

## GENEZA STREFOWOŚCI WYSTĘPOWANIA MINERAŁÓW STRONTU I BARU W ZŁOŻACH SIARKI PIASECZNO – MACHÓW – JEZIÓRKO

UKD 550.42:546.42/.431]:553.661.1(438 – 12)

Przedstawiono wyniki obserwacji prowadzonych przez autora, od początku lat 60-tych, nad występowaniem minerałów strontu, baru, wapnia, w polskich złożach siarki. Dotyczą one prawidłowości w przestrzennym ich rozmieszczeniu, obserwowanych w złożach siarki Piaseczno – Machów – Jeziórko, a nawet w dawniej eksploatowanych złożach: Czarkowy, Posądy i Swoszowicach. Podstawę dla badań stanowiła kolekcja (kilka tysięcy okazów) form krystalicznych siarki, celestynu i strontjanitu, barytu, aragonitu i pseudomorfoz kalcytu po aragonicie, hauerytu i innych, przeważnie z kopalni w Machowie i Piasecznie. W niewielkim stopniu kolekcję wzbogaciły minerały z Jeziórka, Grzybowa, Czarkowy i Posądy. Dla Swoszowic i rejonu Rybnika musiały wystarczyć dane literaturowe.

W czasie powstawania kolekcji (około 20 lat), profilowano wyrobiska oraz notowano obserwacje o charakterze mineralizacji. Dopiero dokładne zlokalizowanie kolekcji na planie kopalni oraz dokładne zidentyfikowanie, m.in., metodami rentgenowskimi, poparte szczegółowymi badaniami mineralogicznymi i geochemicznymi, w tym izotopów stałych tlenu, siarki i węgla w minerałach, pozwoliło dostrzec pewne prawidłowości i uchwycić charakterystyczne zmiany w rozwoju form krystalicznych, od wychodni w Piasecznie do obszarów głębokiego zalegania rudy siarki w Machowie czy Jeziórku. Wspomniane wyżej badania wykonano przy współpracy Zakładu Fizyki Jądrowej UMCS oraz Instytutu Mineralogii, Geochemii i Petrografii Uniwersytetu Warszawskiego.

### KRYSTALICZNE FORMY MINERAŁÓW STRONTU I BARU WYSTĘPUJĄCE W ZŁOŻACH SIARKI

#### Kopalnia siarki w Piasecznie

Pierwszą wzmiankę o występowaniu minerałów strontu i baru w nawierconych przez S. Pawłowskiego w marglach siarkonośnych i porowatych wapieniach, występujących na głębokości ok. 100 m, w otworze wiertniczym Sucho-

wola koło Osieka Sandomierskiego (rejon tarnobrzeski) publikuje A. Morawiecki (14). Pierwszym opracowaniem minerałów występujących w utworach siarkonośnych z Tarnobrzega i Szydłowa jest natomiast praca A. Łaszkiwicz (12), oparta na analizie chemicznej, badaniach petrograficznych i pomiarach goniometrycznych, w której autor opisuje nowe nieznane dotychczas typy zbliźniczeń kryształów siarki oraz 27 postaci krystalograficznych kryształów celestynu, wyróżniając w nich 3 typy morfologiczne.

A. Strzyżewska (24) opisuje „palczasty zrost igielkowatych kryształów barytów z Piaseczna wielkości do 1 mm”. T. Tyniec (27) daje szczegółowy opis występowania celestynu i barytu stwierdzając, że jakkolwiek celestyn występuje w całej warstwie siarkonośnej, to szczególnie liczne jego skupienia znajdują się w jej partii stropowej oraz, że częstotliwość jego występowania zwiększa się w miarę zbliżania się do granic złoża – co należy rozumieć: w miarę zbliżania się do wychodni złoża. Opisują go ze stropu złoża celestyn występuje w próżniach rudy siarki warstwowanej. Kryształki są drobne, długości do 1 cm, grubości do 1,5 mm. Występuje również celestyn biały sytki kryptokrystaliczny, tworzący soczewki do 1 m miąższości. W warstwie tej stwierdzono również baryt igielkowaty, o kryształach długości do 1,5 cm i grubości do 2 mm, brązowo-żółtych lub jeszcze drobniejszych, bezbarwnych.

W pakietach rudy ilastej lub marglisto-ilastej, często o wielometrowej miąższości brak barytu, celestyn występujący w cienkich warstewkach, naprzemianlegle z łem ma budowę włóknistą. W próżniach istniejących w rudzie ilasto-marglistej krystalizują największe – znane z Piaseczna kryształy celestynu o długości do 4 cm i więcej, o grubości do 8 mm, najczęściej o długości 2 cm. Są to kryształy zupełnie przezroczyste i bezbarwne.

W czasie własnych przeszło 10-letnich obserwacji autor spotkał jedynie dwa razy duże – do 2 cm kryształy celestynu, a w zbiorach z kop. w Piasecznie istnieje jedynie taki okaz. Z obserwacji geologicznych z lat 1962–1972 oraz notatek z profilowania złoża i opisów zbieranych okazów mineralogicznych z rudy siarki wynika, że okazy celestynu

są tu drobne i igiełkowate. Celestyn całkowicie dominuje nad drobnym igiełkowatym barytem, stwierdzanym sporadycznie. Z Piaseczna znane są wystąpienia aragonitu, powstałe według R. Krajewskiego (8) „w płonnych, jami- stych wapieniach i luźnych węglanowych utworach zbu- dowanych z blaszkowatego aragonitu”. Aragonit pocho- dzi z otworów wiertniczych konturujących północną część złoża. M. Nieć (16) również sygnalizuje występowanie aragonitu ze stref kontaktu ostańców gipsowych z wapie- niem w północnej (wychodnia) części złoża w Piasecznie. Badania aragonitu przeprowadzono w Instytucie Geolo- gicznym metodą rentgenostrukturalną na dyfraktometryr- ze rentgenowskim Geigerflex – Rogaku Denki. Próbką z otworu wiertniczego KZ-31, zawierająca 0,5% Sr okazała się prawie czystym aragonitem, próbka z otworu K-2 z głęb. 18,9–20,9 m, zawierająca mniej niż 0,5% Sr, skła- dała się z aragonitu i kalcytu w stosunku 1:1.

