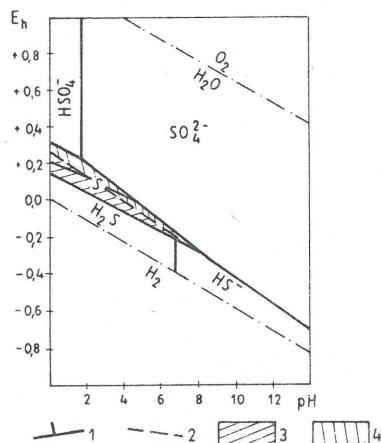


PROCESY TRANSFORMUJĄCE ZŁOŻA SIARKI

UKD 550.42:553.661.1.06(438-12):553.262

Siarka jest pierwiastkiem bardzo aktywnym chemicznie. Już S. Pawłowski (20) zwrócił uwagę, że jej złoża odznaczają się szczególnym dynamizmem, są nietrwałe w czasie, szybko reagują na zmiany środowiska, łatwo ulegają procesom przetwarzającym ich pierwotny wygląd. Zwracano zwłaszcza uwagę na intensywność procesów wietrzeniowych (3) powodujących bardzo szybkie usuwanie siarki z rudy w ilościach zauważalnych już w krótkim czasie. Na istnienie procesów przetwarzających złoża siarki wskazuje również obserwowana zawartość siarki w rudzie, często daleko odbiegająca od tej, jakiej należałoby oczekiwać w wyniku przemiany gipsu w wapień siarkonośny.



Ryc. 1. Diagram równowag fazowych związków siarki.

1 – pole równowag składników siarkonośnych w wodzie przy $t = 25^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$. i całkowitej aktywności rozpuszczonej siarki 10^{-1} mola/l , 2 – linia równowagi rozpuszczonych składników w polu trwałości siarki, 3 – pole trwałości siarki przy aktywności rozpuszczonej siarki 10^{-1} mola/l , 4 – jak przy aktywności 10^{-3} mola/l .

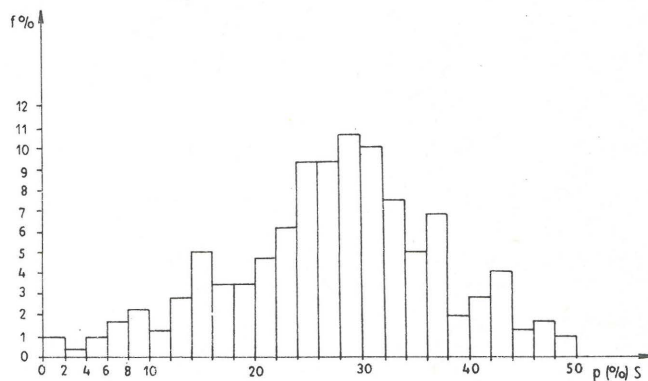
Fig. 1. Diagram of phase equilibrium of sulfur compounds.

1 – equilibrium field of sulfur-bearing components in water under $t = 25^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$., and total activity of dissolved sulfur 10^{-1} mol/l , 2 – equilibrium line of dissolved components in the field of sulfur stability, 3 – sulfur stability field for activity of dissolved sulfur equal 10^{-1} mol/l , 4 – as above, activity of dissolved sulfur equal 10^{-3} mol/l .

Środowisko geologiczne w jakim występują złoża siarki rodzimej wskazuje, że tworzyły się one w warunkach niskich ciśnień do ok. 12 MPa i temperatur (najwyżej do 95°C , w której następuje przejście siarki rombowej w jednoskośną). Wapienie siarkonośne są na ogół dobrymi poziomami wodonośnymi. Wody złożowe mają zwykle pH w granicach 6,5 do 8, a całkowita aktywność rozpuszczonych związków siarki jest rzędu 10^{-2} M/dm^3 . W tych warunkach pole trwałości siarki jest bardzo wąskie (ryc. 1). Złóżka przy pH powyżej 7,5 siarka jest nietrwała. Te specyficzne i bardzo ograniczone warunki trwałości siarki elementarnej skłoniły M.F. Staszczuka (24) do stwierdzenia, że występowania siarki rodzimej w złożu nie da się wyjaśnić w sposób termodynamiczny, bowiem wówczas prawdopodobieństwo jej zachowania w naturalnych warunkach geologicznych byłoby praktycznie bliskie zeru.

Niewielkie wahania pH i Eh wód złożowych mogą drastycznie zmienić skład rudy w wyniku usuwania siarki w formie jonów SO_4^{2-} lub HS^- i późniejszej jej reprecypitacji w formie pierwiastkowej po odpowiedniej zmianie warunków. Zapewne często, zwłaszcza w warunkach bliskopowierzchniowych, procesy te ułatwia działalność bakterii.

W wyniku redukcji czystego gipsu powinien powstać



Ryc. 2. Histogram zawartości siarki w próbkach odcinkowych z wapieni siarkonośnych, Jeziórko.

Fig. 2. Histogram of sulfur content in interval samples of sulfur-bearing limestones from Jeziórko.

wapień siarkonośny zawierający ok. 25% siarki. W większości złóż wapieni siarkonośnych średnia zawartość siarki jest bliska tej zawartości, jednakże podlega lokalnie bardzo znacznym wahaniom – od kilku procent do ponad 50% (ryc. 2). Tak znacznych różnic nie da się wytłumaczyć wahaniami pierwotnej zawartości siarczanu wapnia w skałach podlegających przetworzeniu w wapień siarkonośny, a jedynie procesami przemieszczania siarki w obrębie złoża już po zakończeniu procesów redukcji gipsu.

