



## ARTYKUŁY I KOMUNIKATY NAUKOWE

### Mineralizacja kruszcowa historycznego złoża rud żelaza w Dąbrowie (Kielce)

Marek Nieć<sup>1</sup>, Krzysztof Foltyn<sup>2</sup>



M. Nieć



K. Foltyn

**Ore mineralization of the historic iron ore deposit in Dąbrowa (formerly in Kielce, Holy Cross Mountains, Poland).** Prz. Geol., 74: 711–720; doi: 10.7306/2026.60

**Redaktor prowadzący: Paweł Urbański**

**Abstract.** The iron ore deposit in Kielce is one of the most interesting in the Holy Cross Mountains due to the presence of siderite associated with disseminated Fe-Cu-Pb sulphides. It has long been regarded as a model example of syngenetic iron ore deposits developed in transitional beds at the Emsian–Eifelian boundary within the so-called ore-bearing horizon. It was mined in the 19<sup>th</sup> century. Drilling campaigns conducted in the 1960s, together with electrical resistivity profiling, revealed siderite occurrence within a spatially restricted area, hosted by claystones near the D1–D2 boundary and located close to cross-cutting faults. The recent study of siderite-bearing

rock samples indicates replacement of limestones and dolomites by siderite, accompanied by dispersed sulphide mineralization composed of base metal sulphides: galena, chalcopyrite, sphalerite, Zn-rich tennantite (“miedziankite”) and Co-gersdorffite. Geological setting, petrographic and mineralogical features, and REE distribution patterns suggest a hydrothermal origin of the ore mineralization.

**Keywords:** siderite ore, tennantite, Emsian–Eifelian boundary, Holy Cross Mountains

Złoże rud żelaza w Kielcach, pierwotnie opisywane jako w Dąbrowie koło Kielc (Czarnocki, 1951), później wykazywane także jako w Kielcach-Szydłówku (Rubinowski i in., 1966), jest usytuowane na granicy dzielnic Dąbrowa i Szydłówek, na zabudowanym terenie miasta na północ od osiedla Słoneczne Wzgórza, na wschód od ulicy Warszawskiej. Jest to jedno z najciekawszych złóż w Górach Świętokrzyskich, gdyż występują w nim rudy limonitowo-syderytowe, którym towarzyszy rozproszona mineralizacja siarczkowa Pb i Cu. Według Czarnockiego (1951) jest ono modelowym przykładem złóż występujących w utworach przejściowych między dewonem dolnym i środkowym (ems–eifel). Eksploatowano je w latach 20. XIX w., a jego pierwszy opis przedstawił J.B. Pusch (1833) na podstawie obserwacji w czynnej jeszcze kopalni. Interpretację budowy geologicznej i genezy tego złoża zaprezentował Czarnocki (1951), korzystając z archiwalnych materiałów kopalnianych. W latach 1955–1958 prowadzono poszukiwania poziomu rudnośnego na granicy utworów emsu i eiflu w synklinie Szydłówka na południe od Dąbrowy, jednak pięcioma wykonanymi otworami wiertniczymi nie natrafiono na rudy żelaza. Próby szczegółowego zbadania złoża w rejonie dawnej eksploatacji podjęto w latach 1961–1965 za pomocą wierceń, z nadzieją udokumentowania zasobów kwalifikujących się do eksploatacji (Serwan, 1968). Równocześnie badano możliwość występowania rud żelaza na przedłużeniu pasa wychodni skał dolnego i środkowego dewonu (Wróblewski, 1980). Szczegółowe badania utworów, w których występuje złoże, oraz skał otaczających rozpoznanych otworem wiertniczym D-5 przeprowadzili Tarnowska i Malec (1987), zwracając uwagę na ich pozycję chronostratygraficzną.

Opisane w tym artykule wyniki badań próbek skał poabranych z profili otworów D-5, D-4 i D-4k, mimo ograniczonej ich liczby, dostarczają nowych danych na temat mineralizacji siarczkowej złoża oraz cech geochemicznych syderytu i skał otaczających. Umożliwiają one nowe spojrzenie na genezę złoża rud żelaza w Kielcach, które zajmuje ważną pozycję w metalogenii Gór Świętokrzyskich.

#### STAN ROZPOZNANIA ZŁOŻA

Eksploatację złoża na jego wychodniach podejmowano prawdopodobnie już w XV w., ale zasadniczy rozwój prac górniczych nastąpił na samym początku XIX w., jeszcze przed 1809 r. W latach 1816–1826 wydobyto łącznie ok. 4000 t rudy brunatnej i czerwonej. Donoszono też o występowaniu pokładu kruszcu miedzianego o miąższości ok. 20 cali (Gąsiorowska, 1922). Złoże zostało wyeksploatowane do głębokości 40 m w Kopalni Włodzimierz. W latach 1826–1827 udostępniono złoże na głębszych poziomach, do głębokości ok. 64 m, ale jego eksploatacji nie kontynuowano z powodu zbyt dużego dopływu wody. W późniejszym okresie zainteresowanie złożem ograniczało się do badań powierzchniowych wspomaganych płytkimi robotami górniczymi (Czarnocki, 1951). Złoże udostępniono 4 szybami o głębokości od 37 do ok. 71 m i rozpoznano poziomymi wyrobiskami górniczymi na 3 poziomach na odcinu ok. 452 m (Czarnocki, 1951). Badania wiertnicze głębszych poziomów złoża (poniżej 65 m) zrealizowano dopiero w latach 1961–1966. Ich wyniki dostarczyły informacji o złożu do głębokości ok. 110 m.

Na podstawie obserwacji wyrobisk górniczych J.B. Pusch (1833) stwierdził, że złoże występuje w utworach ilastych

<sup>1</sup> Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią, Polska Akademia Nauk, ul. J. Wybickiego 7A, 31-261 Kraków; mark@min-pan.krakow.pl; ORCID ID: 0000-0001-6689-034X

<sup>2</sup> AGH w Krakowie – Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; kfolty@agh.edu.pl; ORCID ID: 0000-0002-5262-4136

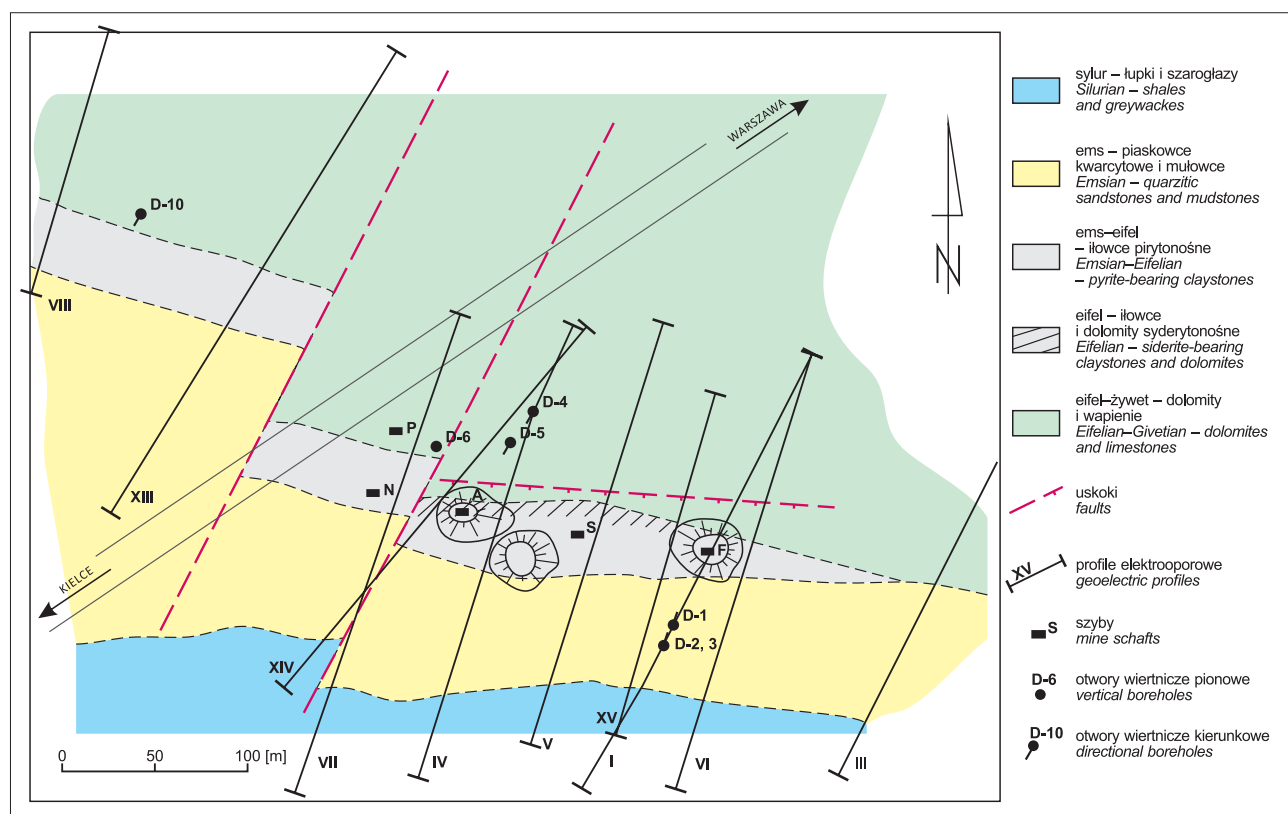
między kwarcytami a wapieniami (obecnie identyfikowanymi odpowiednio, jako dolno- i środkowo dewońskie), ułożonymi prawie pionowo, częściowo w pozycji odwróconej. Do głębokości 26 sążni (ok. 45 m) tworzyły je były rudy limonitowej w otoczeniu pstrych, szarych i czarnych ilów z wprysnięciami galeny, czarnych tlenków miedzi i z rozproszonymi bipiramidalnymi kryształami kwarcu. Głębiej Pusch stwierdził obecność młodszych stratygraficznie wapieni bogatych w skamieniałości, które stopniowo przechodziły w syderyt, także je zawierający. W opisie J.B. Puscha (1833) jest wymieniany sferosyderyt. Terminem tym w owych czasach określano jednak drobnoziarnisty, masywny syderyt, niezależnie od formy jego występowania, odróżniając go od syderytu grubokrystalicznego, żyłowego.