### Kopalnie siarki w Machowie i Jeziórku

W.J. Srebrodolski (22, 23), porównując siarczany strontu i baru złóż tarnobrzeskich i lwowskich stwierdza, że w Machowie celestyn występuje rzadziej, a dodając 8 no- wych do 27 ścian opisanych na kryształach celestynu przez A. Łaskiewiczza (12) udowadnia, że celestyny o takim bo- gactwie wykształcenia krystalograficznego nie były dotych- czas znane. Zdaniem autora (19) powstawanie nacieko- wych form barytu i celestynu wiąże się z procesami odwad- niania złoża, a więc ze współczesną działalnością górniczą.

W końcu lat siedemdziesiątych rozpoczęto badania mineralogiczne złóż siarki w Instytucie Geochemii, Mine- ralologii i Petrografii Uniwersytetu Warszawskiego. E. Pi- lichowska (21), opracowująca geochemię i mineralogię strontu w kopalniach Piaseczno i Machów, w dużej mierze na kolekcji Instytutu Geologicznego, stwierdziła po raz pierwszy istnienie stroncjianitu. Autorka ta dokumentuje fakt pospolitego występowania kryształów celestynu z do- mieszką stroncjianitu (kryształy białe, zmetniałe) i nie- zmiernie rzadkie występowanie czystego celestynu (kryszta- ły przezroczyste oraz celestyn włóknisty); a więc doku- mentuje masowe występowanie stroncjianitu jako mi- nerału powstałego w procesie metasomatycznej zamiany pierwotnego siarczanu strontu zawartego w gipsach na węglan strontu. Obecnie występujące w złożu siarki makro- kryształy celestynu są zdaniem tej autorki III generacją mineralizacji strontowej. Badając zawartość strontu w rudzie siarki, od wychodni w złożu Piaseczno na zachodzie po głęboko (ok. 100 m) zalegającą rudę w Machowie, stwierdziła ona stopniowe zmniejszanie się zawartości Sr w rudzie, w kierunku zapadania złoża (w stosunku do zawartości na wychodni w Piasecznie prawie 10-ciokrotne). Stroncjianit opisany przez autorkę występował w postaci kilkunastocentymetrowej grubości żyły, o lekko różowym zabarwieniu, z kryptokrystalicznym węglanem Sr. W 1979 r. K. Bielecki stwierdza występowanie form krystalicznych stroncjianitu w rudzie siarki w Jeziórku, które obecnie znalezione są też przez autora w kopalni w Machowie.

W Machowie, w rudzie siarki eksploatowanej na ścia- nie wschodniej, aragonitu dotychczas nie znaleziono. W 1977 r., w środkowej części profilu (złoże ściany wscho- dniej), autor znalazł duże skupienie form krystalicznych – kil- kadziesiąt szczątek krystalicznych z pseudoheksagonalnymi trojakami (zbliżnieniami) kalcytu po aragonicie. Krysz- tały są do 2 cm wysokości, 1,5 cm średnicy, pokryte drob- nymi kryształkami kalcytu. Wnętrze kryształu stanowi porowaty – cukrowy kalcyt. Okazy zebrano po dużym pożarze rudy, trwającym kilka tygodni i obejmującym

cały profil złoża (ryc. 1 na okładce). Ostatnio (1985 r.) stwierdzono w spągu złoża konkrecje kuliste bary- tu ciemnobrązowego (ryc. 2). Na otrzymanym od geo- logów kopalni okazie wyraźnie widać miejsce przyrostu konkrecji do wapieni siarkonośnych. Czy jest to forma stalaktytu barytowego, o współśrodkowych (koncentrycz- nych) ciemniejszych i jaśniejszych pierścieniach zarasta- jących kawerny w rudzie, jak to zaobserwowano w 1979 r., w serii złożowej w Jeziórku, nawierconej otworem M 330 na głębokości 146–149 m (ryc. 3)? Takie formy skupień barytu nie znane były dotychczas z kop. Piaseczno i Ma- chów – wydają się być charakterystyczne jedynie dla głęboko zalegającego złoża.

Różnice w wykształceniu najpospolitszych minerałów towarzyszących złożom siarki rejonu tarnobrzeskiego, idąc od wychodni w Piasecznie, poprzez Machów, ku głęboko zalegającemu złożu w Jeziórkach są następujące:

#### Kop. Piaseczno

##### Celestyn

Drobne, igiełkowate osob- niki oraz dużo pylastych białych przerostów. Celest- yn włóknisty. Duże kryszta- ły są bardzo rzadkie, często zmetniałe, mleczne. Wystę- powanie w całym profilu złoża z tendencją do częst- szego występowania w jego stropie i ku wychodni. Śred- nia ważona zawartość Sr w rudzie wynosi powyżej 1%, według E. Pilichowskiej (21).

#### Kop. Machów

##### Celestyn

Częste, duże, dobrze wy- kształcone osobniki. Prze- ważają kryształy całkowicie zmetniałe, mleczne lub mleczne u podstawy krysz- tału. Kryształy całkowicie przezroczyste występują rzadko. Brak celestynu włóknistego (opisany jeden okaz o niepewnym pocho- dzeniu może być z Piasecz- na). Zmniejszenie się pra- wie 10-krotne zawartości Sr w rudzie w porównaniu z Piasecznem.

Uwaga: Wielkość skupień krystalicznych siarczanu strontu jest odwrotnie proporcjonalna do zawartości strontu w rudzie siarki.



Ryc. 2. Zrosty kuliste barytu z kopalni w Machowie. Okaz znale- ziony w spągu ściany wschodniej latem 1985 r. Waga konkrecji 3,5 kg. Konkrecje barytu ciemnobrązowego pokrytego szarą korą z drobnymi kryształami (kolcami) barytu. Ślady siarki i wapieni z siarką na powierzchni konkrecji, 3 razy zmniejszone. Zebral mgr E. Kielek.

Fig. 2. Spherical ingrowths of barite, found at the base of eastern wall of the Machów mine in the summer 1985. Nodule, 3.5 kg in weight, formed of dark-brown barite covered by gray crust with fine crystals (spines) of calcite. Surface of the nodule displays traces of sulfur and sulfur-bearing limestone;  $\times 0.5$ . Collected by E. Kielek, M. Sc.

## Baryt

Jedynie drobne igiełkowate osobniki przezroczyste białozłotawe, rzadziej brązowe.

