

## Osady źródeł wód siarczkowych Karpat i zapadliska przedkarpackiego

Jacek Rajchel\*, Mariola Marszałek\*\*, Lucyna Rajchel\*\*\*

*Źródła wód siarczkowych Karpat i zapadliska przedkarpackiego posiadają charakterystyczne osady, będące efektem procesów biogenicznych i chemicznych. Na osad ten składają się głównie kolonie bakterii siarkowych barwy białej, różowej, purpurowej i fioletowej, usytuowane w niszach źródłowych i na drodze odpływu wody. W wyniku procesów metabolicznych bakterie te doprowadzają do strącania substancji mineralnych: siarki i gipsu. Są one podścielone przez osad czarny, bogaty w minerały wyniesione z podłoża przez wypływającą wodę, oraz w obumarłą materię organiczną i piryt, jak również siarkę i gips.*

**Słowa kluczowe:** źródło siarczkowe, siarka, gips, piryt, siarkowodor, bakterie siarkowe, Karpaty, zapadlisko przedkarpackie

Jacek Rajchel, Mariola Marszałek, Lucyna Rajchel — **Deposits of sulphurous spring waters from the Carpathians and the Carpathian Foredeep (southern Poland).** Prz. Geol., 48: 1174–1180.

*S u m m a r y.* Springs of sulphurous water in the Carpathians and the Carpathian Foredeep reveal characteristic deposits, which are result of biogenic and chemical processes. These deposits consist mainly of white, pink, purple or violet colonies of sulphuric bacteria, localized on the bottoms of the springs and along their water outlets. Metabolic processes of these bacteria result in precipitation of mineral substances: sulphur and gypsum. These coloured deposits are underlain by black deposits rich in minerals, derived from the basement by the spring water, as well as in organic matter and pyrite, and subordinate sulphur and gypsum.

**Key words:** sulphurous spring, sulphur, gypsum, pyrite, sulphuretted hydrogen, sulphuric bacteria, Carpathians, Carpathian Foredeep

Przedmiotem badań było określenie składu mineralnego osadów tworzących się w niszach i na drodze odpływu wód z wybranych źródeł siarczkowych Karpat zewnętrznych i zapadliska przedkarpackiego. Osady te powstają na drodze biogenicznej i chemicznej (Strzeszewski, 1913; Kubica & Osmólski, 1965; Rajchel, 1996). W pierwszym przypadku są one rezultatem metabolizmu żyjącej w wodach źródeł zróżnicowanej grupy bakterii siarkowych, głównie z rodzaju Chromatium, Thiothrix i Beggiatoa (Strzeszewski, 1913; Turowska, 1934; Jarocka & Kłosowska, 1966; Rajchel i in., 2000) w drugim dochodzi do ich wytrącenia w wyniku utlenienia siarkowodoru lub reakcji z zawartymi w wodzie jonami metali (Kotelko i in., 1979).

Inny rodzaj osadu powstaje w źródłach szczaw. Przy udziale bakterii żelazistych (Rajchel i in., 1999a, b) strącane są rdzawe, koloidalne osady hydrohematytu lub goethytu, dające niekiedy nagromadzenia ochry (Świdziński, 1972; Hubicka-Ptasińska i in., 1984; Kotlarczyk & Ratajczak, 1996), a przy udziale bakterii manganowych dochodzi do wytrącania się wodorotlenku manganu. W przypadku szczaw bogatych w węglan wapnia powstaje ciężki osadu martwicy wapienno-ochrowej (Rajchel & Rajchel, 1999), luźny muł wapienny (Rajchel, 1996) lub naskorupienia, konkretne i wypełnienia szczelin włóknistym kalcytem lub aragonitem (Hynie, 1963; Kostecka &

Węclawik, 1987; Kostecka, 1992, 1993). Niewątpliwie najpospolitszym osadem związanym ze źródłami wód jest martwica wapienna, zwana tufem wapiennym lub trawertynem, gdy jest silniej zdiagenezowana (Łożek, 1961). Wszystkie te osady są również przyczyną kolmatacji filtrów ujęć wody i sieci wodociagowych (Spadowska i in., 1979; Hynie, 1963; Ratajczak & Witczak, 1983).

Jeszcze innym, znacznie rzadziej spotykanym osadem bardzo gorących źródeł i gejzerów jest martwica krzemionkowa czyli gejzeryt, mający charakter zbudowanego z opalu i chalcedonu abiogenicznego stromatolitu.

### Lokalizacja i charakterystyka wybranych źródeł

Przedmiotem badań było 6 wybranych źródeł siarczkowych bogatych w osady (tab. 1). Trzy z nich są objęte ochroną prawną jako pomniki przyrody nieożywionej (Rajchel & Rajchel, 1999), jedno stanowi podstawę istnienia Uzdrawiska w Swoszowicach. Trzy źródła znajdują się w obrębie jednostki magurskiej Karpat zewnętrznych: „Jacek” w Lipnicy Wielkiej, „Jerzy” w Wierchomli i „Katarzyna” w Rytrze, jedno — „Paweł” w jednostce śląskiej, dwa — „Napoleon” i „Główne” są usytuowane w Swoszowicach w obrębie zapadliska przedkarpackiego (ryc. 1).

Źródło „Jacek” znajduje się w Lipnicy Wielkiej na Orawie, na prawym brzegu Lipniczanki, w odległości 1,2 km od rozwidlenia z drogą w kierunku granicy państwa (Rajchel, 1996, 1999, 2000) i jest usytuowane w obrębie formacji magurskiej strefy bystrzyckiej w strefie poprzecznego uskoku Ryzowana–Lipnica (Aleksandrowski, 1989). Wypływa ono ze szczeliny w grubej ławicy piaskowca formując niewielkie zagłębienie w stożku napływowym dopływu Lipniczanki (ryc. 2). Źródło „Jacek” posiada wydajność 20 l/min, a wypływająca woda jest typu  $\text{HCO}_3\text{-Cl-Ca-Na}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ . Mineralizacja wody wynosi 0,6 g/dm<sup>3</sup>, pH 7,4, temperatura 7,8°C i zawartość  $\text{H}_2\text{S}$  12,2 mg/dm<sup>3</sup>. W niszy źródła występują białe bakterie w postaci

\*Zakład Geologii Ogólnej i Matematycznej, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Akademia Górniczo-Hutnicza, al. Mickiewicza 30; 30-059 Kraków; e-mail: jrajchel@geolog.geol.agh.edu.pl

\*\*Zakład Mineralogii, Petrografii i Geochemii, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, al. Mickiewicza 30; 30-059 Kraków; e-mail: mmarszal@uci.agh.edu.pl

\*\*\*Katedra Stratygrafii i Geologii Regionalnej, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Akademia Górniczo-Hutnicza, al. Mickiewicza 30; 30-059 Kraków; e-mail: rajchel@geolog.geol.agh.edu.pl.