W 1951 r. J. Czarnocki przedstawił interpretację budowy i genezy złoża wynikającą z analizy kopalnianych materiałów archiwalnych. Zwrócił uwagę na obecność rud żelaza w otulinie ilów żółtych, czarnych oraz pstrych i doszedł do wniosku, że jest to złożo osadowe, występujące w utworach ilastej strefy facjalnej na granicy dewonu dolnego i środkowego. Równocześnie wskazywał na znaczną jego zmienność litologiczną i obecność w sąsiedztwie, na północ od Dąbrowy, krasowych rud żelaza w dolomitach dewonu środkowego, napotkanych w szybie poszukiwawczym *Ferta* oraz otworze *Ostrostar* (ok. 350 m na NW od szybu *Agricola*).

Badania złoża podjęto w latach 60. XX w. Wykonano 8 otworów kierunkowych i jeden pionowy. Tylko w profilach 3 otworów (D-5, D-4 i D-4k) potwierdzono obecność syderytu na ograniczonym obszarze w rejonie wcześniejszej eksploatacji, ale na większej głębokości. Stwierdzono rów-

nież obecność lokalnie bogatej mineralizacji siarczkowej (głównie PbS) w czarnych ilach. W profilach innych otworów (D-1, D-2, D-6, D-10 i D-14) usytuowanych wzdłuż rozciągłości strefy kontaktu ems-eifel, wykonanych w celu zbadania utworów na pograniczu dewonu dolnego i środkowego, uważanych za rudonośne, nie stwierdzono obecności rudy syderytowej. Natrafiono nimi na różnobarwne utwory ilaste, ale zawierające jedynie mineralizację pirytową. Badania geofizyczne (elektrooporowe), wykonane wzdłuż 14 profili, umożliwiły prześledzenie rozprzestrzenienia utworów ilastych wzdłuż ich rozciągłości na odcinku ok. 2 km (ryc. 1). W szczególności wykazały one silne zaburzenia tektoniczne w sąsiedztwie dawnego szybu *Agricola* i otworów D-5, D-4 i D-4k. Na podstawie wyników badań wiertniczych i geofizycznych (profilowania elektrooporowe) wykazano, że złożo syderytu jest ulokowane w sąsiedztwie strefy uskoku poprzecznego w stosunku do rozciągłości goszczących je utworów ilastych (Serwan, 1968). To sprawiło, że sugerowana przez Czarnockiego (1951) synsedymantacyjna geneza mineralizacji syderytowej została poddana w wątpliwość, i doprowadziło do wniosku, że problem genezy złoża pozostaje nierozstrzygnięty (Serwan, 1968). Zwrócono zarazem uwagę na podobieństwo petrograficzne syderytu w Dąbrowie do syderytu występującego w złożu w Rudkach i jego współwystępowanie z siarczkami Fe, Zn, Pb i Cu. Te cechy złoża i jego położenie w sąsiedztwie strefy uskoku sugerowały udział procesów hydrotermalnych w jego powstaniu (Nieć, 1966).

W późniejszych badaniach utworów na pograniczu dewonu dolnego i środkowego, na obszarze dawnej osady Szydłówek, obecnie jest to dzielnica Kielc o tej samej nazwie



**Ryc. 1.** Mapa geologiczna odkrycia rejonu złoża w Dąbrowie w Kielcach (wg Serwana, 1968, zmodyfikowana). Szyby: A – *Agricola*; F – *Fusko*; N – *Nowy*; S – *Sary*; P – szyb poszukiwawczy *Ferta*

**Fig. 1.** Geological map of the Dąbrowa in Kielce deposit area, without Quaternary deposits (acc. Serwan, 1968, modified). Mine shafts: A – *Agricola*; F – *Fusko*; N – *Nowy*; S – *Sary*; P – *Ferta* prospecting shaft



**Ryc. 2.** Przekrój geologiczny przez strefę syderytową (wg Serwana, 1968, zmodyfikowany)

**Fig. 2.** Geological cross-section through the siderite-bearing zone (after Serwan, 1968, modified)

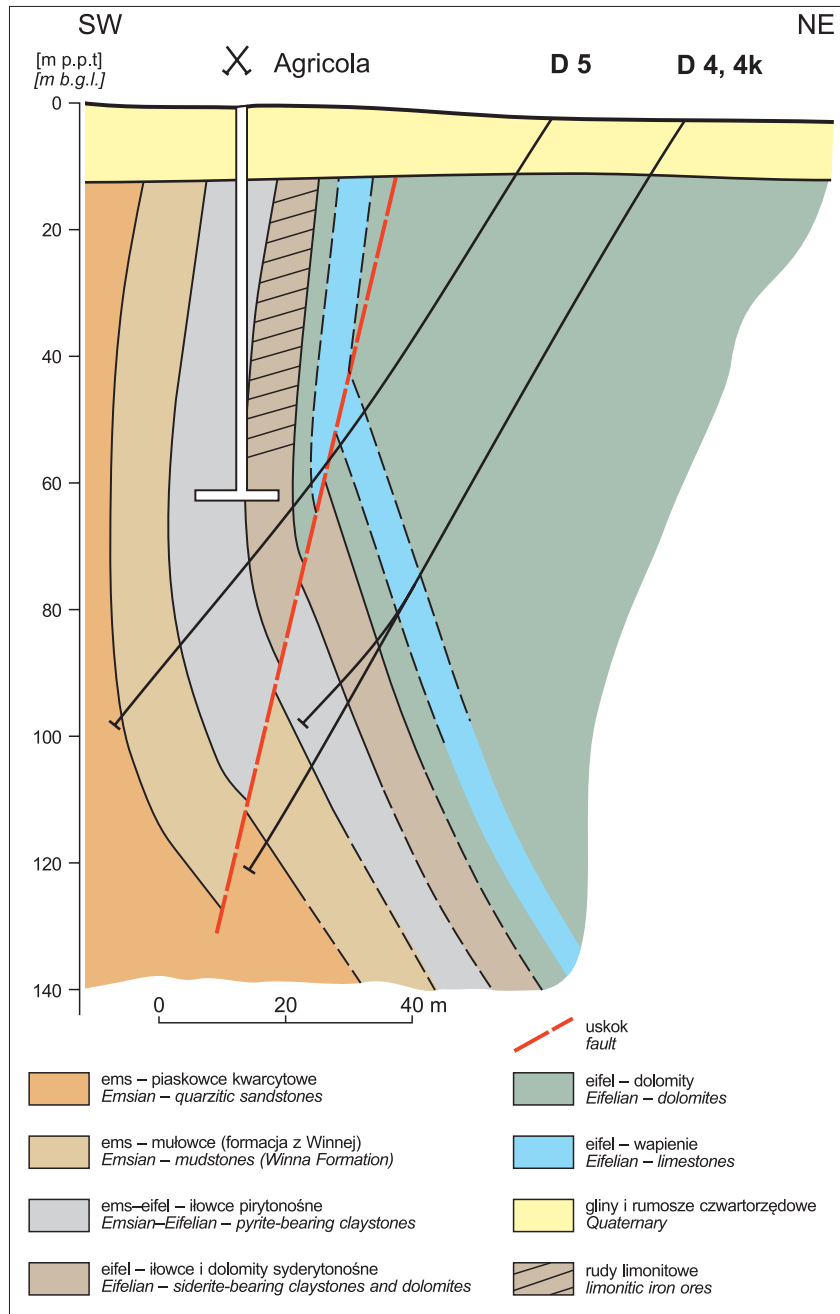
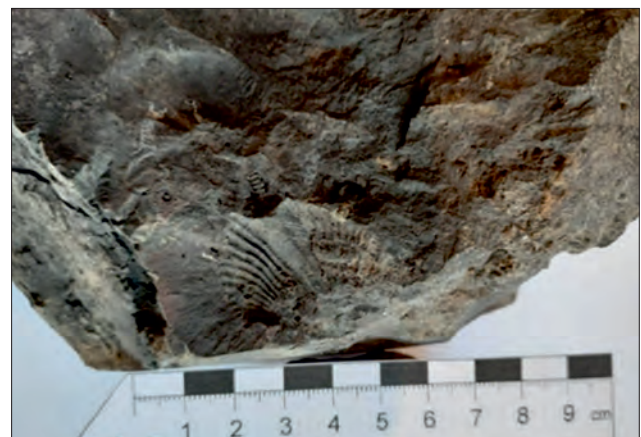
(Malec, Studencki, 1988) i w Starej Górze na wschód od byłej kopalni (Wróblewski, 1980), nie stwierdzono syderytu, a jedynie mineralizację siarczkową, przede wszystkim siarczkami żelaza, i limonitową w strefie utlenienia oraz lokalnie sfalerytowo-galenową (3–8% Zn, 1–2% Pb) i podrzędnie chalkopirytową (w Starej Górze w kilku interwałach o miąższości od 20 cm do 1,3 m). Na podstawie wyników tych badań Wróblewski (1980) sformułował pogląd, że syderyt jest produktem reakcji dolomitu z siarczanami żelaza, które powstają w wyniku utleniania jego siarczków. Lokalizacja złoża syderytu w sąsiedztwie strefy uskokuowej pozwalała na domniemanie możliwego związku jego powstania z procesami ascenzyjnymi, co sugerował już wcześniej Bohdanowicz (1934).

Efektom szczegółowych badań litologicznych i paleontologicznych utworów nawierconych otworem D-5, przeprowadzonych przez Tarnowską i Malca (1987), było wyróżnienie ponad piaskowcami kwarcytowymi trzech kompleksów skalnych (ryc. 2):

- mułowców i zapiaszczonych iłowców, laminowanych, jasnoszarych i seledynowych, z lokalnymi przewarstwieniami piaskowców kwarcytowych oraz warstwą zbentonitizowanych tufów, identyfikowanych jako korelacyjny poziom T-4 (wg Tarnowskiej, 1999) w formacji z Winnej;
- iłowców brunatnych i czarnych, bez wyraźnych struktur prądowych, pirytonośnych, miejscami z rozproszoną galeną;
- iłowców popielatych i żółtoszarych o podwyższonej zawartości żelaza, syderytowych, z gruzkami i wkładkami syderytu ilastego o wymiarach od kilku do 30 cm.