## Aragonit

Występuje w rejonie N granicy złoża w wapieniach płonnych.

Uwaga: Celestyn i baryt nigdy nie występują wspólnie.

Już zestawienie powyższe udowadnia istnienie stref o odmiennej mineralizacji zarówno w profilu pionowym złoża, jak i poziomym zarówno pod względem zróżnicowania jakościowego, jak ilościowego przez co rozumie się odpowiednio – występowanie innej mineralizacji na wychodni w Piasecznie, np.: aragonitu i stref większej lub mniejszej częstotliwości występowania i rozmiarów kryształów celestynu czy barytu. Stroncjanit, jak widać z badań E. Pilichowskiej (21) oraz W. Kowalskiego, T. Osmólskiego i E. Pilichowskiej (6) jest minerałem powszechnie występującym, lecz ilościowo nie dominującym nad celestynem.



Ryc. 3. Baryt krystalizujący w postaci kongrecji kulistych pasiastych z przerostami ciemnymi i jasnymi. Zebrany w 1979 r. w kop. Jeziórko w serii złożowej otworu M. 330 z głębokości 146–149 m. Wielkość naturalna.

Fig. 3. Crystallization of barite in the form of banded spherical nodules with dark and light intergrowths. The specimen was found in the deposit series of the Jeziórko mine (borehole M 330, depth 146–149 m). Natural size.

## Baryt

Duże kryształy. Kilku-do kilkunastukilogramowe skupienia, szczotki krystaliczne. Częste kryształy brązowo zabarwione, wydaje się częstsze w rudzie głębiej zalegającej. Intensywność mineralizacji barytowej rośnie ku spągowi złoża, gdzie zaczynają się pojawiać kuliste kongrecje, znane od 1979 r. w Jeziórkach.

## Aragonit

W 1977 r. znaleziono na ścianie E pseudomorfozy kalcytu po aragonicie, po pożarze złoża.

## STREFOWOŚĆ POZIOMA W WYSTĘPOWANIU MAKROKRystalicznych FORM MINERALÓW Sr, Ba, Ca, TOWARZYSZĄCYCH RUDZIE SIARKI W MACHOWIE

Miejsca pobrania okazów zbieranych od 1972 r. w Machowie są dokładnie zlokalizowane na planach kopalni w skali 1:2000. Jak widać na planie (ryc. 4) da się wyznaczyć pewne strefy o kierunku W–E, równoległe do północnej wychodni złoża o różnym składzie mineralnym rudy siarki, w których występują:

w strefie I – kalcyt, siarka, celestyn, stroncjanit kryptokrystaliczny, gipsy wtórne;

w strefie II – kalcyt, siarka, celestyn, stroncjanit kryptokrystaliczny;

w strefie III – kalcyt, siarka, baryt, sporadycznie celestyn, stroncjanit kryptokrystaliczny;

w strefie IV – kalcyt, siarka.

Wydaje się, że w strefie IV w związku ze wzrastającym ku upadowi zawodnieniem (najgłębsza część kopalni) nie eksploatowano spągowych partii złoża i dlatego opisana parageneza może nie być kompletna. Jak widać w strefie I i II brak jest barytów, które pojawiają się dopiero w głębszej części środkowej – strefa III.

Okazuje się, że zmiana składu izotopowego siarki i węgla w węglanach wapnia rudy siarki jest również obserwowana od północy (wychodni) – ku upadowi (południowi) (3, 18). Na wychodni siarka jest wzbogacona w lżejszy izotop siarki a węgiel w izotop węgla cięższy, w głęboko zalegającej rudzie siarka jest wzbogacona w izotop ciężki a węgiel w lekki, co ilustruje ryc. 4.

Z przedstawionych powyżej faktów wynika, że występowanie strefowości minerałów Sr i Ba, Ca jest ściśle powiązane z procesami geochemicznymi i metasomatycznymi, prowadzącymi do powstawania i niszczenia złoża oraz uruchamiania nowych generacji minerałów. Stosunki hydrochemiczne w złożu są ściśle zależne od jego budowy geologicznej.

Na zakończenie chciałbym wrócić do przedstawionego spisu minerałów, występujących w dawniej eksploatowanych kopalniach, co przedstawia tab. I. Tak więc, w rudzie siarki w:

