

Charakterystyka mineralogiczno-petrograficzna utworów klastycznych Gór Pieprzowych (Wyżyna Sandomierska) i produktów ich wietrzenia

Beata Naglik¹, Wiesław Heflik¹, Lucyna Natkaniec-Nowak¹

Mineralogical and petrographic characteristics of clastic rocks of the Mts. (Sandomierz Upland) and their weathering cover. Prz. Geol., 64: 338–343.

Abstract. Clay shales and mudstones from the Pieprzowe Mts. Shale Formation and their weathering cover were investigated for mineralogy and petrography in order to reconstruct weathering processes that led to crystallization of secondary sulphates. White crusts occurring on Cambrian pyrite-bearing rocks are a product of hypergenic alteration in low pH conditions and Al-rich environment. They are composed of pickeringite [$MgAl_2(SO_4)_4 \cdot 22 H_2O$] accompanied by alunogen [$Al_2(SO_4)_3 \cdot 17 H_2O$] and small amounts of epsomite [$MgSO_4 \cdot 7H_2O$].

Keywords: Pieprzowe Mts. Shale Formation, alteration products, weathering zone, pickeringite, alunogen

Góry Pieprzowe, zwane też Pieprzówkami, stanowią niewielką grupę wzniesień rozciągających się na długości ok. 3 km (rzędne ok. 200 m n.p.m., powierzchnia ok. 18 ha), o zboczach stromo opadających ku dolinie Wisły. Większa ich część jest położona na terenie gminy Dwikozy, pomiędzy Kamieniem Nowym a Kamieniem Plebańskim (Kamień Łukawski), a tylko niewielki fragment znajduje się w granicach administracyjnych Sandomierza. Stanowią wschodnią krawędź Wyżyny Sandomierskiej, a jednocześnie peryferyjną część Gór Świętokrzyskich, na styku z Kotliną Sandomierską. Strukturę tę cechuje urozmaicona morfologia; wśród elementów rzeźbotwórczych przeważają liczne osuwiska, rozpadliny oraz głęboko wcięte wąwozy erozyjne. Skomplikowana jest również tektonika, której założenia mają związek z jednostką nadrzędną, tj. Górąmi Świętokrzyskimi. To obszar o wyjątkowych walorach krajoznawczych oraz wartości poznawczej (Alexandrowicz, 1972; Kostrakiewicz & Popek, 1972). Odślania się tutaj kambryjski kompleks skalny, na który składają się: łupki ilaste, łupki kwarcowo-mikowe, mułowce i piaskowce kwarcowe, kwarcyty oraz zlepieńce (Kuhl, 1931a, b; Michniak, 1969). Wśród tych ostatnich występują konkracje fosforanowe o niejasnej genezie (Kozłowski, 1931; Wawryk, 1932; Szymańska, 1957). Najwyższe partie wzniesień tworzy czwartorzędowa pokrywa glin polodowcowych i lessu (Przewłocki, 2000).

Góry Pieprzowe swą nazwę zawdzięczają nietypowej pokrywie zwietrzelinowej tworzącej charakterystyczne usypiska, budową i kolorytem przypominającej ziarenka pieprzu. Pokrywa ta jest wynikiem długotrwałych procesów insolacyjnych rozwijających się na wychodniach skał łupkowych. U podnóża odsłoneń litych skały powstają strome stożki usypiskowe. Południowa ekspozycja wzniesień, jak również ich niezbyt gęste poszycie roślinne, sprzyjają ponadto nasileniu zjawisk denudacyjnych. W efekcie wietrzenia chemicznego skały formacji łupkowej ulegają hipergenicznym przeobrażeniom, a na ich powierzchniach pojawia się urozmaicona mineralizacja wtórna (kaolinit, tlenki i wodorotlenki żelaza, siarczany).

W niniejszym artykule zaprezentowano wyniki badań mineralogiczno-petrograficznych dwóch typów skał budu-

jących Góry Pieprzowe, tj. łupków ilastych i mułowców, a także obecnych na nich pokryw zwietrzelinowych. Problematykę sedymentacji, pogrzebania i diagenety tych utworów przedstawił Przewłocki (2000), natomiast autorzy tej pracy skoncentrowali się na wyjaśnieniu procesów jakie oddziaływały na te skały w czasie przeobrażeń wietrzennych oraz powstałych w ich wyniku produktów wtórnych. Te ostatnie są szczególnie istotne, gdyż to właśnie przez wzgląd na siarczanową mineralizację wtórną, będącą efektem oddziaływania czynników wietrzenia chemicznego na skalne podłoże, porównuje się skały formacji łupków z Gór Pieprzowych do środkowo-kambryjskich łupków alunowych ze Skandynawii (Samsonowicz, 1920).

