przy nagłym ogrzaniu osadu, kiedy opal-CT „nie miał czasu” się utworzyć. Możliwość tą potwierdziły doświadczenia Oehlera (1976), który w warunkach hydrotermalnych (100–300°C) otrzymał bezpośrednio z żelu krzemionkowego sferulity chalcedonu i kwarcynu. Zdaniem Oehlera obecność takich sferulitów w czercie wskazuje na jego pochodzenie z żelu krzemionkowego. Przy zastępowaniu węglanu bezpośrednio przez kwarc powstają kryształy większe niż kryształy utworzone z opalu-CT (Maliva & Siever, 1988). Te ostatnie nie osiągają rozmiarów powyżej 10 mikronów.

7. Zmiany geochemiczne. Według Bruecknera & Snydera (1985) w czasie procesu stabilizacji w osadzie krzemionkowym maleje zawartość pierwiastków związanych z substancją ilastą (Al, Ti, K, Rb, Cs, Fe), z węglanami (Ca, Mg, Sr, Ba), z fosforanami (P, Ca, Sr, Ba, V) i z materią organiczną (V, Ni). Zmiany te różnią się od zmian geochemicznych, zachodzących przy procesie sylikfikacji (punkt III/7).

8. Ciśnienie, porowatość i kompaktacja. Ciśnienie rosnące w miarę pograżania się osadu i narastania nadkładu powoduje kompaktację osadu. Według obserwacji dokonanych w formacji Mon-

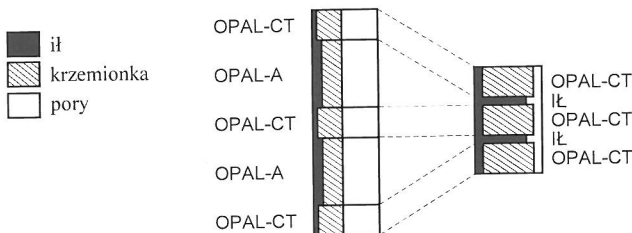


Ryc. 3. Zmiany porowatości przy transformacjach skał krzemionkowych. Według Isaacs i Petersena,

terey (Compton, 1991) w osadzie złożonym z opalu-A jest to początkowo kompaktacja b. szybka — do głęb. 250 m porowatość spada z 90 do 75%, a do głęb. 500 m, do 67%. Jest to kompaktacja mechaniczna, osiągnięta przez ściśsze upakowanie ziarn i zgniatanie frustuli okrzemek. Przy przejściu w opal-CT na głębokości ok. 600 m. porowatość zredukowana jest do 10–40%. W obrębie opalu-CT redukcja porowatości jest niewielka (ryc. 3). Przy przejściu opalu-CT w kwarc porowatość maleje do 3–18%. W Japonii Tada (1991) nie obserwował skokowego zmniejszenia porowatości przy przejściu opalu-CT w kwarc (ryc. 2b). Według tego autora po redukcji porowatości do 35% następuje kompaktacja chemiczna: rozpuszczanie pod ciśnieniem i wypełnianie porów wytrącaną krzemionką,

Przy obu przemianach skała krzemionkowa uwalnia znaczne ilości wody. Przy przejściu opalu-CT w kwarc, jeśli przeobrażona skała jest przykryta nieprzepuszczalną skałą, np. młodszą skałą zbudowaną z opalu-CT, to dojdzie może do zbrekcjowania hydraulicznego (Snyder i in., 1983 *vide* Brueckner & Snyder, 1985). Ponieważ odbywa się to jednocześnie z generacją ropy powstałe szczeliny służą do migracji nie tylko uwolnionej wody, ale i ropy. To zjawisko jest potwierdzone przez występowanie residuów po ropie w szczelinach czertów, a także przez skład izotopowy strontu w kalcytowych żyłach wypełniających szczeliny, wskazujący na jednoczesność spękań, migracji ropy i tworzenia kwarcowego czertu (Hurst, 1986).

9. Laminacja diagenetyczna. Często występującą w skałach krzemionkowych laminację, złożoną z naprzemianległych warstewek krzemionkowych i ilastych przypisywano bądź fluktuacjom w ilości planktonu krzemionkowego, bądź akcji prądów. W wielu przypadkach jednak taka laminacja jest tworzona w czasie diagenety. Jeżeli istnieją między sąsiednimi warstewkami różnice, nawet nieznaczne, w zawartości krzemionki i ilu, to w warstewkach bogatszych w krzemionkę przemiana w opal-CT następuje wcześniej i uruchamia się import krzemionki poprzez dyfuzję z warstw sąsiednich na zasadzie różnicy rozpuszczalności opalu-A i opalu-CT. W wyniku tego powstaje diagenetyczna laminacja, złożona z naprzemianległych lamin opalu-CT i łupku (Tada, 1991 — ryc. 4). Laminację tą wzmacnia dodatkowo silniejsza kompaktacja warstw bardziej zailonych. Ta geneza laminacji jest potwierdzona przez występowanie w laminach ilastych skorodowanych szkieletów radiolari i identyczną anomalię ceru w laminach łupkowych i krzemionkowych, świadcząca o identycznym dla tych lamin osadzie macierzystym (Murray i in., 1992). Analogicznie tworzą się naprzemianległe la-



Ryc. 4. Powstanie laminacji diagenetycznej w okresie transformacji opalu-A w opal-CT; według Tada (1991)

miny węglanowe i krzemionkowe.