Ryc. 1. Mapa geologiczna Karpat i zapadliska przedkarpackiego z zaznaczeniem położenia badanych źródeł wód siarczkowych. Źródła: 1 — „Jacek” w Lipnicy Wielkiej, 2 — „Jerzy” w Wierchomli, 3 — „Katarzyna” w Rytrze, 4 — „Paweł” w Polichtach, 5 — „Główne” i 6 — „Napoleon” w Swoszowicach

Fig. 1. Geological map of the Carpathians and the Carpathian Foredeep with the localization of the springs of sulphurous waters studied. Springs: 1 — „Jacek” in Lipnica Wielka, 2 — „Jerzy” in Wierchomla, 3 — „Katarzyna” in Rytro, 4 — „Paweł” in Polichty, 5 — „Główne” and 6 — „Napoleon” in Swoszowice

frędzli, a droga odpływu wody jest pokryta bardzo obfitym i grubym, białym, częściowo skonsolidowanym osadem, podścielonym luźnym osadem czarnej barwy.

Źródło „Jerzy” znajduje się w Wierchomli na lewym brzegu potoku Izwór, 1,8 km powyżej kościoła, przy samej drodze biegnącej wzdłuż potoku. W jego podłożu znajdują się gruboławicowe piaskowce z Piwnicznej formacji magurskiej (Ostrowicka, 1970; Chrzastowski i in., 1995). Wyprowadza ono wodę o mineralizacji 0,4 g/dm<sup>3</sup>, pH 7,5, temperaturze 8°C i zawiera 10,2 mg/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>S, a jej typ chemiczny jest HCO<sub>3</sub>-Ca-Mg, H<sub>2</sub>S. Owalna nisza źródła, o dłuższej średnicy 1,3 m, jest pokryta fioletowym osadem, podczas gdy droga odpływu — obfitym osadem białym. Oba te osady podścielone są osadem czarnym, szczególnie obfitym na drodze odpływu.

Źródło „Katarzyna” znajduje się na prawym brzegu potoku Rozтока Wielka w Rytrze, na wysokości wejścia do gminnego parku ekologicznego. Wypływa ono ze szczeliny w grubej ławicy piaskowca z ogniwa piaskowca z Piwnicznej formacji magurskiej (Golonka & Rączkowski, 1984; Oszczytko & Wójcik, 1993). Jest to woda o mineralizacji 0,5 g/dm<sup>3</sup>, pH 7,8, zawartości H<sub>2</sub>S 10,7 mg/dm<sup>3</sup>, temperaturze 9,3°C i składzie HCO<sub>3</sub>-Ca-Na. Niewielką niszę źródła, o średnicy 30 cm, ściany szczeliny piaskowca i drogę odpływu wody pokrywa skonsolidowany biały osad, podścielony w źródle i na drodze odpływu luźnym osadem czarnym.

Źródło „Paweł” znajduje się na prawym brzegu potoku, w pobliżu Ośrodka Edukacji Ekologicznej Polichty-Sucha Góra na obszarze Zespołu Parków Krajobrazowych Pogó-

Tab. 1. Analizy chemiczne wody z badanych źródeł

Źródło	H <sub>2</sub> S mg/dm <sup>3</sup>		Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+,3+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Jacek	12,2	a	44,6	1,17	0,04	0,8	74,86	15,34	0,02	57,9	61,62	246,3
		b	27,9	0,28	0,08	0,14	53,8	17,89	0,01	23,48	18,4	58,06
Jerzy	10,2	a	10,75	1,69	0,02	1,04	51,7	17,84	0,09	3,6	22,11	228,1
		b	10,13	0,88	0,04	0,5	56,8	32,15	0,07	2,32	10,7	87
Katarzyna	10,7	a	46,4	1,57	0,02	0,4	71,89	13,54	0,01	20,2	19,6	362,3
		b	29,7	0,59	0,04	0,1	53,1	16,4	0,00	8,1	5,7	86
Paweł	15,5	a	22,3	1,02	0,04	0,6	90,74	7,75	0,05	12,8	44,82	322,1
		b	15,55	0,32	0,00	0,16	73,4	10,2	0,00	5,5	14,2	80,2
Główne	62,8	a	46,8	8,5	0,09	5,97	547,0	92,05	0,01	62,05	1277,8	564,4
		b	5,46	0,59	0,03	0,37	73,09	20,27	0,00	4,65	70,69	24,58
Napoleon	61,1	a	72,3	8,9	0,09	4,2	497,0	97,28	0,00	62,05	1247,8	533,9
		b	8,64	0,63	0,03	0,27	68,21	22,00	0,00	4,79	71,16	23,97

a — mg/dm<sup>3</sup>; b — % milivali



**Ryc. 2.** Źródło „Jacek” w Lipnicy Wielkiej. Widoczny obfity biały osad na drodze odpływu wody  
**Fig. 2.** The „Jacek” spring in Lipnica Wielka. White, abundant deposit along the water outflow is visible

rza, a jest usytuowane w obrębie warstw istebniańskich w strefie uskoku. Dno owalnej miski o średnicy 1,5 m pokrywa fioletowy osad, podścielony osadem czarnym, podczas gdy wypełniająca ją woda przepięmiona jest długimi na ponad 0,5 m białymi nitkowatymi koloniami bakterii siarkowych, co jest jedynym tego rodzaju zjawiskiem w Kar-



**Ryc. 3.** Źródło „Główne” w Swoszowicach. Odpływ wody odkrytym korytem, którego dno pokrywa biały osad podścielony osadem czarnym i powleczone osadem purpurowym  
**Fig. 3.** The „Główne” spring in Swoszowice. Water flows in an open trench with its bottom covered with white deposits underlain by black deposit and cover with purple one

patach (Rajchel, 2000); drogę odpływu pokrywa osad biały. Źródło posiada wodę  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  o mineralizacji  $0,5 \text{ g/dm}^3$ , wydajności  $10 \text{ l/min}$ , pH 7,1, temperaturze  $8,8^\circ\text{C}$  i zawartości  $\text{H}_2\text{S}$   $15,5 \text{ mg/dm}^3$ .

