

COEXISTENCE OF ORE MINERALIZATION AND HYDROCARBONS. THE EXAMPLE OF DEVONIAN DOLOMITES IN JÓZEFKA IN ŚWIETOKRZYSKIE (HOLY CROSS)MOUNTAINS.

Współwystępowanie mineralizacji kruszcowej i węglowodorów. Przykład dolomitów dewońskich w Józefce w Górach Świętokrzyskich.

Maciej Pawlikowski*, Marek Nieć**

* / AGH- University of Science and technology, Dept. Mineralogy, Petrography and Geochemistry,
30-059 Cracow, Poland, e-mail: mpawlik@agh.edu.pl

** / Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi I Energią PAN, Ul. Wybickiego 7, 30-001 Kraków

Abstract

Ore and non – ore mineralization in cracks filled with hydrocarbons in the dark grey Upper-Devonian limestone has been conformed in the Jozefka quarry of Devonian limestones and dolomite in the town Góra near Kielce. Hydrocarbons in dolomite are scattered , giving the limestone a dark colour. The coexistence of ore and hydrocarbon mineralization suggest their common origin.

Key word: Devonian dolomites, ore mineralization, hydrocarbons

Streszczenie

Rozpoznano mineralizację występującą w ciemnych dewońskich wapieniach w kamieniołomie Józefka w miejscowości Górno, koło Kielc. Stwierdzono, że mineralizacja zarówno kruszcowa jak i niekruszcowa obecna jest m.in. w systemach spękań wypełnionych węglowodorami. Węglowodory występują w dolomitach także jako substancje rozproszone nadając wapieniom ciemny kolor. W tych wapieniach występują w formie rozproszonej podwyższone ilości m.in. ziem rzadkich. Sposób występowania węglowodorów (forma rozproszona i żyłkowa) oraz wstępne analizy ich składu może sugerować, że mogą to być zarówno węglowodory (pierwotne) rozproszone) jak i wtórne (występujące w formach żyłkowych).

Słowa kluczowe: dolomity dewońskie, mineralizacji, węglowodory

Wstęp

W kamieniołomie wapieni i dolomitów dewońskich położonym na zboczach góry Józefka na południe od Górna występują przejawy mineralizacji kruszcowej oraz wystąpienia węglowodorów pozwalające na przesłedzenie ich wzajemnych związków. Występowanie substancji bitumicznych w towarzystwie mineralizacji kruszcowej i bez kruszcowej notowane jest od dawna w wielu miejscach w Górach Świętokrzyskich. (Czermiński 1960, Nieć 1968, Czechowski i in. 1994, Salwa 1995). Przypuszczano, że stwierdzane śladowe ich ilości w postaci asfaltytopodobnej obserwowane w złożu siarczków żelaza w Rudkach są produktem przemieszczania bituminów pierwotnie zawartych w skale (Nieć 1968). W bitumicznych wapieniach franu w zachodniej części Gór Świętokrzyskich stwierdzono w spękaniach występowanie ozokerytu i substancji grafitoidalnej wraz z kalcytem, kwarcem i minerałami rudnymi - chalkopirytem (Czechowski i in. 1994) . Rejestrowane było też współwystępowanie bituminów w żyłkach kwarcowych (Czermiński 1960, Salwa 1995). Obfite wystąpienia w Józefce ciekłych węglowodorów oraz mineralizacji siarczkowej i ich współwystępowanie skłania do rozważania ich wspólnej genezy.

Tło geologiczne

Kamieniołom dolomitów w Józefce położony jest w zachodniej części Gór Świętokrzyskich, w synklinorium kieleckim, w skrzydle antykliny Górna. W kamieniołomie odsłonięte są cienkoławicowe ciemnoszare, mikrytowe wapienie franu, oraz białokremowe „cukrowate” dolomity ponad którymi pojawiają się zielonkawe skały dolomitowo-illitowe i czerwone hematytone (fot. 1A, B). Dolomity takie są produktem przeobrażeń hydrotermalnych (Migaszewski 1990, Nieć, Pawlikowski 2016). Kontaktują one wzdłuż uskoku o kierunku NW-SE z wapieniami dewonu górnego, silnie tektonicznie zaburzonymi. Dolomity i wapienie są silnie skrasowiałe. W głębokich kotłach krasowych zachowane są fragmenty zawałonej pokrywy piaskowców triasowych (fot. 3).



A**B**

Fot. 1 Ściany północno – zachodnia wyrobiska. Kontakt wapieni dewonu górnego (W) i dolomitów cukrowatych (D) oraz skał dolomitowo-illitowych i hematytowych (H).

W rejonie Józefki od dawna znana jest mineralizacji kruszcowa i bezkruszcowa. Wydobywano tu rudy ołowiu w I połowie XIX w. (Czarnocki f. Rubinowski 1966). Stwierdzano tu też w wapieniach franu żyłki kalcytowe z wprysnięciami chalkopirytu, galeny, pirytu i barytu. Na północ od obecnego kamieniołomu w latach 30 tych XX w i w 1955 r. za pomocą wyrobisk górniczych badano wystąpienie barytu. (Czarnocki 1936, Rubinowski 1966).



