ARTYKUŁY NAUKOWE

Mineralizacja markasytowo-hematytowo-ankerytowa w południowo-wschodniej części Gór Świętokrzyskich

Marek Nieć^{1, 2}, Maciej Pawlikowski¹





M. Nieć

M. Pawlikowski

Marcasite-hematite-ankerite mineralization in the south-eastern part of the Holy Cross Mts. (Poland). Prz. Geol., 63: 219–227.

A b s t r a c t. The occurrences of previously unknown, iron sulphide (marcasite-pyrite)-hematite and ankerite mineralization have been recorded in the eastern part of the Holy Cross Mts. They are located in the fault zones within Middle Devonian dolomites. Irregular recrystalization of dolomite and its replacement by illite is an accompanying peculiar feature. Similar disseminated pyrite-hematite mineralization is known in the hanging wall of the Rudki iron sulphide ore deposit. The occurrence and mineral composition of this mineralization allow to suppose it was formed by low temperature hydrothermal processes, close to the end of the Variscan orogeny.

Keywords: marcasite, hematite ankerite, illite, hydrothermal mineralization, Poland

Wystąpienia mineralizacji rudnej w utworach trzonu paleozoicznego Gór Świętokrzyskich od dawna były przedmiotem zainteresowania, ze względu na historyczne tradycje górnictwa rud ołowiu, miedzi i żelaza oraz żywione nadzieje odkrycia ich złóż. Współcześnie znaczenie gospodarcze miało jedyne znane na tym obszarze duże złoże siarczków żelaza, syderytu, hematytu i uranu w Rudkach koło Nowej Słupi, którego eksploatacja została zakończona w 1970 r. Podejmowane próby poszukiwań podobnych złóż nie zostały uwieńczone sukcesem. Podsumowanie stanu wiedzy o rudach metali nieżelaznych w regionie Świętokrzyskim przedstawił Rubinowski (1971), o złożu siarczków żelaza – Nieć (1968, 1969) i o mineralizacji uranowej Szecówka (1987). Mniej zainteresowania budziły pospolite w utworach dewonu środkowego i górnego węglanowe utwory żyłowe, ze względu na pozornie banalny skład mineralny. Obszerne ich studium przedstawił Czermiński (1960). Przedmiotem szczegółowych badań były też grube, wielogeneracyjne żyły kalcytu o walorach dekoracyjnych określane mianem "różanki" (Wrzosek & Wróbel, 1961).

Badania te doprowadziły do wniosku, że w Górach Świętokrzyskich miały miejsce dwa etapy regionalnej hydrotermalnej mineralizacji: starszy przedpermski (późnowaryscyjski) i potriasowy najprawdopodobniej górnokredowo--paleogeński (Nieć, 1961; Rubinowski, 1971). Etap starszy reprezentuje mineralizacja żelazowa (markasytowo-pirytowo-syderytowo-hematytowa), miedziowa oraz kalcytowa typu "różanki", etap młodszy mineralizacja galenowo-barytowo-kalcytowa. W etapie przedpermskim Migaszewski i in. (1996) wyróżniają dwie fazy mineralizacji kalcytowej związanej z orogenezą waryscyjską – górnokarbońską i poorogeniczną, ale zachodzącą przed permem. Zdaniem Urbana (2007) formowanie żył kalcytowych typu "różanki", uważanych za najmłodszy produkt procesów hydrotermalnych, zazębiało się z przedpermskimi procesami krasowymi. Migaszewski (1990) zwrócił też uwagę na częste zjawiska wtórnej dolomityzacji i ankerytyzacji dolomitów, którym towarzyszą utwory ilaste. Na podstawie form występowania i cech petrograficznych skał przeobrażonych oraz ich składu izotopowego autor ten doszedł do wniosku, że są to produkty synsedymentacyjnych procesów hydrotermalnych, związanych z podwodnymi smokersami. Uważa on zatem, że procesy mineralizacji rozpoczęły się już w dewonie. Pogląd ten budzi jednak wątpliwości, co do interpretacji obserwacji terenowych (Narkiewicz i in., 2006).

Znane dotychczas przejawy mineralizacji są zgrupowane i liczne w zachodniej części trzonu paleozoicznego Gór Świętokrzyskich. W jego wschodniej części rejestrowano w skałach węglanowych dewonu jedynie odosobnione drobne wystąpienia żyłek kalcytowych z galeną, chalkopirytem, malachitem, markasytem oraz kalcytowo-barytowych lub dolomitowych z ZnS, CuFS₂ (Samsonowicz, 1934; Lenartowicz, 1962; Rubinowski, 1966). W sąsiedztwie lamprofirów, w mułowcach kambryjskich i dewońskich stwierdzano rozproszoną mineralizację siarczkową Zn, Pb, Fe (Pawłowska, 1958; Nowakowski, 1959; Rubinowski, 1966) i drobnożyłkową chlorytowo-kwarcowo-weglanową z siarczkami Fe i Pb (Tarnowska, 1967). W otoczeniu żyły lamprofirowej w rejonie Stobca zostały też napotkane dolomity rozsypliwe, "zmurszałe", gniazdowo przeobrażone w skałę ilasto-krzemionkowo-weglanową, syderytowo-dolomitową (Tarnowska, 1974).