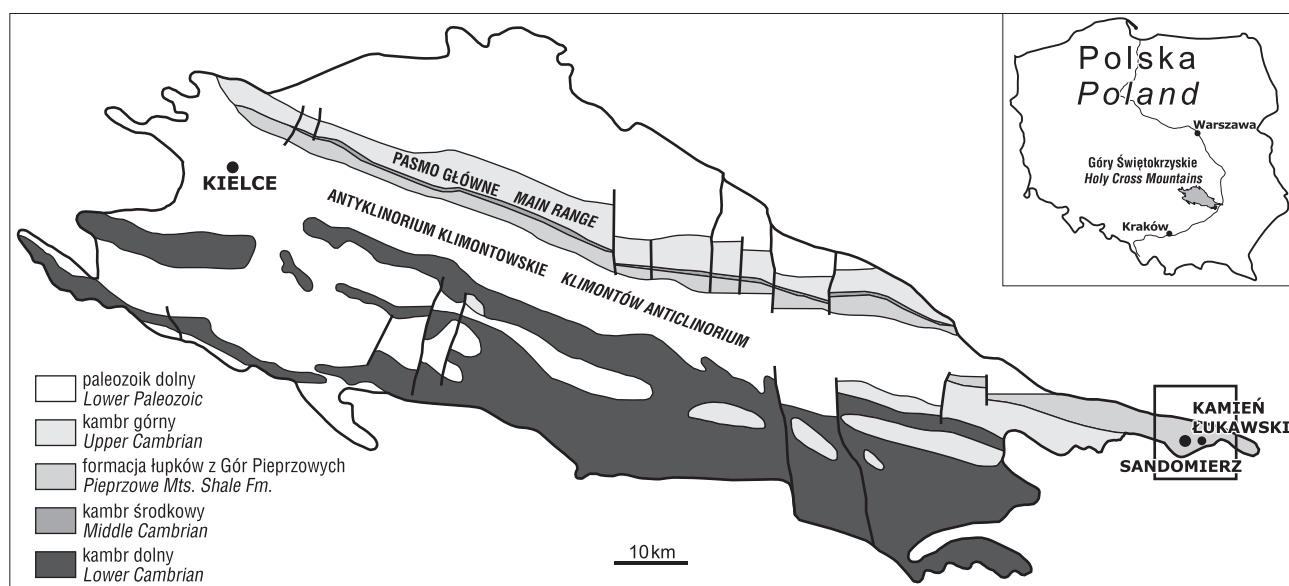
ZARYS GEOLOGII GÓR PIEPRZOWYCH

Odślaniające się na tym obszarze kambryjskie skały osadowe wchodzi w skład antyklinorium klimontowskiego (ryc. 1). Są to w przewadze utwory epiklastyczne o strukturze pelitowej, tj. łupki ilaste wraz z soczewkami łupków kwarcowo-mikowych. Skały o grubszym ziarnie (mułowce kwarcowe, piaskowce, kwarcyty, zlepieńce) występują podrzędnie, tworząc niewielkiej miąższości przeławiczenia w łupkach. Udział skał tej frakcji wzrasta w kierunku wschodnim, co widać szczególnie w starym wyrobisku w Kamieniu Łukawskim. Kompleks tych osadów jest przykryty utworami czwartorzędownymi: glinami lodowcowymi oraz lessami, budującymi najwyższe partie Gór Pieprzowych (Przewłocki, 2000).

Rozpoznanie petrograficzne skał tej jednostki przedstawiali kolejno: Samsonowicz (1920), Kuhl (1931a, b), Michniak (1969) oraz Przewłocki (2000).

Samsonowicz (1920) jako pierwszy podał charakterystykę litologiczną skał ww. formacji, podkreślając podobieństwo tych utworów do kambryjskich łupków alunowych Skandynawii. Szczegółowe badania mineralogiczne przeprowadził Kuhl (1931a), wysuwając wnioski genetyczne w odniesieniu do wybranych typów skał. Michniak (1969) podjął próbę identyfikacji minerałów ilastych za pomocą termicznej analizy różnicowej, co okazało się jednak trudne

¹ AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Katedra Mineralogii Petrografii i Geochemii, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; beata.naglik@op.pl, natkan@agh.edu.pl.



Ryc. 1. Położenie obszaru badań na tle głównych jednostek geologicznych Gór Świętokrzyskich (wg Orłowskiego, 1975; zmieniono)
Fig. 1. Location of the study area on the background of main geological units of the Holy Cross Mts (after Orłowski, 1975; modified)

z uwagi na obecność nalotów siarczanowych. Rozpoznanie składu mineralnego skał silikoklastycznych budujących Góry Pieprzowe przeprowadził Przewłocki (2000), który stosując dyfraktometrię rentgenowską, stwierdził, że minerały ilaste obecne w badanych łupkach są reprezentowane przez minerały mieszanopakietowe illit–smektyt. Oprócz szczegółowej identyfikacji składu mineralnego skał autor ten odtworzył także etapy ich diagenety. Zanegował on tezę Samsonowicza (1920) o podobieństwie łupków z Gór Pieprzowych do skandynawskich łupków alunowych, jak też zakwestionował trafność stosowania do tych pierwszych terminu „łupek alunowy”.