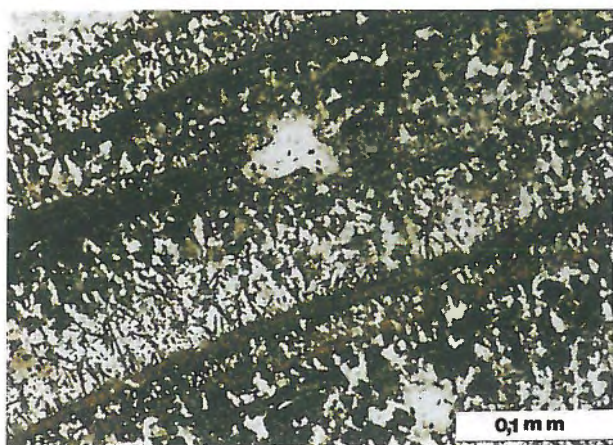
Źródło „Główne” i „Napoleon” znajdują się w Swoszowicach, w obrębie południowej części bardzo wąskiego w tym rejonie zapadliska przedkarpacciego (Rajchel, 1998, 1999). Siarkowodór tych źródeł jest związany z ewaporatowym poziomem gipsu i anhydrytu środkowego badenu (Garlicki, 1964; Kleczkowski & Myszka, 1989), usytuowanym pomiędzy osadami ilastymi. Lokalnie siarczany te uległy procesowi chemicznej redukcji w osiarkowane wapień i margle.

Źródło „Główne” jest wykorzystywane dla celów balneologicznych i znajduje się nieco poniżej Zakładu Leczniczego w Swoszowicach. Posiada wodę typu  $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  o mineralizacji  $2,6 \text{ g/dm}^3$ . Zawartość  $\text{H}_2\text{S}$  wynosi  $62,8 \text{ mg/dm}^3$ , temperatura  $10,2^\circ\text{C}$ , pH 6,7. Woda z ujętego obudowaną studnią źródła wypływa przez rurę z PCV, do odkrytego rowu odprowadzającego (ryc. 3). Wnętrze rury, powyżej poziomu wypływającej wody, pokryte jest białym, gładkim osadem grubości do paru milimetrów. Betonowe płyty wznoszące ściany rowu są w strefie rozprysku wypływającej wody obrosnięte grubym miejscami na  $10 \text{ mm}$  białym osadem groniastym lub gruzelkowatym (ryc. 4). Od strony podłoża poszczególne gruzelki posiadają próżnie średnicy do paru milimetrów, na ścianach których osad przybiera stopniowo kolor czarny. Dno rowu na dalszym odcinku jest pokryte luźnym osadem białym i lokalnie purpurowym o charakterze słabo skonsolidowanej „darni”, podścielonych niewielką ilością luźnego osadu barwy czarnej (ryc. 3).

Źródło „Napoleon” jest usytuowane w małej dolince po prawej stronie drogi biegnącej ze wspomnianego zakładu w stronę „zakopiarki”,  $200 \text{ m}$  w prawo od najbliższego skrzyżowania. Posiada wodę typu  $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , o mineralizacji  $2,6 \text{ g/dm}^3$ , temperaturze  $10,1^\circ\text{C}$ , pH 6,8 i zawartość  $\text{H}_2\text{S}$   $61,1 \text{ mg/dm}^3$ . Woda wypływa tu również przez rurę z PCV — oskorupioną wewnątrz białym, gładkim osadem — do niewielkiego zagłębienia. Jego dno i drogę odpływu wody znaczą biały osad podścielony osadem czar-

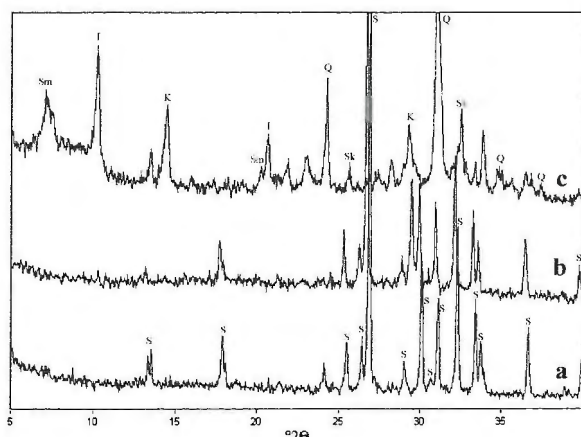


**Ryc. 4.** Biały osad oskorupiający betonowe ściany rowu w strefie rozprysku wody wypływającej ze źródła „Główne” w Swoszowicach  
**Fig. 4.** White crustifications on concrete walls of the trench within the splash zone of the water flowing out off the „Główne” spring in Swoszowice



Ryc. 5. Obraz mikroskopowy białego naskorupienia ze źródła „Główne” w Swoszowicach widocznego na ryc. 4

Fig. 5. Microscopic view of the white crustifications, visible in Fig. 4, from the „Główne” spring in Swoszowice