Jedną z przyczyn skąpych danych o mineralizacji wschodniej części trzonu paleozoicznego Gór Świętokrzyskich było znaczne zakrycie terenu przez utwory czwartorzędowe i niewielka liczba odsłonięć skał paleozoicznych. Dzięki intensywnej eksploatacji złóż dolomitów w części wschodniej synklinorium łagowskiego i na południowym skłonie antyklinorium klimontowskiego, odsłaniającej w

¹ AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica w Krakowie, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; kgk@geol.agh.edu.pl; mpawlik@agh.edu.pl.

² Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, ul. Wybickiego 7, 31-261 Kraków.

kilku wyrobiskach utwory dolomitowe na znacznej przestrzeni, możliwe stało się zarejestrowanie wielu przejawów mineralizacji siarczkami żelaza, hematytowej i dolomitowoankerytowej. Posiadają one cechy identyczne jak rozproszona mineralizacja markasytowo-hematytowa występująca w peryferyjnej części złoża siarczków żelaza, hematytu i syderytu w Rudkach (Nieć, 1968, 1969). Mają też cechy zbliżone do innych przejawów podobnego typu mineralizacji w zachodniej części Gór Świętokrzyskich (Nieć, 1966). Pozwala to od nowa spojrzeć na rozwój procesów hydrotermalnych i metalogenezę trzonu paleozoicznego Gór Świętokrzyskich.

MINERALIZACJA MARKASYTOWO-HEMATY-TOWO-ANKERYTOWA WE WSCHODNIEJ CZĘŚCI GÓR ŚWIĘTOKRZYSKICH

Warunki występowania

Przejawy wcześniej nie notowanej mineralizacji impregnacyjno-drobnożyłkowo-metasomatycznej siarczkami żelaza i hematytowej oraz dolomitowo-ankerytowej zostały stwierdzone we wschodniej części synklinorium kieleckołagowskiego w dolomitach dewonu środkowego, w wyrobiskach odkrywkowych kopalń dolomitów Wszachów i Piskrzyń oraz na południowym skrzydle antyklinrium klimontowskiego w złożu wapieni i dolomitów Budy (ryc. 1). We wszystkich trzech przypadkach warunki występowania mineralizacji są podobne. Pojawia się ona w strefach uskokowych i w ich sąsiedztwie. W pobliżu takich stref w skałach otaczających występuje także plamisto-gniazdowa wtórna dolomityzacja, ankerytyzacja, illityzacja i sylifikacja. Skały w strefach uskokowych i w ich pobliżu są silnie spękane lub zbrekcjowane, użylone dolomitem i kalcytem.

W strefie przypowierzchniowej wietrzenie utworów spirytyzowanych prowadzi do utworzenia skupień uwodnionych tlenków Fe (limonitu), które tworzą wypełnienia spękań, powleczenia na ich płaszczyznach lub niewielkie kawerniste skupienia gniazdowe. W skałach wtórnie zdolomityzowanych, zankerytyzowanych, rozwijają się procesy dedolomityzacji, której produktem są skały dolomitowowapniste intensywnie impregnowane uwodnionymi tlenkami żelaza, z zachowanymi gniazdowymi skupieniami zielonkawych minerałów ilastych.

Zakres i metody badań

Przejawy mineralizacji były rejestrowane w ciągu kilku lat w miarę postępu wyrobisk w kopalniach dolomitu Wszachów, Piskrzyń i Budy. We wszystkich miejscach stwierdzonego jej występowania zostały pobrane próbki do badań mineralogiczno-petrograficznych. Wykonano podstawowe, standardowe obserwacje mikroskopowe w świetle przechodzącym i odbitym, dyfraktometryczną analizę fazową i badania składu chemicznego.

Do analizy dyfraktometrycznej fazowej wykorzystano dyfraktometr DRON 2,5. Stosowano zmonochromatyzowane promieniowanie CuKα. Interpretację wyników wykonano za pomocą programu XRYAN.

Analizy chemiczne wykonano w AcmeLabs w Kanadzie. Badano próbki o masie ok. 1 kg, skruszone do ziarna 2 mm, z których po wymieszaniu pobierano 250 g mate-



Ryc. 1. Wystąpienia mineralizacji FeS₂-Fe₂O₃-FeCO₃ i miedziowej w Górach Świętokrzyskich (geologia wg Konona, 2006). 1 – Wszachów, 2 – Piskrzyń, 3 – Budy

Fig. 1. Occurences of FeS₂-Fe₂O₃-FeCO₃ and copper mineralization in the Holy Cross Mts. (geology after Konon, 2006). 1 – Wszachów, 2 – Piskrzyń, 3 – Budy

riału i rozdrabniano do uzyskania przynajmniej 85% ziarn poniżej 75 μm. Z materiału rozdrobnionego pobierano do analizy próbki o masie 0,5 g, które były roztwarzane w wodzie królewskiej i analizowane metodą IPC-MS, wg standardowej procedury (AQ 201).

Wystąpienia mineralizacji we Wszachowie

Złoże kopalni Wszachów tworzą głównie dolomity eiflu, mikrytowe lub mikrosparytowe, cienkowarstwowane z wyraźnymi poziomami czarnych dolomitów bitumicznych. Wschodnia część złożą znajduje się w strefie dyslokacyjnej, o szerokości do ok. 50 m. Jej skrzydło wschodnie budują dolomity drobnosparytowe, amfiporowe żywetu.