Fot. 2. Piaskowce triasowe w kotle krasowym

Material i metody badań

Na podstawie przeprowadzonych obserwacji w odsłonięciach kamieniołomu w Józefce pobrane zostały do badań szczegółowych próbki skał zawierających stwierdzone wystąpienia mineralizacji oraz węglowodorów. Wykonano standardowe mikroskopowe badania petrograficzne skał w świetle przechodzącym. Identyfikację minerałów kruszczowych i obserwacje form ich występowania prowadzono przy pomocy lupy binokularnej oraz w preparatach polerowanych w świetle odbitym. Wybrane próbki badano za pomocą rentgenograficznych badań fazowych przy pomocy dyfraktometru Rigaku z zastosowaniem promieniowania Cu K α . Interpretację wyników wykonano z wykorzystaniem programu komputerowego XRAYAN. Dla potwierdzenia rozpoznania minerałów wykonano analizy chemiczne w mikroobszarze z wykorzystaniem mikroskopu skaningowego FEI QUANTA 200 FEG.

Analizy chemiczne wykonane zostały w laboratorium AcmeLabs w Kanadzie. Badane były pobierane próbki o masie ok. 1kg kruszone do ziarna 2 mm. Po homogenizacji i pomniejszeniu, 250 g było rozdrabnianie do ziarna 75 m. Do analizy próbki były rozkładane przez stapiane z boranami litowymi i za pomocą wody królewskiej.

Formy występowania węglowodorów i mineralizacji kruszcowej

Obfite wystąpienia węglowodorów można obserwować w strefie intensywnych zburzeń tektonicznych. Są to skupienia ciekłej ropy w spękaniach oraz intensywne przesylenie węglowodorami skał otaczających w sąsiedztwie spękań i płaszczyzn uwarstwienia (fot. 3 A, B, 4, 5).



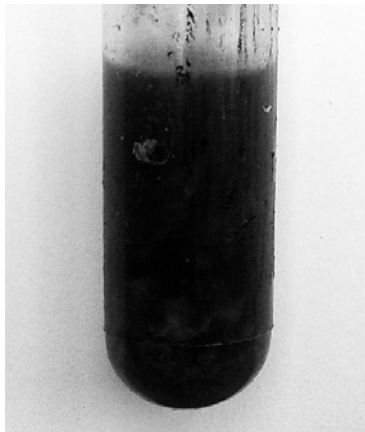
Fot. 3. Wystąpienie węglowodorów w strefach spękań



Fot. 4. Impregnacja wapieni przez węglowodory wzdłuż płaszczyzn uwarstwienia



A



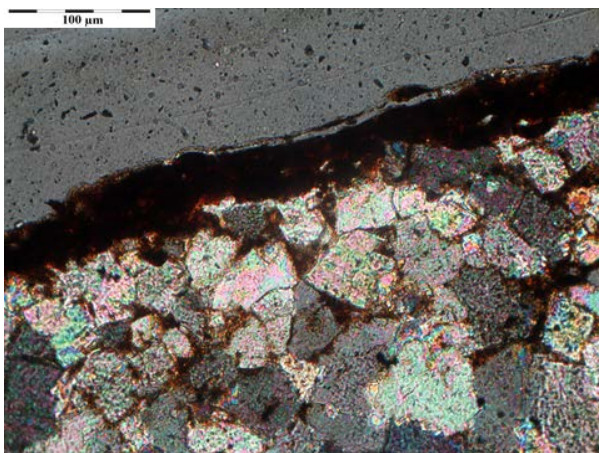
B



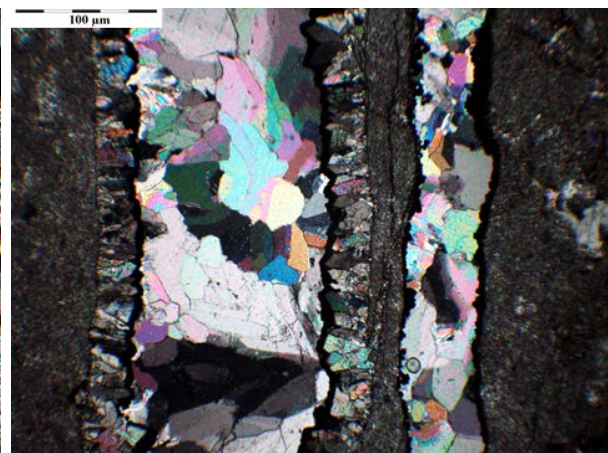
C

Fot. 5 A – skupienia węglowodorów ciekłych, B - Węglowodory wydzielone z wapieni dewońskich wyekstrahowane benzyną (cz.d.a.), C - skupienia węglowodorów stałych

Wraz z węglowodorami w spękaniach współwystępują siarczki, które także w towarzystwie kalcytu tworzą również żyłki tnące wapienie. Węglowodory pojawiają się w nich wzdłuż granicy ze skałą goszczącą lub pomiędzy poszczególnymi generacjami wypełniającego je kalcytu (fot. 6).