W złożach irackich, polskich i meksykańskich badanych przez autora można wyróżnić dwie grupy takich procesów naturalnych:

1) prowadzące do wzbogacania wapieni w siarkę; tu należą: rekrystalizacja wapieni siarkonośnych i przemieszczanie siarki w spękania,

2) prowadzące do zubożenia rudy; tu należą: ługowanie siarki w wyniku alkalizacji wód złożowych, jej usuwanie w wyniku reakcji z bituminami (wietrzenie złoża).

W złożach siarki występują również bardzo intensywne procesy krasowe transformujące jego pierwotny wygląd. W ich wyniku zachodzi jednakże zwykle tylko znaczne zmniejszenie miąższości złoża, natomiast zawartość siarki często pozostaje albo nie zmieniona, albo następuje jej koncentracja.

Wymienione procesy występują w złożach z różną intensywnością i nie zawsze są obserwowane (tab.). Powodują one jednakże często tak znaczne przetworzenie złoża, że zjawiska związane z procesami przemiany gipsów w wapień siarkonośny ulegają zatarciu i odcyfrowanie ich genezy jest trudne. Jest to zapewne jedna z przyczyn wielu dyskusji na temat genezy złóż siarki.

REKRYSZALIZACJA WAPIENI SIARKONOŚNYCH

Bardzo charakterystycznym typem rudy siarki są wapienie zbudowane z naprzemianległych smug wapienia drobnoziarnistego (mikrytowego), często impregnowanego siarką, krystalicznego kalcytu i krystalicznej siarki, między którymi występują nieraz znaczne kilkucentymetrowe kawerny wydłużone równolegle do smug mineralnych. Ten typ rudy jest szczególnie charakterystyczny dla złóż położonych blisko powierzchni, na przykład sycylijskich (25) lub w częściach złóż w pobliżu ich wychodni. Na większej głębokości pojawiają się niekawerniste, mikrytowe wapienie siarkonośne z gniazdowymi skupieniami siarki lub z siarką drobno rozproszoną.

Strefowość tę można bardzo wyraźnie zaobserwować w złożu Mishraq występującym w skrzydle dobrze zana-

czonyj antykliny (13). Na peryferiach tego złoża, na większych głębokościach, występują gipsy przechodzące głębiej w anhydryty. Gipsy na ogół kontaktują z drobnoziarnistym wapieniem impregnowanym siarką. W wapieniu tym pojawiają się odosobnione gniazda lub smugi krystalicznego kalcytu i siarki. Ich ilość wzrasta w miarę zmniejszania się głębokości położenia złoża, a zatem w częściach złoża położonych bliżej powierzchni. Wapienie przechodzą stopniowo w odmianę całkowicie zbudowaną z krystalicznego kalcytu i siarki. Są one ułożone w równoległych smugach przedzielanych wydłużonymi kawernami (ryc. 3–5). Średnia zawartość siarki w wapieniach drobnoziarnistych (mikrytowych) impregnowanych siarką wynosi ok. 20%; w całkowicie przekryształizowanych wzrasta do 30%. Procesowi temu towarzyszy zatem wzbogacenie skały w siarkę bądź w wyniku jej doprowadzenia z zewnątrz, lub w wyniku częściowego usunięcia kalcytu. Za tym drugim przypuszczeniem przemawia zmniejszenie miąższości złoża w tych częściach, gdzie dominują wapienie przekryształizowane.

W złożach meksykańskich można obserwować podobne przejścia od wapieni impregnowanych siarką, występujących w najniższej położonych częściach złóż, do przekryształizowanych w szczytowych częściach siarkonośnych czap wysadów solnych.

W polskich złożach, ze względu na ich mały upad, strefowość występowania wapieni smugowanych krystalicznym kalcytem i siarką (uważanych tu też za produkt rekrystalizacji siarkonośnych wapieni mikrytowych) jest mniej wyraźna. Ponadto ich występowanie może tu być tłumaczone dziedziczeniem tekstury po warstwowanych gipsach występujących w stropie serii siarczanowej. Niemniej w skali regionalnej można stwierdzić, że wapienie smugowane krystalicznym kalcytem i siarką występują tylko do głębokości ok. 150 m. Były one charakterystycznym typem rudy w złożu w Piasecznie i w położonej blisko powierzchni części złoża w Machowie; praktycznie nie są znane w złożu w Grzybowie i Baszni. W skali regionalnej mamy tu zatem analogiczną strefowość litologiczną złóż jak w złożu w Mishraqu czy w złożach meksykańskich.

Warunki w jakich przebiegała rekrystalizacja nie są całkiem jasne. Mogły tu zachodzić następujące reakcje (16):



W złożu w Rozdole (8) stwierdzono w siarce krystalicz-

PROCESY WTÓRNE W NIEKTÓRYCH ZŁOŻACH WAPIENI SIARKONOŚNYCH
(NA PODSTAWIE OBSERWACJI AUTORA)

Złoże	Procesy wtórne				
	rekrystalizacja	syn- i post-tektoniczna mobilizacja siarki	bituminizacja	kras	wietrzenie
Mishraq	++	++	++	(+)	(+)*
Piaseczno – Machów	++	–	–	++	++
Jeziórko	+	–	–	+	–
Grzybów	(+)	–	–	++	+ ?
Basznia	(+)	–	–	(+)	–
Jaltipan-Textistepec	++	+	+	+	+ ?

++ bardzo silnie zaznaczone.

+ występują.

(+) słabo zaznaczone.

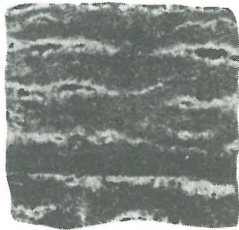
– nie obserwowano.

* w wapieniach siarkonośnych w serii węglanowo-terygeniczej.



Ryc. 3. Wapień impregnowany siarką (jasnoszara) z zaczątkową nieregularną rekryształizacją. Mishraq 1/2 wielk. nat.