Swoszowicach towarzyszy baryt

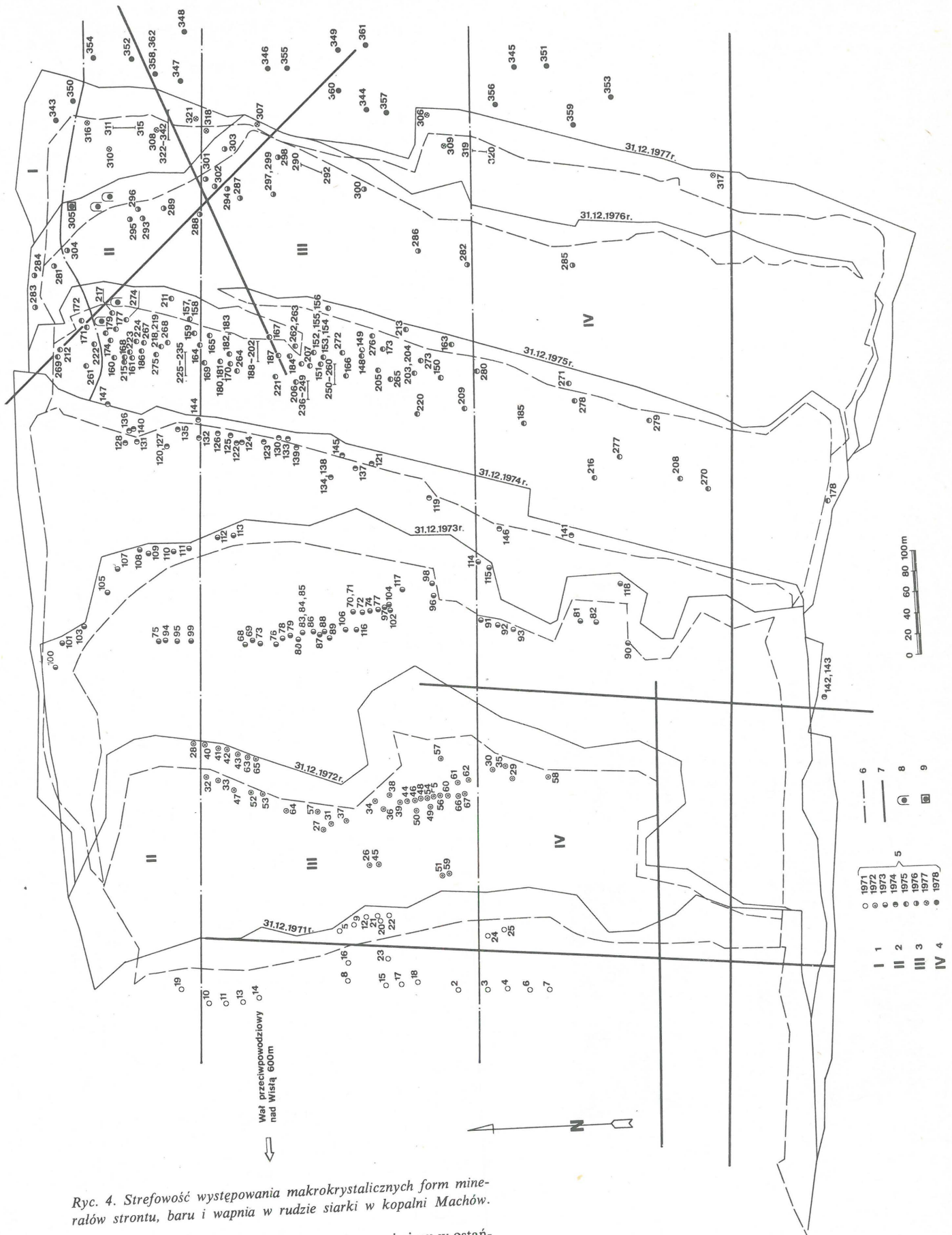
Czarkowy towarzyszy celestyn

Posądzę towarzyszy celestyn

Kokoszyce – Pszów towarzyszy celestyn.

Opierając się na schemacie strefowego występowania mineralizacji w Machowie fakt występowania wyłącznie celestynu w złożach Czarkowy i Posądzę dałoby się wyjaśnić następująco: są to złoża siarki eksploatowane na wychodni utworów miocenu, a więc mieszczące się w strefach I i II rozmieszczenia minerałów Ba i Sr w złożu Machowa. Koncentruje się tu i krystalizuje jedynie celestyn (ze stroncjanitem), chociaż analizy rudy wykazują, że zawartość BaO w rudzie siarki w Posądzę i w rudzie z Senisławic (otw. 8s) wynosi około 0,03%.

W rejonie Rybnika stosunki geologiczne są podobne, a opisywane przez Borne, Weissa (2), H. Fiedlera (4, 5) celestynu czy stroncjanity pochodzą z wychodni wapieni miocenkich z Dołów Pszowskich, z wychodni złoża, tj. ze strefy I schematu rozmieszczenia minerałów Ba, Sr w złożu siarki w Machowie, a więc strefy krystalizacji celestynowej, bezbarytowej. Jedynym złożem siarki w Polsce bez widocznej makroskopowo mineralizacji strontowej jest złożo siarki w Swoszowicach. Fakt ten udowodniły badania prowadzone przez L. Zeisznera (30), F. Ambroza

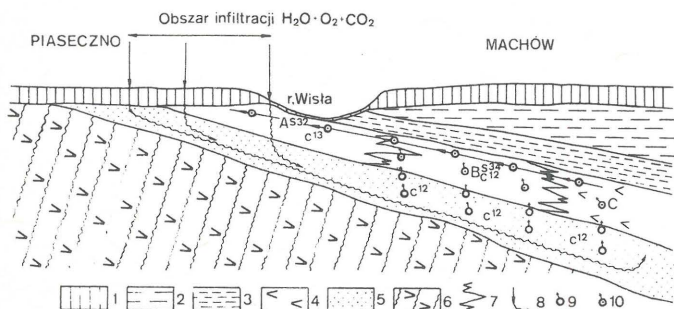


Ryc. 4. Strefowość występowania makrokryształicznych form minerałów strontu, baru i wapnia w rudzie siarki w kopalni Machów.

1 – strefa występowania kalcytu, siarki, celestynu i gipsu w ostańcach, 2 – strefa występowania kalcytu, siarki, celestynu i strontjanitu, 3 – strefa występowania kalcytu, siarki, barytu i celestynu (sporadycznie), 4 – strefa występowania kalcytu i siarki, 5 – lokalizacja zebranych minerałów w latach 1971–78, 6 – gra-

lice stref, 7 – główne lineamenty ze zdjęć lotniczych udokumentowane jako uskoki, 8 – jaskinie krasowe, 9 – żyła strontjanitu.

Występowanie minerałów strontu lub baru	Kopalnia siarki lub jej wychodnie			
	Pszów, Kokoszyce k. Rybnika	Posądzka k. Proszowic	Czarkowy k. Wiślicy	Swoszowice k. Krakowa
celestyn	Borne, Weiss 1850 Webski 1857 H. Fiedler 1863, 1868	S. Kreutz 1933	A. Krajewski 1935 A. Morawiecki T. Domaszewska 1956 A. Strzyżewska 1960	
stroncjanit	H. Traube 1888			
baryt				L. Zeiszner 1850 F. Ambroz 1890 S. Kreutz 1916 V. Zepharowich (vide S. Kreutz 1916)



Ryc. 5. Schemat rozdzielania izotopów siarki i węgla w złożach Piaseczno-Machów oraz obiegu wód i bituminów.

1 – czwartorzęd; trzeciorzęd – miocen: 2 – sarmat: warstwy krakowieckie – ility; 3 – baden: warstwy pektenowe – ility; 4 – warstwy osadów chemicznych – wapienie siarkonośne i gipsy; 5 – warstwy baranowskie – piaski; 6 – eokambry; 7 – granice stref o odmiennym składzie izotopowym; 8 – drogi migracji wód powierzchniowych w złożę; 9 – drogi migracji węglowodorów; 10 – drogi migracji siarkowodoru.

Fig. 5. Scheme of separation of sulfur and carbon isotopes in the Piaseczno-Machów deposits and circulation of water and bitumens.