A



B

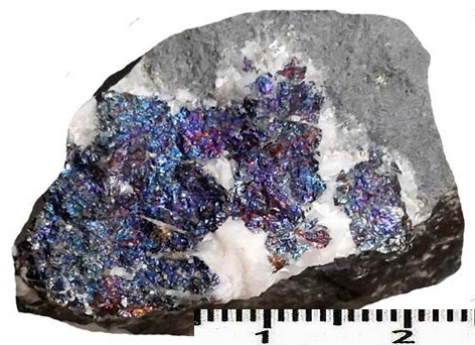
Fot. 6 **A** –asfaltytopodobne powleczenia na powierzchni lustra tektonicznego. **B** - żyłki kalcytowe o złożonej budowie; na kontakcie żyłek z wapieniem oraz na granicy generacji kalcytu widoczne nagromadzenie węglowodorów.

Dominującym siarczkiem jest piryt w towarzystwie chalkopiryty. Po za strefą występowania węglowodorów pojawia się również chalkozyn i galena występujące także w towarzystwie kalcytu i niekiedy barytu (fot. 7) . Wapienie w sąsiedztwie niektórych żyłek bywają niekiedy odbarwione.

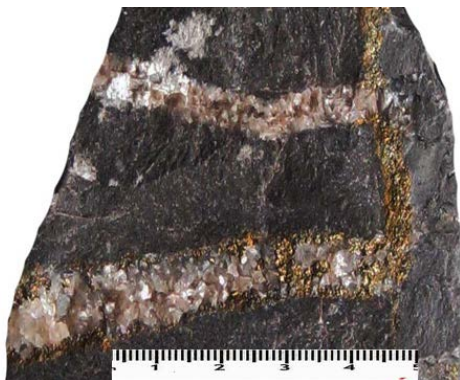
Siarczki często są zwietrzałe. W produktach ich utlenienia stwierdzono: hematyt, chryzokolę (fot 7F), malachit, azuryt, getyt, manganit, piroluzyt.



A



B



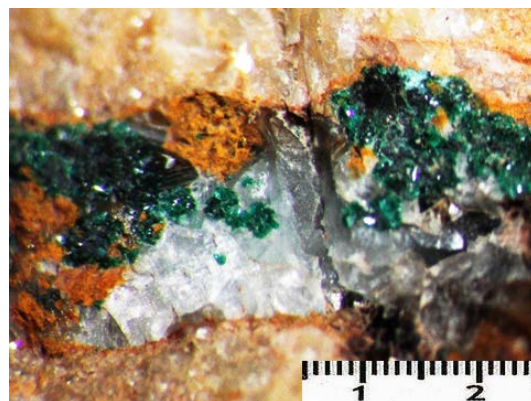
C



D



E



F

Fot. 7 **A** – piryt i markasyt z chalkopirytem w dolomicie z dużą zawartością rozproszonych węglowodorów, **B** – chalkozyn współwystępujący z kalcytem. **C** - żyłki kruszcowo – kwarcowe w wapieniu bitumicznym. **D** – idiomorficzne kryształy pirytu w strefie tektonicznej wykrytym na lustrze tektonicznym, **E** - Różowy, krystaliczny baryt współwystępujący z hematytem i czarnymi tlenkami manganu, **F**- Chryzokola występująca w dolomicie wraz z kalcytem i uwodnionymi tlenkami żelaza

Spękania tnące wapienie są często zilustrowane pokryte czarną substancją (fot.8) . Na podstawie badań w podczerwieni (fig. 1) stwierdzono że ma ona cechy zbliżone do grafitu. Obecne są tu też skupienie siarczków: pirytu, sfalerytu i galeny (fot. 9) . Ich obecność potwierdza rentgenowska analiza fazowa czarnej substancji z lustra tektonicznego. Wykazała ona także obecność barytu, kwarcu, illitu i lizardytu (Fig. 2) . Grafityzacja substancji organicznych obserwowana w strefach uskokowych jest efektem tarcia bloków skalnych w czasie ich przemieszczeń w strefach zburzeń tektonicznych i towarzyszącym im efektów termicznych. Uważa się, że jest to związane z gwałtownymi zjawiskami sejsmicznymi (Li-Wei Kuo i in. 2017).



Fot. 8. – Powleczenia węglowodorowe z siarczkami na lustrze tektonicznym.