10. Czerty wstęgowe. Przy naciskach tektonicznych skały zbudowane z różnych faz krzemionki zachowują się odmiennie: skały zbudowane z opalu-A pękają mniej łatwo niż zbudowane z opalu-CT, a te mniej łatwo niż skały kwarcowe. W jednym profilu mogą się tworzyć fałdy w warstwach opalowych, a uskoki i brekcje w warstwach kwarcowych. Dlatego w czertach występują często lokalne brekcje, budinaże, fałdy oraz struktury *pinch and swell* czyli zgrubienia i wycienienia warstw. Takie warstwy w literaturze anglosaskiej są nazywane czertami wstęgowymi (*ribbon cherts*). W związku ze swą tektoniczną genezą czerty wstęgowe występują najczęściej w strefach orogenicznych.

III Procesy metasomatozy

A. Fakty i interpretacje

1. Dowody metasomatozy. Większa część konkrecji krzemionkowych powstała przez metasomatozę innej skały, najczęściej wapiennej, o czym świadczą ostańce skały wapiennej w obrębie konkrecji, zsylikowane szkielety fauny i zachowane struktury sedymentacyjne, występujące również w otaczającym wapieniu. Należy tu zaznaczyć, że przy procesach metasomatycznych struktura skały pierwotnej może być bądź znakomicie zachowana, bądź częściowo zachowana, lub też całkowicie zniszczona.

2. Formy skał krzemionkowych, utworzonych przez metasomatozę. Formy te są najróżniejsze, łącznie z warstwowanymi. Jednakże najtypowszymi utworami metasomatycznymi są konkrecje krzemionkowe i większość omawianych poniżej danych pochodzi z badań konkrecji. Trzeba tu zaznaczyć, że w pewnych przypadkach konkrecje krzemionkowe mogą się tworzyć w środowisku kontynentalnym przez strącanie żeli krzemionkowych (np. Wheeler & Textoris, 1978; Kwiatkowski, 1991). Formy metasomatycznych konkrecji krzemionkowych mogą być nadane przez istniejącą przed sylikacją strukturę, np. kanał ichnofauny, ciało gąbki czy innego organizmu lub konkrecje węglanową albo siarczanową. Inne formy, utworzone w osadzie w przybliżeniu jednorodnym mają zwykle kształt spłaszczonej elipsoidy, który wynika prawdopodobnie z różnic w przepuszczalności osadu (mniejszej w pionie niż w poziomie). Według Cayeux (1929) niektóre konkrecje rosną od zewnątrz do środka, inne od środka na zewnątrz. Konkrecja krzemionkowa w nieskonsolidowanym osadzie węglanowym rośnie na zewnątrz nie tylko przez metasomatozę tego osadu, ale i przez odpychanie ziarn węglanowych (Dewers & Ortoleva, 1990).

3. Warunki metasomatozy. Przy sylikacji wapieni muszą zostać spełnione warunki dla wytrącania krzemionki i dla rozpuszczania węglanu wapnia. Wytrącanie krzemionki z roztworu ma miejsce przy;

- 1) spadku pH roztworu,
- 2) zwiększeniu stężenia przez odparowanie roztworu i
- 3) oziębieniu roztworu. Rozpuszczanie węglanu wapnia zachodzi również przy spadku pH i oziębieniu. Należy podkreślić, że istotnym jest nie niskie pH, ale spadek pH i najlepsze warunki dla sylikacji mają miejsce, gdy spadek pH jest poprzedzony wzrostem pH, kiedy duża ilość krzemionki przechodzi do roztworu.

4. Lokalizacja powstawania konkrecji. Miejsca powstawania konkrecji krzemionkowych są często, choć nie zawsze związane z występowaniem w osadzie materii organicznej, wokół szkieletów fauny i w kanałach ichnofauny. Niekiedy w wapiennej skale tylko skorupy fauny są zsyli-

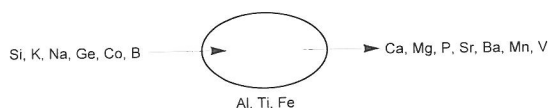
fikowane. Bywa jednak i odwrotnie, gdy np. konkrecja krzemionkowa zawiera wapienne skorupki fauny. Preferowanymi miejscami dla sylikacji są również partie skały najbardziej porowate i przepuszczalne. Ze skorupki fauny najłatwiej ulegają sylikacji delikatne porowate szkielety, np. mszywiołów, najtrudniej gruboziarniste człony szkarłupni. Występowanie konkrecji w poziomych horyzontach, o rozciągłości dochodzącej niekiedy do setek kilometrów (Bromley & Ekdale, 1986) wskazuje na inny jeszcze czynnik lokalizacji konkrecji. Prawdopodobnie poziomy te odpowiadają granicom stref oksydacyjnej i redukcyjnej w osadzie, które musiały utrzymywać się dłużej w jednej pozycji, w wyniku zwolnienia tempa sedymentacji.