Fig. 3. Limestone impregnated with sulfur (light gray) and initial, irregular recrystallization. Mishraq, $\times 0.5$.



Ryc. 4. Częściowa rekryształizacja smugowa osiarkowanego wapienia pogipsowego. Białe smugi grubokrystalicznego kalcytu i siarki z kawernami (czarne) wydłużonymi zgodnie ze smugowaniem. Mishraq 1/3 wielk. nat.

Fig. 4. Partial, streaky recrystallization of sulfur-bearing post-gypsum limestone, emphasized by elongation of white streaks of coarse-crystalline calcite and sulfur with caverns (black). Mishraq, $\times 0.33$.



Ryc. 5. Jak poprzednio bardziej zaawansowane stadium rekryształizacji. Mishraq 1/3 wielk. nat.

Fig. 5. As above, a more advanced recrystallization stage. Mishraq, $\times 0.33$.

nej ciekłej wrostki bogate w Ca^{++} i SO_4^{--} , podczas gdy w siarce pierwotnej nie przekryształizowanej zawierały one przede wszystkim Na^+ i Cl^- . Sugeruje to, że proces rekryształizacji przebiegał w środowisku bardziej utleniającym, być może przy udziale infiltrujących wód powierzchniowych bogatszych w tlen. Występowanie wapieni rekryształizowanych bezpośrednio poniżej strefy wietrzeniowej, a także spotykane niekiedy w dużych kawernach w ich obrębie stalaktyty kalcytowe wiążą ten proces ze zjawiskami krasowymi. Rekryształizowane wapienie są typowym rytmitem, który mógł powstać w oscylacyjnie zmieniających się warunkach utleniająco-redukcyjnych, na przykład w wyniku oscylacji zwierciadła wody.

PRZEMIESZCZANIE SIARKI W SPĘKANIA I W SKAŁY OTACZAJĄCE

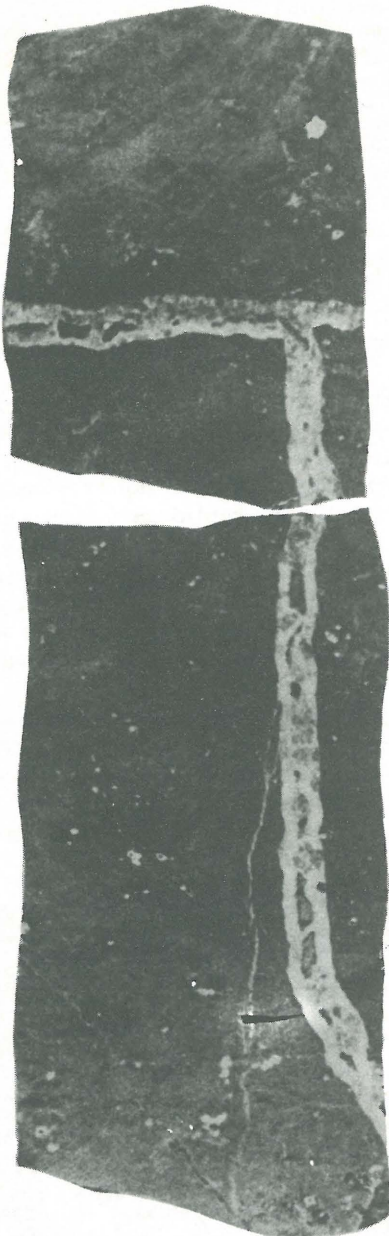
W złożu Mishraq, zbudowanym z wielu warstw wapieni siarkonośnych przydzielanych płónnymi przewarstwieniami marglisto-dolomitowymi, często spotyka się żyły siarkowo-aragonitowe o miąższości do kilku centymetrów, tnące przerosty rozdzielające poszczególne warstwy wapieni siarkonośnych (ryc. 6). Żyły mają najczęściej budowę krustyfikacyjną prostą, rzadziej złożoną. Przemieszczanie siarki następowało zatem po jakiejś fazie ruchów tektonicznych powodujących rozwieranie szczelin. Zawartość siarki w skałach dolomitowo-marglistych zwią-

zana z tnącymi je żyłami często jest tak duża, że można ją włączyć w obręb złoża. Odwrotna korelacja (ryc. 7) między zawartością siarki a miąższością złoża w takich przypadkach świadczy, że siarka była przemieszczana w obręb dolomitów marglistych z sąsiednich warstw wapieni siarkonośnych.

W polskich złożach często można obserwować przemieszczenie siarki w spąg, w obręb podłożowych piaskowców baranowskich (ryc. 8). Siarka występuje w nich plamiście lub w postaci impregnacji, wypierając lepiszcze kalcytowe (19). Rzadziej spotyka się żyłki i nieregularne skupienia siarki w spągu ilów marglistych tworzących nadkład złoża.

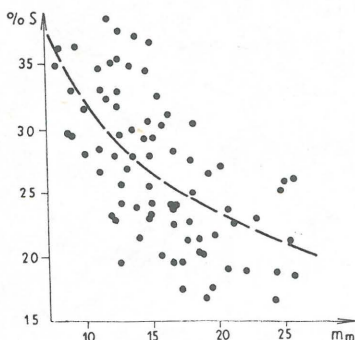
WYPIERANIE SIARKI PRZEZ BITUMINY (BITUMINIZACJA)

Przyjmuje się powszechnie, że wapienie siarkonośne powstają w wyniku redukcji gipsów przez bituminy, przy