Strefa dyslokacyjna ma budowę złożoną. Wypełniają ją silnie zbrekcjowane dolomity występujące w skrzydłach strefy dyslokacyjnej, przemieszane z iłami i fragmentami skał brunatnych zielonoplamistych, ankerytowo-illitowych. Barwa dolomitów, w zależności od stopnia przeobrażeń zmienia się od szarej do żółtawo-zielonkawej i brunatnej.

W skrzydle zrzuconym strefy uskokowej można obserwować gniazdowe przyuskokowe przeobrażenia dolomitów. W blokach dolomitowych tkwiących w brekcji w strefie uskokowej można też prześledzić przejścia od skał prawie niezmienionych do całkowicie przeobrażonych. Przeobrażenia pojawiają się początkowo plamiście. W dolomicie całkowicie przeobrażonym illit tworzy nieregularne skupienia gniazdkowe, o rozmiarach do kilku mm, bezładnie rozmieszczone w drobnokrystalicznym tle węglanowym. Lokalnie pojawiają się fragmenty skał zlimonityzowanych i zhematytyzowanych.

Dolomity przeobrażone, przekrystalizowane, ankerytyzowane są brunatne, niekiedy zielonoplamiste z nieregularnymi zielonkawymi skupieniami minerałów ilastych typu illitu (ryc. 2, 3). Są to skały średnio- i gruboziarniste o strukturze mozaikowej. W przestrzeni międzyziarnowej i wzdłuż płaszczyzn łupliwości dużych kryształów dolomitu pojawiają się cienkie wydzielania uwodnionych tlenków żelaza,



Ryc. 2. Skała dolomitowo-ankerytowo-illitowa; Wszachów. Ryc. 2, 6, 7, 14–16 fot. M. Nieć

Fig. 2. Dolomite-ankerite-illite rock; Wszachów quarry. Figs. 2, 6, 7, 14–16 photo by M. Nieć



Ryc. 3. Dyfraktogram rentgenowski skały ankerytowo dolomitowo-illitowej; Wszachów. I – illit, K – kaolinit, Q – kwarc, C – kalcyt, A – ankeryt

Fig. 3. X-ray difractogram of ankerite-dolomite illite rock; Wszachów quarry. I – illite, K – kaolinite, Q – quartz, C – calcite, A – ankerite

nadające barwę skale. Skupienia minerałów ilastych są nierówne, o rozmiarach do kilku mm, rozmieszczone nieregularnie. Niekiedy minerały te wypełniają nieciągłe żyłki. Żyły większe, o grubości do ok. 1–2 cm, mają budowę wstęgową – są utworzone przez nieciągłe, nieregularne pasma illitu i dolomitu grubokrystalicznego (ryc. 4).

Znaczne partie dolomitów wtórnych, zankerytyzowanych, występujących w strefie przyuskokowej i w strefie uskoku, są zdedolomityzowane, przechodzą w skały brunatne, słabo zwięzłe, rozsypliwe z zachowanymi gniazdkowymi, nieregularnymi zielonkawymi skupieniami illitu.

Dolomity przeobrażone, jak i nie przeobrażone występujące w strefie dyslokacji i w jej skrzydłach, w sąsiedztwie drobnych uskoków towarzyszących, są miejscami silnie spękane – zbrekcjowane. Lepiszcze brekcji stanowi dolomit grubokrystaliczny o budowie palisadowej obrastający poszczególne okruchy, z wyraźnie zaznaczonymi etapami wzrostu podkreślonymi pigmentem żelazistym. Widoczne są ślady późniejszego powtórnego brekcjowania tego lepiszcza i mozaikowej jego rekrystalizacji.

Okruchy brekcji i ich lepiszcze oraz skały przeobrażone w strefie dyslokacyjnej i dolomity w jej sąsiedztwie są też pocięte przez liczne żyłki węglanowe kilku generacji o grubości do kilku mm, zróżnicowanym składzie mineralnym i budowie wewnętrznej. Najstarszymi są zwykle żyłki



Ryc. 4. Żyłka illitowo-dolomitowa. Ilt – illit, D – dolomit; nikole skrzyżowane. Ryc. 4, 5, 8–12 fot. M. Pawlikowski
Fig. 4. Illite-dolomite vein. Ilt – illite, D – dolomite; crossed nicols. Figs. 4, 5, 8–12 photo by M. Pawlikowski

dolomitowe, młodsze ankerytowe (ryc. 5), a najmłodsze – syderytowe i kalcytowe. Wzajemne ich relacje przestrzenne są tak bardzo zróżnicowane, że na podstawie dotychczasowych obserwacji nie jest możliwe ustalenie w sposób wiarygodny ich sukcesji. Grubsze żyłki dolomitowe mają często budowę krustyfikacyjną, symetryczną z dolomitem młodszej generacji lub ankertytem. Wnętrze grubych żyłek wypełnia niekiedy różowo zabarwiony chalcedon (ryc. 6). Wypełnienie cienkich żyłek, często najmłodszych, tworzy średniokrystaliczny, równoziarnisty anhedralny dolomit. Żyłki takie, o grubości 1–2 mm, mają niekiedy budowę segmentową. Najmłodszymi są cienkie, rzadko widoczne, żyłki sfalerytowo-dolomitowe o grubości do 0,5 mm. Są one nieregularne, o budowie segmentowej i tną starsze żyły dolomitowe oraz skupienia chalcedonu.