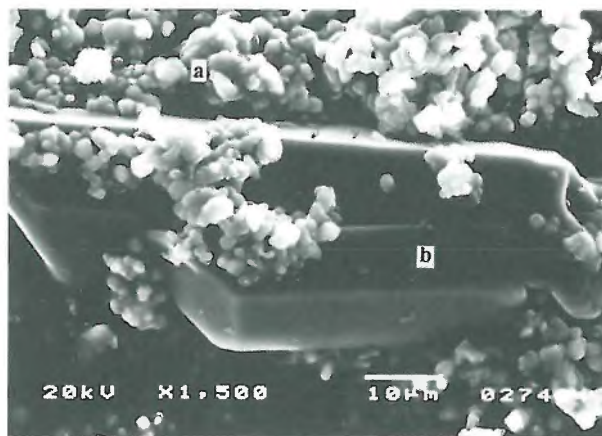


Ryc. 6. Krzywe rentgenowskie białego osadu ze źródeł: a — „Główne” /oskorupienie/ i b — „Napoleon” /wnętrze rury/ w Swoszowicach, oraz c — „Katarzyna” /nisza/ w Ryttrze. S — siarka, Q — kwarc, K — kaolinit, Sk — skaleń, I — illit, Sm — smektyt  
Fig. 6. X-ray patterns of white deposits from the springs: a — „Główne” (crustifications) and b — „Napoleon” (inside of a drain pipe), both in Swoszowice, c — „Katarzyna” (bottom of the spring) in Rytro. S — sulphur, Q — quartz, K — kaolinite, Sk — feldspar, I — illite, Sm — smectite

nym. W lutym 2000 r. zaobserwowano tu również po raz pierwszy kolonie bakterii purpurowych.

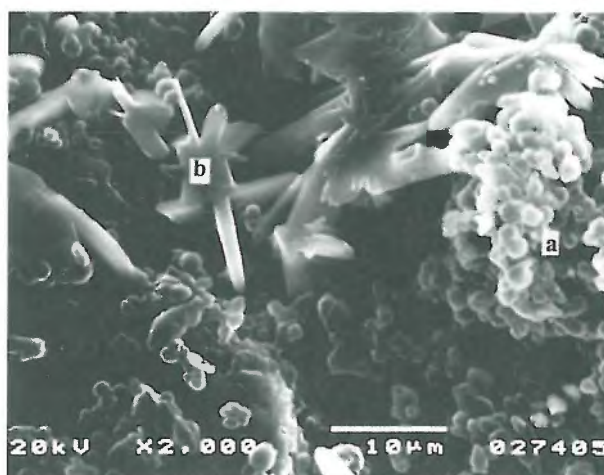
#### Metody badawcze

Wykonano analizy rentgenowskie, w mikroskopie skaningowym i optycznym w świetle odbitym i przechodzącym. Badania rentgenowskie wykonano na preparatach z zawiesiny wysuszonej na płytce podstawowej, korzystając z dyfraktometru TUR M — 62 z goniometrem HZG — 4, z rejestratorem podłączonym *on line* z komputerem IBM PC. Warunki pomiaru: promieniowanie  $\text{CoK}\alpha$  o średniej długości fali  $\lambda = 1.79021$ , szybkość liniowa  $2^\circ$  ( $2\theta/\text{min}$ ), krok kwantowania krzywej dyfrakcyjnej  $0,02^\circ$ , stała czasowa 3, filtr Fe. Rejestrację prowadzono w zakresie  $4-70^\circ$  ( $2\theta$ ), a do opracowania



Ryc. 7. Obraz skaningowy białego osadu ze źródła „Główne” w Swoszowicach. Widoczne drobne ziarna siarki (a) i duże kryształy gipsu (b)

Fig. 7. Scanning image of the white deposit from the „Główne” spring in Swoszowice. Fine grains of sulphur (a) and large crystals of gypsum (b) are visible



Ryc. 8. Obraz skaningowy purpurowego osadu ze źródła „Główne” w Swoszowicach. Widoczne skupienia drobnych ziarn siarki (a) i rozetowe skupienia gipsu (b)

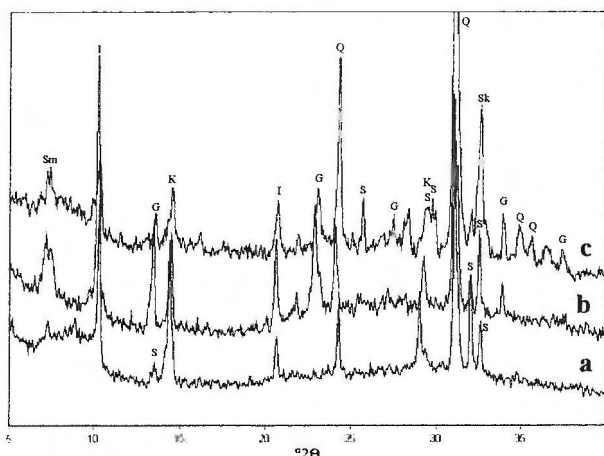
Fig. 8. Scanning image of the purple deposit from the „Główne” spring in Swoszowice. Fine grains of sulphur (a) and rosette aggregates of gypsum (b) are visible

dyfraktogramów zastosowano program XRAYAN i kartoteki wzorcowych dyfraktogramów rentgenowskich JCPDS.

Badania skaningowe wykonano w mikroskopie JEOL 5200 z przystawką do analizy w mikroobszarze EDS Link exl. Preparaty do analizy przygotowano na drodze sedymentacji z zawiesiny osadu w wodzie i napyłano węglem. Badania w mikroskopie optycznym w świetle przechodzącym wykonano na skonsolidowanym osadzie białym, a w świetle odbitym na preparatach z nieskonsolidowanego, wysuszonego osadu zatopionego w żywicy poliuretanowej.

#### Mineralogiczna rola bakterii

Osady źródeł wód siarczkowych powstają w procesach metabolizmu bakterii czerpiących energię życiową z utleniania  $\text{H}_2\text{S}$  do siarki rodzimej, akumulowanej wewnątrz i na zewnątrz komórek (bakterie desulfatyzacyjne — siarko-



**Ryc. 9.** Krzywe rentgenowskie czarnego osadu z dna nisz źródeł: a — „Paweł” w Polichtach, b — „Jerzy” w Wierchomli i c — „Katarzyna” w Rytrze. S — siarka, G — gips, Q — kwarc, Sk — skałen, I — illit, Sm — smektyt, K — kaolinit