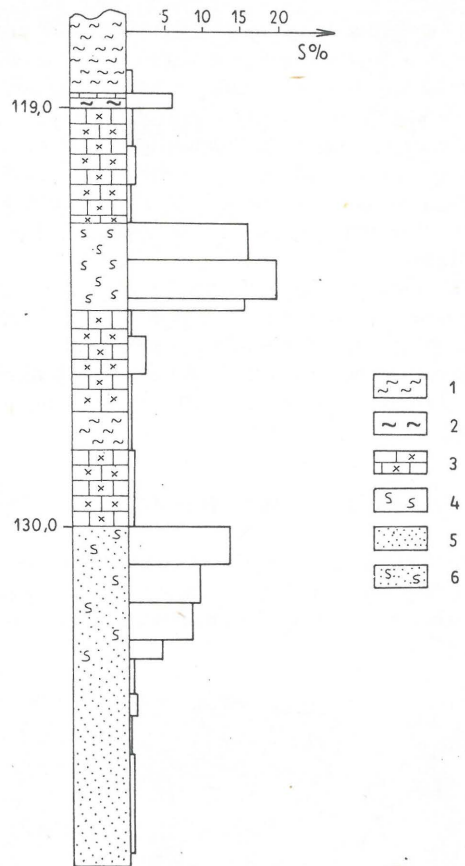
Ryc. 6. Żyła aragonitowo-siarkowa w dolomicie. Mishraq 1/3 wielk. nat.

Fig. 6. Aragonite-sulfur vein in dolomite, Mishraq, $\times 0,33$



Ryc. 7. Korelacja miąższości (m_m) II poziomu siarkonośnego z jego osiarkowaniem w złożu Mishraq.

Fig. 7. Correlation of thickness (mm) of the sulfur-bearing horizon II and its content of sulfur in the Mishraq deposit.



Ryc. 8. Zróżnicowanie zawartości siarki w profilu złoża. Otwór w pobliżu konturu złoża Jeziórko.

1 – ły margliste w nadkładzie (warstwy pektenowe), 2 – wkładki ilaste wśród wapieni serii złożowej, 3 – płonne wapienie pogipsowe, 4 – wapienie siarkonośne, 5 – piaski podłożowe (baranowskie), 6 – osiarkowane piaskowce.

Fig. 8. Differentiation in content of sulfur in the deposit section. A borehole situated in proximity of contour line of the Jeziórko deposit.

1 – marly clays of deposit blanket (Pecten Beds), 2 – clay intercalations in limestones of deposit series, 3 – barren post-gypsum limestones, 4 – sulfur-bearing limestones, 5 – deposit underlying sands (Baranów Sands), 6 – sulfur-bearing sandstones.

współdziałania bakterii. Badania izotopowe siarki i węgla dostarczają na to jednoznacznych dowodów. Tym ciekawsze jest zjawisko wypierania siarki przez bituminy, zaobserwowane w złożach irackich i meksykańskich.

Szczególnie wyraźnie występuje ono w złożu w Mishraqu. Bituminy typu ciężkiej ropy – asfaltu (temp. topnienia ok. 30°C) wypełniają tu kawerny w wapieniach siarkonośnych. W ich otoczeniu siarka jest albo usunięta z wapienia (ryc. 9) albo przybiera barwę oliwkową, spowodowaną kłaczkowatymi wtrąceniami bituminów wewnątrz kryształów. Ziarna siarki są skorodowane, a przestrzeń międzyziarnową wypełniają bituminy penetrujące w głąb skały. W miarę wzrostu zawartości bituminów siarka zanika. Szczególnie dobrze można to śledzić w wapieniach przekryształizowanych smugowanych siarką, w których końcowym produktem tego procesu jest wapień ze smugami bituminów zajmujących miejsce siarki (ryc. 10). Obserwacje te wskazują, że siarka jest usuwana przez bi-

tuminy występujące w nadmiarze. Może to następować w wyniku albo rozpuszczania siarki przez bituminy, albo w wyniku ich reakcji z siarką z utworzeniem albo H_2S , albo związków siarko-organicznych, których obecność stwierdzono w asfalcie za pomocą analizy w podczerwieni (13). Usunięta siarka jest wynoszona wraz z asfaltem na powierzchnię, gdzie w wyniku utleniania wydziela się ponownie w formie rodzimej, tworząc naskorupienia towarzyszące wyciekom asfaltu.

Obserwacje te wskazują, że rola bituminów w procesie tworzenia się wapieni siarkonośnych była bardziej złożona niż się przyjmuje. Ich nadmiar może doprowadzić do usunięcia tworzącej się siarki i zubożenia lub nawet zniszczenia złoża, co obserwuje się na pewnym obszarze złoża Mishraq.

USUWANIE (ŁUGOWANIE) SIARKI Z WAPIENI

Bituminizacja złoża nie jest jedynym procesem prowadzącym do usuwania siarki z wapieni. We wszystkich badanych złożach siarka wapieniom siarkonośnym towarzyszą

wapienie kawerniste płonne. Występują one najczęściej w stropie wapieni siarkonośnych, rzadziej w spągu (ryc. 11). W złożach rejonu tarnobrzeskiego tworzą obrzeżenie złoża i występują na znacznym obszarze w poziomie osadów chemicznych między wapieniami siarkonośnymi a gipsami (7). Niekiedy uważa się, że są to wapienie pogipsowe, w których kawerny nie zostały wypełnione przez siarkę. Trudny jednakże wówczas jest do wytłumaczenia sposób występowania tych wapieni na przykład w formie nieregularnych stref w obrębie złoża, bardzo nieregularna granica między wapieniami siarkonośnymi a płonnymi, przejścia lateralne od wapieni smugowanych siarką do płonnych.