Wystąpienia mineralizacji w złożu dolomitów Piskrzyń

Złoże dolomitów środkowodewońskich żywetu – Piskrzyń – znajduje się ok. 5 km na północ od miejscowości Iwaniska, w południowym skrzydle synklinorium kie-



Ryc. 5. Żyłka dolomitowo-anketrytowa (ankeryt zwietrzały z uwodnionymi tlenkami Fe). A – zwietrzały ankeryt, Dż – dolomit żyłowy, Ds. – dolomit – skała otaczająca; nikole skrzyżowane **Fig. 5.** Dolomite-ankerite veinlet. A – weathered ankerite with iron hydroxides, Dż – vein dolomite, Ds – dolomite – surrounding rock; crossed nicols



Ryc. 6. Żyłka dolomitowo-chalcedonowa **Fig. 6.** Dolomite-silica veinlet

lecko-łagowskiego, w sąsiedztwie dużej południkowej dyslokacji położonej na wschód od niego. Od strony południowo-wschodniej jest ono ograniczone uskokiem o kierunku NNE–SSW, stwierdzonym metodami geofizycznymi (Antoniuk i in., 2005). Seria dolomitowa w złożu jest silnie tektonicznie zaburzona, sfałdowana i zdyslokowana. Zasadniczymi elementami są fleksura o kierunku NEE–SWW (310°) i fałd na jej przedpolu. Złoże jest udostępnione pięciopoziomowym wyrobiskiem wgłębnym do głębokości ok. 50 m poniżej pierwotnej powierzchni terenu.

Przejawy mineralizacji w złożu są obserwowane na wszystkich poziomach. Do głębokości ok. 30 m jest to intensywna limonityzacja niektórych warstw w sąsiedztwie zaburzeń tektonicznych (ryc. 7). Limonit tworzy powłoki na powierzchniach spękań i podzielności warstwowej. Lokalnie pojawiają się jego kawerniste skupienia gniazdowe. Dolomity niezmineralizowane są drobno-, równokrystaliczne, szare. Pocięte niekiedy żyłkami dolomitowymi o grubości do kilku mm, które w sąsiedztwie zaburzeń uskokowych są nieregularne, stanowią lepiszcze brekcji spękaniowej. Z dala od tych zaburzeń – bywają ułożone poprzecznie do płaszczyzn uławicenia. Miejscami w dolomitach pojawia się impregnacyjna i rzadziej drobnożyłkowa mineralizacja hematytowa.

Lokalnie występują żyłki kalcytowe z galeną, młodsze od dolomitowych. Są one cienkie, o grubości ok. 1 mm. Galena występuje w nich odcinkami, o wymiarach do ok. 1 cm², i stanowi wówczas wyłączną treść żyłki.

Na poziomie najniższym lepiszcze brekcji uskokowych stanowi dolomit grubokrystaliczny, często w towarzystwie siarczków żelaza, które tworzą nieregularne skupienia plamisto-gniazdkowe, zastępujące dolomit w okruchach brekcji i w ich lepiszczu (ryc. 8, 9), oraz nieregularne żyłki lub wypełnienia spękań ujawniające się w postaci powleczeń na ich płaszczyznach. Dominującym jest markasyt, który two-



Ryc. 7. Limonityzacja dolomitów w sąsiedztwie zaburzeń tektonicznych; Piskrzyń

Fig. 7. Limonitisation of dolomite in tectonic zones; Piskrzyń quarry

rzy skupienia ziarniste, zastępowany na obrzeżu przez piryt (ryc. 10, 11). Skupienia siarczków żelaza występujące w dolomitowym lepiszczu brekcji są powtórnie zbrekcjowane (ryc. 8). Wskazuje to na co najmniej dwuetapowość procesów tektonicznych na tym obszarze. Lokalnie siarczkom żelaza towarzyszy chalkopiryt w skupieniach do kilku mm,



Ryc. 8. Zbrekcjowane skupienia siarczków żelaza; Piskrzyń; nikole skrzyżowane

Fig. 8. Brecciated iron sulphide aggregates; Piskrzyń; crossed nicols



Ryc. 9. Siarczki żelaza (M) w brzeżnej strefie żyłki dolomitowej; Piskrzyń; nikole skrzyżowane

Fig. 9. Iron sulphides (M) in a border zone of dolomite veinlet; Piskrzyń; crossed nicols



Ryc. 10. Markasyt (M) obrzeżony pirytem (P); Piskrzyń; światło odbite; nikole skrzyżowane

Fig. 10. Marcasite aggregate (M) with a pirite-rimmed zone (P); Piskrzyń; reflected light; crossed nicols



Ryc. 11. Markasyt (M) i piryt (P) w brzeżnej strefie skupienia siarczków żelaza; Piskrzyń; światło odbite; nikole skrzyżowane **Fig. 11.** Marcasite (M) and pyrite (P) in a border zone of iron sulphide aggregates; Piskrzyń; reflected light; crossed nicols

a w strefie wietrzenia, na płaszczyznach spękań pojawia się malachit i azuryt. Lokalnie widoczne są odosobnione drobne ziarna sfalerytu. Na zlustrowanych płaszczyznach spękań występują też powleczenia substancji grafitopodobnej z rozproszonymi siarczkami żelaza Na peryferii stref mineralizacji markasytowo-pirytowej, siarczki żelaza ustępują miejsca hematytowi, który występuje w formie impregnacji dolomitu i w cienkich nieregularnych żyłkach.