Nadkład stanowią wapienie, biomikryty i biosparyty, bogate w bioklasty, przechodzące w sąsiedztwie syderytu w dolomity. Powyżej wapieni są obecne dolomity.

Wyniki szczegółowych badań paleontologicznych (Tarnowska, Malec, 1987) pozwoliły na stwierdzenie, że granica między dewonem dolnym i środkowym znajduje się w iłowcach pirytonośnych, które można identyfikować z wyróżnianymi przez Wójcika (2015) jako ogniwo z Porzeczka. W wapieniach i syderytach (ryc. 3) stwierdzono występowanie ramienionogów *Chimaerothyris dombroviensis* (Gülich), w starszych publikacjach opisywanych jako *Spirifer dombroviensis* (Gülich), które wyznaczają charaktery-



**Ryc. 3.** *Chimaerothyris dombroviensis* (Gülich) w syderycie. Otwór D-5, głębokość 80,4 m. Fot. E. Sermet

**Fig. 3.** *Chimaerothyris dombroviensis* (Gülich) in siderite. Borehole D-5, depth 80.4 m. Photo by E. Sermet

styczny poziom biostratygraficzny w utworach dolnego eiflu (Studencka, 1983).

Sadłowska i Lenik (2018) wykazali wzbogacenie limonitu z Dąbrowy w pierwiastki ziem rzadkich (REE) w stosunku do standardowych postarchaicznych łupków australijskich reprezentujących górną skorupę kontynentalną (PAAS – *Post Archean Australian Shales*) i wyraźne podwyższenie zawartości cięższych pierwiastków tej grupy (MREE i HREE, grupy Sm-Lu) w stosunku do lżejszych (LREE, grupy La-Nd).

## BUDOWA GEOLOGICZNA

Cechą charakterystyczną złoża syderytu w Kielcach jest jego występowanie na ograniczonym obszarze. Lokuje się ono w utworach przejściowych od dewonu dolnego do środkowego, stromo ustawionych, prawie pionowo, częściowo w pozycji odwróconej. Skałą goszczącą syderyt są przede wszystkim iły. Syderyt występuje w nich w formie rozproszonych ziaren, gruzłów i wkładek o rozmiarach od kilku milimetrów do ok. 30 cm. Według opisu rdzeni są to *porzucane bezładnie różnej wielkości kawałki nieforemne, ostrokrawędziste, okruchy* syderytu (Serwan, 1968). Potwierdzają to obserwacje własne rdzeni wiertniczych. W profilach otworów wiertniczych D-4, D-4a i D-5 na kilku odcinkach o długości od 20 do 60 cm stwierdzono wyłącznie syderyt. Jednak odcinki te nie korelują się, w związku z tym nie można stwierdzić, czy są to odrębne soczewy syderytu, czy warstwy. Forma występowania syderytu sugeruje jego zbrekowanie albo w czasie fałdowania utworów goszczących, albo w strefie późniejszych zaburzeń tektonicznych. Na granicy syderytowych utworów ilastych i młodszych wapieni pojawia się dolomit, a wyniki różnicowej analizy termicznej wskazały na obecność ankerytu (Nieć, 1964). W toku chemicznych analiz syderytu (Serwan, 1968) stwier-

dzono w nim podwyższoną zawartość CaO (w zakresie 3–9%) oraz MgO (od ok. 1,5 do 5,5%). Stosunek CaO do MgO wynosi od 0,77 do 4,7, co wskazuje na niewielki udział w jego składzie Mg i Ca oraz zmienny udział relików zastępowanych dolomitów i wapieni.

W utworach ilastych otaczających większe skupienia syderytu stwierdzono zawartość Fe od 3,8 do 28,6%, związaną z obecnością gruzłów i okruchów syderytu oraz rozproszonych ziaren siarczków żelaza, których zawartość dochodzi do kilku procent. Pojawia się w nich też rozproszona mineralizacja siarczkowa Pb i Cu, lokalnie intensywna (w otworze D-5 na głębokości 66,1–66,4 stwierdzono 11,67% Pb, 1,77% Cu i 0,75% Zn). Siarczki pojawiają się też w syderycie w formie drobnych, nieregularnych skupień.

Na podstawie danych z wiercen i obrazów profili elektrooporowych można było stwierdzić, że złoża syderytu występuje w strefie krzyżowania się poprzecznej strefy uskoku o przebiegu NNE-SSW z drugą strefą, w przybliżeniu równoległą do rozciągłości granicy utworów dewonu dolnego i środkowego (ryc. 1).

## MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Badaniom poddano próbki rdzeni z otworów wiertniczych D-5, D-4 i D-4k wykonanych na początku lat 60. XX w. Materiał ten jest przechowywany w Katedrze Geologii Złóżowej i Górniczej AGH w Krakowie. Wyniki poprzednich badań petrograficznych i DTA (termiczna analiza różnicowa) tych samych próbek zawarto w sprawozdaniu z prac i robót geologicznych zrealizowanych w latach 1961–1965 (Nieć, 1964). Przeprowadzono powtórne obserwacje mikroskopowe, rozszerzone analizy chemiczne całej skały oraz analizy chemiczne w mikroobszarze. Wykorzystano też własne obserwacje rdzeni wiertniczych, prowadzone bezpośrednio po wykonaniu otworów.

**Tab. 1A.** Skład chemiczny próbek skał z otworów wiertniczych D-5 i D-4k  
**Table 1A.** Chemical composition of rock samples from the D-5 and D-4k boreholes

| Otwór / Borehole                                                  | D-5                | D-5                 | D-5                | D-4k                |
|-------------------------------------------------------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| Rodzaj skały / Type of rock                                       | syderyt / siderite | iłowiec / claystone | syderyt / siderite | iłowiec / claystone |
| Głębokość / Depth [m]                                             | 75,9               | 79,5                | 80,5               | 100,0               |
| SiO <sub>2</sub> [% wag. / wt%]                                   | 8,34               | 29,17               | 7,67               | 39,79               |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [% wag. / wt%]                     | 2,57               | 9,01                | 2,85               | 12,77               |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [% wag. / wt%]*                    | 59,25              | 37,45               | 62,54              | 10,97               |
| MgO [% wag. / wt%]                                                | 1,12               | 1,33                | 0,95               | 1,68                |
| CaO [% wag. / wt%]                                                | 2,01               | 1,48                | 2,41               | 0,44                |
| Na <sub>2</sub> O [% wag. / wt%]                                  | 0,06               | 0,03                | <0,01              | 0,05                |
| K <sub>2</sub> O [% wag. / wt%]                                   | 0,85               | 2,87                | 0,93               | 4,25                |
| TiO <sub>2</sub> [% wag. / wt%]                                   | 0,14               | 0,46                | 0,15               | 0,66                |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [% wag. / wt%]                      | 0,08               | 0,13                | 0,09               | 0,09                |
| MnO [% wag. / wt%]                                                | 5,40               | 2,21                | 4,29               | 0,32                |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [% wag. / wt%]                     | 0,004              | 0,012               | 0,005              | 0,015               |
| Straty prażenia [% wag. / wt%]<br>Loss on ignition [% wag. / wt%] | 19,6               | 14,0                | 17,7               | 19,4                |
| C <sub>całk.</sub> / C <sub>tot.</sub> [% wag. / wt%]             | 3,35               | 1,43                | 2,01               | 1,12                |
| S <sub>całk.</sub> / S <sub>tot.</sub> [% wag. / wt%]             | 0,45               | 1,26                | 0,42               | 5,13                |
| Suma / Total                                                      | 99,87              | 99,41               | 100,00             | 95,96               |

\* w przeliczeniu wszystkich form żelaza / calculated as all forms of iron

C<sub>całk.</sub> / C<sub>tot.</sub> – całkowita zawartość węgla / total carbon content

S<sub>całk.</sub> / S<sub>tot.</sub> – całkowita zawartość siarki / total sulfur content

**Tab. 1B.** Zawartość pierwiastków śladowych w próbkach skał z rdzeni otworów wiertniczych D-5 i D-4k  
**Tab. 1B.** Content of trace elements in rock samples from the D-5 and D-4k boreholes

| Otwór<br>Borehole             | D-5                 | D-5                  | D-5                 | D-4k                 |
|-------------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| Rodzaj próbki<br>Type of rock | syderyt<br>siderite | iłowiec<br>claystone | syderyt<br>siderite | iłowiec<br>claystone |
| Głębokość<br>Depth [m]        | 75,9                | 79,5                 | 80,5                | ~100,0               |
| Ba [mg/kg]                    | 40                  | 99                   | 35                  | 130                  |
| Sc [mg/kg]                    | 21                  | 20                   | 14                  | 13                   |
| Be [mg/kg]                    | 4                   | 11                   | 7                   | 6                    |
| Co [mg/kg]                    | 43,6                | 51,3                 | 77,5                | 126,7                |
| Cs [mg/kg]                    | 3,3                 | 10,4                 | 3,3                 | 16,2                 |
| Ga [mg/kg]                    | 4,6                 | 11,1                 | 4,5                 | 16,0                 |
| Hf [mg/kg]                    | 0,9                 | 2,3                  | 0,8                 | 3,5                  |
| Nb [mg/kg]                    | 2,4                 | 7,7                  | 2,7                 | 10,8                 |
| Rb [mg/kg]                    | 25,4                | 86,4                 | 27,3                | 133,0                |
| Sn [mg/kg]                    | <1                  | 1                    | <1                  | 2                    |
| Sr [mg/kg]                    | 7,8                 | 29,0                 | 8,3                 | 33,7                 |
| Ta [mg/kg]                    | 0,2                 | 0,5                  | 0,2                 | 0,7                  |
| Th [mg/kg]                    | 1,9                 | 5,9                  | 1,8                 | 8,6                  |
| U [mg/kg]                     | 9,8                 | 6,9                  | 3,4                 | 14,0                 |
| V [mg/kg]                     | 35                  | 98                   | 26                  | 113                  |
| W [mg/kg]                     | 1,5                 | 1,2                  | <0,5                | 1,0                  |
| Zr [mg/kg]                    | 33,6                | 87,0                 | 27,8                | 122,8                |
| Mo [mg/kg]                    | 2,2                 | 4,4                  | 2,0                 | 10,5                 |
| Cu [mg/kg]                    | 700,3               | 3 150,5              | 13,0                | 2 611,6              |
| Pb [mg/kg]                    | 3 515,9             | >10 000,0            | 2 921,6             | >10 000,0            |
| Zn [mg/kg]                    | 349                 | 1053                 | 620                 | 5110                 |
| Ni [mg/kg]                    | 69,0                | 110,4                | 69,4                | 262,0                |
| As [mg/kg]                    | 12,0                | 158,4                | 5,7                 | 591,3                |
| Cd [mg/kg]                    | 1,3                 | 20,3                 | 4,9                 | 106,2                |
| Sb [mg/kg]                    | 2,2                 | 8,7                  | 1,1                 | 2,6                  |
| Bi [mg/kg]                    | 0,1                 | 0,3                  | <0,1                | 0,3                  |
| Ag [mg/kg]                    | 0,9                 | 4,0                  | 0,4                 | 7,2                  |
| Au [ppb]                      | 1,2                 | 0,7                  | <0,5                | <0,5                 |
| Hg [mg/kg]                    | 0,11                | 0,51                 | 0,12                | 0,86                 |
| Tl [mg/kg]                    | <0,1                | 0,3                  | <0,1                | 0,2                  |
| Se [mg/kg]                    | <0,5                | 3,1                  | <0,5                | 0,8                  |