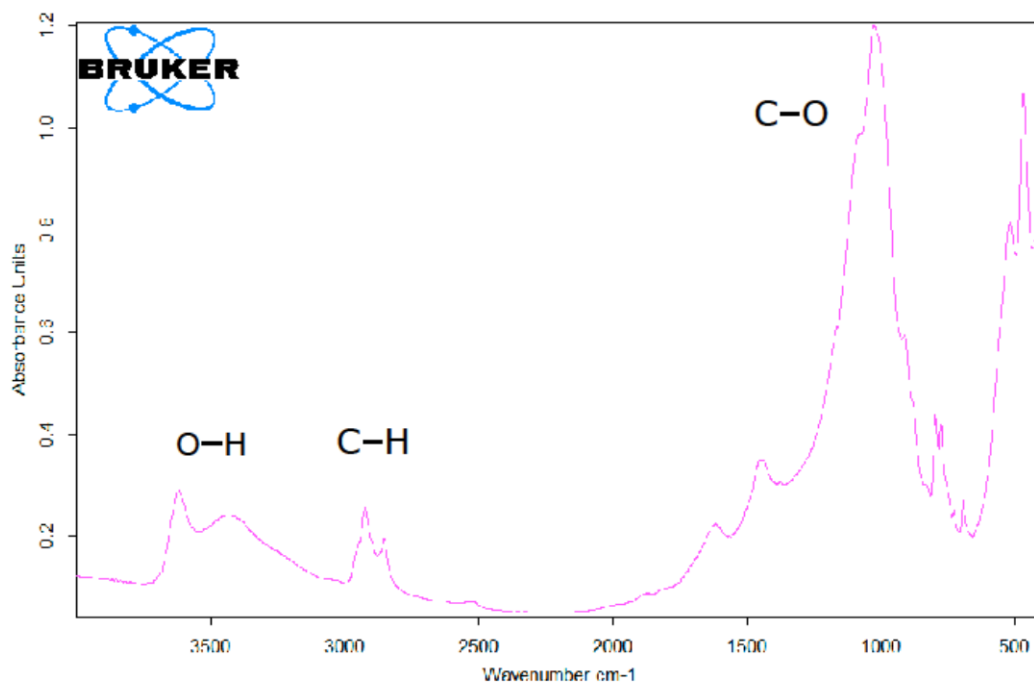


Fig. 1 Widmo spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni węglowodorów z żyłki tnącej ciemne wapienie.

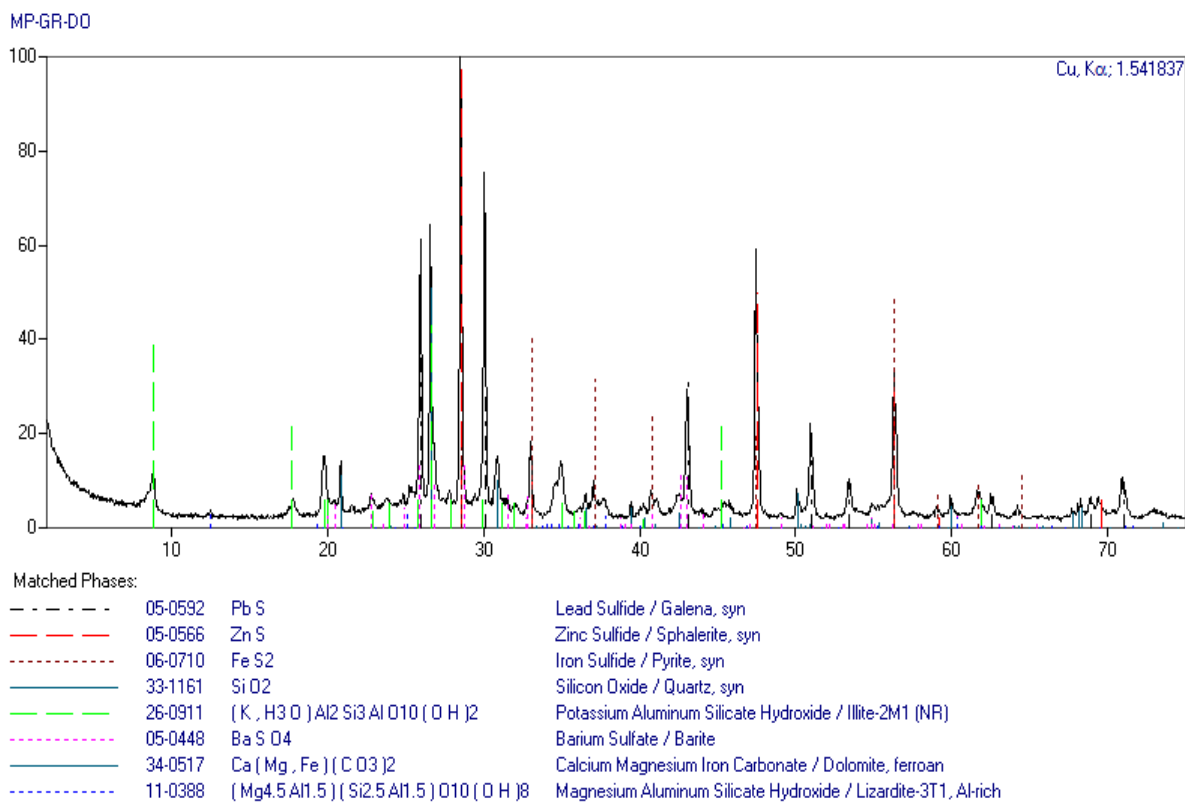
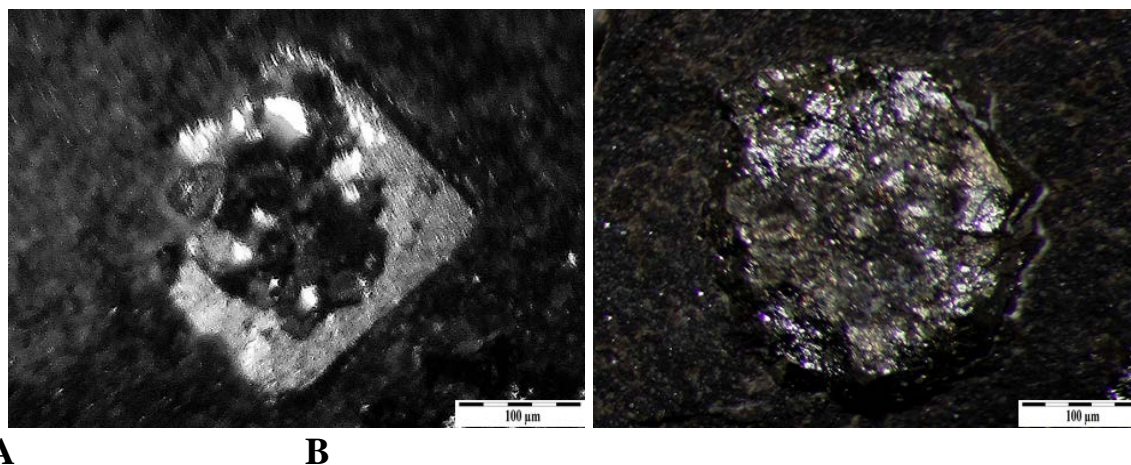