Występowanie wapieni płonnych na wychodniach złóż siarki jest typowe i można ich powstanie tłumaczyć jako wynik wietrzeniowego usuwania siarki (21). Występują one jednakże także w obrębie złóż znajdujących się pod znacznym nadkładem; bardzo często zawierają skupienia siarczków żelaza, co wskazuje że tworzyły się w warunkach redukcyjnych. Forma występowania kawernistych wapieni płonnych (nazywanych w złożach tarnobrzeskich szkieletoowymi) sugeruje, że mogły one powstać z wapieni siarkonośnych w wyniku ługowania siarki. Argumenty przemawiające za taką hipotezą można znaleźć w złożu Mishraq. W północno-wschodniej części złoża wapienie płonne występują w obrębie warstw wapieni siarkonośnych. Forma kawern wskazuje, że siarka była z nich usuwana (ryc. 12). W niektórych można jeszcze spotkać resztki nie usuniętej siarki. W tej części złoża wody złożowe są



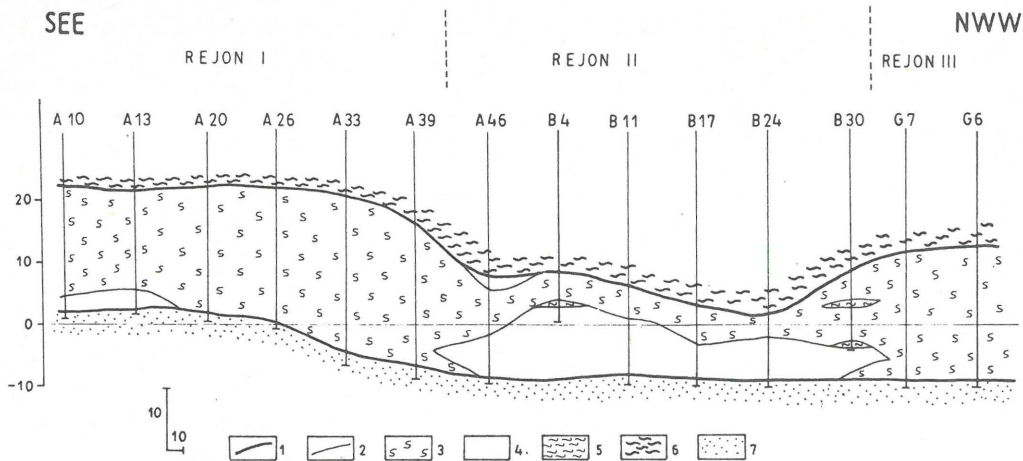
Ryc. 9. Wapień siarkonośny o teksturze wstęgowej całkowicie zrekrystalizowany (1), kawerny wypełnione asfaltem (czarny) w ich sąsiedztwie siarka usunięta (2 – jasnoszare „aureole” wokół kawern z asfaltem). Mishraq 1/2 wielk. nat.

Fig. 9. Sulfur-bearing limestone with banded texture and completely recrystallized (1). Sulfur removed in the neighbourhood of caverns infilled with asphalt (2 – light-gray "aureoles" around asphalt-infilled caverns). Mishraq, $\times 0.5$.



Ryc. 10. Wapień asfaltonośny o teksturze wstęgowej. Siarka zastąpiona przez asfalt. Mishraq.

Fig. 10. Asphalt-bearing limestone with banded texture. Sulfur replaced by asphalt. Mishraq.



Ryc. 11. Przekrój przez fragment złoża Jeziórko.

Fig. 11. Cross-section through a part of the Jeziórko deposit.

1 – strop i spąg serii siarkonośnej, 2 – granice geologiczne, 3 – wapień siarkonośny, 4 – płonne wapień kawerniste (po-gipsowe), 5 – przewarstwienia ilaste w serii złożowej, 6 – warstwy pektenowe (margle ilaste, margle), 7 – piaski i piaskowce baranowskie.

1 – base and top of sulfur-bearing series, 2 – geological boundaries, 3 – sulfur-bearing limestones, 4 – barren cavernous (post-gypsum) limestones, 5 – clay intercalations in deposit series, 6 – Pecten Beds (clay marls and marls), 7 – Baranów sands and sandstones.



Ryc. 12. Przejście od wapienia siarkonośnego o teksturze wstę-gowej (1) do kawernistego płonnego (2). Mishraq, 1/2 wielk. nat.

Fig. 12. Transition from sulfur-bearing limestones with banded texture (1) to the cavernous, barren ones (2). Mishraq, $\times 0.5$.

wybitnie alkaliczne (pH do 8,3), bogate w jony HS^- , których zawartość dochodzi do 24 mval/dm^3 . Stosunek $r\text{HS}^-/r\text{SO}_4^{--}$ jest większy od 1, a zatem są to wody redukcyjne. W tych warunkach siarka może być usuwana w wyniku tworzenia wielosiarczków i przemieszczana w obręb

złoża, powodując jego wtórne wzbogacenie. Pogląd taki reprezentuje B. Kubica (7) w odniesieniu do złóż obszaru Tarnobrzeskiego.

W złożu w Machowie można zaobserwować pewną zależność między rozprzestrzenieniem wapieni płonnych w stropie złoża i osiarkowanych piaskowców w jego spągu (12). Przypuszczalnie siarka usuwana z wapieni była tu wynoszona w dół i jej roztwory infiltrowały w spąg serii siarkonośnej.

PROCESY WIETRZENIOWE

Siarka bardzo łatwo ulega utlenieniu, przechodząc w jon siarczanowy. Wydatnie ułatwiają proces usuwania siarki bakterie utleniające siarkę z rodziny Thiobacillus (Th – thiooxidans, Th – thioparus itp.). Proces jest tak intensywny, że daje się zaobserwować nawet w ciągu krótkiego czasu. Prowadzi on do szybkiej degradacji złoża i znacznych strat siarki z chwilą jego odsłonięcia (3, 1). Ma to szczególne znaczenie przy eksploatacji odkrywkowej. Wywiązujące się w procesie utleniania siarki kwasy (np. siarkowy) aktywnie działają na wapień, powodując jego ługowanie. Produktem wietrzenia są dwa typy skał: płonne wapień kawerniste i płonne wapień porowate rozsypliwie. Być może forma produktów wietrzenia zależy od szybkości wynoszenia siarki i jej związków, a zatem od czasu reakcji produktów wietrzenia z wapieniem. Płonne wapień tworzą charakterystyczne czapy na wychodniach złóż siarki. W klimacie suchym są one bogate w siarczany (wtórny gips, niekiedy siarczany innych metali).