5. Czas powstawania konkrecji. Sylikacja występuje we wszystkich stadiach diagenety otaczającej skały wapiennej, z wyjątkiem okresu cementacji węglanowej. Stwierdzono np. sylikację przed, w czasie i po kompaktacji, przed i po kalcytyzacji aragonitu, przed i po cementacji. Można jednak ogólnie stwierdzić, że większość konkrecji powstała we wczesnej diagenecie. Przykładem skrajnie wczesnej i szybkiej sylikacji jest występowanie na konkrecjach górnomastrychtskich w Holandii epifauny serpul i otwornic tegoż wieku (Voigt, 1979).

6. Zastępowanie skały i wypełnianie próżni. Sylikacja jest wynikiem dwóch procesów: zastępowania skały pierwotnej krzemionką oraz wypełniania por. W wapieniach mikrokwarc zastępuje mikryt i niekiedy sparyt; chalcedon wypełnia pustki, zastępuje kalcytowe skorupy fauny, aragonit i sparyt; megakwarc wypełnia pustki i zastępuje skorupy fauny, a kwarcyn, lutecyt i chalcedon zebrowy zastępują siarczany i skorupki fauny (Hesse, 1989). Według niektórych autorów megakwarc może również zastępować sparyt (Mukhopadhyay & Chanda, 1972). Sylikacja wapieni odbywa się przez zastępowanie węglanu wapnia kwarcem lub opalem-CT. Nie jest pewne zastępowanie węglanu opalem-A. Przy dużym stężeniu roztworu krzemionki powstaje opal-CT, przy małym stężeniu kwarc. Wielu autorów (Bustillo, 1978, Maliva & Siever, 1988) stwierdziło w konkrecjach kwarcowych występowanie pseudomorfoz po lepisferach opalu-CT. Przeczy temu Knauth (1994) uważając te utwory za aglomeraty kwarcowe. Obserwacje Bustillo (1978) świadczą o sylikacji opalem-CT. Według tej autorki sylikacja przesuwana się wyraźnym frontem opalu-CT w kontakcie z rozpuszczanym wapieniem oraz szczelinami sięgającymi od frontu w głąb wapienia i wypełnionymi żyłkami opalu-CT. Ponadto na przedpolu frontu, w obrębie wapienia występują „wyspy” chalcedonu. Zdaniem autorki roztwory monomeryczne łatwiej mogą przenikać przez skałę wytrącając chalcedon w próżniach, natomiast roztwory polimeryczne, trudniej przechodzące przez skałę, powodują spękanie skały i penetrują szczeliny. Podobne obserwacje poczynili Martin Penela & Barragan (1995), którzy stwierdzili wyprzedzanie frontu sylikacji przez sferulity kwarcynu.

7. Zmiany geochemiczne. W czasie tworzenia się konkrecji według Murray'a (1994) poza usunięciem Ca i wprowadzeniem Si obszar konkrecji zostaje zubożony w Mg, Sr, P, Ba, Mn i V oraz wzbogacony w K, Na, Ge, Co i B (ryc. 5). Ilości Al i Ti zależą od wpływu ładu, a ilość Fe od jego lokalnej dostawy.

8. Konsolidacja. Wielokrotnie opisywano struktury świadczące o plastyczności konkrecji krzemionkowych, takie jak spływy przy osuwiskach podmorskich (Rigby, 1958; Kutek, 1962; Beaudouin, 1974), struktury łożowe *etc.* Sujkowski (1958) znajdował miękkie konkrecje w wierceniach. To zjawisko nie zostało dotychczas wyjaśnione. Miękkie



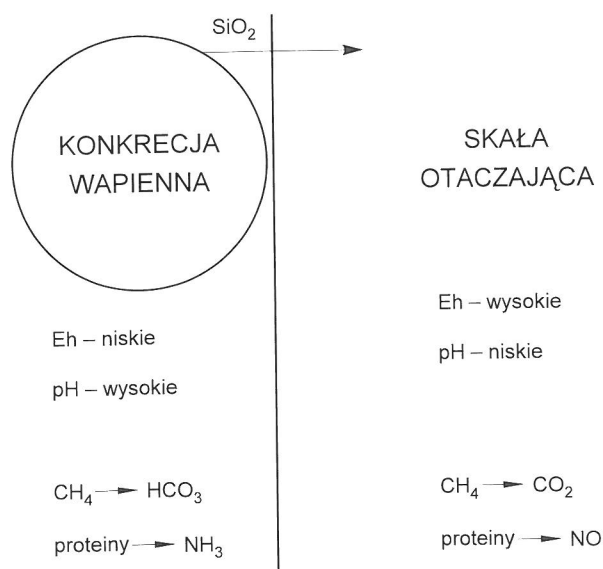
Ryc. 5. Migracje pierwiastków w czasie tworzenia konkrecji krzemionkowej. Według Murraya 1994

początkowo konkrecje twardnieją od powierzchni (Sujkowski, 1958; Chanda i in., 1976).