Obserwacje mikroskopowe przeprowadzono w świetle przechodzącym i odbitym z wykorzystaniem mikroskopu polaryzacyjnego *Nikon Eclipse 50iPol* wyposażonego w kamerę *Nikon DS-Ri1*. Pomiary składu chemicznego w mikroobszarze wykonano mikrosondą *JEOL JXA-8230 SuperProbe* w Laboratorium Pierwiastków Krytycznych AGH-KGHM w Krakowie. Widma rentgenowskie siarczków zbierano w trybie spektrometrii z dyspersją długości fali (WDS) pod napięciem 20 kV i w natężeniu 20 nA, a widma węglanów pod napięciem 15 kV i w natężeniu 15 nA. Jako standardy wykorzystano: FeS<sub>2</sub> (FeK $\alpha$ , SK), GaAs (GaL $\alpha$ ), In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (InL $\alpha$ ), GeS (GeL $\alpha$ ), HgS (HgM $\alpha$ ), Co (CoK $\alpha$ ), Ni (NiK $\alpha$ ),

Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (BiM $\alpha$ ), galenę (PbM $\alpha$ ), Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (TeL $\alpha$ ), Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (SbL $\alpha$ ) i SnS (SnL $\alpha$ ), rodonit (MnK $\alpha$ ), albit (NaK $\alpha$ , SiK $\alpha$ ), diopsyd (MgK $\alpha$ , CaK $\alpha$ ), ortoklaz (AlK $\alpha$ ) oraz BaSO<sub>4</sub> (BaL $\alpha$ ).

Poszerzone analizy chemiczne próbek całej skały metodami ICP-ES/MS (tab. 1A–C) wykonano w *AcmeLabs, BureauVeritas* (Kanada) z wykorzystaniem pakietów laboratoryjnych LF200 i AQ200. Próbkę rozdrabniano do stanu, w którym 85% materiału osiągnęło uziarnienie mniejsze od 75  $\mu$ m. Do analiz wykorzystano 0,5 g rozdrobnionego materiału, który stapiano z boranem litu i roztwarzano w kwasach. Wyniki analiz chemicznych zawartości pierwiastków ziem rzadkich znormalizowano w stosunku do PAAS (*Post Archean Australian Shale*; Taylor, McLennan, 1985).

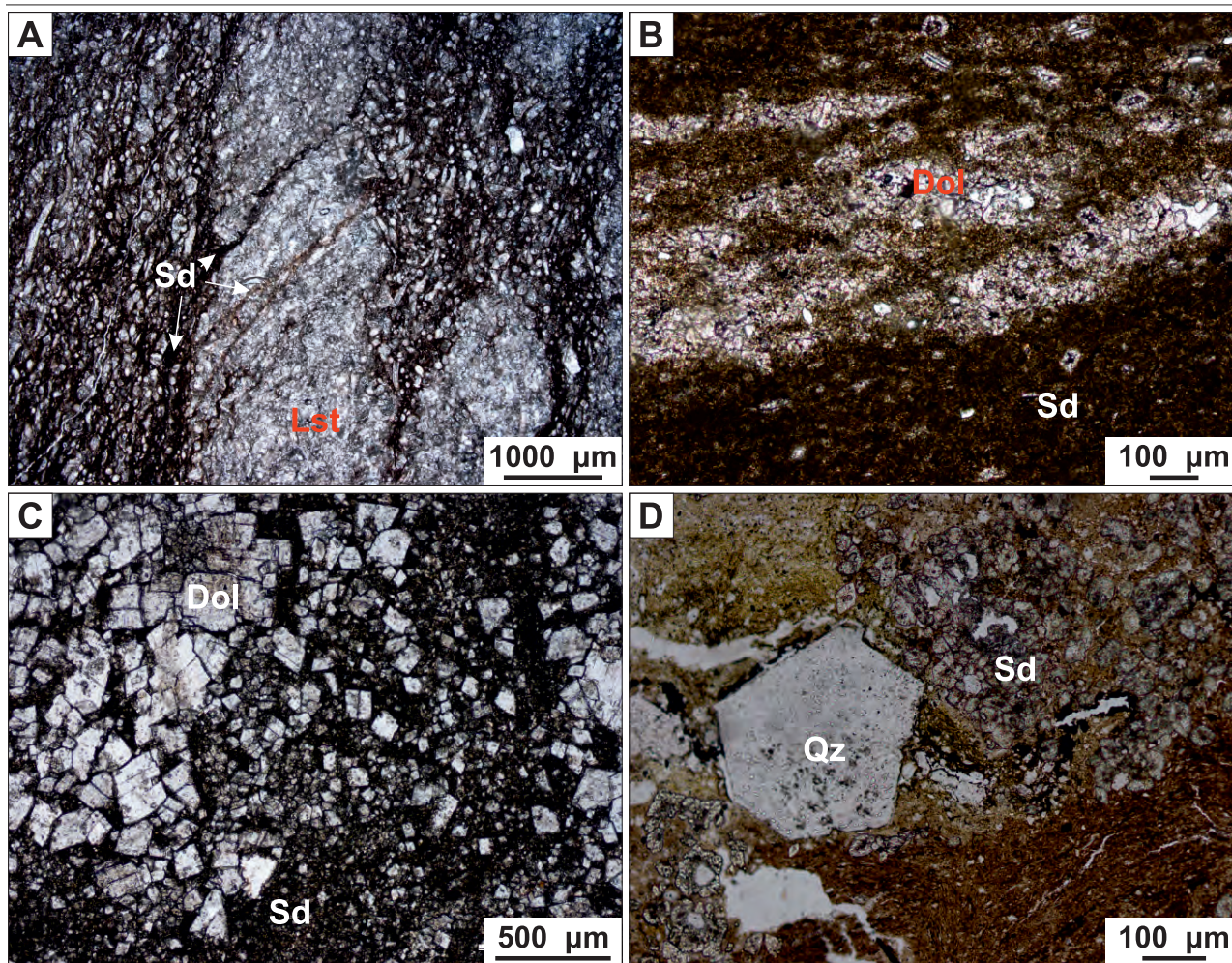
## WYNIKI

W badanych próbkach zaobserwowano zastępowanie wapieni i dolomitu przez syderyt (ryc. 4A–C); występowanie syderytu w iłach w formie nieregularnych skupień, często okruchów; dużą zawartość Pb w iłach, przekraczającą 1% wag., a także znaczną Cu, Zn, Ni oraz As, a także dużą zawartość tych pierwiastków w syderycie (tab. 1B) i występowanie w nim urozmaiconego zespołu minerałów kruszcowych.

**Tab. 1C.** Zawartość pierwiastków ziem rzadkich w próbkach skał z rdzeni otworów wiertniczych D-5 i D-4k  
**Tab. 1C.** Rare-earth elements in rock samples from the D-5 and D-4k boreholes

| Otwór<br>Borehole             | D-5                 | D-5                  | D-5                 | D-4k                 |
|-------------------------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| Rodzaj próbki<br>Type of rock | syderyt<br>siderite | iłowiec<br>claystone | syderyt<br>siderite | iłowiec<br>claystone |
| Głębokość [m]<br>Depth [m]    | 75,9                | 79,5                 | 80,5                | ~100,0               |
| La [mg/kg]                    | 10,0                | 25,7                 | 10,1                | 28,9                 |
| Ce [mg/kg]                    | 26,2                | 62,8                 | 20,4                | 61,2                 |
| Pr [mg/kg]                    | 3,97                | 7,91                 | 2,57                | 6,96                 |
| Nd [mg/kg]                    | 19,7                | 34,5                 | 12,3                | 26,8                 |
| Sm [mg/kg]                    | 6,80                | 8,65                 | 3,05                | 5,31                 |
| Eu [mg/kg]                    | 1,96                | 2,17                 | 0,87                | 1,20                 |
| Gd [mg/kg]                    | 9,53                | 10,89                | 4,98                | 5,29                 |
| Tb [mg/kg]                    | 1,49                | 1,58                 | 0,65                | 0,65                 |
| Dy [mg/kg]                    | 8,42                | 8,99                 | 3,75                | 3,52                 |
| Ho [mg/kg]                    | 1,74                | 1,86                 | 0,79                | 0,74                 |
| Er [mg/kg]                    | 4,75                | 5,23                 | 2,14                | 2,09                 |
| Tm [mg/kg]                    | 0,62                | 0,70                 | 0,25                | 0,29                 |
| Yb [mg/kg]                    | 3,78                | 4,17                 | 1,35                | 1,99                 |
| Lu [mg/kg]                    | 0,55                | 0,65                 | 0,21                | 0,29                 |
| Y [mg/kg]                     | 59,3                | 63,0                 | 37,4                | 24,9                 |
| $\Sigma$ REE                  | 158,81              | 238,8                | 100,81              | 170,13               |
| Y/Ho                          | 34,08               | 33,87                | 47,34               | 33,64                |
| La/Y                          | 0,17                | 0,41                 | 0,27                | 1,16                 |
| Ce/Ce* <sub>PAAS</sub>        | 0,92                | 1,00                 | 0,92                | 0,99                 |
| Eu/Eu* <sub>PAAS</sub>        | 1,1                 | 1,02                 | 0,99                | 1,05                 |
| La/Yb <sub>PAAS</sub>         | 0,19                | 0,45                 | 0,55                | 1,07                 |