Charakterystyczną cechą produktów wietrzenia wapieni siarkonośnych jest ich wybielenie w wyniku usuwania żelaza, które wytrąca się w postaci limonitu na periferii strefy wietrzenia, charakterystycznie barwiąc otaczające skały.

PROCESY KRASOWE

Procesy krasowe zwykle się wiążą ze zjawiskami powierzchniowymi, a zatem i wietrzeniowymi. W złożach siarki mają one jednak przebieg bardziej złożony i zach-

dzą (jak wskazuje na to wiele danych) także w warunkach redukcyjnych pod nadkładem skał przykrywających złoża. Szczególnie intensywnie występują one w polskich złożach siarki. Najbardziej charakterystyczną formą w jakiej się przejawiają jest urozmaicona rzeźba stropu złoża (9). T. Osmólski (18) uważa, że jest to dziedziczona powierzchnia skrasowiałych gipsów. Wiele danych wskazuje jednak, że kras rozwijał się też w obrębie wapieni siarkonośnych i być może dopiero wówczas uformowała się obecnie obserwowana rzeźba ich stropu (9, 11, 12).

Nad powstającymi kawernami zarówno w krasowiałych gipsach, jak i wapieniach siarkonośnych następowało uginanie i załamywanie się nadkładu, prowadzące do powstania różnych form tektonicznych w jego obrębie, od łagodnych ugięć do stromo stojących fałdów i stref zbrekcjowań. W obrębie złoża spotyka się nieregularne kieszenie krasowe zwykle zapełnione materiałem marglistym z okruciami wapieni. Rzadsze są otwarte duże kawerny czy małe jaskinie, niekiedy obrzeżone stalaktytami.

Szczegółowe badania tektoniczne Z. Krysiak (6) prowadzą do wniosku, że rozwój krasu był warunkowany wcześniejszymi zaburzeniami tektonicznymi, którym przypisuje ona dużą rolę w procesie tworzenia złoża. Wiele zaburzeń obserwowanych w nadkładzie jest związanych z tym starszym planem tektonicznym.

Proces krasowienia prowadzi do zmniejszenia miąższości złoża. Niekiedy kotły krasowe sięgają aż do jego spągu. Jest to źródłem znacznej zmienności miąższości złoża, dużo większej niż zawartości siarki (współczynniki zmienności miąższości dochodzą do 60%, podczas gdy zawartości siarki na ogół tylko do 30%). Wskazuje to, że proces krasowienia polegał przede wszystkim na usuwaniu kalcytu, w mniejszym stopniu na usuwaniu siarki. Co więcej, często można stwierdzić, że procesowi krasowienia towarzyszyło przemieszczanie siarki i jej wtórne wytrącanie. Przemawia za tym: występowanie siarki w żyłkach wypełniających spękania nachylone pod kątem 30–45°, powstające nad kawernami w wapieniach siarkonośnych (14); występowanie bogatych skupień siarki, obrzeżających kawerny wypełnione item, powstałych w wyniku krasowienia złoża; występowanie obfitego osiarkowania wzdłuż nieregularnych smugowych przewarstwień ilastych, powstałych w poszerzonych fugach międzywarstwowych. Mimo wielu badań (9, 15, 22, 17, 18, 11), przebieg procesów krasowych, jak i ich rola w formowaniu złoża nie są w pełni wyjaśnione (17, 18, 11). Zmiany miąższości złoża, które uważa się za podstawowy efekt procesów krasowych, mogły też być spowodowane procesami przemiany gipsów w wapień siarkonośny (objętość przeobrażonych skał jest o 30% mniejsza). I chociaż obecność zjawisk krasowych nie budzi wątpliwości, ich skala w stosunku do zjawisk wywołanych procesami metasomatozy może być przedmiotem dyskusji.

WZAJEMNE RELACJE I NASTĘPSTWO PROCESÓW

W złożach siarki, w których można prześledzić przedstawione procesy transformujące je, ich efekty często nakładają się na siebie. Ustalenie ich wzajemnych relacji przestrzennych i czasowych nie zawsze jest łatwe. Przepuszczalnie były one ze sobą związane. Niekiedy mogły to być procesy jednoczesne lub prawie jednoczesne, np. ługowanie siarki z wapieni i jej redepozycja w innych częściach złoża. Nie jest również jasny odstęp czasu, jaki dzielił proces przekształcenia gipsów w wapień siarkonośny

od procesów transformujących je. Proces rekryształizacji mógł być prawie jednoczesny z transformacją gipsów (23). Wypieranie siarki przez bituminy mogło następować zaraz po utworzeniu wapieni siarkonośnych przy dopływie nadmiaru bituminów do złoża.

Wiele danych wskazuje na to, że ważną rolę w procesach przemiany gipsów w wapień siarkonośny grały procesy krasowe. T. Osmólski (17) przypuszcza nawet, że krasowienie gipsów rozpoczęło się przed ich przemianą w wapień siarkonośny. Na ogół brak jednakże dostatecznej przekonującości argumentów dla jednoznacznego ustalenia historii transformacji złoża po jego utworzeniu na podstawie obserwacji efektów procesów rozgrywających się w jego obrębie.