9. Kora. W wielu konkrecjach występuje zewnętrzna warstewka, do kilku mm gruba, tak zwana kora albo korteks. Jest ona bogatsza od jądra konkrecji w domieszki, zwłaszcza węglanowe, niekiedy zawiera opal. Geneza kory nie jest w pełni wyjaśniona. Według Cayeux (1929) powstawała ona w ostatnim stadium wzrostu konkrecji, w warunkach niedoboru krzemionki. Według Walkera (1962) jest ona wynikiem częściowej kalcytyzacji przygranicznej strefy konkrecji krzemionkowej przy wahaniami pH i temperatury. Hipoteza ta nie stosuje się do konkrecji kwarcowych z korą opalową. Według Michniaka (1980) kora konkrecji krzemionkowych w opokach powstała w osobnym akcie sylikfikacji wokół konkrecji (granica kory z konkrecją jest tam ostra, a z otaczającą skałą przejściowa).

10. Budowa koncentryczna. W wielu konkrecjach krzemionkowych występuje budowa koncentryczna wyrażona współśrodkowymi pasmami, cieniejącymi od środka na zewnątrz, zwykle naprzemian jaśniejszymi i ciemniejszymi. Różnice między sąsiednimi pasmami polegają bądź na różnym składzie mineralnym (kwarc-opal, kwarc-kalcyt, kwarc-dolomit) bądź na zmianie struktury skały. Poglądy na genezę tej budowy można podzielić na dwie grupy: 1) przyjmujące, że budowa koncentryczna utworzyła się w czasie wzrostu konkrecji i 2) przyjmujące, że powstała ona w wyniku procesów mających miejsce w już uformowanej konkrecji.

Według poglądów pierwszej grupy (np. Cayeux, 1929; Pittman, 1959) koncentryczne pasma są śladami dawnych powierzchni rosnącej konkrecji, tworzącymi „linie przyrostowe” lub „kory wewnętrzne”. Według Bissella (1959) budowa koncentryczna jest wynikiem rytmicznych zmian warunków fizykochemicznych (głównie pH i Eh) w czasie tworzenia



Ryc. 6. Powstanie konkrecji wapiennej ze skorupką krzemionkową. Według Sassa i Kolodny'ego, 1972

się konkrecji. Wielu badaczy (Sujkowski, 1958; De Celles & Gutschick, 1983) jest zdania, że budowa koncentryczna jest wynikiem dyfuzji roztworów od zewnątrz i reprezentuje pierścienie Liesegang. Wang i Merino (1990) wiążą powstanie struktury koncentrycznej z przejściem opalu w kwarc pod wpływem dyfundujących od zewnątrz katalizatorów (głównie jonów Al).

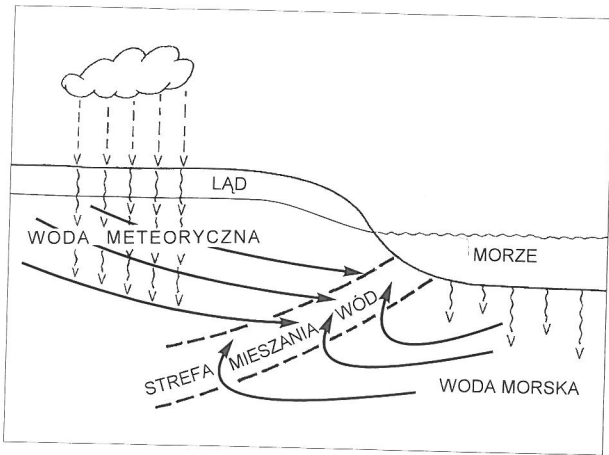
11. Prekursor wapienny. W wielu skałach wapiennych obserwowano współwystępowanie konkrecji wapiennych i krzemionkowych i różne stadia przejściowe między konkrecjami wapiennymi i krzemionkowymi (np. Richardson, 1947; Sass & Kolodny, 1972; Durga Prasada Rao, 1982; Rio, 1982). W tych przypadkach krzemionka może tworzyć bądź zewnętrzną skorupkę konkrecji, bądź jej jądro. Z reguły najpierw powstawała konkrecja wapienna, która następnie ulegała częściowej lub całkowitej sylikfikacji. Sass & Kolodny (1972) opisali z kredy porcelanitowo-fosforytowej Izraela konkrecje wapienne posiadające niekiedy skorupkę krzemionkową. Pierwotny osad składał się według tych autorów z mułu węglanowo-opalowo-apatytowego, bogatego w materię organiczną, w warunkach zasadniczo aerobowych, lecz z poszczególnymi, małymi ośrodkami anaerobowymi. Rozkład materii organicznej odbywał się więc w dwóch środowiskach: utleniającym i redukcyjnym. W środowisku redukcyjnym węglowodory przechodziły w HCO_3 , proteiny dawały przy rozkładzie amoniak, pH było większe niż 6,5 i wytrącał się węglan wapnia, a rozpuszczała krzemionka, odprowadzana na zewnątrz i wytrącana na granicy dwóch środowisk, gdzie tworzyła obrączki lub pokrywy na konkrecjach wapiennych (ryc. 6). Model Sassa i Kolodnego na pewno nie stosuje się do genezy wszystkich skorup krzemionkowych na utworach wapiennych. Dowodem tego są obserwacje McBride'a (1988), który opisał trzeciorzędowe wapienne otoczaki rzeczne, całkowicie lub częściowo zsylikfikowane od powierzchni lutecytem i opalem-CT. Czynnikiem sylikfikującym była ciepła woda z tufitów. Taką samą sylikfikację otoczek rzecznych pochodzenia, ale w morzu, pod niewielkim nadkładem opisali Martin Penela & Barragan (1995). Bisque Lemish (1960, *vide* Hayes, 1964) wyhodowali skorupy krzemionkowe na fragmentach wapienia zatopionych w cementcie.