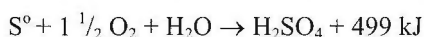
**Fig. 9.** X-ray patterns of black deposits from the bottom of the springs: a — „Paweł” in Polichty, b — „Jerzy” in Wierchomla and c — „Katarzyna” in Rytro. S — sulphur, G — gypsum, Q — quartz, Sk — feldspar, I — illite, Sm — smectite, K — kaolinite

wodorowe), z utleniania zredukowanych form siarki do siarczanów i kwasu siarkowego (bakterie tionowe) lub z redukcji siarczanów (Strzeszewski, 1913; Szafer, 1910; Topińska-Luchter, 1951; Turowska, 1934; Kotelko i in., 1979; Macioszczyk, 1987; Rajchel i in., 2000). Wzbogacenie w substancję mineralną kolonie mikroorganizmów tworzą luźny osad, zwisty kożuch lub cienki nalot pokrywający dno, ściany niszy źródła i drogę odpływu wody, jak również wszystkie przedmioty znajdujące się poniżej lustra wody. Mogą również formować pajęczynowate sieci i zwisające frędzle. Barwa osadów zmienia się od białej, poprzez różową, purpurową do fioletowej, często w obrębie jednego źródła (Rajchel, 2000). Osad ten, i pozostałe formy skupienia, stanowi mieszaninę żywych i obumarłych organizmów z tkwiącymi wewnątrz i na zewnątrz nich skupieniami autochtonicznej substancji mineralnej. W różnym stopniu zawiera on domieszkę minerałów z podłoża, wynoszonych przez wypływającą wodę.

Biały osad tworzony jest głównie przez kolonie bakterii siarkowych z rodzaju *Thiothrix* i *Beggiatoa*. Siarka występuje tu obficie w postaci drobnych, białych ziarenek, a proces jej gromadzenia odbywa się według reakcji:

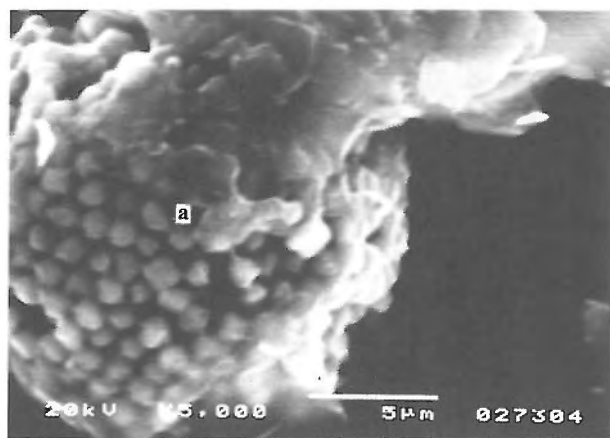


Osady barwy purpurowej i różowej występują w formie delikatnych powłoczek na dnie nisz źródłanych i znajdującej się tam allochtonicznej substancji organicznej, na powierzchni luźnego osadu barwy białej oraz — przy dużych stężeniach siarkowodoru — również poza niszą źródła, na drodze odpływu wody. Są to głównie kolonie fotoautotroficznych, purpurowych bakterii siarkowych z rodzaju *Chromatium*, wykorzystujących energię słońca za pomocą — pełniącą rolę pigmentu — bakteriopurpuryny (Jarocka & Kłosowska, 1966). Utleniają one  $\text{H}_2\text{S}$  do wolnej siarki gromadzonej w swoich komórkach, podczas gdy w ciemności utleniają zgromadzoną siarkę do kwasu siarkowego:



**Ryc. 10.** Obraz skaningowy czarnego osadu ze źródła „Jerzy” w Wierchomli. Widoczne drobne ziarna siarki (a) i rozetowe skupienia gipsu (b)

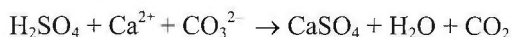
**Fig. 10.** Scanning image of the black deposit from the „Jerzy” spring in Wierchomla. Fine grains of sulphur (a) and rosette aggregates of gypsum (b) are visible



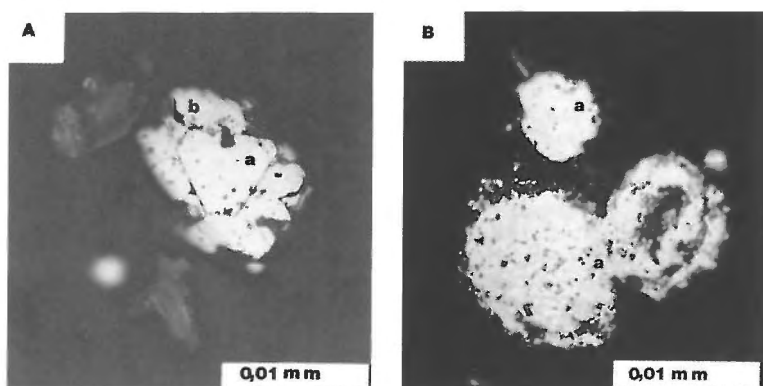
**Ryc. 11.** Obraz skaningowy czarnego osadu ze źródła „Jerzy” w Wierchomli. Widoczne skupienia framboidalnego pirytu (a)

**Fig. 11.** Scanning image of the black deposit from the „Jerzy” spring in Wierchomla. Aggregates of framboidal pyrite (a) are visible

Kwas siarkowy może być produkowany także na drodze biooksydacji siarki, siarczków, tiosiarczanów, politionianów, wodorosiarczków, siarczynów i rodanów przez bakterie tionowe z rodzaju *Thiobacillus*. Kwas siarkowy może reagować z jonami wapnia doprowadzając do wytrącenia gipsu:



Osad czarny może być częściowo rezultatem dysymilacyjnej redukcji siarczanów w warunkach beztlenowych przez bakterie, których najczęstszym przedstawicielem jest *Desulfovibrio desulfuricans*. Podstawową czynnością tych bakterii jest redukcja gipsu do węglanu wapnia i siarkowodoru, który następnie może być zredukowany do czystej siarki (Domka & Gąsiorek, 1975). To one są odpowiedzialne za powstanie mioceńskich złóż siarki w zapadlisku przedkarpackim (Czermański, 1960, 1968; Osmólski, 1973). Bakterie te mogą także wykorzystywać siarczyny, tiosiarczany i tioniany, mają również zdolność utleniania wodoru i asymilowania  $\text{CO}_2$ . W koloniach tych bakterii może być także wytwarzany  $\text{FeS}$ , nadający im cha-



**Ryc. 12.** Siarczki żelaza widoczne w świetle odbitym ze źródła: A — „Jacek” w Lipnicy Wielkiej, ziarno pirytu (a) obrośniętego markasytem (b); B — „Paweł” w Polichtach, ziarna framboidalnego pirytu (a)

**Fig. 12.** Iron sulphides in black deposits from the springs: A — „Jacek” in Lipnica Wielka, grain of pyrite (a) overgrown with marcasite (b); B — „Paweł” in Polichty, grains of framboidal pyrite (a)

rakterystyczną czarną barwę (Spandowska i in., 1979). Posiadają one dużą tolerancję warunków środowiska wytrzymując temperaturę do +100°C, pH 4–10, Eh od –350 do +100mV i zasolenie powyżej 5% (Pawlikowski, 1982).