PAAS – wyniki znormalizowane w stosunku do postarchaicznych łupków australijskich (Taylor, McLennan, 1985) / scores normalized to *Post Archean Australian Shale* (Taylor, McLennan, 1985)



**Ryc. 4.** Zdjęcia mikroskopowe próbek skał z otworów wiertniczych D-4k i D-5; światło przechodzące, nikole równoległe: **A** – syderytyzacja wapienia (biomikrytu), otw. D-4k, gł. 97,2; **B** – relikty dolomitu w syderycie, otw. D-5, gł. 81 m; **C** – zastępowanie dolomitu przez syderyt, otw. D-4k, gł. 99,1 m; **D** – drobne kryształy syderytu i idiomorficzny kwarc w ile z okruskami syderytu, otw. D-5, gł. 78,9 m; **Dol** – dolomit, **Lst** – wapień, **Qz** – kwarc, **Sd** – syderyt

**Fig. 4.** Microscopic photographs of rock samples from D-4k and D-5 drill holes; transmitted light, parallel nicols: **A** – siderite replacement of biomicritic limestone, BH D-4k, 97.2 m; **B** – relics of dolomite replaced by siderite, BH D-5, 81.0 m; **C** – dolomite replaced by siderite, BH D-4k, 99.1 m; **D** – fine siderite crystals and idiomorphic quartz in claystone with crushed siderite rock fragments, BH D-5, 78.9 m; **Dol** – dolomite, **Lst** – limestone, **Qz** – quartz, **Sd** – siderite

**Tab. 2.** Skład chemiczny syderytu określony mikrosondą elektronową

**Table 2.** Chemical composition of siderite determined by electron-probe microanalysis

| Składnik<br>Component          | Punktowa zawartość w próbkach [% wag.]<br>Measurement points [wt%]<br>otwór D-5, gł. 76–77 m / BH D-5, 76–77 m |       |       | Limity detekcji [mg/kg]<br>Detection limits [mg/kg] |
|--------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-----------------------------------------------------|
| SiO <sub>2</sub>               | <0,09                                                                                                          | 0,10  | <0,11 | 1000                                                |
| ZnO                            | <0,14                                                                                                          | <0,14 | <0,14 | 1400                                                |
| BaO                            | <0,10                                                                                                          | <0,10 | <0,10 | 1000                                                |
| NiO                            | <0,06                                                                                                          | <0,06 | <0,06 | 600                                                 |
| CoO                            | <0,06                                                                                                          | 0,107 | 0,107 | 700                                                 |
| SrO                            | <0,07                                                                                                          | <0,07 | <0,07 | 700                                                 |
| CaO                            | 1,59                                                                                                           | 3,31  | 1,77  | 450                                                 |
| FeO                            | 52,81                                                                                                          | 51,09 | 52,51 | 600                                                 |
| MnO                            | 6,03                                                                                                           | 4,42  | 6,16  | 700                                                 |
| MgO                            | 0,47                                                                                                           | 0,46  | 0,49  | 500                                                 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | <0,09                                                                                                          | <0,09 | <0,09 | 900                                                 |
| CO <sub>2</sub>                | 38,03                                                                                                          | 37,37 | 38,05 | obliczone / calculated                              |
| Razem / Total                  | 98,94                                                                                                          | 96,76 | 99,08 |                                                     |

Na granicy syderytosnych utworów ilastych i (młodszych) węglanowych pojawiają się wapienie organodetrytyczne (biomikryty), w których syderyt zastępuje płamiste tło mikrytowe (ryc. 4A), oraz dolomity częściowo zastępowane przez syderyt (ryc. 4C). W syderycie zachowały się relikty dolomitu (ryc. 4B). Dolomit zastępowany przez syderyt, stwierdzony w otworze 4k (ryc. 4C), ma przykładowy skład: FeO 25,69% (FeCO<sub>3</sub> 41,6%), CaO 15,75%, MgO 8,95% i SiO<sub>2</sub> 8,5%.

Syderyt jest zbity w badanych próbkach, mikrokrystaliczny (syderomikryt), o rozmiarach ziaren do kilku mikrometrów, częściowo drobnokawernisty, z kawernami o rozmiarach 0,05–0,3 mm, obrzeżonymi grubiej krystalicznym syderitem. Niekiedy jest widoczna laminacja zaznaczona zróżnicowaniem uziarnienia, smugowym zastępowaniem przez uwodnione tlenki

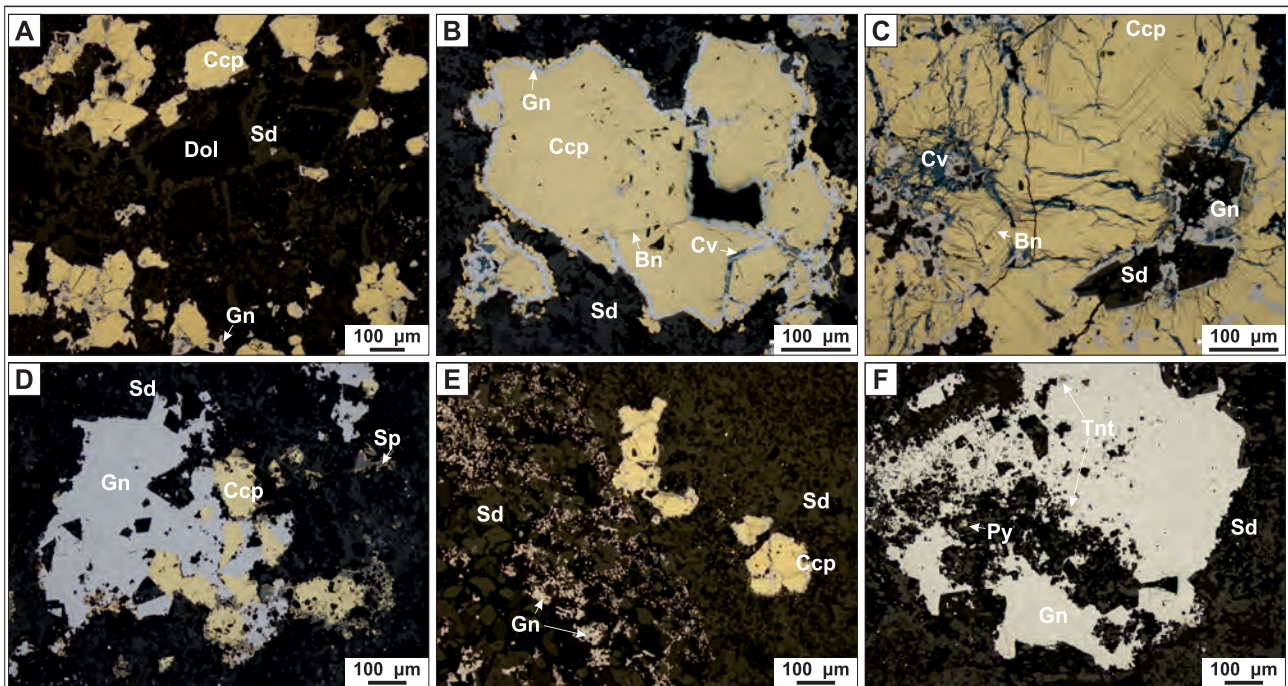
Fe, strefowym rozmieszczeniem jednokierunkowo wydłużonych kawern i skupień substancji organicznej. Często w syderycie pojawiają się rozproszone, kanciaste ziarna kwarcu, o rozmiarach 5–10 µm, wyjątkowo osiągające ok. 0,05 mm. Zawartość pyłu kwarcowego dochodzi niekiedy do ok. 5%. Często w syderycie pojawiają się rozproszone ziarna  $\text{FeS}_2$ , okrągławe, o rozmiarach 10–30 µm lub nieregularne jego skupienia do 0,5 mm i rzadziej cienkie, nieciągłe żyłki.

Analizy chemiczne syderytu (tab. 1A) i skład chemiczny kryształów syderytu w mikroobszarze (tab. 2) wskazują na niewielkie domieszki manganu (4,42–6,16% wag. MnO), wapnia (1,59–3,3% wag. CaO) oraz magnezu (0,46–0,49% wag. MgO).

Głównym składnikiem ilów otaczających syderyt jest illit z rozproszonymi, drobnymi, kanciastymi ziarnami kwarcu o rozmiarach 0,015–0,1 mm. Obok nich pojawiają się jego idiomorficzne kryształy (ryc. 4D). W ilach obok licznych okruchów syderytu o rozmiarach do kilkunastu milimetrów, są obecne rozproszone, romboedryczne i owalne jego ziarna o rozmiarach 30–60 µm. Częściowo otaczają one okruchy syderomikrytu. W ich wnętrzu często tkwią drobne ziarna  $\text{FeS}_2$ . Powszechnie w syderycie i otaczających je ilach są obecne rozproszone siarczki żelaza.