12. Spękania. Wśród spękań bardzo pospolitych w konkrecjach, występują płytkie pęknięcia, nie dochodzące do wnętrza konkrecji, które mogły powstać w czasie, gdy zewnętrzna strefa konkrecji była już stwardniała, a wewnętrzna plastyczna (Kwiatkowski, 1995). Niektóre pęknięcia są wypełnione osadem, odpowiadającym otaczającej skałce, co dowodzi ich powstania przed cementacją tej skały.

B. Hipotezy przyczyn metasomatozy

1. Hipoteza rozkładu materii organicznej (Siever, 1962). Przy utlenieniu materii organicznej wytworzony dwutlenek węgla obniża pH, powodując jednocześnie rozpuszczanie węglanu wapnia i wytrącanie krzemionki.

2. Hipoteza mieszania wód (Knauth, 1979). Po stwierdzeniu w wielu czertach różnego wieku składu izotopowego, wskazującego na udział wody słodkiej w powstawaniu tych czertów, Knauth postawił hipotezę tworzenia się konkrecji krzemionkowych w strefie, w której wody lądowe mieszają się z wodami morskimi (ryc. 7). To mieszanie ma miejsce nie tylko w pobliżu brzegów kontynentów, ale i w pobliżu wysp, a także w płytkich morzach, przy lokalnych, krótkotrwałych wynurzeniach. Dwa roztwory nasycone CaCO_3 , po zmieszaniu mogą stać się nienasycone przy ochłodzeniu.



Ryc. 7. Schemat hipotezy mieszania wód. Wg Knautha (1979)

Krzemionka jest doprowadzana przez wody lądowe. Nukleacja krzemionki, zdaniem Knautha, mogła być lokalizowana przez materię organiczną.

3. Hipoteza redukcji siarczanów (Clayton, 1986; Birnbaum & Wireman, 1984, 1985; Noble & van Stempvoort, 1989). Siarkowodor utworzony w strefie redukcji siarczanów dyfunduje w górę i na dolnej granicy strefy oksydacji, 5–10 m pod powierzchnią osadu, utlenia się powodując obniżenie pH i w następstwie rozpuszczenie węglanów i wytrącenie krzemionki w strefach najbardziej dostępnych, czyli porowatych i przepuszczalnych, głównie w kanałach ichnofauny.

4. Hipoteza bakteriynego rozkładu materii organicznej (Zijlstra, 1987). Hipoteza ta jest zbliżona do poprzedniej. W strefie redukcyjnej osadu anaerobowe bakterie rozkładają materię organiczną zużywając wodór na tworzenie siarkowodoru, amoniaku i metanu, które migrują ku górze i utleniają się w strefie oksydacyjnej. W strefie redukcyjnej powstają warunki alkaliczne i polimeryzacja krzemionki, a utworzone polimery wytrącają się przy granicy ze strefą oksydacyjną. Następuje dyfuzja krzemionki do miejsca wytrącania. Konkrecje opalu-A rosną do wyczerpania zasobów krzemionki biogenicznej w osadzie, po czym rozpuszczają się od powierzchni i wytrącają w postaci opalu-CT, co następnie powtarza się na przejściu z opalu-CT do kwarcu. Miejscami preferowanymi do tworzenia konkrecji są: a) kanały ichnofauny — kontakt bogatej w tlen wody z redukcyjnym osadem ścian kanału, b) granica osadu bioturbowanego, utlenionego z niebioturbowanym, redukcyjnym, c) dno morskie w miejscach, gdzie erozja dociera do strefy redukcyjnej oraz d) lokalne skupienia materii organicznej w obrębie strefy oksydacyjnej.