Analizy chemiczne badanych próbek (tab. 1) wykazują wyraźnie podwyższoną zawartość Zn do 834 ppm, ale niskie zawartości Cu – 5,6-8,3 ppm, czyli zaobserwowana mineralizacja miedziowa ma charakter śladowy.

W sąsiedztwie zaburzeń tektonicznych dolomity bywają przeobrażone, zrekrystalizowane z plamistymi skupieniami



Ryc. 12. Skała dolomitowo-illitowa; Piskrzyń. D – dolomit, Ilt – illit; nikole skrzyżowane Fig. 12. Dolomite-illite rock; Piskrzyń. D – dolomite, Ilt – illite;

crossed nicols

zielonkawych minerałów ilastych. Makroskopowo są one drobnokrystaliczne, masywne, ale o zwięzłości mniejszej niż nieprzeobrażone, zmieniają barwę z szarej na różowawą, zielonkawą lub brunatną. Ich cechą charakterystyczną jest przełam muszlowy.

W dolomitach silnie przeobrażonych, występują duże regularne romboedry dolomitu o budowie pasowej, z jądrem bardzo drobnoziarnistego dolomitu pierwotnego, z rozproszonymi ziarnami FeS₂. Są one rozrzucone bezładnie w masie dolomitowej lub illitowo-krzemionkowej (ryc. 12, 13). Rekrystalizacji dolomitu, w tym przypadku prowadzącej do utworzenia skały dolomitowo-illitowej, towarzyszy miejscami intensywne wypełnianie przestrzeni między romboedrami dolomitu.



Ryc. 13. Dyfraktogram rentgenowski skały illitowo-dolomitowej; Piskrzyń. I – illit, Q – kwarc, D – dolomit, H – hematyt **Fig. 13.** X-ray difractogram of illite-dolomite rock; Piskrzyń quarry. I – illite, Q – quartz, D – dolomite, H – hematite

Skladnik Component		Piskrzyń			Budy						
		dolomit zlimonity- zowany <i>limonitised</i> <i>dolomite</i>	dolomit zlimonity- zowany <i>limonitised</i> <i>dolomite</i>	dolomit zhematyty- zowany <i>hematitised</i> <i>dolomite</i>	dolomit zhematyty- zowany <i>hematitised</i> <i>dolomite</i>	dolomit zhematyty- zowany <i>hematitised</i> <i>dolomite</i>	dolomit zankeryty- zowany ankeritised dolomite	dolomit spirytyzo- wany <i>pyritised</i> dolomite	dolomit przekrysta- lizowany <i>crystallised</i> <i>dolomite</i>	dolomit zankeryty- zowany ankeritised dolomite	dolomit spirytyzo- wany pyritised dolomite
		Pn2	Pn3	Pn4	Bn1	Bn3	Bn4	Bn6	Bn8	Bn9	Bn10
Ca		19,93	19,48	20,70	13,09	16,35	17,16	14,49	19,04	18,50	17,90
Mg		9,51	10,40	9,55	7,42	9,51	7,93	8,32	10,56	9,17	10,01
Fe		0,74	0,74	0,65	14,91	5,35	0,65	9,06	0,31	0,42	1,21
Ti	0/	<0,001	<0,001	<0,001	0,006	0,007	0,007	0,005	<0,001	0,002	0,004
Al	%	0,06	0,04	0,05	0,12	0,14	0,47	0,08	0,04	0,35	0,24
Na		0,006	0,015	0,005	0,008	0,010	0,016	0,009	0,017	0,021	0,030
K		0,02	0,02	0,01	0,02	0,05	0,29	0,02	0,02	0,24	0,13
S		<0,05	0,11	<0,05	<0,05	0,10	<0,05	5,09	<0,05	<0,05	1,11
Mn	ppm	2009	1926	1602	611	390	198	426	160	120	169
Cu		7,3	5,6	8,3	4,2	0,9	4,2	3,4	2,5	3,1	2,9
Pb		1,9	1,1	1,9	8,9	4,3	5,0	5,8	2,5	2,1	1,5
Zn		833	206	834	365	1437	14	521	11	16	16
Cd		3,7	0,1	2,1	2,3	3,5	<0,1	1,9	<0,1	<0,1	<0,1
Мо		0,4	0,1	0,7	4,1	0,7	0,7	2,5	0,4	<0,1	0,2
Ni		8,8	2,9	9,6	21,6	13,9	8,0	25,4	0,6	3,7	5,4
Со		1,3	5,8	1,7	4,9	6,0	2,5	5,6	0,6	1,6	1,6
As		4,1	2,1	3,9	62,5	7,5	2,7	35,8	1,5	1,8	4,1
Sb		<0,1	<0,1	0,1	2,6	0,7	0,1	1,8	0,2	<0,1	0,2
Ba		3	4	11	39	15	15	26	11	7	11
Sr		51	56	50	50	56	106	53	56	106	92
Sc		0,6	0,3	0,6	0,4	0,6	2,5	0,4	0,2	1,4	0,8
V		4	2	3	49	27	12	29	3	5	11
В		<1	<1	<1	7	6	9	1	<1	7	10
La		2	<1	2	2	2	7	2	3	3	2
Cr		3	1	3	4	3	7	3	1	5	5