W syderycie lokalnie występują skupienia siarczków Cu i Pb, w postaci rozproszonych, nieregularnych ziaren o rozmiarach do ok. 3 mm, wśród których dominują galena i chalkopiryt. Mineralizacja miedziowa jest reprezentowana głównie przez chalkopiryt, który tworzy nieregularne skupienia o rozmiarach od kilkuset mikrometrów do 1 mm. Często jest ona zastępowana przez młodszą mineralizację cynkowo-

-ołowiową, na którą składają się galena oraz sfaleryt (ryc. 5A–E), tworzące samodzielne skupienia bądź występujące w zrostach z chalkopirytem (ryc. 5A). Galena tworzy charakterystyczne obwódki na skupieniach chalkopiryty (ryc. 5B), które są efektem jego zastępowania przez nią wzdłuż zewnętrznej krawędzi kryształów, na których ponownie krystalizowała cienka warstwa chalkopiryty. W galenie sporadycznie występują niewielkie, nieprzekraczające 30 µm, wrostki tennantytu-(Zn) (ryc. 5F) oraz mikronowe wrostki kobaltożelaznego gersdorffitu zawierającego 8,1% wag. Co (tab. 3). Skład chemiczny tennantytu-(Zn) jest zbliżony do opisanego przez Morozewicza jako miedziankit (Morozewicz, 1923; Gajda, 1968), a jego wzór empiryczny można zapisać jako:  $(\text{Cu}_{9,82-9,90}\text{Zn}_{1,31-1,58}\text{Fe}_{0,48-0,61})_{\Sigma} = 11,75-11,91\text{As}_{3,99-4,06}\text{S}_{13,02-13,16}$ . Sfaleryt, zaliczany do odmiany niskożelazowej (<0,02–0,3% wag. Fe), zawiera 0,93–1,9% wag. Cd oraz german o nieco podwyższonej koncentracji (0,06–0,18% wag. Ge). Zawartość Ag, Bi, Hg i Sb w galenie jest w większości przypadków mniejsza od limitów detekcji mikroskopy elektronowej, mierzalna zawartość Te sięga 0,04% wag. Chalkopiryt bywa miejscami zastępowany przez kowellin i bornit tworzący siatkę kierunkowych, listewkowych eksolucji (ryc. 5C). W chalkopirycie i galenie często obserwuje się charakterystyczne, rombowe pseudomorfozy po kryształach dolomitu, zastąpione przez drobnokrystaliczny syderyt (ryc. 5C, D, F). W analizach chemicznych (tab. 1B) zwraca uwagę podwyższona zawartość Se w próbkach bogatych w Pb, najprawdopodobniej związana z jego obecnością w galenie.



**Ryc. 5.** Zdjęcia mikroskopowe próbek skał z otworu wiertniczego D-5, gł. 76–77 m; światło odbite: **A** – kryształy dolomitu częściowo zastępowane przez drobnokrystaliczny syderyt i chalkopiryt zastępowany przez galenę; **B** – chalkopiryt z cienką obwódką galeny; **C** – chalkopiryt zastępowany przez galenę, bornit i kowelin; **D** – chalkopiryt zastępowany przez sfaleryt i galenę z charakterystycznymi rombooidalnymi pseudomorfozami syderytu po kryształach dolomitu; **E** – kontakt droбно- i mikrokryształicznego syderytu z towarzyszącą mineralizacją kruszcową chalkopirytowo-galenową; **F** – niewielkie wrostki tennantytu w galenie; **Bn** – bornit, **Ccp** – chalkopiryt, **Cv** – covellin, **Dol** – dolomit, **Gn** – galena, **Py** – piryt, **Sp** – sfaleryt, **Sd** – syderyt, **Tnt** – tennantyt

**Fig. 5.** Microscopic photographs of rock samples from the D-5 borehole, depth 76–77 m; reflected light: **A** – dolomite crystals replaced by fine-grained siderite and chalcopyrite replaced by galena; **B** – chalcopyrite with a thin galena rim; **C** – chalcopyrite replaced by galena, bornite and covellite; **D** – chalcopyrite replaced by sphalerite and galena with characteristic rhombohedral pseudomorphs of siderite; **E** – fine- and micro-crystalline siderite with accompanying chalcopyrite-galena mineralization; **F** – small tennantite inclusions in galena; **Bn** – bornite, **Ccp** – chalcopyrite, **Cv** – covellite, **Dol** – dolomite, **Gn** – galena, **Py** – pyrite, **Sp** – sphalerite, **Sd** – siderite, **Tnt** – tennantite

**Tab. 3.** Skład chemiczny minerałów kruszcowych w złożu rud żelaza w Kielcach określony mikrosondą elektronową**Table 3.** Chemical composition of ore minerals from the iron ore deposit in Kielce, determined by X-ray microanalysis

| Składnik<br>Component | Tennantyt-(Zn)<br>– „miedziankit”<br>Tennantite-(Zn) | Gersdorffit<br>kobaltońsny<br>Cobalt-bearing<br>gersdorffite | Sfaleryt<br>Sphalerite | Galena<br>Galena | Limity detekcji<br>Detection limit<br>[mg/kg] |
|-----------------------|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|------------------------|------------------|-----------------------------------------------|
|                       | Liczba oznaczeń / Number of measurements             |                                                              |                        |                  |                                               |
|                       | 4                                                    | 1                                                            | 3                      | 7                |                                               |
| S [% wag. / wt%]      | 27,59–28,11                                          | 20,48                                                        | 32,77–32,88            | 12,99–13,27      | 130                                           |
| Zn [% wag. / wt%]     | 5,70–6,9                                             | 0,32                                                         | 66,25–67,2             | n.a.             | 350                                           |
| Fe [% wag. / wt%]     | 1,79–2,26                                            | 0,64                                                         | <0,02–0,03             | n.a.             | 200                                           |
| Co [% wag. / wt%]     | <0,02–0,10                                           | 8,07                                                         | <0,02                  | n.a.             | 200                                           |
| Ni [% wag. / wt%]     | <0,03–0,13                                           | 24,74                                                        | n.a.                   | n.a.             | 300                                           |
| Cu [% wag. / wt%]     | 41,46–41,62                                          | <0,03                                                        | <0,03–0,11             | n.a.             | 300                                           |
| As [% wag. / wt%]     | 19,76–20,26                                          | 43,73                                                        | <0,06                  | n.a.             | 600                                           |
| Ag [% wag. / wt%]     | <0,02–0,05                                           | <0,02                                                        | <0,02                  | <0,02            | 200                                           |
| Sb [% wag. / wt%]     | <0,02–0,49                                           | <0,02                                                        | n.a.                   | <0,02            | 200                                           |
| Pb [% wag. / wt%]     | 0,2–0,37                                             | 0,02                                                         | n.a.                   | 87,16–85,79      | 400                                           |
| Bi [% wag. / wt%]     | 0,04–0,11                                            | n.a.                                                         | n.a.                   | <0,05            | 500                                           |
| Te [% wag. / wt%]     | <0,02                                                | n.a.                                                         | n.a.                   | <0,02–0,04       | 200                                           |
| Hg [% wag. / wt%]     | <0,04                                                | n.a.                                                         | n.a.                   | <0,06            | 600                                           |
| Se [% wag. / wt%]     | <0,08                                                | 0,39                                                         | n.a.                   | <0,1             | 1000                                          |
| Mn [% wag. / wt%]     | n.a.                                                 | n.a.                                                         | <0,02                  | n.a.             | 160                                           |
| Sn [% wag. / wt%]     | n.a.                                                 | n.a.                                                         | <0,02                  | n.a.             | 180                                           |
| Cd [% wag. / wt%]     | n.a.                                                 | n.a.                                                         | 0,92–1,91              | n.a.             | 200                                           |
| In [% wag. / wt%]     | n.a.                                                 | n.a.                                                         | <0,02                  | n.a.             | 200                                           |
| Ge [% wag. / wt%]     | n.a.                                                 | n.a.                                                         | 0,06–0,18              | n.a.             | 350                                           |
| Ga [% wag. / wt%]     | n.a.                                                 | n.a.                                                         | <0,03                  | n.a.             | 300                                           |
| Razem / Total         | 98,37                                                | 98,40                                                        | 101,24                 | 99,24            |                                               |

n.a. – nie analizowano / not analyzed

Analizy chemiczne badanych próbek (tab. 1B) wykazały wysoką zawartość Pb, Cu, Zn, Ni i As, szczególnie w próbkach iłów, oraz charakterystyczne zróżnicowanie składu ziem rzadkich (REE), których łączna zawartość wynosi 100–239 mg/kg (tab. 1C). W próbkach iłów pobranych poniżej syderytu w rozkładzie zawartości REE w porównaniu do PAAS wyraźnie zaznacza się podwyższona zawartość MREE w stosunku do lżejszych (LREE) i cięższych (HREE) ziem rzadkich, co odzwierciedla dzwonowaty kształt wykresu (ryc. 6). Sygnalizuje to możliwy udział procesów hydrotermalnych w formowaniu składu skał goszczących syderyt (Hecht i in., 1999; Frimmel, Lane, 2005; Bouvays i in., 2006; Torrez-Ruiz, 2006; Castorina, Masi, 2008; Frimmel, 2009). W syderycie i ilach, które z nim kontaktują, wyraźnie zaznacza się znacznie wyższa zawartość MREE i HREE w stosunku do LREE (ryc. 6 i 7). Dokumentuje to wartość  $\text{La/Yb}_{\text{PAAS}}$ , czyli geochemicznego wskaźnika stosunku lantanu (La) do iterbu (Yb), która wynosi 0,19–0,55. Natomiast w iłowcach poniżej strefy złożowej wskaźnik  $\text{La/Yb}_{\text{PAAS}}$  ma wartość 1,07 (tab. 1C).