1 – Quaternary; Tertiary-Miocene: 2 – Sarmatian: Krakowice Beds – clays, 3 – Badenian: Pecten Beds – clays, 4 – chemical beds – sulfur-bearing limestones and gypsum, 5 – Baranów Beds – sands; 6 – Eocambrian; 7 – boundaries of zones differing in isotope composition; 8 – routes of migration of surface waters into the deposit; 9 – routes of migration of hydrocarbons; 10 – routes of migration of  $H_2S$ .



Fig. 4. Zonality in distribution of macrocrystalline forms of strontium, barium and calcium minerals in sulfur ores of the Machów mine.

1 – zone of occurrence of calcite, sulfur, celestine and gypsum in erosional remnants, 2 – zone of occurrence of calcite, sulfur, celestine and strontianite, 3 – zone of occurrence of calcite, sulfur, barite and (sporadically) celestine, 4 – zone of occurrence of calcite and sulfur, 5 – location of minerals collected in the years 1971–1978, 6 – boundaries of zones, 7 – major photolineaments proven to be related to faults, 8 – karst caves, 9 – strontianite vein.

(1), S. Kreutza (10), dokumentujące występowanie wyłącznie mineralizacji barytowej w stropie „górnej warstwy siarkodajnej”. Nie znane są ze Swoszowic minerały strontu – stwierdzają to zgodnie wszyscy geolodzy i mineralodzy pracujący w Swoszowicach, lecz fakt ten nie przekreśla możliwości istnienia w rudzie siarki związków strontu, prawdopodobnie węglanów i siarczanów – lecz krypto-kryształicznych.

Taką hipotezę potwierdzałyby wyniki analizy wody ze „źródła głównego”. Jest to ujęcie starej sztolni z początków XIX w., odwadniającej kopalnię. Analizę wody wykonał K. Olszewski (vide S. Kreutz – 10). Woda ta zawiera „0,13980 g  $SrSO_4$  w 10 000 cz. wag”. Porównano zawartość strontu w wodach złożowych Swoszowic i Machowa, dla którego wartość ta wynosi 6,0–53,0 mg na 1 dcm<sup>3</sup> (13). Przeliczona z analizy K. Olszewskiego zawartość Sr w mg na 1 dcm<sup>3</sup> w wodzie swoszowickiej wynosi 6,6, a więc mieści się w dolnej granicy zawartości Sr w wodach z Machowa. Wynika stąd, że w rudzie siarki w Swoszowicach stront występuje w ilościach porównywalnych do jego ilości w rudzie z Machowa, lecz nie ze strefy wychodni tego złoża, odpowiadającej strefom I i II, lecz stref głębiej zalegających np. III.

#### ZARYS GEOCHEMII STRONTU I BARU

Jak się wydaje, kluczem do zrozumienia praw rządzących rozmieszczeniem strontu i baru oraz ich form krystalicznych w złożach siarki w Polsce będzie przypomnienie własności geochemicznych tych pierwiastków.

**Stront:** promień jonowy  $Sr^{2+}$  (1,16 Å) wiąże go diadochowo z wapniem, a więc koncentruje się w osadach organogenicznych oraz w ewaporatach siarczanowych wapienia (gips, anhydryt), lecz rozproszony w nich nie tworzy własnych minerałów. Jest przechwytywany przez siarczany Ca. **Bar:** promień jonowy  $Ba^{2+}$  (1,43 Å) wiąże go diadochowo z potasem, a więc najuboższe w bar są skały węglanowe.

H. Ważny (28) zwraca uwagę na fakt obserwowany w utworach cechsztyńskich, być może, istotny dla wyjaśnienia zachowania się strontu w złożu siarki. Mianowicie na podstawie badań prowadzonych nad rozmieszczeniem strontu w utworach węglanowych cechsztynu dochodzi do wniosku, że zmiany w zawartości Sr w tych utworach są spowodowane przemieszczaniem się jego w czasie przemian diagenetycznych (dolomityzacja). Według autorki „Efektywność tego procesu zwiększa stosunkowo dużą zdolność migracyjną strontu i jego podatność na łągowanie ze skał węglanowych”. Na tym tle należy przedstawić „historię naturalną” – ewolucję strontu i baru w najlepiej poznanym złożu siarki Piaseczno-Machów.

Zawartość strontu i baru w gipsach i wapieniach mioceńskich				Literatura
Lokalizacja i rodzaj skały	Zawartość SrO %	Lokalizacja i rodzaj skały	Zawartość BaO %	
Gacki – Krzyżanowice Łatanice – Skorocice Gipsy grubokrystaliczne i zbite, łupkowe, warstewkowane	0,07, 0,11, 0,14, 0,08, śl. 0,21, 0,13, 0,09 średn. z 8 próbek = 0,10 (0,087 Sr)	Te same próbki; bar stwierdzono tylko w dwóch próbkach	0,03 (0,27 Ba) 0,02 (0,18 Ba)	A. Morawiecki, T. Domaszewska 1956
Czarkowy. Z otworów wiertniczych na wychodniach gipsów. Gipsy zbite, łupkowe, warstewkowane. Gipsy grubokrystaliczne = wielokrystaliczne zawierają w spojeniu kryształów substancję węglanową. Próbka x	0,13, 0,12, 0,10, 0,11, 1,25 pr. x, 0,16 średn. z 5 próbek = 0,12 bez próbki x			
Machów, Miechocin (2 próbki) próbki pobrane z całej warstwy siarkonośnych wapieni wartości % średnie	1,02, (0,04, 1,19)	Te same próbki	0,05, 0,24, 0,19	
Mokrzyszów próbki z 15 m mniejszość wapieni	0,05, 0,07, 0,08, 0,05, 0,09, 0,40, 0,20, 0,08, 0,08, 0,11, 0,11 średn. z 11 próbek = 0,12	Te same próbki	poniżej 0,01	„
Posądz wapień z siarką Senisławice	0,24 0,04	Te same próbki	0,03 0,03	T. Osmólski 1972

Na podstawie wyników badań A. Morawieckiego i T. Domaszewskiej (15) i innych przedstawionych w tab. II, widać że stront w gipsach na przykładzie gipsów rejonu Wiślicy, Czarkowy, Krzyżanowic, Skorocic – a więc w środowisku pierwotnym jest równomiernie rozproszony (zawartość około 0,10–0,12% Sr) i jak dotychczas nie stwierdzono by tworzył własne minerały. Ten model występowania strontu powtarza się już tylko sporadycznie w wapieniach siarkonośnych – czy też płonnych, jak np. w Mokrzyszowie (patrz tab. II)\*. Zasadniczo w wapieniach tych zawartość strontu jest zmienna i zróżnicowana. E. Pilichowska (21), prowadząc szczegółowe badania nad geochemią i mineralogią strontu w utworach siarkonośnych Piaseczna i Machowa dochodzi do następujących wniosków:

1. „Część wapieni pogipsowych z serii siarkonośnej zawiera mniej Sr i ma niższe wartości stosunku  $\frac{Sr}{Ca} \times 1000$ , niż wyjściowe gipsy. Można twierdzić, że przy metasomatycznych przemianach gipsu w wapień i siarkę, stront był uwalniany, mogąc dalej migrować oraz krystalizować we własnych fazach mineralnych”. Procesom migracji strontu – nie przypisuje jednak roli czynnika powodującego wzbogacenie w stront rudy siarki w Piasecznie. Według autorki – wynika to z większej zawartości Sr w gipsach, osadzających się w strefie brzeżnej. Jest to według autora jeden z najważniejszych i dotychczas nie wyjaśnionych problemów. Wydaje się celowe jego przedyskutowanie, przyjmując stałą zawartość Sr w osadach siarczanowych północnej strefy brzeżnej mioceńskiego basenu ewaporatowego. Trudno wyobrazić sobie żeby gipsy, osadzając się w Piasecznie zawierały 10-krotnie

więcej Sr niż osadzające się 4 km dalej ku wschodowi gipsy w Machowie, w tym samym basenie płytkowodnym; a tym tłumaczono dotychczas 10-krotnie większą zawartość strontu w wapieniach siarkonośnych, tworzących rudę siarki w Piasecznie i Machowie. Zakładano więc całkowitą nieruchomość strontu w Piasecznie.

2. W obrębie obszaru zalegania rud siarki złoża machowskiego stwierdza się ogromne zróżnicowanie zawartości Sr, które to zmniejsza się wyraźnie ku E i S (ku upadowi), osiągając wartości w setnych % (wielokrotnie mniejsze niż w gipsach), a zwiększa się ku N, gdzie w rejonie północnej wychodni złoża w Oicach (4 km na NE od Machowa) osiąga średnią ważoną zawartość Sr = 3,723% (15), kilkakrotnie przewyższając zawartości Sr w Piasecznie.

Przedstawione powyżej dane sugerują fakt usuwania strontu z rejonów głęboko zalegającej rudy siarki i „spychania” – przesuwania go ku wychodniom. Proces ten odbywa się w kilku etapach prowadzonych do powstania i skonsolidowania złoża siarki z gipsów.

Etap I – stopniowe przechodzenie gipsów ze strontem i barem w roztwór wodny – procesy krasowienia gipsów.

Etap II – powstawanie metasomatycznego węglanu wapnia i węglanu strontu w wyniku dopływu węgla z węglowodorów i działalności bakterii jako katalizatora.

Etap III – Niewielka część strontu z roztworu wodnego przechwytywana jest przez powstający wapień a większość, jak wykazują analizy wapieni siarkonośnych w rejonach głębiej zalegających rud wraz z barem, jest usuwana do roztworu wodnego. W miarę nasycania się roztworu rozpoczynają się procesy przesuwania nasyconego roztworu ku wychodni.

Z roztworu wodnego wytrąca się węglan strontu (stroncjant) – przechodzący następnie w celestyn (6).

Etap IV – Procesy postzłożotwórcze. Zmniejszenie się dopływu bituminów. Rozwój procesów diagenetycznych,

\* Uwaga: ponieważ w nowej literaturze zawartość procentowa strontu i baru podawana jest nie w formie tlenkowej, lecz dla pierwiastka, w tabeli II – niektóre dane zostały przeliczone dla zawartości procentowej Sr i Ba.

prowadzących do większej konsolidacji rudy głębiej zalegającej (w Machowie, Jeziórku).

W szczelinach, przez które wymigrowuje w kierunku wychodni większa część (9/10) masy strontu, w miarę przechodzenia do roztworów resztek gipsów o przewodzie (ciężkiego izotopu) siarki w jonie siarczanowym, następuje w procesie metasomatozy zamiana węglanów na wtórne siarczany strontu, baru (baryty z Machowa mają  $\delta^{34}\text{S} + 52,3$ , a celestyny  $\delta^{34}\text{S} + 45,0$ ). Ponieważ do roztworu wód machowskich w czasie migracji przeszło prawie 90% zasobów strontu, zrozumiałą jest taki intensywny rozwój mineralizacji strontowej i barytowej w szczelinach i kawernach, przy niewielkiej zawartości strontu w rudzie (wapieniach siarkonośnych). Przy innym typie rudy w Piasecznie (rudzie mniej zwężłej, porowatej) roztwory wodne wzbogaciły ją w stront z rejonu Machowa, nasycając ją w całej masie. Nie istniały szczeliny, jako drogi migracji roztworów wód zmineralizowanych. W wyniku tych procesów powstała ruda siarki wzbogacona w stront rozproszony w całej jej masie i mineralizacja strontowa, drobna igielkowata lub pylasta. Tak samo wykształcona jest też mineralizacja barytowa. Odwrotnie, całkowicie usunięty do roztworu bar w Machowie, wykształcony jest w postaci skupień krystalicznych – nie spotykanej w Piasecznie wielkości oraz ogromnych wielokilogramowych koncentracji.