Fig. 2 Dyfraktogram rentgenowski materiału z czarnego lustra tektonicznego rozwiniętego w strefie występowania węglowodorów.



Fot. 9 Minerale kruszczowe z luster tektonicznych z węglowodorami. A – Kryształ pirytu z centralną częścią o agregatowej strukturze. B – koncentracja pirytu, sfalerytu i galeny.

Skale goszczące mineralizację i węglowodory

Występowanie węglowodorów rejestrowane jest w wapieniach dewonu górnego. Przejawy mineralizacji kruszczowej i bez kruszczowej spotykane są także w dolomitach. Wstępne rozpoznanie ich kładu chemicznego wykonano dla pięciu ich typów skał. Był to: dolomit kremowy (Joz 1), dolomit z illitem (Joz 2), dolomit z hematytem (Joz 3), wapień czarny (Joz 4) i wapień odbarwiony (Joz 5). Wyniki zestawiono w tabeli 1. Analizy chemiczne wykazały, że skały goszczące węglowodory i mineralizację nie wyróżniają się szczególnymi cechami specyficznymi, ale ujawniły one kilka interesujących ich cech. Wapień w porównaniu z dolomitami wyróżniają się wysoką zawartością Sr, a wapień ciemny dodatkowo podwyższoną zawartością wanadu, co świadczy o specyficznych warunkach ich sedymentacji. Wapień odbarwiony są zubożone w Fe i S (siarczki żelaza) a wzbogacone w Cu. Skała dolomitowo-illitowa zawiera podwyższone zawartości K_2O , rubidu, niobu oraz pierwiastków ziem rzadkich. Dolomit z hematytem jest wyraźnie wzbogacony w cynk do 575 ppm. Zwraca uwagę wyjątkowa czystość kremowych dolomitów „cukrowatych”.

Tab. 1

Wyniki analiz chemicznych skał z kopalni Józefka

	Joz 1	Joz 2	Joz 2a	Joz 3	Joz 4
	Dolomit kremowy	Dolomit zillityzowany	Dolomit zhematytyzowany	Wapień ciemnoszar	Wapień Odbarwiony
SiO ₂ %	0,83	18,99	14,59	14,42	19,66