#### Geneza złoża i jej związek z metalogenią Gór Świętokrzyskich

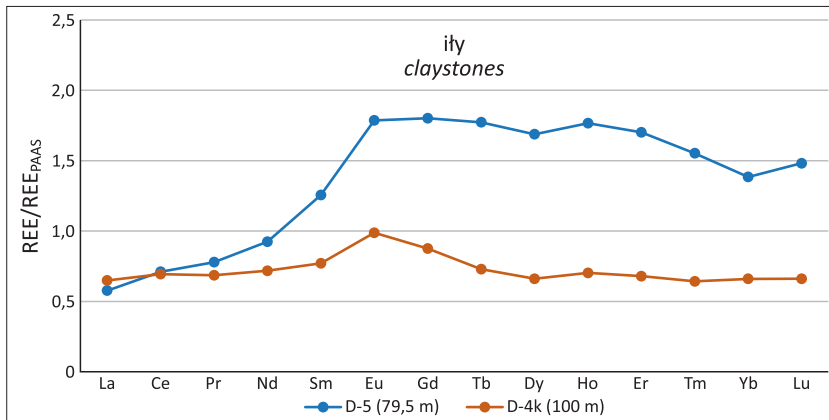
Dotychczasowe dane i wyniki ostatnich badań rzutują na obraz budowy geologicznej i genezę złoża syderytu w Dąbrowie (Kielcach). Występowanie licznych śladów eksploatacji limonitowych rud żelaza w utworach ilastych na gra-

nicy dewonu dolnego i środkowego skłoniły Czarnockiego (1951) do przyjęcia poglądu, że złożo to jest modelowym przykładem rud występujących poniżej strefy utlenienia. Powiązanie rud żelaza z określonym poziomem litostratygraficznym sugerowało osadowe pochodzenie syderytu (Czarnocki, 1951). Jednak poszukiwania jego złóż nie zostały zwieńczone sukcesem. W licznych otworach wiertniczych wykonanych w celu zbadania utworów na granicy dewonu dolnego i środkowego poniżej strefy ich utlenienia nie napotkano syderytowych rud żelaza, lecz jedynie ilaste otwory piritonożne, często z przejawami mineralizacji siarczkowej Cu, Pb, Zn (Tarnowska, 1970; Kowalczewski, Wróblewski, 1974; Wróblewski, 1988).

Niektóre cechy budowy geologicznej złoża w Dąbrowie:

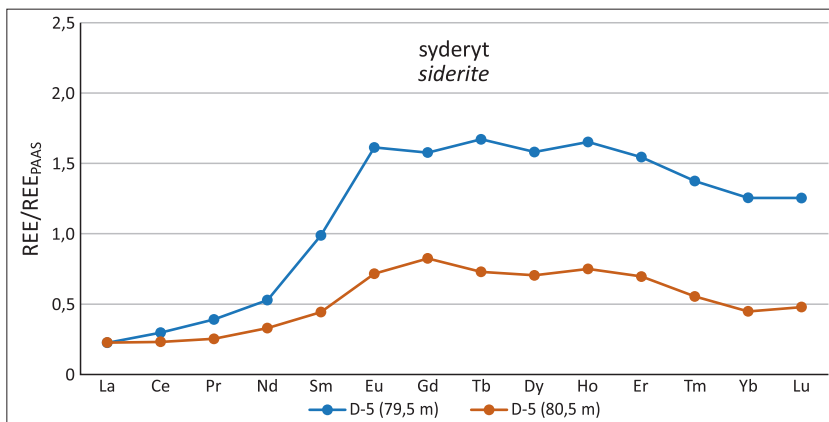
- ograniczony obszar jego występowania i lokalizacja w sąsiedztwie strefy uskokowej;
- stopniowe przejścia od wapieni i dolomitu do syderytu opisane przez J.B. Puscha (1833), potwierdzone obserwacjami mikroskopowymi zastępowania wapieni i dolomitu przez syderyt;

nasuwają przypuszczenie, że jest to metasomatyczne złożo syderytu w skałach węglanowych (Nieć, 1966). Można też dostrzec podobieństwa tego złoża do złoża syderytu w Rudkach pod Nową Słupią, gdzie mineralizacja występuje w ilach, brekcji i dolomitach w regionalnej strefie tektonicznej. W Rudkach wyróżniono trzy stadia mineralizacji: syderitem, siarczkami żelaza i młodszą mineralizację polimetaliczną (Nieć, 1968).



**Ryc. 6.** Zawartość REE w próbkach iłów z otworów wiertniczych D-5 i D-4k, normalizowana względem PAAS

**Fig. 6.** REE content in claystones samples from boreholes D-5 and D-4k, PAAS normalized



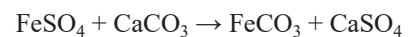
**Ryc. 7.** Zawartość REE w próbkach syderytu z otworów wiertniczych D-5 i D-4k, normalizowana względem PAAS

**Fig. 7.** REE content in siderite samples from boreholes D-5 and D-4k, PAAS normalized

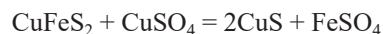
Obecność w syderycie rozproszonej mineralizacji chalkopirytowo-galenowej w towarzystwie tennantytu i kobałtonośnego gersdorffitu przemawia za genezą hydrotermalną. Tego typu asocjacja mineralna pojawia się w wielu metasomatycznych złożach syderytu w skałach węglanowych, niezależnie od genezy hydrotermalnych roztworów doprowadzających żelazo i towarzyszące mu metale (Pohl, 1986). Za hydrotermalną genezą złoża w Dąbrowie przemawia też zróżnicowanie zawartości ziem rzadkich w iłach i syderycie. Warto zwrócić uwagę na wyraźnie wyższą zawartość HREE i MREE niż LREE, stwierdzoną także wcześniej w limonicie (Sadłowska, Lenik, 2018). Podwyższenie zawartości HREE i MREE w stosunku do LREE jest obserwowane w złożach hydrotermalnych i wulkaniczno-osadowych w węglanach (Frimmel, Lane, 2005; Boulvais i in., 2006; Torres-Ruiz, 2006; Frimmel, 2009; Huang i in., 2015) i tłumaczone jako ich udział w tworzeniu roztworów bogatych w Cl, który wiąże LREE w związkach kompleksowych (Rieger i in., 2022 i lit. cyt.; Wallace i in., 2025). Dodatkowo jest to powodowane przez łatwiejsze wiązanie w syderycie HREE o mniejszych promieniach jonowych niż LREE (Bau, Möller, 1992).

Na tle zróżnicowania zawartości pierwiastków ziem rzadkich Ce i Eu nie mają wartości anomalnych. Wartość  $Eu/Eu^*_{PAAS}$  około 1 wskazuje na temperaturę roztworów mineralizujących poniżej 200°C (Bau, Möller, 1991; Wallace i in., 2025), a  $Ce/Ce^*_{PAAS}$  na warunki redukcyjne (Tostevin i in., 2016). Stosunek zawartości Y/Ho, uważany za miernik warunków środowiska, wynosi 33,6–47,3 i wska-

zuje, że mineralizacja nastąpiła w środowisku wód głębokich, których skład mógł być zbliżony do morskich, ponieważ w osadach takich wód wartość stosunku Y/Ho wynosi zwykle ponad 50 (Nozaki i in., 1997; Frimmel, 2009). Wartość stosunku  $La/Y < 1$  sygnalizuje udział w formowaniu złoża roztworów o stosunkowo niskim pH, natomiast w alkalicznym środowisku skał ilastych  $La/Y$  jest  $>1$  (Crinci, Jurkovic, 1990). Mogły to być zarówno roztwory hydrotermalne, jak i krążące w strefie wietrzeniowej utworów pirytonośnych, w której egzotermiczny proces utleniania  $FeS_2$  jest źródłem wysokich temperatur. Wyższa zawartość HREE i MREE w stosunku do LREE bywa obserwowana również w utworach rezydualnych procesów wietrzeniowych (Zheng, Lin, 1996; Su i in., 2017), co wynika z łatwiejszej rozpuszczalności uwodnionych tlenków LREE niż HREE (Kweco, 2016 i lit. cyt.). Z tego względu nie można wykluczyć hipotezy Wróblewskiego (1980), że syderyt w Dąbrowie może być produktem reakcji siarczanów Fe ze skałami węglanowymi. Proces taki jest rejestrowany w czapach wietrzeniowych złóż siarczkowych w skałach węglanowych (Smirnow, 1956; Blanchard, 1968):



Na taką możliwą genezę syderytu wskazują formy jego występowania w Jurkowicach, obserwowane w wapieniach w sąsiedztwie utworów pirytonośnych na granicy emsu z eiflem (Nieć, Sermet, 2026). W Dąbrowie na udział procesów wietrzeniowych może wskazywać obecność kowelinu, który bywa produktem reakcji chalkopirytu z siarczanem miedzi (Smirnow, 1956):



Niezależnie od różnicy poglądów na genezę syderytu w złożu, forma występowania, cechy petrograficzne i geochemiczne wyraźnie wskazują na jego epigenetyczne pochodzenie. Na północ od złoża w Dąbrowie w szybie poszukiwawczym *Ferta* i otworze wiertniczym Ostrostar (z 1937 r.) Czarnocki (1951) rejestrował w dolomitach dewonu środkowego wystąpienia rud żelaza, które uznał za krasowe. Nie jest wykluczone, że są one związane z dyslokacjami, w sąsiedztwie których znajduje się złożo w Dąbrowie i mają podobną genezę.

## PODSUMOWANIE

Wyniki badań złoża w Dąbrowie (Kielcach) rzucają nowe światło na metalogię paleozoicznego masywu Gór Świętokrzyskich. Pozwalają na stwierdzenie, że:

- dotychczasowe wyniki badań nie potwierdzają występowania osadowych rud syderytowych w „poziomie rudonośnym” w utworach na pograniczu emsu i eiflu;

- ❑ syderyt jest produktem procesów hydrotermalnych (zastępowania wapieni i dolomitu), albo wietrzeńowych (reakcji siarczanów żelaza ze skałami węglanowymi) w sąsiedztwie stref uskokowych, ale obecność tennantytu-(Zn) i kobaltońskiego gersdorffitu przemawia raczej za hydrotermalną genezą mineralizacji;
- ❑ obecność tennantytu-(Zn), tzw. miedziankitu, i kobaltońskiego gersdorffitu wskazuje na szersze regionalne rozprzestrzenienie mineralizacji siarczkowej, mającej cechy podobne do znanej ze złoża w Miedziance.

Autorzy dziękują Recenzentom za cenne uwagi, których uwzględnienie pozwoliło na odpowiednie korekty tekstu oraz uzupełnienia i uściślenia wniosków z przeprowadzonych badań.