5. Hipoteza siły krystalizacji (Maliva & Siever, 1989). Według tych autorów gdyby sylyfikacja następowała jedynie poprzez rozpuszczanie i wytrącanie z roztworu, niemożliwa byłaby metasomatoza objętość za objętością i musiałyby występować ślady rozpuszczania węglanów poza strefami bezpośrednich kontaktów krzemionki z węglanem, czego nie obserwowali. Sylyfikacja polegała więc na rozpuszczaniu węglanów na kontaktach, pod ciśnieniem rosnących kryształów opalu-CT lub kwarcu.

6. Uwagi ogólne. Niewątpliwie wzrost pH, powodujący wzbogacenie roztworu w rozpuszczoną krzemionkę, a następnie zmniejszenie pH, powodujące rozpuszczenie węglanów i wytrącenie krzemionki jest główną przyczyną sylyfikacji. Tego rodzaju mechanizm jest najczęściej zwią-

zany z bakteriynym rozkładem materii organicznej, przy którym zazwyczaj, choć nie zawsze, rozkład białka, powodujący wzrost alkaliczności następuje przed rozkładem tłuszczów i węglowodanów dającym wzrost kwaśności.

W kolejnych hipotezach coraz silniej uwzględniana jest rola granicy strefy utlenionej ze strefą redukcyjną. Na tej granicy występuje silna zmiana pH i powstają warunki dla sylyfikacji. Jednakże konkrecje krzemionkowe powstają w różnych stadiach diagenety, także na głębokościach bardzo oddalonych od strefy oksydacyjnej. A zatem granica stref oksydacyjnej i redukcyjnej jest preferowanym, ale nie jedynym miejscem powstawania konkrecji krzemionkowych.

IV. Uwagi o diagenetyce skal krzemionkowych na lądzie

1. Utwory krzemionkowe jezior sodowych. Najlepiej zbadanym, klasycznym przykładem takiego jeziora jest jezioro Magadi w Kenii. Wody alkaliczne, spływające z pobliskich trachitów w porze deszczowej osadzają minerał magadytu $\text{NaSi}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. W osadzie magadytu tworzą się następnie konkrecje kenyaitu $\text{NaSi}_{11}\text{O}_{25}(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, który przechodzi w kwarc mikrokrystaliczny. Eugster (1967, 1969) uważał, że przemiany te polegały na wypłukiwaniu sodu z magadytu i kenyaitu przez słodką wodę. Według Schubela & Simonsona (1990) przemiany odbywają się na drodze metasomatozy magadytu przez kwarc. W jeziorze Bogoria Renaut & Owen (1988) stwierdzili wytrącanie się przez oziębienie wody, pochodzącej z gorących źródeł, żelatynowatej krzemionki, przechodzącej następnie w opal-CT. Mechanizm tworzenia osadów krzemionkowych w jeziorze Magadi jest przypisywany wielu skałom krzemionkowym różnego wieku, od prekambru do trzeciorzędu.

2. Sylkrety. Według Summerfielda (1983, *vide* Leckie & Cheel, 1990) są to skały krzemionkowe, powierzchniowe lub przypowierzchniowe, utworzone przez cementację lub zastąpienie krzemionką skały, zwietrzliny lub nieskonsolidowanego osadu w niskotemperaturowych procesach fizykochemicznych. Część sylkretów tworzy się przez kapilarne podsiąkanie roztworów krzemionki, część przez wytrącanie krzemionki w formie konkrecji w strefie spotkania wód powierzchniowych, kwaśnych i gruntowych, alkalicznych (Smale, 1973). Diagenetyza odbywa się przez transformację: opal-A → opal-CT → kwarc. Sylkrety klimatu suchego tworzą się w środowisku alkalicznym i przeważa w nich opal-CT, natomiast sylkrety klimatu wilgotnego tworzą się przy kaolinizacji skaleni, w środowisku kwaśnym i przeważa w nich kwarc (Wopfner, 1983). W sylkretach klimatu suchego zawartość TiO_2 jest mniejsza niż 0,2%, w sylkretach klimatu wilgotnego jest większa niż 1% (Hesse, 1989).

3. Sylyfikacja ewaporatów. W środowisku ewaporacyjnym, w słonych lagunach i na sabkach pospolicie ma miejsce sylyfikacja konkrecji anhydrytowych i gipsowych. Takie skrzemionkowane konkrecje wyróżniają się dużym udziałem włóknistych odmian kwarcu, szczególnie kwarcynu i lutecytu. Ponadto zawierają one często ostateczki siarczanów i pseudomorfozy po kryształach i strukturach siarczanowych. Według Birnbauma & Wiremana (1984) przyczyną sylyfikacji są tu bakterie redukujące siarczany, produkujące siarkowodor i obniżające pH.