Tab. 1. Skład chemiczny zmineralizowanych dolomitów **Table 1.** Major and trace element abundance in the mineralized dolomites

Wystąpienia mineralizacji w złożu wapieni i dolomitów w Budach

Występowanie wapieni i dolomitów w Budach było przedmiotem szczegółowych badań Narkiewicza (1991), ze względu na dające się tu prześledzić w sposób nie budzący watpliwości procesy epigenetycznej dolomityzacji. Złoże odsłonięte na kilku poziomach w czynnej kopalni odkrywkowej, jest pocięte przez liczne uskoki o kierunkach N-S, nachylone pod kątem 310 i 240°. Występuje tu mineralizacja marksytowo-pirytowo-hematytowa, stwierdzona w strefach uskokowych, szczególnie w środkowej części eksploatowanego złoża, w jego skrzydle zrzuconym pociętym przez spękania i drobne uskoki opierzające. Szerokość strefy przyuskokowej wynosi ok. 2 m. Zasadnicza szczelina uskokowa o szerokości do kilku centymetrów jest wypełniona czarną glinką z okruchami dolomitu. Przyległe dolomity są silnie zbrekcjowane. Lepiszcze brekcji stanowi dolomit grubokrystaliczny. Siarczki żelaza tworzą nieregularne żyłki oraz skupienia plamisto-gniazdkowe zastępujące dolomit (ryc. 14) lub występują w postaci impregnacji okruchów dolomitu. Strefy intensywnie spirytyzowane mają rozmiary do kilkunastu centymetrów. Rozproszona mineralizacja siarczkowa pojawia się też w skrzydłach uskoku w postaci wypełnienia spękań (powleczeń na ich ścianach) i wzdłuż płaszczyzn warstwowania na granicy przewarstwień marglisto-dolomitowych. Na obrzeżu strefy przyuskokowej, piryt w sposób nieregularny ustępuje miejsca hematytowi (ryc. 15), który tworzy, podobnie jak siarczki żelaza, nieregularne skupienia gniazdkowe o podobnych rozmiarach, impregnuje dolomit i tworzy nieregularne cienkie żyłki. W skupieniach gniazdkowych i grubszych kilkumilimetrowych żyłkach hematyt przybiera formę ziemistej "śmietany hematytowej".

W sąsiedztwie stref uskokowych występują także dolomity brunatne, wtórne – przeobrażone, krystaliczne – "cukrowate". Tworzą one nieregularne gniazda w dolomitach nieprzeobrażonych (ryc. 16). W strefie wietrzeniowej są one objęte procesem dedolomityzacji. Jej produktem są porowate, słabo zwięzłe utwory dolomitowo-kalcytowe, brunatne, impregnowane uwodnionymi tlenkami żelaza.

Analizy chemiczne badanych próbek (tab. 1) wykazują, podobnie jak w Piskrzyniu, wyraźnie podwyższoną zawartość Zn do 1437 ppm i niskie zawartości Cu 0,9–4,2 ppm. Zwracają tu uwagę podwyższone zawartości arsenu do 62 ppm i niklu do 25 ppm.

Współczesne wietrzenie pirytu prowadzi do tworzenia się siarczanów Fe i Mg, które w okresie suszy pojawiają się w postaci wykwitów na powierzchni spękań.



Ryc. 14. Żyłki siarczków żelaza w dolomicie w strefie uskokowej; Budy

Fig. 14. Iron sulphide veinlets in dolomite within the fault zone; Budy quarry



Ryc. 15. Mineralizacja siarczkami żelaza (M) i hematytem (H) dolomitów w skrzydle uskoku; Budy **Fig. 15.** Iron sulphide (M) and hematite (H) mineralization of dolomites in the fault wall; Budy quarry



Ryc. 16. Gniazda przeobrażonych dolomitów (P) w strefie przyuskokowej; Budy **Fig. 16.** Irregular zones (pockets) of altered dolomites (P) in the fault wall; Budy quarry

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone obserwacje wskazują, że we wschodniej części Gór Świętokrzyskich występują pospolite przejawy mineralizacji zbliżonej do obserwowanej w peryferyjnej części złoża siarczków żelaza, hematytu i syderytu w Rudkach (Nieć, 1968) oraz we Wzdole Kamieńcu (Osika & Ekiertowa, 1958).

Mineralizacja we wschodniej części Gór Świętokrzyskich pojawia się w pobliżu dużych tranwersalnych dyslokacji. Złoże Piskrzyń jest zlokalizowane w sąsiedztwie dyslokacji Tudorowskiej przebiegającej na wschód od niego, złoże w Budach znajduje się w zachodnim skrzydle południkowej dyslokacji Samotni (Romanek, 1977). Kopalnia we Wszachowie została założona bezpośrednio w strefie dyslokacji o podobnym kierunku. Przedstawione przejawy mineralizacji występują w podobny sposób jak w Rudkach, Wzdole Kamieńcu i Łącznej, ale są nieporównywalnie mniej intensywne.