W złożu Mishraq udało się ustalić następstwo obserwowanych tam procesów transformujących złoża (13): rekryształizacja wapieni siarkonośnych i przypuszczalnie krasowienie złoża – ługowanie siarki, formowanie żył aragonitowo-siarkowych, bituminizacja. Tworzenie żył siarkowych i bituminizacja były poprzedzone ruchami tektonicznymi.

W złożach polskich ługowanie siarki następowało po procesie rekryształizacji, bowiem często spotyka się wapień przekryształizowane pozbawione siarki. Krasowienie tych złóż było przypuszczalnie równoległe z obu tymi procesami (11).

ZNACZENIE PROCESÓW TRANSFORMUJĄCYCH ZŁOŻE

Procesy transformujące złoża prowadzą do znacznych zmian pierwotnego jego wyglądu: jego morfologii, osiarkowania, form występowania siarki. Zatarciu ulegają te zjawiska, które są bezpośrednio efektem przeobrażenia gipsów w wapień siarkonośny. Są zatem źródłem wielu trudności, jakie napotymano w interpretacji genezy tych złóż.

Procesy transformujące złoża siarki, które można też nazwać wtórnymi, mają ogromne znaczenie praktyczne. Kształtują one ostateczny wygląd złóż oraz wiele cech rudy, które decydują o powodzeniu eksploatacji siarki metodą otworową, zwłaszcza o: osiarkowaniu, porowatości i kawernistości oraz przepuszczalności rudy. Zatem poznanie tych procesów i zrozumienie ich roli w kształtowaniu budowy złoża powinno ułatwić interpretację danych geologicznych gromadzonych w trakcie rozpoznawania złoża przed podjęciem jego eksploatacji.

POEKSPLOATACYJNE PRZEMIANY ZŁOŻA

Eksploatacja otworowa siarki, polegająca na jej wytopie ze złoża przy udziale gorącej wody, jest współczesnym procesem transformującym złoża. Jego śledzenie ma znaczenie z jednej strony dla określenia stopnia wykorzystania złoża, z drugiej strony dla oceny charakteru zmian górotworu w wyniku eksploatacji i ich wpływu na środowisko naturalne w obszarze objętym eksploatacją.

Przemiany złoża to przede wszystkim usunięcie siarki. Towarzyszą mu również przemiany treści mineralnej skał otaczających poddanych działaniu wysokiej temperatury (do ok. 150°C).

Usuwanie siarki w wyniku wytopu nie jest całkowite. W szkielecie skalnym pozostaje jeszcze do kilku procent siarki w postaci nalotów na ścianach kawern powytopowych, rzadziej w postaci zastygłych kropeł (przypuszczalnie, gdy temperatura jest wyższa od 150°, tj. gdy znacznie zwiększa się lepkość siarki). Niekiedy pozostają też nie

wytopione drobne izolowane skupienia siarki. W otoczeniu strefy wytopu siarka jest przetopiona, jeśli temperatura osiągnęła 120°, a jeśli była niższa – ulega rekryształizacji. Bezpośrednio w pobliżu strefy przetopienia można niekiedy obserwować siarkę jednoskośną powstającą w temperaturze ponad 95°C.

Skały siarkonośne w strefie objętej wytopem ulegają spękaniu i rozkruszeniu w wyniku naprężeń powstających w rezultacie zmian objętościowych siarki przy jej przejściu od formy rombowej w jednoskośną i w stan płynny. Przyrost objętości siarki wynosi tu odpowiednio 5,6% i 15%. Dodatkowym czynnikiem ułatwiającym dezintegrację skały jest działanie dynamiczne gorącej wody; wprowadzona do złoża o innym składzie chemicznym niż wody złożowe, powoduje wiele przeobrażeń chemicznych. Nie wytopiona siarka reaguje z wodą (26) tworząc albo H_2S , którego wzrost obserwuje się w wodach odprowadzanych ze złoża, albo mogą się tworzyć kwasy tlenowe (np. tiosiarkowy). Procesy reakcji siarki z wodą w warunkach złożowych nie są jednakże dotychczas jeszcze dokładnie zbadane i skala zjawiska jest dyskusyjna.

Wody wtłaczane do złoża – bogatsze w tlen – powodują niekiedy utlenianie siarczoków żelaza, zawsze występujących w formie rozproszonej w wapieniach siarkonośnych. Tworzą się uwodnione tlenki Fe, a skały objęte wytopem zmieniają barwę z szarej na rdzawobrunatną.

Wapienie pozbawione siarki są silnie kawerniste rozsypliwie, bardzo nieraz podobne do wapieni płonnych szkieletowych, stwierdzanych w złożu przed wytopem. Gipsy występujące w sąsiedztwie strefy wytopu ulegają odwodnieniu przechodząc w zależności od temperatury w dehydryt w temperaturze powyżej 60–90°C i być może w anhydryt w wyższej temperaturze.

Przeobrażenia treści mineralnej złoża pod wpływem wody gorącej umożliwiają niekiedy odcyfrowanie rozkładu temperatur panujących w złożu, co może mieć znaczenie przy interpretacji przebiegu procesu wytapiania siarki, niedostępnego dla bezpośredniej obserwacji pod ziemią.