4. Sylyfikacja drzewa. Sylyfikacja drzewa polega na wypełnieniu krzemionką pustek (Sigleo, 1988). Na styku drewna i krzemionki zachodzą przy tym reakcje chemiczne między krzemionką a celulozą. Według Wopfnera (1983) rozkład drewna produkuje kwasy humusowe, obniżające pH i stwarzające warunki dla wytrącania krzemionki. Później

krzemionka impregnująca drewno przechodzi normalny proces stabilizacji, aż do utworzenia kwarcu.

L i t e r a t u r a

- ARBEY F. 1980 — *Bul. CRE, Prod. Elf-Aquitaine*, 4: 309–365.
- BEAUDOIN B., HERNANDEZ D. & PINAULT M. 1974 — *C.R. Acad. Sci. France*, 278: 1701–1703.
- BIRNBAUM S.J. & WIREMAN J.W. 1984 — *Chemi. Geology*, 43: 143–149.
- BIRNBAUM S.J. & WIREMAN J.W. 1985 — *Canad. J. Earth Sci.*, 22: 1904–1909.
- BISQUE R.E. & LEMISH J. 1960 — *Highway Research Board Bull.*, 239: 41–55.
- BISSELL H.J. 1959 — [W:] *Silica in sediments. SEPM Spec. Publ.*, 7: 150–185.
- BROMLEY R.G. & EKDALE A.A. 1986 — [W:] *Proceed. Fourth Intern. Flint Symposium, Cambridge*, 71–82.
- BRUECKNER H.K. & SNYDER W.S. 1985 — *J. Sedim. Petrol.*, 55: 553–569.
- BUSTILLO M.A. 1978 — [W:] *Tenth Intern. Congress on Sedimentology. Jerusalem 1975. Abstracts, I*: 114–115.
- CAYEUX L. 1929 — *Les roches sedimentaires de France. Roches siliceuses. Paris. Impr. Nat.*
- CHANDA S.K., BHATTACHARYYA A. & SARKAR S. 1976 — *J. Geol.*, 84: 213–224.
- CLAYTON C.J. 1986 — [W:] *Proceed. Fourth Intern. Flint Symposium, Cambridge*, 43–54.
- COMPTON J.S. 1991 — *Geol. Soc. Am. Bull.*, 103: 625–636.
- DE CELLES P.G., GUTSCHICK R.C. 1983 — *J. Sedim. Petrol.*, 53: 1175–1191.
- DEWERS T., ORTOLEVA P.J. 1990 — *Geology*, 18: 204–207.
- DREVER J.I., LI Y.H., MAYNARD J.B. 1988 — [W:] *Chemical cycles in the evolution of the Earth. John Wiley & Sons, New York*, 17–53.
- DURGA PRASADA RAO N.V.N., SRIHARI Y., BEHAIRY A.K.A. 1982 — *Sediment. Geol.*, 31: 303–316.
- EUGSTER H.P. 1967 — *Science*, 157: 1177–1180.
- EUGSTER H.P. 1969 — *Contrib. Miner. Petr.*, 22: 1–31.
- HAYES J.B., 1964 — *J. Sedim. Petrol.*, 34: 123–133
- HESSE R., 1988 — *Geosci. Canada*, 15: 171–192.
- HESSE R., 1990 — *Earth Science Reviews*, 26: 253–284.
- HINMAN N.W. 1990 — *Geochim. Cosmoch. Acta*, 54: 1563–1574.
- HURST R.W. 1986 — *J. Sedim. Petrol.*, 56: 569–573.
- IJIMA A. & TADA R. 1981 — *Sedimentology*, 28: 185–200.
- ISAACS C.M. 1982 — *Geology*, 10: 304–308.
- ISAACS C.M. & PETERSEN N.F. 1987 — [W:] *Siliceous Sedimentary Rock-Hosted Ores and Petroleum. Van Nostrand Comp., New York*, 83–116.
- KASTNER M., KEENE J.B. & GIESKES J.M. 1977 — *Geochim. Cosmoch. Acta*, 41: 1041–1088.
- KELLER W.D., STONE C.G. & HOERSCH W.D. 1985 — *Geol. Soc. America Bull.*, 96: 1353–1363.
- KNAUTH L.P. 1979 — *Geology*, 7: 274–277.
- KNAUTH L.P. 1994 — *Reviews in Mineralogy*, 29: 233–258.
- KOLODNY J., TARABOULOS A. & FRIEDLANDER U. 1980 — *Sedimentology*, 27: 305–316.
- KREMP G.O.W. 1982 — *PaleoData Banks*, 18: 53–126.
- KUTEK J. 1962 — *Acta Geol. Pol.*, 12: 377–392.
- KWIATKOWSKI S. 1991 — *Ibidem*, 41: 209–214.
- KWIATKOWSKI S. 1995 — [W:] *VII Intern. Flint Symposium, Abstracts*, 27.
- LASCHET C. 1984 — *Facies*, 10: 257–290.