### Charakterystyka mineralogiczna osadów

Przedmiotem badań mineralogicznych był osad biały, purpurowy i czarny ze wspomnianych źródeł.

Osad barwy białej był opisywany dotychczas jako „strażona siarka” (Strzeszewski, 1913) lub „kwiat siarkowy” (Kubica & Osmólski, 1965). Był on pozyskiwany od starożytności do produkcji siarki. W Polsce zbierano go od czasów średniowiecza przy siarczowych źródłach Swoszowic, do momentu uruchomienia tam kopalni siarki ok. 1415 r. (Pazdur, 1960–1961), a także ze źródeł w leżących na SW od Lwowa — Lubieniu i Szkle (Staszic, 1955; Kubica & Osmólski, 1965; Osmólski, 1969, 1971). Bardzo obfity, nieskonsolidowany osad źródeł siarczowych bywa stosowany w charakterze peloidu do celów balneoterapeutycznych, np. w Piešťanach na Słowacji (Franco, 1998), czy też w Barege we Francji, gdzie znany jest pod nazwą *barégine* (Jarocka & Kłosowska, 1966; Dowgiałło i in., 1969).

Według dotychczasowych badań rentgenograficznych białego osadu z trzech orawskich źródeł siarczowych jego składnikami jest głównie koloidalna i krystaliczna siarka oraz gips (Rajchel, 1996).

Przedmiotem badań był biały osad oskorupiający wewnętrzne ściany rur odprowadzających wodę ze źródeł: „Napoleon” i „Główne”, podobnej barwy naskorupienia w strefie rozbryzgu wypływającej wody z tego ostatniego (ryc. 5) oraz biały osad ze źródeł: „Jacek”, „Jerzy” i „Katarzyna”. We wszystkich tych osadach stwierdzono dominującą obecność koloidalnej siarki w postaci ziarn o średnicy do kilku  $\mu\text{m}$  (ryc. 6), zatem zbliżonej do wielkości ziaren siarki pylastej ze złóż w zapadlisku przedkarpackim, np. z Wydrzy, mającej średnicę do 10 m (Pawlikowski, 1982). Rozmiary skrytokrystalicznych ziarn siarki wynikają z wielkości komórek bakterii, w których jest ona odkładana i wynoszą przeciętnie kilka  $\mu\text{m}$ , zarówno u *Beggiatoa* sp. jak i *Chromatium* sp. (ryc. 7). Do wyjątków należą pojedyncze ziarna siarki, których średnica dochodzi do 55 m, powstające w wielkich bakteriach *Beggiatoa gigantea*. Po obumarciu komórek ziarna siarki zlepiają się w niewielkie grudki. Sporadycznie zaobserwowano skupienia blaszek siarki o nieco większych rozmiarach.

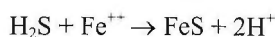
Ze źródła „Główne” w Swoszowicach były opisywane romboidalne kryształy siarki usytuowane w zlepiającej kolonii bakterii „śluzowatej galarecie”, makroskopowo stanowiącej białe frędzle (Strzeszewski, 1913). Przeprowadzone badania nie stwierdziły obecności tak wykształconej siarki w żadnym z badanych preparatów.

Biały osad ze wszystkich badanych źródeł zawiera także euhedralne kryształy gipsu, długości do kilkudziesięciu  $\mu\text{m}$  (ryc. 7).

Purpurowy osad ze źródła „Główne” zawiera głównie skupienia drobnych ziarn koloidalnej siarki, o identycznym wykształceniu jak w osadzie białym. Występują tam również subhedralne, a znacznie rzadziej euhedralne kryształy gipsu wielkości do kilkudziesięciu  $\mu\text{m}$ , często zrosnięte w niewielkie rozety (ryc. 8). Takie rozetowe skupienia kryształów wtórnego gipsu były opisywane ze złoża siarki Czarkowy (Krajewski, 1935).

Czarny osad badano ze źródeł „Katarzyna”, „Jerzy”, „Jacek”, a także „Paweł”, gdzie jest on wyjątkowo obfity i pozbawiony większej ilości domieszek minerałów z podłoża. Osad ten był opisywany ze Swoszowic jako: „czarny osad siarczku żelaza, przez co źródła przybrały wygląd nad wyraz ponury” (Strzeszewski, 1913), a także ze źródła „Bachledów” w Szaflarach (Topińska-Luchter, 1951; Rajchel, 2000). Z pośród wszystkich badanych osadów charakteryzuje się on największą zawartością martwej materii organicznej nadającej mu charakterystyczną czarną barwę. Zawiera również wiele allogenicznych minerałów podłoża, wyniesionych prądem wypływającej wody. Stwierdzono tu obecność takich składników jak: illit, kaolinit, smektyt, kwarc, skalenie (ryc. 9), a według wcześniejszych ustaleń także: kalcyt, muskowit i serycyt (Rajchel, 1996).

Wśród minerałów autogenicznych osad ten zawiera zróżnicowane ilości siarki, gipsu (ryc. 10) i bakteryjnego, framboidalnego pirytu (ryc. 11). Siarczek żelazawy — piryt i markasyt — może powstawać tu także poprzez reakcję siarkowodoru z zawartymi w wodzie jonami  $\text{Fe}^{++}$ :



Piryt tworzy samodzielne, rozproszone ziarna, obwódki na allogenicznym kwarcu lub skupienia do 15  $\mu\text{m}$  średnicy. Markasyt występuje często w postaci otoczek na ziarnach pirytu (ryc. 12). Niewielkie ilości idiomorficznego pirytu (0,28%), także częściowo zlimonityzowanego, są opisywane ze złóż siarki w Czarkowych (Krajewski, 1935) oraz w Wydrzy (Pawlikowski, 1982), a jego obecność jest wiązana z lokalnymi warunkami redukcyjnymi.

