

Jan CZERMIŃSKI

## Redukcyjne środowisko i zawodnienie złóż siarki niezbędnym warunkiem ich istnienia

Eksploatacja złóż siarki na obszarze Polski była prowadzona już w początkach XV w., a szczególnie intensywnie w XVIII i XIX w. (B. Kubica, T. Osmólski, 1965). W XV w. wydobywano siarkę z niewielkich głębokości w Swoszowicach, natomiast od końca XVIII w. eksploatację tego surowca prowadzono w Czarkowach, a w XX w. w Posądzy.

Eksploatowane w czasach historycznych złoża, znajdujące się wśród utworów miocenkich, ciągnęły się na obszarze od Pszowa koło Rybnika do Horyńca nad wschodnią granicą państwa.

Poszukiwania złóż siarki prowadzone w latach trzydziestych obecnego stulecia w pobliżu miejsc dawnej eksploatacji (zresztą bez większych środków finansowych i technicznych) nie zostały uwieńczone pozytywnymi wynikami (J. Czarnocki, 1934; A. Bolewski, 1935, 1936; R. Krajewski, 1935).

Odkrycie w 1953 r. wielkich złóż siarki w rejonie Tarnobrzega, a nieco później również w okolicy Solca było wynikiem prac Instytutu Geologicznego, prowadzonych przez S. Pawłowskiego (1958, 1963), co przyczyniło się do wielkiego wzrostu zainteresowań tymi zagadnieniami i bardzo szybkiego zagospodarowania tych złóż.

W pierwszych latach po odkryciu złóż siarki i przygotowywaniu do eksploatacji obecnie czynnej kopalni w Piasecznie za jedno z trudniejszych zagadnień w zagospodarowaniu złoża uważano sprawę osuszania serii rudnej.

W tej sytuacji Instytut Geologiczny chcąc znaleźć złoża występujące w korzystniejszych warunkach hydrogeologicznych prowadził dalsze poszukiwania, licząc się z możliwością odkrycia złóż siarki występujących powyżej zwierciadła wód gruntowych. Pewną zachętą na tej drodze stało się odkrycie małego suchego złoża siarki w Swiniarach. Żadnego większego suchego złoża siarki jednak nie znaleziono.

W tym czasie zostały wyjaśnione pewne zagadnienia umożliwiające zrozumienie niektórych procesów zachodzących w czasie tworzenia się złóż siarki. Skryształizował się też pogląd utrzymujący, że złoża siarki mogą istnieć jedynie w warunkach, gdy są przesycone wodami posiadającymi własności redukcyjne. Konserwujące znaczenie wód dla złoża siarki

zostało podkreślone przez J. Czermińskiego i S. Pawłowskiego (1961). Celem niniejszego opracowania jest wykazanie, że:

— większych złóż siarki nie należy spodziewać się w warunkach suchych;

— jakkolwiek silne zawodnienie złoża nie jest korzystne dla eksploatacji, to jednak na małych głębokościach, nie przekraczających paruset metrów, jest ono nieodzownym warunkiem istnienia złoża; złoża na głębokościach dużych, przekraczających 500 m mogą zachować się w warunkach bezwodnych<sup>1</sup>.

Złoża siarki występujące w serii osadów chemicznych (gipsów) tortonu są uważane za produkt procesów wtórnych, zachodzących w serii rudnej. Sprawa czasu przebiegu tych procesów poruszana przez wielu badaczy: A. Bolewskiego (1935), R. Krajewskiego (1935), A. Łaszkiwicza (1957), S. Pawłowskiego (1958), J. Czermińskiego (1960, 1968), A. S. Sokołowa (1958, 1965), K. Pawłowską (1962), T. Osmólskiego (1963) nie jest rozstrzygnięta jednoznacznie. W każdym razie większość geologów i geochemików zajmujących się tymi zagadnieniami uważa, że proces ten odbył się po osadzeniu gipsów i przykryciu ich ilami krakowieckimi. Istnieją przesłanki, że proces ten przebiega częściowo jeszcze obecnie. Istnieje również wielu zwolenników uważających rozpatrywany typ złóż za wynik procesów syngenetycznych. Najbardziej stanowczym rzecznikiem tej grupy jest M. B. Iwanow (1964).

Rzecznicy poglądów sprowadzających powstanie złóż siarki do warunków epigenetycznych dopatrują się przyczyn powstania tych złóż w osiarkowaniu gipsów wskutek działalności bituminów, mających wpływ na serie gipsowe.

W procesie powstania epigenetycznych złóż siarki poważną rolę przypisywano bakteriom lub ich współdziałaniu z bituminami (N. Wiernadski, 1908; A. Bolewski, 1935; A. Łaszkiwicz, 1957; J. Czermiński, 1960; K. Pawłowska, 1962, 1965a, b; R. Krajewski 1962; T. Osmólski, 1963).

Niezależnie od przyczyn i czasu, które zadecydowały o powstaniu złóż siarki w serii gipsowej, proces przeróbki gipsu odbył się w dwu etapach (K. Smulikowski, 1952; A. S. Sokołow, 1958; J. Czermiński, 1960; K. Pawłowska, 1962, 1965a; S. Kwiatkowski, 1966 i inni):

I etap — redukcja siarczanu i powstanie siarkowodoru,

II etap — utlenienie siarkowodoru i powstanie siarki rodzimej.