Na odsłoniętych powierzchniach spękań można obserwować różnego rodzaju naloty, naskorupienia, koncentracje wtórnych agregatów mineralnych o miąższości ok. 1 mm, powstające w wyniku procesów wietrzeniowych. Na uwagę zasługują tezy pracy Kuhla (1931a, b), który podał opis procesów wietrzenia skał omawianej formacji łupkowej oraz tworzących się produktów przeobrażeń. Wśród nich wyróżnił: kaolinit i minerały siarczanowe – alunogen, epsomit i mirabilit. Te ostatnie tworzą się w wyniku oddziaływania na otaczające skały kwasu siarkowego powstającego wskutek rozkładu pirytu, który jest w nich obecny w znaczących ilościach.

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

W artykule zaprezentowano wyniki badań laboratoryjnych łupków ilastych oraz mułowców, a także próbek pobranych z koncentracji wietrzeniowych. Obserwacje tych utworów przeprowadzono, używając mikroskopu polaryzacyjnego do światła przechodzącego Olympus BX51 z przystawką do mikrofotografii DP-12 oraz mikroskopu elektronowego skaningowego Quanta 200 FEG z detektorem do badań chemicznych w mikroobszarze EDS firmy amerykańskiej FEI. Aparatura ta jest na wyposażeniu Laboratorium Mikroskopii Skaningowej WGGiOŚ AGH. System pracował w warunkach niskiej próżni, przy napięciu 20 kV. Obrazy w świetle elektronów wstecznie rozproszonych (BSE)

i wtórnych (SE) dokumentowano fotograficznie. Materiał pochodzący z pokryw zwietrzelinowych analizowano także metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) przy użyciu dyfraktometru X’Pert APD firmy Philips, w zakresie kątowym $2-70^{\circ} 2\theta$, stosując promieniowanie $\text{CuK}\alpha$.