Warunki tworzenia się mineralizacji na razie nie były szczegółowo badane. Jej cechy charakterystyczne pozwalają przyjąć, że jest ona efektem procesów hydrotermalnych, których temperatura była zapewne podobna jak w innych rejonach Gór Świętokrzyskich. Wtórna dolomityzacja może być efektem niskotemperaturowych procesów, w temperaturach ok. 80–115°C (Migaszewski, 1990). Skład mineralny złoża siarczków żelaza, syderytu i hematytu w Rudkach, wskazuje, że tworzyło się ono w temperaturze nie wyższej niż 125-175°C (Nieć, 1968) i można przyjąć, że przedstawiona wyżej mineralizacja markasytowo-pirytowo-hematytowa zachodziła w podobnym zakresie temperatur. W zbliżonym zakresie temperatur (100-200°C) zachodziła sylifikacja dolomitów (Migaszewski i in., 1999). Badania stopnia dojrzałości materii organicznej w osadach dewonu wykazują temperatury jej przeobrażeń do 120-160°C (Belka, 1990) i wskazują na istnienie "waryscyjskiej anomalii termicznej" spowodowanej przez podwyższony strumień cieplny w strefie rozłamu świętokrzyskiego (Narkiewicz, 2006). Sugeruje to istnienie głęboko położonego źródła ciepła.

Szczególną i osobliwą cechą przeobrażeń dolomitów jest ich "illityzacja", prowadząca do utworzenia skał illitowo-dolomitowych.

Drogami migracji roztworów mineralizujących były silnie spękane strefy przyuskokowe. Pojawianie się hematytu na peryferii stref spirytyzowanych można tłumaczyć jako wynik mieszania się roztworów hydrotermalnych z bogatszymi w tlen wodami descensyjnymi zasilającymi poziom wodonośny w dolomitach (Nieć, 1976).

Dolomityzacja epigenetyczna o zasięgu regionalnym zdaniem Narkiewicza (2006) miała miejsce w karbonie, ale przed zasadniczym etapem deformacji tektonicznych. Rekrystalizacja dolomitów i ankerytyzacja oraz późniejsza mineralizacja żyłkowa i mineralizacja markasytowo-pirytowo-hematytowa jest młodsza, po zasadniczej fazie tektoniki uskokowej, wieloetapowa i częściowo zapewne także syntektoniczna. Wskazuje na to urozmaicony zespół wielogeneracyjnych, różnowiekowych utworów żyłowych.

Rozpowszechnione przejawy mineralizacji markasytowopirytowo-hematytowej, hematytowej i ankerytowo-syderytowej na obszarze całego trzonu paleozoicznego Gór Świętokrzyskich (rys. 1) sugerują występowanie głęboko położonego jej źródła, z którym mogą też być związane żyły lamprofirowe i diabazowe, na co zwracał już uwagę Rubinowski (1969). Stanowią one być może aureolę głębiej położonych złóż rud metali. Związek procesów hydrotermalnych z intruzjami diabazów, których wiek określono na 331–323 Ma (serpuchow), sugerują także Nawrocki i in. (2013).

Autorzy dziękują kierownictwu Kopalń Dolomitu S.A. w Sandomierzu za życzliwą pomoc w realizacji badań, Pani dr inż. Edycie Sermet za pomoc w pracach terenowych i Recenzentom za cenne uwagi.

LITERATURA

ANTONIUK J., GÓRECKI J., MOŚCICKI W. & SZWED E. 2005 – Geofizyczne wspomaganie prac dokumentacyjnych na świętokrzyskich złożach kopalin węglanowych. Pr. Nauk. PWroc., 109: 3–12. BELKA Z. 1990 – Thermal maturation and burial history from conodont colour alteration data. Holy Cross Mountains, Poland. Courier Forsch.-Inst. Senckenberg, 11: 241–251.

CZERMINSKI J. 1960 – Rozwój litologiczny serii węglanowej dewonu południowej części Gór Świętokrzyskich. Czterdzieści lat Instytutu Geologicznego. Pr. Inst. Geol., 30/2: 78–98.

KONŎN A. 2006 – Młodopaleozoiczna ewolucja strukturalna Gór Świętokrzyskich. LXXVII Zjazd Naukowy PTG, Ameliówka k. Kielc. Państw. Inst. Geol., Warszawa: 82–104.

LENARTOWICZ L. 1962 – Inwentaryzacja przejawów mineralizacji kruszcowej na arkuszu Opatów 1 : 100 000. Kwart. Geol., 6 (2): 808. MIGASZEWSKI Z. 1990 – Synsedymentacyjne utwory hydrotermalne dewonu środkowego i górnego Gór Świętokrzyskich. Pr. Państw. Inst. Geol., 129: 1–55.

MIGÁSZEWSKI Z., HAŁAS S. & DURAKIEWICZ T. 1996 – Wiek i geneza mineralizacji kalcytowej w Górach Świętokrzyskich w świetle badań litologiczno-petrograficznych i izotopowych. Prz. Geol., 44 (3): 275–281. MIGASZEWSKI Z., SALWA S. & DURAKIEWICZ T., 1999 – Skały krzemionkowe dewonu i karbonu Gór Świętokrzyskich – nowa koncepcja genezy. Prz. Geol., 47 (9): 818–824.