Wypadałoby na koniec dać krótką charakterystykę hydrogeologiczną omawianego rejonu, gdyż wodom i migrującym w niej jonom Ba i Sr przypisać należy główną rolę w uruchomieniu wszystkich wyżej wymienionych procesów złożowych i mineralogicznych oraz ich strefowość. Mioceni, ciśnieniowy poziom wodonośny, który stanowią w rejonie Machowa wapienie siarkonośne i podścielające je piaski i piaskowce baranowskie jest odizolowany od poziomu czwartorzędowego łałami pektenowymi i krakowieckimi, a obszarem jego zasilania są wychodnie piasków baranowskich w rejonie Piaseczna – Świniar, w odległości 7 km od Machowa. O tym, że wraz z upadkiem zwiększa się w nim stopień zmineralizowania wód mioceni (w tym zawartość jonów Sr i Ba) piszą A. Majka Smuszkiewicz (13) i S. Turek (26), udowadniając istnienie strefowości hydrochemicznej poziomu. Najistotniejszą jednak dla udowodnienia hipotezy dotyczącej migracji jonów Sr od Machowa ku Piaseczna jest załączona przez S. Turka (26) mapa, obrazująca hydrozohipsy wód poziomu mioceni na ogromnym obszarze, od Grzybowa – Połańca poprzez Tarnobrzeg do Sandomierza. Ilustruje ona fakt obniżania się ciśnienia wód poziomu mioceni w dolinie Wisły spowodowanego tym, że w rejonie Piaseczna i Sandomierza „osady mioceni lokalnie kontaktują bezpośrednio z osadami czwartorzędownymi”. Cytuję dalej: „Kontakt obu poziomów stanowi strefę drenażu poziomu mioceni i wpływa na spadek ciśnienia wód poziomu mioceni w kierunku dolnej Wisły. Dowodem lokalnego kontaktu obu poziomów są nie tylko wyrównane ciśnienia, ale także – w strefach kontaktu – występowanie w wodach poziomu czwartorzędowego siarkowodoru, składnika typowego dla wód poziomu mioceni”. A więc, rozcięcie i odsłonięcie przez Wisłę wychodni mioceni powoduje odpływ do wód Wisły – wód zmineralizowanych – i stały ich obieg od obszarów zasilania, tj. wychodni piasków baranowskich (Piaseczno – Świniar) zgodnie z ich upadkiem do wschodowi. Po zmineralizowaniu wód znajdujących się pod wysokim ciśnieniem nastąpił ich odpływ ku wychodniom mioceni wzdłuż doliny Wisły. Jest to jedna z motorycznych sił migracji jonów Sr ku wychodniom.

Wydaje się, że siłą napędową wymuszającą migrację

wód zmineralizowanych ku wychodniom jest również zjawisko zaobserwowane i opisane z rejonu Senisławic, na złożu siarki odkrytym i udokumentowanym przez IG w latach 60-tych (17). W latach 50-tych wzdłuż uskoku ograniczającego złożo siarki (po przeciwnej niż Czarkowy stronie struktury) powstało kilkusetmetrowe pęknięcie, podkreślone na powierzchni zapadnięciem się lessów. Zjawiskiem wtórnym był intensywny, trwający wiele lat samowypływ wód siarkowodnorodnych, wzdłuż pęknięcia. Istnienie takich „ruchomych” bloków stwierdzono w rejonie Czarkowy (17), Baszni (20), gdzie autor działanie ich przyrównał do „działania pompy tektonicznej o wielu tłokach”, wyciskającej wody złożowe. Najnowsze badania, dotyczące budowy strukturalnej złożo siarki w Machowie, potwierdziły blokowy model tej budowy (11). Oprócz uskoków zrzutowych (o rozciągłości NW – SE) – została udokumentowana obecność uskoków przesuwczych (o kierunkach W – E i NE – SW), które zdaniem tej autorki wyjaśniają mechanizm dynamiczny odpowiedzialny za utworzenie się pułapek tektonicznych (uskoki NW – SE) oraz za przemieszczanie (wpompowywanie) węglowodorów do tych pułapek. Zdaniem autorki uskoki przesuwcze mogły również być motorem migracji wód zmineralizowanych w kierunku z E ku W i z SW ku NE, czyli w kierunku obu wychodni zachodniej i północnej. Znane są z literatury (Sibson R.H., Mc Moor J., Rankin R.H., 1975, vide – 11) zjawiska „seismic pumping” – wymuszania przepływu wód przez ruchy przesuwcze.

Jak widać z powyższego istnieją procesy geologiczne mogące spowodować migrację złożowych wód zmineralizowanych z rejonów głębszego ich zalegania ku wychodniom. Kolejność tych procesów byłaby następująca:

I. Horyzontalna migracja wód spowodowana ruchami przesuwczymi (podolnosarmackimi), inicjującymi procesy tworzenia się złożo (11).

II. Wyciskanie wód w kierunku wychodni spowodowane pionowym przemieszczeniem się bloków, trwające od pliocenu do dziś (17, 11).

III. Równoczesny z poprzednimi drenaż wód, spowodowany erozyjnym działaniem wód Wisły w rejonie Tarnobrzega (26).

## L I T E R A T U R A

1. A m b r o z F. – Beschreibung der geologisch – bergmännischen Verhältnisse der Schwefellagerstätte bei Swoszowice. Bilder von den Kupferkies – Lagerstätten bei Kitzbuhel und den Schwefellagerstätten bei Swoszowice. Natur aufgenommen von den k.k. Bergmannanten redind von F.M.R.v. Friese. Wien 1890.
2. B o r n e, W e i s s B. – Briefliche Mitteilungen. Zeitschrift der Deutschen geologischen Gesellschaft. Band VII, 1855. Berlin.
3. C z e r m i ń s k i J., O s m ó l s k i T. – Stosunki izotopowe siarki i węgla w rudzie siarki i utworach jej towarzyszących a geneza złóż siarki w Polsce. Kwart. Geol. 1974 nr 2.
4. F i e d l e r H. – Mittheilung von einen bei Krischkowitz unweit Ratibor Verkormenden Lager Schwefelseaurer Strontianerde. Fundwiegster Jahre – Bericht der Schlesischen Gesellschaft für vaterlandische Cultur. Breslau 1863.
5. F i e d l e r H. – Die Mineralien Schlesiens mit Berücksichtigung der angrenzenden Länder. Breslau 1868.
6. K o w a l s k i W., O s m ó l s k i T., P i l i c h o w s k a E. – Stroncyjanit w złożu siarki kopalni Machów. Arch. Min. 1980 nr 2.