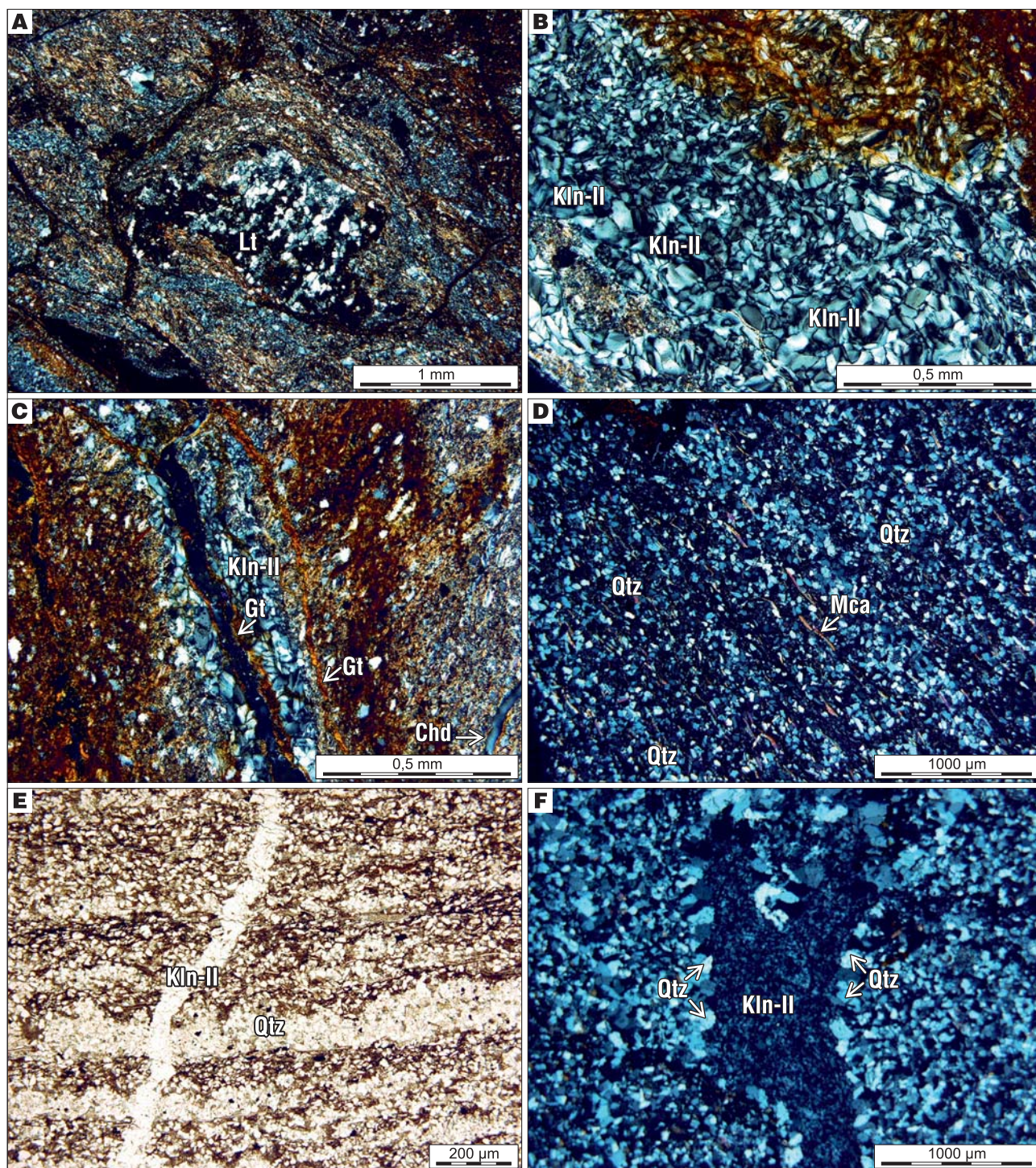
WYNIKI BADAŃ

Łupki ilaste

Utory te są barwy ciemnoszarej, prawie czarnej. Na ich powierzchniach można zaobserwować brunatne naloty tlenków i wodorotlenków żelaza. Skały te wykazują wyraźną oddzielność łupkową; wietrzejąc, rozpadają się na cienkie plastry o grubości 2–4 mm.

W świetle spolaryzowanym utory te wykazują strukturę pelitową i wyraźnie warstwowaną teksturę. Tło skały tworzą zasadniczo dwa składniki mineralne: kwarc oraz bardzo drobne strzępki i blaszki w różnym stopniu zmienionych (skaolinityzowanych) mik. Ziarna ksenomorficznego kwarcu, o zmiennych rozmiarach, posiadają niekiedy formy ostrokrawędziste, typowe dla kwarcu piroklastycznego. Wykazują proste ściemnianie światła. W niektórych próbkach tych skał pojawiają się dość licznie litoklasty kwarcytowe (ryc. 2A). Stwierdza się ponadto obecność dwóch form teksturalnych kaolinitu: I odmiana – bardzo drobnokrystaliczna, powstała na skutek transformacji mik, zawierająca w swojej strukturze reliktoowy potas; oraz II odmiana – o wrzecionowatych kształtach, tworząca skupienia i drobne żyłki, która niewątpliwie wykrystalizowała z przenikających skały roztworów (ryc. 2B). W badanych łupkach pojawiają się gdzieś żyłki o nieregularnym przebiegu, wypełnione drobnokrystalicznym kaolinitem lub zbudowane z autigenicznych kryształów kwarcu, o wyraźnie większych rozmiarach w porównaniu do ziaren tego minerału w otaczającej skale. Pojedyncze żyłki są zbudowane z chalcedonu (ryc. 2C).

W obrazach SEM łupków ilastych widać zróżnicowaną, heterogeniczną budowę i wyraźnie zaznaczoną, uporządko-



Ryc. 2. Mikrofotografie łupków ilastych (A–C) oraz mułowców (D–F). Lt – litoklast kwarcytowy, Kln-II – kaolinit II odmiany, Gt – goethyt, Qtz – kwarc, Mca – mika, Chd – chalcedon
Fig. 2. Photomicrographs of clay shales (A–C) and mudstones (D–F). Lt – lithic grains of quartzites, Kln-II – kaolinite of second type, Gt – goethite, Qtz – quartz, Mca – mica, Chd – chalcedony

waną teksturę oraz mikroporowatość. Matriks skały budują różnej wielkości ziarna ksenomorficznego kwarcu oraz wydłużone, strzępiaste, blaszkowate miki. Sporadycznie są widoczne pojedyncze drobne skupienia tlenków tytanu, natomiast w dość licznych pustkach w skałe są obecne bulaste skupienia związków (tlenków?) żelaza, które mogą być produktami przeobrażeń pierwotnie występującego w osadzie biotytytu. Związki żelaza (prawdopodobnie goethyt) pojawiają się także bardzo licznie w postaci framboidalnej bądź euhedralnej w tle skały. Charakterystyczne są, wystę-

pujące gdzieśgdzie w pustkach, ziarna galeny. Wśród minerałów akcesorycznych jest obecny także cyrkon.

Mułowce

Skały te obserwuje się w dolnych partiach stoków Gór Pieprzowych, w formie wkładek w łupkach ilastych. Od różnia je od otoczenia nie tylko grubsze ziarno, ale przede wszystkim stosunkowo wysoka zwięzłość. Mają ciemne zabarwienie oraz dostrzegalną makroskopowo laminację.

Niektóre laminy są powyginane w mikrofałdy. W skałach tych występują liczne pustki wypełnione kryształami autigenicznego kwarcu.