Al ₂ O ₃	0,25	6,29	3,64	3,95	5,12
Fe ₂ O ₃	0,6	2,27	3,27	1,35	1,11
MgO	19,37	13,63	14,73	4,63	2,18
CaO	30,01	22,3	23,93	37,71	36,97
Na ₂ O	0,04	0,03	0,05	0,04	0,05
K ₂ O	0,09	2,14	1,17	1,39	1,68
TiO ₂	0,01	0,38	0,17	0,2	0,27
P ₂ O ₅	<0,01	0,07	0,06	0,04	0,04
MnO	0,1	0,09	0,72	0,05	0,13
S	<0,02	0,73	<0,02	0,58	0,06
Ba					
ppm	51	87	40	94	114
Sr	78	95,7	63,7	323,1	270,1
Rb	3,4	75,9	41,8	40,2	53
Cs	0,1	5,7	3,5	2,5	3,5
Ga	<0,5	8,9	4,8	4,1	5,4
Nb	0,3	10,1	3,9	4,1	5,5
Ta	<0,1	0,6	0,2	0,3	0,3
Th	<0,2	4,7	2,5	3,1	4
U	0,3	0,7	1,9	2	2,3
V	<8	70	31	114	78
Mo	<0,1	0,4	0,4	1,6	<0,1
Cu	2,5	14,7	1,5	8,9	67,7
Pb	1,2	18	10,3	23,3	5
Zn	24	25	576	13	14
Ni	1,8	16,8	13,3	10,7	5,7
Co	1,2	6,8	4,9	9	1,3
As	<0,5	11,8	4,3	12,4	1,3
Zr	2,9	65,5	30,9	45,7	56,5
Hf	<0,1	1,7	0,8	1,1	1,5
Sc	<1	6	4	4	5
Y	4,8	14,6	8,7	17,2	20,6
La	3,5	23,3	11,4	16,1	19,8
Ce	3,7	44,7	18,8	33,4	42,3
Pr	0,6	5,09	2,36	3,78	5,05
Nd	2,5	18,4	9,2	16,3	20,4
Sm	0,48	3,44	1,71	3,18	4
Eu	0,13	0,72	0,4	0,74	0,97
Gd	0,62	2,98	1,66	3,26	4,21
Tb	0,1	0,47	0,26	0,46	0,64
Dy	0,47	2,6	1,44	2,61	3,56
Ho	0,11	0,51	0,29	0,54	0,68
Er	0,35	1,44	0,78	1,46	1,91
Tm	0,04	0,2	0,11	0,19	0,24
Yb	0,24	1,17	0,68	1,21	1,59
Lu	0,04	0,18	0,1	0,19	0,23

Związek bituminów i okruszcowania

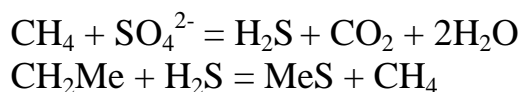
W wielu obszarach rejestrowane jest występowanie złóż rud metali w sąsiedztwie złóż węglowodorów jak również współwystępowanie mineralizacji siarczkowej i węglowodorów stwierdzone jest w wielu złożach rud. Tłumaczone to jest w różny sposób (Manning 1986, Parnell 1991, 1993, Sitalan i in. 2016):

- Jako wynik redukcji siarczanów przez węglowodory (z udziałem bakterii lub bez ich udziału) i wytrącanie siarczków przez tworzony w ten sposób siarkowodór,
- wspólne drogi migracji roztworów metalonośnych i węglowodorów, często pochodzących z tego samego źródła – skał macierzystych, zwykle czarnych łupków,
- transport metali w roztworach zawierających związki organiczne, przypuszczalnie metaloorganiczne.

Rejestrowane w Górach Świętokrzyskich współwystępowanie mineralizacji siarczkowej z węglowodorami sugeruje ich wspólna genezę. Stwierdzony zespół siarczków: chalkopiryt, piryt, markasyt, kowelin, chalkozyn, galena, może być uważany za produkt niskotemperaturowej działalności hydrotermalnej, notowanej również w innych rejonach Gór Świętokrzyskich (Rubinowski 1971). Badania ciekłych inkluzji w węglanach (Migaszewski 1990) paragenezy mineralne takiej mineralizacji obserwowane w innych rejonach (Nieć 1968, Nieć, Pawlikowski 2015) sugerują, że był to przedział temperatur od ok. 100 do 150°C. Jest to przedział temperatur okna ropnego co sugeruje wspólna genezę siarczków i węglowodorów i tłumaczyć może ich współwystępowanie i być może także samo ich źródło.

Pierwotnym źródłem węglowodorów mogą być łupki syluru i ordowiku występujące na większej głębokości. Źródłem siarczków mogły być bądź te same łupki, bądź utwory przejściowe dewonu dolnego do środkowego wzbogacone w siarczki (Kowalczewski, Wróblewski 1974, Wróblewski 1989) bądź należałoby je wiązać z intruzjami skał magmowych - lamprofirów obecnych w Górach Świętokrzyskich (Rubinowski 1969).