LITERATURA

1. Blajda R., Nieć M., Skórski W. – Zmiany zawartości siarki w próbkach rudy pod wpływem wietrzenia. *Kwart. Geol.* 1975 nr 3.
2. Czermiński J. – Redukcyjne środowisko i zawodnienie złóż siarki niezbędnym warunkiem ich istnienia. *Ibidem* 1968 nr 4.
3. Czermiński J., Pawłowski S. – Współcześnie zachodzące procesy w złożach siarki i ich znaczenie dla eksploatacji. *Prz. Geol.* 1961 nr 1.
4. Górecki J. – Przyczynek do mikrotektoniki złoża siarki w Jeziórku k. Tarnobrzega. *Zesz. Nauk. AGH* 1973 nr 361 *Geologia* z. 17.
5. Krysiak Z. – Typy rud siarki i ich przestrzenne rozmieszczenie w złożu na podstawie badań przeprowadzonych w kopalni Machów. *Kwart. Geol.* 1977 nr 2.
6. Krysiak Z. – Rola mechanizmów tektonicznych w procesach powstawania złoża siarki w Machowie. *Prze. Geol.* 1985 nr 1.
7. Kubica B. – Charakterystyka litologiczna miocenijskich osadów chemicznych w widłach Wisły i Sanu. *Prz. Geol.* 1965 nr 6.
8. Merlicz B., Dacenko M.M. – Usłowia obrazowania siernych rud rozdołskiego miastorożdzenia. *Izd. Wiszcza Szkoła Lwow* 1976.
9. Nieć M. – Morfologia stropu złóż siarki i jej wpływ na mikrotektonikę skał nadkładu. *Rocz. Pol. Tow. Geol.* 1970 z. 2.
10. Nieć M. – Geneza płonnych wapieni kawernistych w siarkonośnej serii w rejonie tarnobrzeskim. *Spraw. z Pos. Komis. Nauk. PAN Oddz. w Krakowie* 1972 t. 16 z. 2.
11. Nieć M. – Kras a geneza złóż siarki w Polsce (dyskusja). *Kwart. Geol.* 1977 nr 4.
12. Nieć M. – Piaskowce siarkonośne w złożach rejonu tarnobrzeskiego. *Spraw. z Pos. Komis. Nauk. PAN Oddz. w Krakowie* 1977 t. 20 z. 1.
13. Nieć M. – Problemy genezy biochemogenicznych złóż siarki na przykładzie złoża Miszrak w Iraku. *Zesz. Nauk. AGH* 1982 nr 858 *Geologia* z. 28.
14. Nieć M., Szczepańska J. – Zaburzenia mikrotektoniczne złoża siarki w Grzybowie i w jego nadkładzie. *Tech. Poszuk.* 1970 nr 34.
15. Nielubowicz B. – Uwagi na temat krasu kopalnego w złożu siarki rodzimej w rejonie Grzybowa. *Odwodnienie Kopalń i Geotechnika* 1973 z. 6.
16. Nikitienko J.A. – Typy rud rozdołskiego miastorożdzenia samorodnej siery i ich promyślenno genietniczskaja kłassifikacija, usłowia obrazowanija i wzoricznije izmienienija. *Kandid. Diss. MGRI Moskwa* 1966.
17. Osólski T. – Kras a geneza złóż siarki w Polsce. *Kwart. Geol.* 1976 nr 3.
18. Osólski T. – Kras a geneza złóż siarki w Polsce (odpowiedź). *Ibidem* 1977 nr 4.
19. Pawłowska K. – O gipsach, siarce rodzimej i pogipsowych skałach świętokrzyskiego miocenu. [W:] *Księga Pamiątkowa ku czci profesora Jana Samsonowicza*. *Wyd. Geol.* 1962.
20. Pawłowski S. – Geology of sulphur deposits in Poland. *International Geology Congress Report of the 23 Sess. Czechoslovakia. Proc. Sec. 8: Genesis and classification of sedimentary rocks.* 1968.
21. Pawłowski S., Pawłowska K., Kubica B. – Geology and genesis of the Polish sulfur deposits. *Econ. Geol.* 1979 vol. 74, no. 2.
22. Piątkowski T. – Kras w osadach tortonu okolic Piaseczna koło Tarnobrzega. *Kwart. Geol.* 1974 nr 4.
23. Ruckmick J.C., Wimberly B.M., Edwards A.F. – Classification and genesis of biogenic sulfur deposits. *Econ. Geol.* 1979 vol. 74 no. 2.
24. Staszczuk M.F. – Pierienos i pieriedłożenje siery w priedielach siernych miastorożdzenij. *Gieochimija i Mineralogija Siery*. Moskwa 1972.
25. Stulzer O. – *Die wichtigsten Lagerstätten der Nicht Erze*. Berlin 1911.
26. Zawadzki J., Karaskiewicz J., Kosiecka R. – Badania nad wyjaśnieniem mechanizmu przemian biogeochemicznych występujących w złożach siarki pod wpływem otworowej eksploatacji. *Odwadnianie Kopalń i Geotechnika* 1975 z. 7.

SUMMARY

Sulfur is stable in a very narrow range of pH and Eh values of deposit water environment. Even minor changes in these values may result in removal of sulfur from one part of the deposit and its precipitation in another place. Such phenomena take place in sulfur deposits, leading to transformation of their original form. The major of these processes include recrystallization of sulfur-bearing

ing limestones, bituminization (involving replacement of sulfur by bitumens occurring in excessive amounts), leaching of sulfur accompanied by origin of cavernous limestones, displacement of sulfur from post-gypsum limestones into the surrounding rocks, karst and weathering. The process transforming at present the sulfur deposit is that of hot-water sulfur mining.

РЕЗЮМЕ

Сера является прочной только в очень малых пределах значений pH и Eh среды пластовых вод.

Небольшие изменения этих значений могут вызвать устранение серы и повторную её преципитацию в других частях месторождения. Такие явления, выступающие в месторождениях серы трансформируют их первичный вид. Основными такими процессами являются: рекристаллизация сероносных известняков, битуминизация, которая состоит в замене серы находящимися в избытке битумами, выщелачивание серы с образованием кавернистых известняков, перемещение серы вне пределов погипсовых известняков в окружающие породы, карст и выветривание.

Современным процессом трансформирующим месторождение является подземная выплавка.