W świetle spolaryzowanym mułowce wykazują strukturę aleurytową, teksturę kierunkową, warstwowaną (ryc. 2D). Zbudowane są z ostrokrawędzistych ziaren kwarcu, wygaszających światło jednostajnie oraz blaszek silnie zmienionych mik, których ułożenie podkreśla przebieg lamin. Ponadto są obecne żyłki wypełnione drobnokrystalicznym kaolinitem. Mają one przebieg regularny, prostopadły do laminacji (ryc. 2E). W niektórych z nich obserwuje się stopniowe zastępowanie kaolinitu autigenicznym kwarcem, w którym tkwią liczne, rozproszone minerały nieprzezroczyste. Kwarc występuje też na obrzeżach żyłek kaolinitowych i ma wówczas większe rozmiary aniżeli ziarna budujące tło skalne (ryc. 2F). Spotyka się tu także żyłki wypełnione minerałami z grupy chlorytu, najprawdopodobniej o charakterze żelazowym. Obecne w tej skale minerały ciężkie są reprezentowane głównie przez piryty framboidalne, którym towarzyszą niekiedy euhedralne ziarna tego minerału. Dość licznie pojawiają się ponadto ziarna cyrkonu oraz tlenki tytanu (rutyl, anatazy).

MINERALIZACJA WTORNA

Rodzaj mineralizacji wtórnej zależy od charakteru skały macierzystej. Na przykład, na płaszczyznach uławiień łupków ilastych, w których występują skupienia framboidalnych związków żelaza, tworzy się kaolinit (ryc. 3A), natomiast w strefie kontaktu skał łupkowych z pirytonośnymi mułowcami (ryc. 3B) tworzą się stożki usypiskowe, w nich pojawiają się białe lub żółtawe kuliste skupienia. Owe drobne ziarenka, o nieregularnych kształtach, mają średnice ~0,5 mm. Ich skład mineralny jest zmienny, co wynika z badań SEM oraz XRD. Dominuje tu pickeringit, któremu towarzyszą w podrzędnej ilości alunogen oraz pojedyncze kryształy epsomit (ryc. 4A, B).

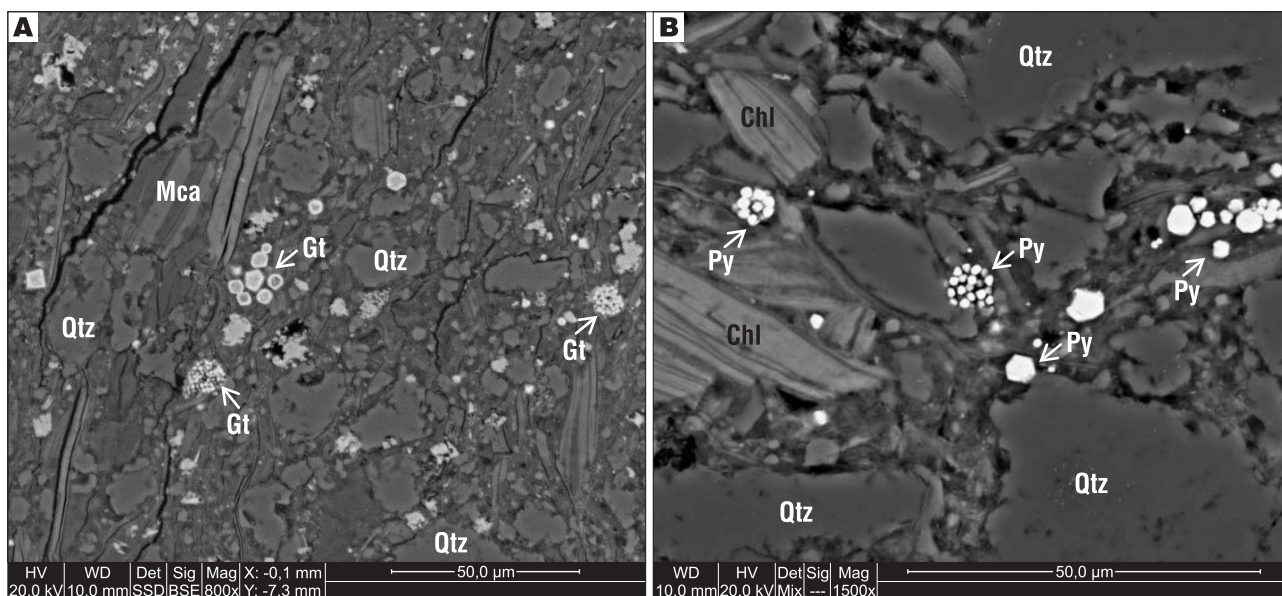
Wspomniany pickeringit odznacza się lekko żółtawą barwą. Tworzy sferoidalne skupienia zbudowane z pojedynczych kryształów o charakterystycznym włóknistym

pokroju, dobrze widocznym na obrazach SEM (ryc. 4A). Prawdopodobnie nie występuje on w czystej postaci, ale tworzy formy przejściowe do halotrychitu. Wskazują na to przesunięcia diagnostycznych refleksów na krzywej XRD: 4,80 (100), 3,50 (90), 4,30 (60), 3,77 (30), wynikające z domieszek w jego strukturze jonów żelaza i częściowej utraty wody krystalizacyjnej (ryc. 5). Skład chemiczny pickeringitu, oznaczony na podstawie danych EDS, przedstawiono w tabeli 1. Alunogen odznacza się białym zabarwieniem i, podobnie jak pickeringit, tworzy groniaste formy skupień, w których pojedyncze kryształy przyjmują pokrój listewek. Wyznaczony na podstawie danych EDS skład chemiczny tego minerału przedstawia tabela 2.