7. Krajewski R. — Złoże siarki w Czarkowych. Spraw. P.I.G. 1935 t. 8, nr 2.
8. Krajewski R. — O budowie i powstaniu złoża siarki w Piasecznie. Wszechświat 1962 nr 4.
9. Kreutz S. — O kryształach celestynu w Polsce. Pamięt. Zjazd Lekarzy i Przyrod. Polskich w Poznaniu 1933 t. 1.
10. Kreutz S. — O siarce i barycie złoża swoszowickiego. Rozpr. Wydz. Mat.-Przyr. AU 1916. Seria III t. 16.
11. Krysiak Z. — Rola mechanizmów tektonicznych w procesach powstawania złóż siarki w Machowie. Prz. Geol. 1985 nr 3.
12. Łaszkiewicz A. — Siarka i celestyn z Tarnobrzega i Szydłowa. Arch. Min. 1957 t. 20 no. 1, 2.
13. Majka Smuszkiewicz A. — Chemizm wód trzeciorzędowych rejonu Machowa. Kwart. Geol. 1969 nr 3.
14. Morawiecki A. — O poszukiwaniu złóż minerałów strontowych w Polsce. Prz. Geol. 1955 nr 3.
15. Morawiecki A., Domaszewska T. — O celestynie z Czarków nad Nidą. Arch. Min. 1956 t. 20.
16. Nieć M. — Metodyka rozpoznawania złóż siarki na potrzeby eksploatacji otworowej. Zeszyty Naukowe AGH Geologia 1977 nr 3.
17. Osmólski T. — Wpływ budowy geologicznej brzeżnych partii niecki działoszyckiej na rozwój procesu metasomatozy gipsów mioceńskich. Biul. Inst. Geol. 1972 nr 2.
18. Osmólski T. — Problemy badań izotopowych polskich złóż siarki. Kwart. Geol. 1974 nr 4.
19. Osmólski T. — Kras a geneza złóż siarki w Polsce. Ibidem. 1976 nr 3.
20. Osmólski T. — Kras a geneza złóż siarki w Polsce. Ibidem. 1977 nr 4.
21. Pilichowska E. — Geochemia i mineralogia strontu w utworach siarkonośnych i odpadach poliflotacyjnych rejonu Piaseczna — Machowa. Arch. Wydz. Geol. Uniw. 1979.
22. Srebrzdolski W.J. — Poriwnalna charakterystyka siarczanych rud Polski i Radianskowo Peredkarpattia. Dopowidz. Akad. Nauk Ukr. RSR. Kijów. 1974 nr B, 11.
23. Srebrzdolski W.J. — Kristałomorfologija minierałów siernych rud Polski. Gieol. i Razwiedka. Moskwa. 1975 nr 9.
24. Strzyżewska A. — Siarka i minerały towarzyszące na przedpołu zapadliska przedkarpacciego. Kwart. Geol. 1961 nr 4.
25. Traube H. — Die minerale Schlesiens. Breslau 1888.
26. Turek S. — Ciśnienie oraz własności fizyczne i chemiczne wód mioceńskiego poziomu wodonośnego w rejonie Tarnobrzega przed eksploatacją złoża siarki. Biul. Inst. Geol. 1978 nr 309.
27. Tyniec T. — Celestyn w złożu siarki w Piasecznie. Prz. Geol. 1961 nr 3.
28. Ważny H. — Stront w utworach węglanowych cechszynu Polski. Kwart. Geol. 1969 nr 2.
29. Webski — Ueber einige Krystallformen der Cölestins von Pschow bei Rybnik in Oberschlesien. Zeitschrift der Deutschen geologischen Gesellschaft. Band IX. Berlin 1857.
30. Zeiszner L. — Opis geologiczny pokładu siarki w Swoszowicach pod Krakowem. Roczn. Tow. Nauk. Krak. 1850. T. 5 (20).

A large collection of minerals (a few thousands specimens) was gathered in the course of studies on sulfur deposits from exposures at Piaseczno and Machów, and drillings from the vicinities of Jeziórko, Grzybów, Czarkowy, Posądzka, Swoszowice and Pszów—Kokoszyce, carried out from 1960. The collection comprises crystals of calcite, aragonite, post-aragonite calcite pseudomorphoses, sulfur, celestine, strontianite, barite and barite nodules, primary and secondary gypsum, pyrite, marcasite, and amber.

Some zones of distribution of minerals of calcium, strontium and barium were delineated after plotting their occurrences in the plan of the Machów mine. The zones, differing in composition of mineral assemblages, appear parallel to the outcrops of the deposit.

The paper presents an explanation of the hitherto open question why celestine is represented in the Czarkowy, Posądzka and Pszów—Kokoszyce sulfur deposits by macrocrystalline forms only. The studies showed that the deposits, mined at the outcrops in these areas, correspond in mineral composition to the zones I and II of the Machów mine. The deeper-seated parts of these deposits, exploited by either mining (Swoszowice) or drillings (Jeziórko), are characterized by predominance of macrocrystalline or nodular forms of barite, and cryptocrystalline ones of celestine (zone III of the Machów mine).

The analysis of the questions of geochemistry of strontium and barium made it possible to explain the origin of the zones of concentration of strontium at the outcrops of sulfur deposits at Piaseczno and Machów and, by analogy, Czarkowy and Pszów—Kokoszyce. The zones originated due to initiation of processes leading to migration of strontium from deep parts of the sequences, where gypsum is subjected to metasomatic transformation into sulfur and limestone, upwards to the outcrops. The transformation also results in origin of water solutions of celestine and strontianite, squeezed upwards to the outcrops due to gravitational movement of tectonic blocks. It was continuing from the Pliocene up to the present (T. Osmólski, 1972; Z. Krysiak, 1985), being accompanied by drainage of strontium-bearing deposit waters, i.e. migration of strontium towards the outcrops, in result of erosional action of waters of the Vistula River in the Piaseczno—Tarnobrzeg region (S. Turek, 1978).

## РЕЗЮМЕ

Разработаны минералы (несколько тысяч образцов), собираемые с 1960 г. в обнажениях месторождения серы в Пясечне и в Махове, а также из буровых скважин в Езюрку, Гжибове, Чарковых, Посондзы, Свощовицах, Пшове—Кокосицах. Обнаружено распространение кальцита, арагонита, псевдоморфоз кальцита по арагоните, серы, целестина, стронцианита, барита, баритовых конкреций, первичных и вторичных гипсов, пирита, марказита и янтаря.

После локализации на плане рудника Махув местонахождений минералов кальция, стронция и бария определено существование нескольких зон их распространения, параллельных к выходу месторождения, с разным составом минералов.

Выявлен непонятный до сих пор факт нахождения в месторождениях серы Чарковы, Посондзы, Пшове—Кокосицах только макрокристаллических форм целестина. Определено, что это месторождения эксплуа-