Ścisłe współwystępowanie mineralizacji siarczkowej i węglowodorów sugeruje, że nośnikiem metali mogły być związki metaloorganiczne (Manning 1986). Obecność podwyższonych zawartości pierwiastków metalicznych jest stwierdzana w gazach ziemnych (Kucha i in. 1993, Lubaś 1993) jest także stwierdzana w ropie naftowej złożach (Wilhelm, Bloom 2000). Sposób ich występowania nie jest zbadany. Przypuszcza się, że mogą to być na przykład metylki metali i w wyniku ich reakcji z H₂S przy udziale tlenu wtrącają się siarczki:



Wystąpienia mineralizacji siarczkowej i węglowodorów w Józefce nie mają znaczenia praktycznego. Mogą świadczyć jednak o obecności w sąsiedztwie lub

w głębszych partiach, w podłożu dolomitów, stref bardziej zmineralizowanych siarczkami i być może o znaczeniu złożowym.

Koncepcja generacji metalogennych węglowodorów.

Powstawanie węglowodorów metalonośnych może być związane z transformacją związków organicznych w węglowodory. W tym procesie dochodzi do koncentracji węgla i wodoru natomiast inne elementy są uwalniane z przeobrażających się związków organicznych. Przykładowo w transformacji naturalnych cukrów jak glukoza czy fruktoza (Fig. 3) może powstawać nie tylko metan lecz także - $\text{CH}_4 + 5\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{C}$.

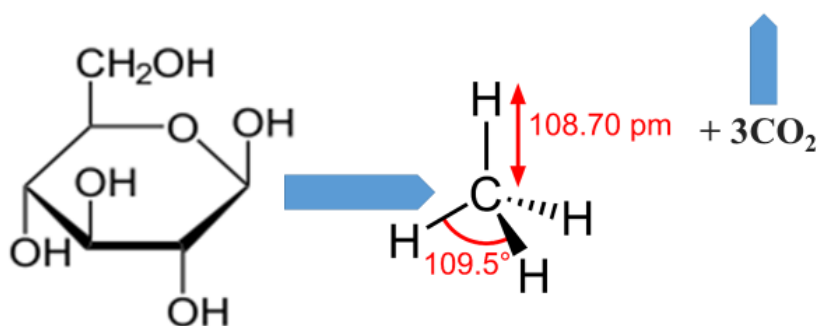


Fig. 3 Przykład teoretycznej strukturalnej transformacji prostego cukru - glukozy w metan.

Gdy jednak nie wszystkie wartościowości węgla są w nowotworzącym się węglowodorze wysyczone przez przyłączany wodór, a w miejscu generacji znajdują się wolne kationy mogą być one przyłączone w miejscach wolnych wiązań (Fig. 4). Zjawisko to może obejmować generowanie bardziej skomplikowanych węglowodorów i bardziej skomplikowanych kompleksów węglowodorowo-metalowych.

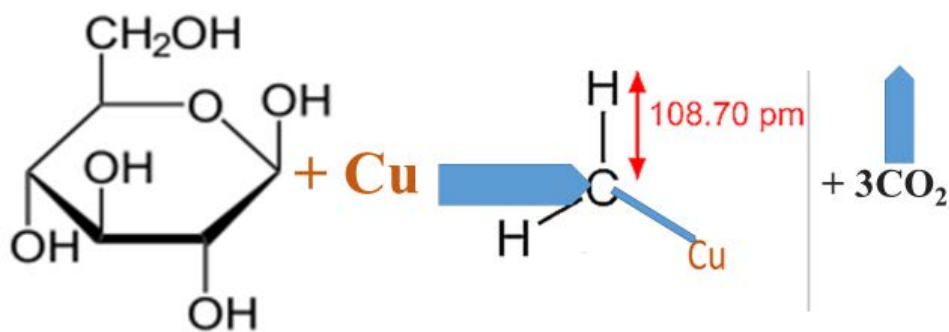


Fig. 4 Teoretyczne reakcja powstawanie kowelinu z kompleksu cukru (glukozy) ulegającego przebudowie węglowodorowo-metalowej w CH_2Cu , CH_2Cu , w dalszej reakcji z $\text{S}^{-2} > \text{C}$ (grafit) + CuS (kowelin) + 2H^+

Znaczenie mineralizacji siarczkowej dla oceny jakości kopalin węglanowych

Wapień i dolomity ze złoża Józefka wykorzystywane są do produkcji kruszywa i nawozów magnezowo-wapniowych. Obecność siarczków w skale może niekorzystnie wpływać na ich jakość. Jest to jednak wpływ nieistotny z punktu widzenia całej masy eksploatowanych skał. Nie mniej należy zwrócić uwagę na możliwość dużej szkodliwej ich koncentracji w pojedynczych okruskach grubszej frakcji kruszywa. Z tego powodu wskazane jest w czasie eksploatacji identyfikacja stref występowania mineralizacji siarczkowej i selektywne wybranie i urobku z takich stref i jego neutralizacja jako odpadu.