Gips występuje w czarnym osadzie w postaci bardzo długich, euhedralnych, słupkowatych kryształów — indywidualnych lub zrosniętych w rozety (źródło „Katarzyna”), jak również w formie kryształów subhedralnych (w źródle „Jacek” — rozety) i anhedralnych. Siarka nie odbiega wykształceniem od występującej w dwu poprzednich osadach. Pomiedzy gipsem występującym we wszystkich rodzajach osadów siarczowych źródeł karpackich i źródle z zapadliska przedkarpackiego nie stwierdzono istotnych różnic w wykształceniu i rozmiarach kryształów i ich skupień. Podobna sytuacja dotyczy opisywanej siarki.

Podobnego typu czarny osad stwierdzano w filtrach ujęć wodnych na terenie Krakowa. Są one mieszaniną kolomorficznych, drobnokrystalicznych siarczków żelaza o składzie

chemicznym zbliżonym do pirytu, występujące w trzech fazach jako: troilit, greigit i mackinawit. Powstały one z siarczanów w redukcyjnym środowisku, w wyniku rozkładającej się materii organicznej lub pod wpływem bakterii siarkowych (Kucha i in., 1977; Ratajczak & Witczak, 1983).

### Wnioski

1. Osad źródeł wód siarczkowych Karpat i zapadliska przedkarpackiego powstaje głównie w wyniku działalności bakterii siarkowych.

2. Osad biały występuje we wszystkich źródłach wód siarczkowych niezależnie od ilości  $H_2S$  i od budowy geologicznej podłoża. Jego głównymi składnikami mineralnymi jest koloidalna siarka i w mniejszej ilości krystaliczny gips.

3. W źródłach o zawartości  $H_2S$  powyżej  $50 \text{ mg/dm}^3$  występuje także osad purpurowy, którego mineralnym składnikiem jest głównie koloidalna siarka. Największy rozkwit budujących ten osad bakterii ma miejsce wiosną i późnym latem. Zbyt intensywne lub słabe nasłonecznienie wpływa niekorzystnie na rozwój tych bakterii.

4. Osad czarny występuje we wszystkich siarczkowych źródłach, stanowiąc podłoże dla wyżej wymienionych osadów. Składa się on głównie z obumarłej materii organicznej, allogenicznymi minerałami podłoża oraz niewielkiej ilości pirytu, głównie framboidalnego i jeszcze mniejszej ilości siarki i gipsu.

5. Nie stwierdzono istotnych różnic w wykształceniu i rozmiarach kryształów gipsu i siarki we wszystkich rodzajach osadów pomiędzy siarczkowymi źródłami Karpat i zapadliska przedkarpackiego.

Autorzy pragną podziękować Panu Prof. A. Piestrzyńskiemu za pomoc w identyfikacji minerałów w świetle odbitym oraz Panu mgr. inż. W. Franusowi za wykonanie analiz rentgenowskich.

Praca została wykonana w ramach tematów badawczych AGH: nr 10.10.140.507, 11.11.140.598 i 11.11.140.408.

### Literatura

ALEKSANDROWSKI P. 1989 — Geologia strukturalna płaszczowiny magurskiej w rejonie Babiej Góry. Stud. Geol. Pol., 96: 1–134.  
 CHRZAŚTOWSKI J., NEŚCIERUK P. & WÓJCIK A. 1995 — Szczegółowa Mapa Geologiczna Polski. Arkusz Muszyna. Skala 1: 50 000. Wyd. Kart. PAE S.A.  
 CZERMIŃSKI J. 1960 — Struktury mikroorganizmów siarki rodzimej w tortonie. Kwart. Geol., 4: 531–537.  
 CZERMIŃSKI J. 1968 — Redukcyjne środowisko i zawadnianie złóż siarki niezbędnym warunkiem ich istnienia. Kwart. Geol., 12: 935–940.  
 DOMKA F. & GĄSIÓREK J. 1975 — Rola mikroorganizmów w procesie powstawania złóż siarki okolic Podkarpacia. Prz. Geol., 23: 61–65.  
 DOWGIAŁŁO J., KARSKI A. & POTOCKI I. 1969 — Geologia surowców balneologicznych. Wyd. Geol., Warszawa: 1–296.  
 FRANCO O. 1998 — Piešt'any — thermal  $H_2S$  water and mud. International J. Geos. Environm. Geol., 36: 215–218.  
 GARLICKI A. 1964 — Autochtoniczna seria solna w miocenie podkarpacia na zachód od Wieliczki. Kwart. Geol., 8: 841–853.  
 GOŁONKA J. & RĄCZKOWSKI W. 1984 — Objasnienia do Szczegółowej Mapy Geologicznej Polski. Arkusz Piwniczna. Skala 1: 50 000. Wyd. Geol.: 1–85.  
 HUBICKA-PTASIŃSKA M., RATAJCZAK T. & WĘCŁAWIK S. 1984 — Ochry ze źródeł wód mineralnych w dorzeczu Popradu (polskie Karpaty fliszowe). Kwart. AGH, Geologia, 10: 55–87.  
 HYNIE O. 1963 — Hydrogeologie ČSSR. II. Minerálne vody. Československá Akademie Vid, Praha: 1–797.  
 JAROČKA A & KŁOSOWSKA T. 1966 — Studia mikroflory swoistej wód leczniczych. Problemy Uzdrawiskowe, 30: 7–26.  
 KLECZKOWSKI A. & MYSZKA J. 1989 — Hydrogeologia regionu Krakowa. [W:] Rutkowski J. (red.) — Przew. 60 Zjazdu Pol. Tow. Geol., Kraków: 162–179.