DYSKUSJA WYNIKÓW

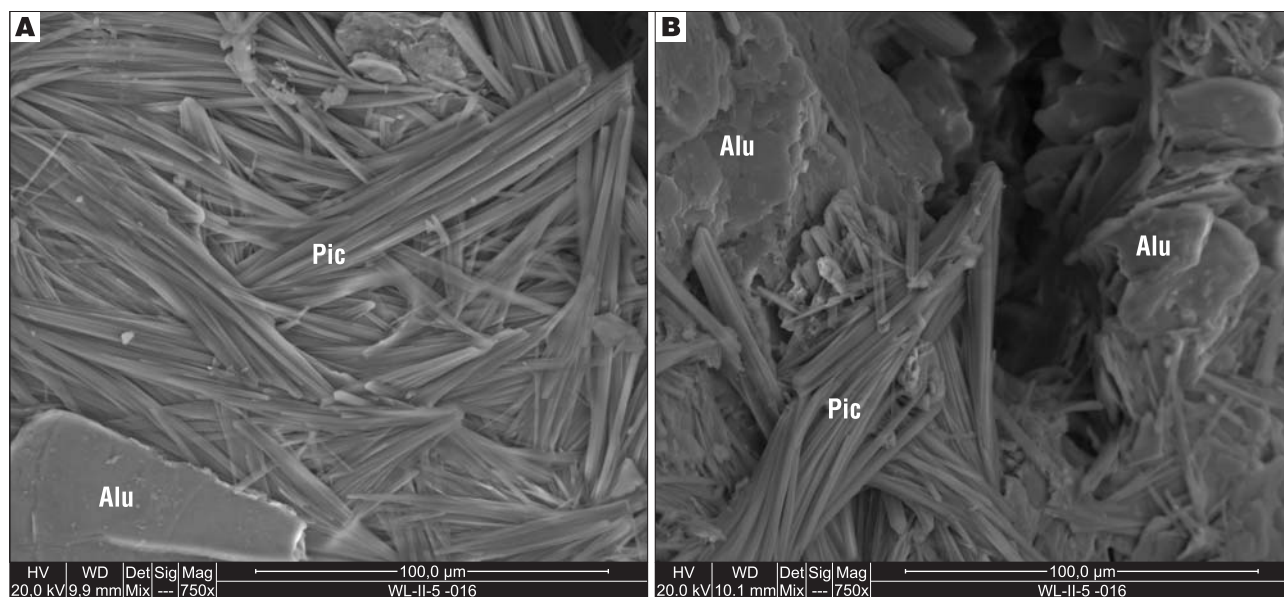
Zmienność mineralogiczna skał formacji łupków z Gór Pieprzowych znajduje odzwierciedlenie w przebiegu ich przeobrażeń wietrzeniowych i tworzących się produktów wtórnych w wyniku tych procesów. W górnych partiach stokowych Gór Pieprzowych, na wychodniach łupków ilastych, gdzie właściwie spotyka się jedynie pseudomorfozy po framboidach pirytowych, typowym minerałem strefy wietrzenia jest kaolinit powstały w rezultacie przeobrażeń mik. Z kolei w dolnych partiach stokowych, gdzie występują łupki ilaste przeławiczone wkładkami mułowcowymi, w których licznie występuje framboidalny piryty, produktami wietrzenia są białe oraz lekko żółtawe wykwitki minerałów siarczanowych. Podobne obserwacje poczynił Kuhl (1931a), jednakże obecność asocjacji mineralnej pickeringit–alunogen–epsomit została udokumentowana po raz pierwszy. Jest to o tyle istotne, że pickeringit, jak dotąd, stwierdzono jedynie w dwóch miejscach na terenie Polski (Parafiniuk, 1992; Kruszewski, 2013).