Literatura:

1. Baines S. J., Burley S. D., Gize A. P., 1991 – Sulphide mineralization and hydrocarbon migration in North Sea oilfields. In: Page, Leroy (eds.) -Source, Transport and Deposition of Metals; Balkema Rotterdam: 507 - 510
2. Czechowski F., Sachanbiński M., Kowalski P., 1994 – Bituminy w wapieniach franu NW części Gór Świętokrzyskich. Polskie Tow. Mineralogiczne – Prace Specjalne 5: 161 -164
3. Czermiński J., 1960 – Rozwój litologiczny serii węglanowej dewonu południowej części Gór Świętokrzyskich. Prace IG XXX, Czterdzieści lat Instytutu Geologicznego cz. II: 62 –

4. Kowalczewski Z., Wróblewski T., 1974 - Problemy rudoności osadów na tle diastrofizmu i wulkanizmu Gór Świętokrzyskich. *Kwart. Geol.* T.18 nr 3. s.537-561.
5. Li-Wei Kuo, Di Felice F., Spagnuolo E., Di Toro G., Sheng-Rong Son, Aretusini S., Haibing Li, Suppe J., Jialiang Si, Cheng-Yen Wen, 2017 – Fault gouge graphitization as evidence of past seismic slip. *Geology*:
6. Lubaś J., 1993 – Selected problems concerning the presence and importance of mercury in the Permian-Carboniferous natural gases of the Polish Depression. *Zesz. Nauk. AGH 1521, Wiertnictwo-Nafta-Gaz* 13:15 -25
7. Kucha H., Słupczyński K., Prochaska W., 1993 – Health risk and natural gas. *Nature* 363, 6431: 680
8. Lubaś J., 1993 – Selected problems concening the presence and importance of mercury in the Permian-Carboniferous natural gases of the Polish Depression. *Zesz. Nauk. AGH 1521, Wiertnictwo—Nafta-Gaz*, z. 13, s. 15 - 25
9. Łyczewska J., 1967 – Przejawy bituminizacji I prognoza roponości osadów w okolicy Łagowa. *Technika Poszukiwań Geolog.* 24: 62 – 68
10. Manning D. A. C., 1986 – Assessment of the role of organic matter in ore transport processes in low temperature base metal systems. *Trans. Inst. Min. Metall*, 95: 195 - 200
11. Migaszewski Z. 1990 - Synsedymencyjne utwory hydrotermalne dewonu środkowego i górnego Gór Świętokrzyskich. *Prace PIG* 129: 1 – 55
12. Nieć M., 1968 – Mineralizacja złoża siarczków żelaza i syderytu w Rudkach w Górach Świętokrzyskich. *Prace Geologiczne PAN*, o. Kraków, Kom. Nauk Geologicznych, nr 46 Wyd. Geol. Warszawa
13. Nieć M., Pawlikowski M., 2015 Mineralizacja markasytowo-hematytowo-ankerytowa w południowo-wschodniej części Gór świętokrzyskich. *Przegl. Geol.* t. 63, nr 4, str. 219-237.
14. Parnell J., 1991 - Timing of hydrocarbon-metal interactions during basin evolution. In: Page, Leroy (eds.) -*Source, Transport and Deposition of Metals*; Balkema Rotterdam: 573 – 576
15. Parnell J., 1993 – Introduction. W: *Bitumens in ore deposits*. SGA, Springer Ver. Berlin
16. Rubinowski, Z., 1969. Pozycja mineralizacji syderytowo-pirytowej w metalogenezie trzonu paleozoicznego Gór Świętokrzyskich. *Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego*, 39: 721-722.
17. Rubinowski Z., 1971 – Rudy metali nieżelaznych w Górach Świętokrzyskich i ich pozycja metalogeniczna. *Biul. IG 247, Z badan złóż kruszców w Polsce*, VIII: 5 - 166
18. Saitilan N. J., Spangenberg J. E., Samankassou E., Kouzmano K., Chiaradia M., Stephens M. B., Fontbote L., 2016, - A refined genetic model for Laisvall and Vassbo Mississippi V Mississippi Valley-type sandstone-hosted deposits, Sweden: constraints from paragenetic studies, organic geochemistry, and S, C, N, and Sr isotope data. *Mineralium Deposita* 51, 5: 639 – 664

19. Salwa S., 1995 – O występowaniu kwarcu w wapieniach franu w NW części Gór Świętokrzyskich. *Przeł. Geol.*, 43,8: 662 -663
20. Wilhelm, S. M., Bloom, N., 2000 Mercury in petroleum (Review), *Fuel processing Technology*, 63, 1-27.
21. Wilhelm, S. M., Liang, L., Kirchgesser, D., (2006), Identification and properties of mercury species in crude oil, *Energy Fuels* 20, 180-186.
22. Wróblewski T., 1989 - Siarczki metali w ciemnych skałach ilastych świętokrzyskiego dewonu. *Kwart. Geol.* T.32 nr 3-4, s. 759-760.