KOSTECKA A. 1992 — Calcite weins in travertines at Besenova (Lip-towska Kotlina Basin, Slovakia). Miner. Pol., 23: 3–12.  
 KOSTECKA A. 1993 — Calcite from the quaternary spring waters at Tylicz, Krynica, Polish Carpathians. Sedimentology, 40: 27–39.  
 KOSTECKA A. & WĘCŁAWIK S. 1987 — Mineral water deposits in vicinity of Tylicz (Beskid Niski Range, Polish Flysch Carpathians). Ann. Soc. Geol. Pol., 57: 37–58.  
 KOTELKO K., SEDLACZEK L. & LACHOWICZ T. M. 1979 — Biologia bakterii. PWN, Warszawa: 1–538.  
 KOTLARCZYK J. & RATAJCZAK T. 1996 — Budowa i geneza pokryw ochrowych w Karpatach na przykładzie wystąpienia w Czerwonkach Hermanowskich k. Rzeszowa. Prz. Geol., 44: 817–826.  
 KRAJEWSKI R. 1935 — Złoże siarki w Czarkowach. Spraw. Państw. Inst. Geol., 8: 27–64.  
 KUBICA B. & OSMÓLSKI T. 1965 — Notatki z historii kopalnictwa siarkowego w Polsce. Prz. Geol., 13: 260–262.  
 KUCHA H., RATAJCZAK T. & WITCZAK S. 1977 — The nature of sulphur compounds in well-encrusting sediments. Miner. Pol., 8: 83–97.  
 KURTZ W. 1965 — Bakterie siarkowe w rudzie siarkowej z Piaseczna. Kwart. Geol., 9: 216–231.  
 LOŹEK V. 1961 — Travertines. [In:] INQUA, VI<sup>th</sup> International Congress, I, Pr. Państw. Inst. Geol., 34: 81–85.  
 MACIOSZCZYK A. 1987 — Hydrogeochemia, Wyd. Geol.: 1–475.  
 OSMÓLSKI T. 1969 — Siarka w zapadlisku przedkarpackim w latach 1415–1921. Kwart. Geol., 13: 233–252.  
 OSMÓLSKI T. 1971 — Historia badań genezy siarki w zapadlisku przedkarpackim w Polsce. Biul. Państw. Inst. Geol., 246: 163–179.  
 OSMÓLSKI T. 1973 — Problemy genezy i wieku koncentracji siarki. Kwart. Geol., 17: 310–325.  
 OSTROWICKA H. 1970 — Wody mineralne Łomnicy i Wierchomli. Spraw. z Pos. Kom. Nauk. PAN, Oddz. Kraków, 14: 252–255.  
 OSZCZYPKO N. & WÓJCIK A. 1993 — Objasnienia do Szczegółowej Mapy Geologicznej Polski. Arkusz Nowy Sącz. Skala 1:50 000. Wyd. Geol., Warszawa: 1–87.  
 PAWLIKOWSKI M. 1982 — Studium mineralogiczno-petrograficzne produktów przeobrażeń gipsów mioceńskich w złożu siarki Wodrza. Pr. Miner. PAN, 72: 1–60.  
 PAZDUR J. 1960–61 — Zarys dziejów górnictwa na ziemiach polskich. I i II. Pr. Hist. Górn. i Hutn. PAN, Inst. Hist. Kult. Mater., Wyd. Górnico-Hutnicze, Katowice: 1–210, 1–276.  
 RAJCHEL J., CHRZAŚTOWSKI J. & RAJCHEL L. 1999 — Mofeta ze Żłockiego k/Muszyny w jednostce magurskiej zewnętrznych Karpat fliszowych. Prz. Geol., 47: 657–665.  
 RAJCHEL L. 1996 — Wody siarczkowe w okolicy Lipnicy na Orawie. Chrońmy Przyrodę Ojczystą, 52: 50–58.  
 RAJCHEL L. 1998 — Wody mineralne i akrotapegi Krakowa. Prz. Geol., 46: 1139–1145.  
 RAJCHEL L. 1999 — Springs of sulphurous waters in Orawa (Poland). XXIX Congress of International Association of Hydrogeologists: Hydrogeology and Land Use Management, Bratislava, Slovak Republic, 6–10 September, 1999: 99–102.  
 RAJCHEL L. 2000 — Źródła wód siarczkowych w Karpatach polskich. Kwartalnik AGH, Geologia, 26: 309–373.  
 RAJCHEL L. & RAJCHEL J. 1999 — Karpackie źródła wód mineralnych — pomnikami przyrody nieożywionej. Prz. Geol., 47: 911–919.  
 RAJCHEL L., RAJCHEL J. & WOŁOWSKI K. 2000 — Mikroflora wód siarczkowych. XVII Konf. Paleontologów, Kraków: 62–64.  
 RATAJCZAK T. & WITCZAK S. 1983 — Mineralogia i hydrogeochemia żelaza w kolmatacji filtrów studziennych ujmujących wody czwar-torzędowe. Z. Nauk. AGH, Geologia, 29: 1–229.  
 SPANDOWSKA S., DANIELAK K. & ZIEMOWSKI A. 1979 — Metodyka bakteriologicznego badania wód podziemnych i gruntów. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa: 1–190.  
 STASZIC ST. 1955 — O ziemiordztwie Karpatow. Klasycy Geologii Polskiej. Wyd. Geol.: 1–390.  
 STRZESZEWSKI B. 1913 — Przyczynek do znajomości flory wód siarczanych okolic Krakowa. Nakładem Akademi Umiejętności w Krakowie: 139–163.  
 SZAFER W. 1910 — Przyczynek do znajomości siarkoflory okolic Lwowa. Bull. Intern. Acad. Sci., Cracovie, Cl. Sci. Math. Nat., Sr. B. Sci. Nat., 3, B: 161–167.  
 ŚWIDZIŃSKI H. 1972 — Geologia i wody mineralne Krynicy. Pr. Geol. PAN, 70: 1–105.  
 TOPIŃSKA-LUCHTER. A. 1951 — Zagadnienia zależności pomiędzy mikroflorą a chemizmem wód w źródłach siarcznych. Pr. Kom. Farmac., Pol. Akad. Umiej., 3: 225–299.  
 TUROWSKA I. 1934 — Contribution à l'étude des sulfobactéries. Bull. Intern. Acad. Pol. Sci. Lettres, Cl. Sci. Math. Nat., Sr. B I: Sci. Nat. (I), (1933): 45–66, 135–138, 139–148.