Transformacja mik zachodząca w środowisku kwaśnym przyczynia się do uruchomienia jonów Mg^{2+} i Al^{3+} , które w obecności rozpuszczonego jonu S^{-} (efekt rozkładu pirytu) biorą udział w tworzeniu siarczanów, głównie pickeringitu. Obecność tych minerałów w strefie kontaktu litej skały ze stożkiem usypiskowym może wskazywać na to, że

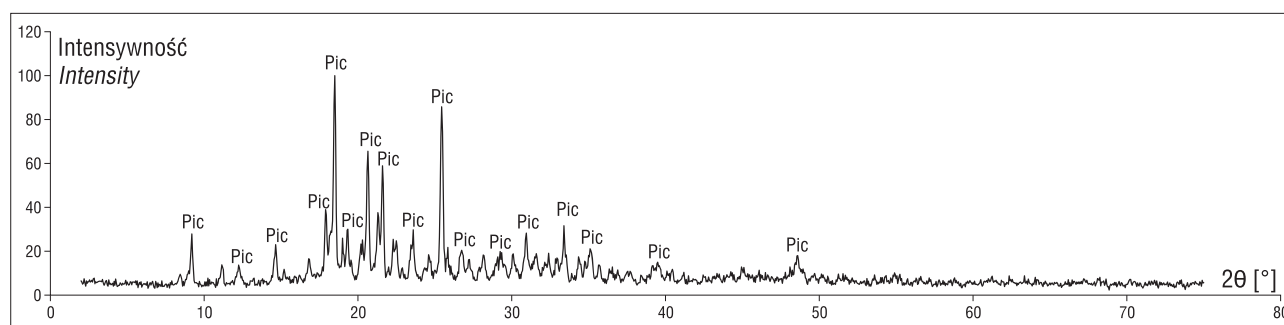


Ryc. 3. Mikrofotografie SEM; A – łupek ilasty; B – mułowiec. Gt – goetyt, Qtz – kwarc, Py – piryty, Chl – chloryt, Mca – mika

Fig. 3. SEM photomicrographs of clay shales (A), mudstones (B). Gt – goethite, Qtz – quartz, Py – pyrite, Chl – chlorite, Mca – mica



Ryc. 4. Mikrofotografie SEM siarczanów ze strefy wietrzenia: pickeringit (A), alunogen (B). Pic – pickeringit, Alu – alunogen
Fig. 4. SEM photomicrographs of sulphates from weathering zone: pickeringite (A), alunogen (B). Pic – pickeringite, Alu – alunogen



Ryc. 5. Dyfraktogram rentgenowski pickeringitu (Pic)
Fig. 5. The XRD pattern of pickeringite (Pic)

Tab. 1. Dane chemiczne pickeringitu (EDS)
Table 1. Chemical composition of pickeringite (EDS)

	Zawartość teoretyczna Formal content	Próbka 1 [% wag.] Sample 1 [vol. %]	Próbka 2 [% wag.] Sample 2 [vol. %]	Próbka 3 [% wag.] Sample 3 [vol. %]
Mg	2,83	2,07	2,66	2,51
Al	6,28	6,10	6,32	6,66
S	14,93	17,29	17,34	17,04
O	70,79	73,94	73,68	73,52
H	5,16	n.o	n.o	n.o
Fe	–	0,60	–	0,27

n.o – nie oznaczono z uwagi na ograniczenia metody.
 n.o – not analyzed due to the method restriction.

krystalizują one z wód podziemnych, które w czasie kapilarnego wznoszenia wzbogacają się w ww. jony. O podobnej genezie tego typu naszkorupień wietrzeniowych pisali już Parnell i Roderic (1982). Pojawienie się omawianej paragenety mineralnej pickeringit–alunogen–epsomit należałoby wiązać ze zróżnicowanym tempem rozwoju procesów hipergenicznych, zmianami stężeń jonów Mg^{2+} oraz Al^{3+}

Tab. 2. Dane chemiczne alunogenu (EDS)
Table 2. Chemical composition of alunogen (EDS)

	Zawartość teoretyczna Formal content	Próbka 1 [% wag.] Sample 1 [vol. %]	Próbka 2 [% wag.] Sample 2 [vol. %]	Próbka 3 [% wag.] Sample 3 [vol. %]
Mg	8,32	8,30	8,32	8,39
S	14,84	14,38	14,34	14,53
O	71,56	77,32	77,34	77,08
H	5,29	n.o	n.o	n.o
Fe	–	–	–	–

n.o – nie oznaczono z uwagi na ograniczenia metody.
 n.o – not analyzed due to the method restriction.

w roztworach krystalizacyjnych oraz zmienną rozpuszczalnością powstających siarczanów, warunkującą ich przetrwanie w określonych warunkach środowiskowych. Pickeringit tworzy się w czasie, gdy zostają uruchamiane zarówno jony Mg^{2+} , jak i Al^{3+} , natomiast krystalizacja alunogenu rozpoczynałaby się w momencie niedostatecznej dostawy jonów Mg^{2+} , przy silnym wzbogaceniu roztworu w jony

Al³⁺. Zdaniem autorów, współwystępowanie asocjacji mineralnej pickeringit–alunogen–epsomit oraz kaolinitu wskazuje na zaawansowane stadium przeobrażeń hipergenicznych skał formacji łupków z Gór Pieprzowych.