NARKIEWICZ M. 1991 – Procesy dolomityzacji mezogenetycznej na przykładzie żywetu i franu Gór Świętokrzyskich. Pr. Państw. Inst. Geol., 82: 1–54.

NARKIEWICZ M. 2006 – Dynamika i warunki termiczne procesów diagenetycznych. LXXVII Zjazd Naukowy PTG, Ameliówka k. Kielc. Państw. Inst. Geol., Warszawa: 67–72.

NARKIEWICZ M., RACKI G., SKOMPSKI S. & SZULCZEWSKI M. 2006 – Zapis procesów i zdarzeń w dewonie i karbonie Gór Świętokrzyskich. LXXVII Zjazd Naukowy PTG, Ameliówka k. Kielc. Państw. Inst. Geol., Warszawa: 51–77.

NAWROCKI J., SALWA S. & PANCZYK M. 2013 – New 40^{40} Ar 39 Ar age constrains of magmatic and hydrothermal activity in the Holy Cross Mts. (southern Poland). Geol. Quart., 57 (3): 551–560.

NIEĆ M. 1961 – Wiek mineralizacji hematytowej w Górach Świętokrzyskich. Spraw. z Poś. Kom. o. PAN w Krakowie, styczeń–czerwiec: 293–294.

NIEĆ M. 1966 – Metasomatyczne złoża syderytu i hematytu w Górach Świętokrzyskich i perspektywy poszukiwań złóż tego typu. Zesz. Nauk. AGH, 139, XIV Sesja nauk.: 253–262.

NIEĆ M. 1968 – Mineralizacja złoża siarczków żelaza i syderytu w Rudkach w Górach Świętokrzyskich. Prace Geol. Kom. Nauk Geol. PAN, 46: 7–80.

NIEĆ M. 1969 – Geologia i mineralizacja złoża siarczków żelaza i syderytu w Rudkach. Rocz. PTG, 39 (4): 723–725.

NIEĆ M. 1976 – Zoning and depth of formation of iron sulphide and siderite deposit at Rudki, Poland. Problems of ore deposition. Fourth IAGOD Symp. Varna 1974., Springer Ver.: 62–65. NOWAKOWSKI A. 1959 – On the adularized dyke rock in the vicinity

NOWAKOWSKI A. 1959 – On the adularized dyke rock in the vicinity of Klimontów (Holy Cross Mts.). Bull. Acad. Pol. Sci. s. chim., geol. et geogr., 7 (10): 751–757.

OSIKA R. & EKIERTOWA E. 1958 – Geologia oraz okruszcowanie osadów środkowego dewonu i trzeciorzędu we Wzdole Kamieńcu. Biul. Inst. Geol., 144: 1–78.

PAWŁOWSKA J. 1958 – Nowe dane o lamprofirach spod Iwanisk w Górach Świętokrzyskich. Kwart. Geol., 2 (4): 688–705.

ROMANEK A. 1977 – Objaśnienia Szczegółowej Mapy Geologicznej Polski, arkusz Klimontów. Inst. Geol., Warszawa: 1–49.

RUBINOWSKI Z. 1966 – Metalogeneza trzonu paleozoicznego Gór Świętokrzyskich. Pr. Inst. Geol., Warszawa: 3–378.

RUBINOWSKI Z. 1969 – Pozycja mineralizacji syderytowo-pirytowej w metalogenezie trzonu plaeozoicznego Gór Świętokrzyskich. Rocz. PTG, 39 (4): 721–722.

RUBINOWSKI Z. 1971 – Rudy metali nieżelaznych w Górach Świętokrzyskich Świętokrzyskich i ich pozycja metalogeniczna. Biul. Inst. Geol., 247: 5–166.

SAMSONOWICZ J. 1934 – Objaśnienia arkusza Opatów. Państw. Inst. Geol., Warszawa: 1–117.

SZECÓWKA M. 1987 – Mineralizacja uranowa w Rudkach koło Słupi Nowej (Góry Świętokrzyskie). Pr. Geol. Komis. Nauk Geol. PAN Kraków, 133: 7–69.

TARNOWSKA M. 1967 – Mineralizacja i przeobrażenia kontaktowe towarzyszące lamprofirom z wierceń: Wszachów 1 i 2 oraz Iwaniska 3. Kwart. Geol., 11 (2): 462–463.

TARNOWSKA M. 1974 – Lamprofir w dewonie środkowym Gór Świętokrzyskich. Biul. Inst. Geol., 275: 63–90.

URBAN J. 2007 – Permian to triassic paleokarst of the Świętokrzyskie (Holy Cross) Mts., Central Poland. Geologia, Kwart. AGH, 33 (2): 5–50. WRZOSEK J. & WRÓBEL L. 1961 – Uwagi o występowaniu żył kalcytowych na Górze Zelejowej koło Chęcin. Zesz. Nauk. AGH, 31, Geol. 4: 89–106.

Praca wpłynęła do redakcji 13.02.2014 r. Akceptowano do druku 11.02.2015 r.