## LITERATURA

- BAU M., MÖLLER P. 1991 – REE systematics as source of information on minerogenesis. [W:] Source, Transport and Deposition of Metals. Balkema, Rotterdam: 17–20.
- BAU M., MÖLLER P. 1992 – Rare earth element fractionation in metamorphic, hydrothermal calcite, magnesite and siderite. *Mineralogy and Petrology*, 45: 231–246.
- BLANCHARD R. 1968 – Interpretation of leached outcrops. *Nevada Bureau of Mines Bulletin*, 66: 8–196.
- BOHDANOWICZ K. 1934 – Zagadnienia poszukiwań rud żelaznych na obszarze Świętokrzyskim. Centralne Archiwum Geologiczne Państw. Inst. Geol.
- BOULVAIS P., DE PARSEVAL P., D'HULST A.D., PARIS P. 2006 – Carbonate alteration associated with talc-chlorite mineralization in the eastern Pyrenees, with emphasis on the St. Bartneremty Massif. *Mineralogy and Petrology*, 88: 499–526.
- CASTORINA F., MASI U. 2008 – REE and Nd isotope evidence for the origin of siderite from the Jebel Awam deposit (Central Morocco). *Ore Geology Reviews*, 34: 337–342.
- CRINCI J., JURKOVIC I. 1990 – Rare earth elements in Triassic bauxites of Croatia, Yugoslavia. *Travaux*, 19: 239–248.
- CZARNOCKI J. 1951 – Złoże rud żelaza w Dąbrowie pod Kielcami w związku z zagadnieniem rud dewońskich w Świętokrzyskim. Księga Pamiątkowa ku czci prof. Karola Bohdanowicza. Prace Państwowego Instytutu Geologicznego, 7: 95–114.
- FRIMMEL H.E. 2009 – Trace element distribution in Neoproterozoic carbonates as paleoenvironmental indicator. *Chemical Geology*, 258: 338–353.
- FRIMMEL H.E., LANE K. 2005 – Geochemistry of carbonate beds in the Neoproterozoic Rosh Pinah Formation, Namibia; implications on depositional setting and hydrothermal ore formation. *South African Journal of Geology*, 108: 5–18.
- GAJDA E. 1968 – Miedziankit z Miedzianki koło Chęcina. *Geological Quarterly*, 12 (2): 271–278.
- GAŚSIOROWSKA W. 1922 – Górnictwo i hutnictwo w Królestwie Polskim 1815–1830. Warszawa: 132–133.
- HECHT L., FREIBERGER R., GILG H.A., GRUNDMANN G., KOSTITSYN Y.A. 1999 – Rare earth element and isotope (C, O, Sr) characteristics of hydrothermal carbonates: genetic implications for dolomite hosted talc mineralization at Göpfersgrün (Fichtelgebirge, Germany). *Chemical Geology*, 155 (1–2): 115–130.
- HUANG X.W., QI L., MENG Y.M., CHEN D., LING H.D. 2015 – Origin of siderite mineralization in western Guizhou, SW China: Constraints from REEs, C, O, Sr and S isotopes. *Ore Geology Review*, 66: 252–265.
- KWECKO P. 2016 – Pierwiastki ziem rzadkich (REE) w środowiskach powierzchniowych litosfery. *Przegląd Geologiczny*, 64 (11): 902–917.
- KOWALCZEWSKI Z., WRÓBLEWSKI T. 1974 – Problem rudoności osadów na tle diastrofizmu i wulkanizmu Gór Świętokrzyskich. *Kwartalnik Geologiczny*, 18 (3): 537–561.
- MALEC J., STUDENCKI M. 1988 – Dolny eifel na Szydłówku w Kielcach. *Biuletyn Instytutu Geologicznego*, 358: 73–92.
- MOROZEWICZ J. 1923 – O miedziankicie. *Sprawozdanie Polskiego Instytutu Geologicznego*, 2 (1–2): 1–3.
- NIEĆ M. 1964 – Mineralizacja w Dąbrowie koło Kielc. [W:] Serwan H., 1968. *Sprawozdanie z badań geologicznych przeprowadzonych z rudami żelaza na obszarze Dąbrowa koło Kielc w latach 1961–1966*. Centralny Urząd Geologii, Zjednoczenie Przedsiębiorstw Geologicznych w Katowicach, Częstochowa. Arch. Państw. Inst. Geol., Kielce.
- NIEĆ M. 1966 – Metasomatyczne złoża syderytu i hematytu w Górach Świętokrzyskich i perspektywy poszukiwań złóż tego typu. *Zeszyty Naukowe AGH*, 139: 253–262.
- NIEĆ M. 1968 – Mineralizacja złoża siarczków żelaza i syderytu w Rudkach w Górach Świętokrzyskich. *Prace Geologiczne PAN*, o. Kraków, 46: 7–82.
- NIEĆ M., SERMET E. 2026 – Geochemical peculiarities of the Lower–Middle Devonian transition in the Jurkowiec block (Holy Cross Mts. Poland) and the problem of the Devonian “ore-bearing horizon”. *Acta Geologica Polonica*, 76, 1, e74.
- NOZAKI Y., ZHANG J., AMAKAWA H. 1997 – The fractionation between Y and Ho in the marine environment. *Earth and Planetary Science Letters*, 148: 329–340.
- POHL W. 1986 – Comparative metallogeny of siderite deposits. *Österreichische Akademie der Wissenschaften, Schriftenreihe der Erdwissenschaftlichen Kommission*, 8: 271–282.
- PUSCH G.G. 1833 – *Geognostische Beschreibung von Polen so wie übrigen Nordkarpathen Länder, Stuttgart u. Tübingen*: 216.
- RIEGER P.H., MAGNALL J.M., GLEESON S.A., OELZE M., WILKE F.D.H., LILLY R. 2022 – Differentiating between hydrothermal and diagenetic carbonate using rare earth element and yttrium (REE+Y) geochemistry: a case study from the Paleoproterozoic George Fisher massive sulphide Zn deposit, Mount Isa Australia. *Mineralium Deposita*, 57 (2): 187–206.
- RUBINOWSKI Z., KOWALCZEWSKI Z., LENARTOWICZ L., WRÓBLEWSKI T. 1966 – Metalogeneza trzonu paleozoicznego Gór Świętokrzyskich. *Prace Państwowego Instytutu Geologicznego*, wyd. spec. bez nr.
- SADŁOWSKA K., LENIK P. 2018 – Geochemia czarnych łupków w strefie przejściowej dewonu dolnego i środkowego Gór Świętokrzyskich. *Kongres Surowcowy, V Konferencja: Złoża Kopalni – Aktualne Problemy Prac poszukiwawczych, badawczych i dokumentacyjnych*. IGSMiE PAN, Kraków: 56–58.
- SERWAN H. 1968 – Sprawozdanie z badań geologicznych przeprowadzonych z rudami żelaza na obszarze Dąbrowa k. Kielc w latach 1961–1966. Centralny Urząd Geologii, Zjednoczenie Przedsiębiorstw Geologicznych w Katowicach, Częstochowa. Arch. Państw. Inst. Geol., Kielce nr inw. OS/758; OS/759; OS/760.
- SMIRNOW S.O. 1956 – Strefa utlenienia złóż siarczkowych. *Wyd. Geologiczne*, Warszawa.
- STUDENCKA J. 1983 – Chimaerothyris dombroviensis (Gürich) from Lower Eifelian in the Góry Świętokrzyskie Mts. *Kwartalnik Geologiczny*, 27 (3): 471–490.
- SU N., YANG S., GUO Y., YUE W., WANG X., YIN P., HUANG X. 2017 – Revisit of rare earth element fractionation during chemical weathering and river sediment transport. *AGU Publications, Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 18: 935–955.
- TARNOWSKA M. 1970 – Kruszcowa mineralizacja impregnacyjna w profilu emsu i eiflu w regionie kieleckim. *Kwartalnik Geologiczny*, 22 (4): 936–937.
- TARNOWSKA M. 1999 – Schemat dewońskiego wulkanizmu piroklastycznego w Górach Świętokrzyskich. *Geologia i sozologia w regionie świętokrzyskim u schyłku XX wieku. X Konferencja Sozologiczna PTG-PIG*, Kielce: 43–54.
- TARNOWSKA M., MALEC J. 1987 – Osady pogranicza emsu i eiflu w otworze wiertniczym Dąbrowa D-5 k. Kielc. *Kwartalnik Geologiczny*, 31 (4): 510–511.
- TAYLOR S.R., MCLENNAN S.M. 1985 – The continental crust: its composition and evolution. *Baxwell Scientific*, Oxford.
- TORRES-RUIZ J. 2006 – Geochemical constraints on the Genesis of the Marquesado iron ore deposits, Betic Cordillera, Spain: REE, C, O and Sr isotope data. *Economic Geology*, 101 (3): 667–677.
- TOSTEVIN R., SHIELDS G.A., TARBUCK G.M., HE T., CLARKSON M.O., WOOD R.A. 2016 – Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings. *Chemical Geology*, 438: 146–172.
- WALLACE C.J., KONTAK D.J., TURNER E.C., FAYEK M. 2025 – Origin of siderite and baryte in carbonate-replacement Ag-Pb-Zn-Cu sulphide deposit: Walton, Nova Scotia, Canada. *Minerals*, 15 (327): 1–37.
- WÓJCIK K. 2015 – The uppermost Emsian and lower Eifelian in the Kielce Region of the Holy Cross Mts. Part I: Lithostratigraphy. *Acta Geologica Polonica*, 65 (2): 141–179.
- WRÓBLEWSKI T. 1980 – Rudy żelaza w Dąbrowie w świetle wyników wiercenia Stara Góra IG-1. *Kwartalnik Geologiczny*, 24 (4): 975–976.
- WRÓBLEWSKI T. 1988 – Siarczki metali w ciemnych skałach świętokrzyskiego dewonu. *Kwartalnik Geologiczny*, 32 (3–4): 759–760.
- ZHENG Z., LIN CH. 1996 – The behaviour of rare-earth elements (REE) during weathering of granites in southern Guangxi, China. *Chinese Journal of Geochemistry*, 15: 344–352.

Praca wpłynęła do redakcji 9.06.2026 r.

Akceptowano do druku 27.07.2026 r.