WNIOSKI

Procesy przeobrażeń zachodzące w sposób ciągły w obrębie badanego kompleksu skał z Gór Pieprzowych, przebiegają wieloetapowo i mają złożony charakter. W zdecydowanej przewadze odbywają się one w warunkach hipergenicznych. Prowadzą one do powstawania wielu faz krystalicznych, w tym siarczanów lub kaolinitu. Kierunek wietrzenia jest uzależniony od składu mineralnego skały ulegającej tym przemianom. Na przykład obecność pirytu w skałach mułowcowych warunkuje powstawanie charakterystycznych kulistych skupień siarczanów. Badania fazowe tych wykwitów pozwoliły stwierdzić, że nie są to minerały z grupy alunitu, jak dotychczas sądzono, a asocjacja mineralna pickeringit–alunogen–epsomit, przy wyraźnej przewadze tego pierwszego. Fazy te powstają w specyficznych warunkach i są bardzo wrażliwe na zmiany środowiskowe, zwłaszcza wahania wilgotności. Przedstawione badania potwierdzają, że termin „łupek alunowy” w odniesieniu do utworów z Gór Pieprzowych, a zwłaszcza do łupków ilastych pozbawionych pirytu, jest nieuzasadniony.

Autorzy pragną podziękować Pani dr inż. Magdalenie Dumańskiej-Słowik oraz Panu mgr. Adamowi Gawłowi za pomoc w wykonaniu badań mineralogicznych (SEM, XRD). Dziękujemy również redaktorowi naczelnemu Przeglądu Geologicznego – dr. hab. Andrzejowi Gąsiewiczowi oraz recenzentom pracy za krytyczne uwagi i konstruktywne sugestie, które istotnie przyczyniły się do poprawy manuskryptu. Badania terenowe oraz pobór próbek w obrębie rezerwatu przyrody Gór Pieprzowych były możliwe za zgodą Regionalnego

Dyrektora Ochrony Środowiska w Kielcach.

Niniejszą pracę realizowano w ramach grantu dziekańskiego nr 15.11.140.642 oraz badań statutowych nr 11.11.140.319 WGGiOŚ AGH, Kraków.

LITERATURA

- ALEXANDROWICZ S.W. 1972 – Góry Pieprzowe – klasyczne odsłonięcie utworów kambry. *Chrońmy Przyrodę Ojczystą*, 28 (5/6): 5–10.
- KOSTRAKIEWICZ K. & POPEK R. 1972 – Góry Pieprzowe jako przyszły rezerwat przyrody. *Chrońmy Przyrodę Ojczystą*, 28: 11–18.
- KOZŁOWSKI R. 1931 – Fosforyty w utworach kambryjskich Sandomierza. *Pos. Nauk. Państw. Inst. Geol.*, 30: 61.
- KRUSZEWSKI Ł. 2013 – Supergene sulphates minerals from the burning coal mining dumps in the Upper Silesian Coal Basin, South Poland. *Inter. J. Coal Geol.*, 105: 91–109.
- KUHL J. 1931a – Sprawozdanie z badań petrograficznych nad utworami środkowo-kambryjskimi Gór Pieprzowych koło Sandomierza. *Pos. Nauk. Państw. Inst. Geol.*, 23: 24–26.
- KUHL J. 1931b – O tworzeniu się kaolinitu i alunitów we wschodniej części Gór Świętokrzyskich (Góry Pieprzowe) w okolicy Sandomierza. *Sprawozdania z Czynności i Posiedzeń PAU*, 36 (8): 665–675.
- MICHNIAK R. 1969 – Petrografia ryfeju i kambry wschodniej części Gór Świętokrzyskich. *Stud. Geol. Pol.*, 30: 1–106.
- PARAFINIUK J. 1992 – Fibroferrite, slavikite and pickeringite from the oxidation zone of pyrite-bearing schists in Wieściszowice (Lower Silesia). *Miner. Pol.*, 22 (1): 3–13.
- PARNELL JR. & RODERIC A. 1982 – Weathering processes and pickeringite formation in a sulfidic schist: a consideration in acid precipitation neutralization studies. *Environ. Geol.*, 4 (3/4): 209–215.
- PRZEWŁOCKI Z. 2000 – Środowisko depozycji kambryjskiej formacji łupków z Gór Pieprzowych, Góry Świętokrzyskie. Niepublikowana Rozprawa Doktorska. Arch. Uniwersytetu Warszawskiego.
- SAMSONOWICZ J. 1920 – O stratygrafii kambry i ordowiku we wschodniej części Gór Świętokrzyskich. *Pos. Nauk. Państw. Inst. Geol.*, 1 (1): 1–19.
- SZYMAŃSKA H. 1957 – Fosforyty Gór Pieprzowych koło Sandomierza. *Prz. Geol.*, 5 (9): 431–432.
- WAWRYK W. 1932 – Wyniki mikroskopowo-chemicznej analizy fosforytów kambryjskich z okolicy Sandomierza. *Rocz. Pol. Tow. Geol.*, 8 (1): 266–272.

Praca wpłynęła do redakcji 11.06.2014 r.
Akceptowano do druku 12.01.2016 r.