- LAURENTE E. & SCHEERE J. 1971 — *Bull. Soc. Belge Geol. Pal. Hydrol.*, 80: 145–158.
- LECKIE D.A. & CHEEL R.J. 1990 — *Sedimentology*, 37: 445–454.
- MALIVA R.G. & SIEVER R. 1988 — *Geology*, 16: 688–691.
- MALIVA R.G. & SIEVER R. 1989 — *J. Geol.*, 97: 421–433.
- MARTIN PENELA A.J. & BARRAGAN G. 1995 — *Sedim. Geol.*, 97: 21–32.
- MC BRIDE E.F. 1988 — *J. Sedim. Petrol.*, 58: 862–867.
- MICHNIAK R. 1980 — *Arch. Miner.*, 36: 83–106.
- MILLOT G. 1960 — *Bull. Serv. Carte geol. Alsace Lorraine*, 13: 129–146.
- MILLOT G. 1964 — *Geologie des argiles. Mason, Paris*.
- MUKHOPADHYAY A. & CHANDA S.K. 1972 — *Sedim. Geol.*, 8: 113–135.
- MURATA K.J. & LARSON R.R. 1975 — *J. Res. U.S. Geol. Survey*, 3: 553–566.
- MURRAY R.W. 1994 — *Sedim. Geol.*, 90: 213–232.
- MURRAY R.W., JONES D.L. & BUCHHOLZ TEN BRINK M.R. 1992 — *Geology*, 20: 271–274.
- NOBLE J.P.A. & VAN STEMPVOORT D.R. — *J. Sedim. Petrol.*, 59: 65–76.
- OEHLER J.H. 1976 — *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 87: 1143–1152.
- OEHLER J.H. 1979 — *Studies of Environmental Sci.*, 3: 467–483.
- PARNELL J. 1986 — *J. Sedim. Petrol.*, 56: 495–500.
- PITTMAN JR J.S. 1959 — [W:] *Silica in Sediments. SEPM Spec. Publ.*, 7: 121–134.
- RENAUT R.W. & OWEN R.B. 1988 — *Geology*, 16: 699–702.
- RICHARDSON J.A. 1947 — *Proceed. Geol. Assoc., London*, 58: 161–177.
- RIGBY J.K. 1958 — *J. Sedim. Petrol.*, 28: 298–315.
- RIO M. 1982 — *Docum. Lab. Geol. Lyon*, 84.
- SASS E. & KOLODNY Y. 1972 — *Chemic. Geol.*, 10: 261–286.
- SCHUBEL K.A. & SIMONSON B.M. 1990 — *J. Sedim. Petrol.*, 60: 761–776.
- SIEVER R. 1962 — *J. Geol.*, 70: 127–150.
- SIEVER R. 1992 — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 3265–3272.
- SIEVER R. & SCOTT R.A. 1963 — [W:] *Organic Geochemistry, Pergamon Press, London*, 579–595.
- SIGLEO A.C. 1978 — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42: 1397–1405.
- SMALE D. 1973 — *J. Sedim. Petrol.*, 43: 1077–1089.
- SNYDER W.S., BRUECKNER H.K. & SCHWEIKERT R.A. 1983 — [W:] *Symposium volume on Monterey oilfields. SEPM, Pacific Sect., Los Angeles*, 151–170.
- SUJKOWSKI Z. 1958 — *AAPG Bull.*, 42: 2692–2717.
- SUMMERFIELD M.A. 1983 — [W:] *Chemical Sediments and Geomorphology. Academic Press, London*, 59–91.
- SURDAM R.C., EUGSTER H.P. & MARINER R.H. 1972 — *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 83: 2261–2266.
- TADA R, 1991 — [W:] *Cycles and Events in Stratigraphy. Springer Verl., New York*, 480–491.
- TRIBBLE J.S., ARVIDSON R.S., LANE III M. & MACKENZIE F.T. 1995 — *Sedim. Geol.*, 95: 11–37.
- VOIGT E. 1979 — *Nachrichten Akad. Wissensch. Göttingen, II Math. Phys. Klasse*, 6: 75–128.
- WALKER T.R. 1962 — *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 73: 237–242.
- WANG Y. & MERINO E. 1990 — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 1627–1638.
- WHEELER W.H., TEXTORIS D.A., 1978 — *J. Sedim. Petrol.*, 48: 765–776.
- WILLIAMS L.A. & CRERAR D.A. 1985 — *Ibidem.*, 55: 312–321.
- WILLIAMS L.A., PARKS G.A. & CRERAR D.A. 1985 — *Ibidem.*, 55: 301–311.
- WOPFNER H. 1983 — [W:] *Residual Deposits. London, Geol. Soc. Spec. Publ.*, 11: 151–158
- ZIJLSTRA H.J.P. 1987 — *Geol. en Mijnbouw*, 66: 345–355.