Gdyby procesy obejmujące oba etapy doprowadziły do kompletnej przeróbki całej serii gipsowej, złożonej z czystego gipsu, i gdyby w czasie osiarkowania z serii gipsowej nie zostały odprowadzone żadne składniki, wówczas w utworzonej serii złożowej powstałby wapień siarkonośny o zawartości siarki rodzimej w ilości 24,6‰.

Tam gdzie w gipsie znajdują się domieszki minerałów ilastych, po procesie osiarkowania zawartość siarki w serii złożowej jest niższa od 24,6‰, a ostatecznym produktem przeróbki gipsu jest margiel i siarka. Ponieważ jednak w czasie procesu osiarkowania zachodzi zwykle intensywne ługowanie niektórych składników (sprzyja temu zawartość roztworów  $H_2SO_4$ ,  $H_2S$ ,  $H_2CO_3$  i innych), procentowa zawartość siarki rodzimej w serii złożowej częstokroć daleko odbiega od wyżej wskazanej wartości teoretycznej, i to zarówno ku wyższym, jak i niższym wartościom.

<sup>1</sup> Zagadnienie to będzie tematem odrębnego opracowania.

W pierwszym etapie procesu osiarkowania powstaje siarkowodór. Jego powstanie jest ściśle uzależnione od istnienia w serii gipsowej środowiska redukcyjnego. Rozwój procesu przeróbki gipsów często zatrzymuje się na tym etapie. Jednakże siarkowodór wytworzony w pierwszym etapie w odpowiednich warunkach może podlegać utlenieniu. Dopiero wówczas, tzn. w drugim etapie tego procesu, dochodzi do utworzenia się złóż siarki.

Powstanie licznych złóż siarki w miejscach, gdzie seria osadów chemicznych tortonu otrzymała połączenie z wodami powierzchniowymi, wskazuje na dużą rolę, jaką w utlenianiu siarkowodoru odgrywa tlen zawarty w wodach powierzchniowych. W tych warunkach mikrobiologiczne procesy mogły wybitnie przyspieszać przechodzenie siarkowodoru w siarkę rodzimą.

Znane są jednak także złoża siarki rodzimej, które obecnie nie wykazują łatwych połączeń z wodami powierzchniowymi, niemniej w czasie rozwoju procesu osiarkowania epigenetycznego ten warunek był niezbędnym.

Proces utleniania siarkowodoru, jeżeli przebiega przy dostępie nadmiernej ilości tlenu, nie zatrzymuje się na powstaniu siarki rodzimej, lecz doprowadza do powstania wolnego kwasu siarkowego, a w odpowiednich warunkach — gipsu.

Znane są wapienie będące odpowiednikami stratygraficznymi serii gipsowej tortonu. Można je uważać jako utwory, z których nastąpiło kompletne odprowadzenie związków siarki — czy to wprost przez utlenienie siarkowodoru do kwasu siarkowego, czy też przez utlenienie istniejących w tym miejscu złóż siarki.

Proces osiarkowania serii gipsowej, prowadzący do powstania na jej miejscu rudy siarki, przebiega w warunkach zawodnienia osiarkowywanej serii. Usunięcie ze złoża wody i poddanie złoża wpływowi nadmiernej ilości tlenu prowadzi również nieuchronnie do zniszczenia złoża.

Szybkość procesu redukcji gipsu do siarkowodoru i siarkowodoru do siarki (lub kwasu siarkowego) jest w warunkach naturalnych bardzo różnorodna, uzależniona od szeregu czynników strukturalnych, klimatycznych, udziału mikroorganizmów i innych. Szybkość przebiegu tych zjawisk nie jest dobrze poznana. Należy jednak pamiętać, że przebiegają one w dość znacznym tempie. Pewne wnioski co do szybkości procesów zachodzących przy powstawaniu złóż siarki oraz przy ich utlenianiu można wyciągnąć na podstawie opracowań G. I. Karawajko (1959), J. Czermińskiego i S. Pawłowskiego (1961) oraz M. W. Iwanowa (1964). W opracowaniach tych autorzy ostrzegają między innymi przed zbyt daleko idącym osuszaniem złoża i hałdowaniem rudy. Procesy utleniania w rudzie mogą prowadzić do jej wyraźnego zubożenia w przeciągu kilku lat a nawet miesięcy. Podobnie więc w sprzyjających warunkach procesy osiarkowania mogą swą twórczą rolę przejawiać również na przestrzeni krótkich okresów czasu.

Z przedstawionych wyżej faktów można wyprowadzić następujące wnioski:

1. Złoża siarki rodzimej w tortonie północnej części zapadliska przedkarpackiego należy uważać jako utwory wtórne.

2. Powstanie tych złóż odbyło się w dwu etapach: redukcji i utlenienia.

3. Procesy utleniania i redukcji łatwo zmieniają kierunek, w odpowiednich warunkach mogą one być odwracalne.

4. Etap drugi, którego istotą jest utlenianie siarkowodoru, może nie zatrzymać się na utworzeniu siarki rodzimej, lecz doprowadzić do utleniania siarkowodoru do  $H_2SO_4$ . Wówczas złoże siarki nie tworzy się.

5. Jeżeli w wyniku procesu zachodzącego w etapie utleniania utworzyło się złoże, późniejsze procesy utleniania mogą doprowadzić do jego zniszczenia, tzn. do przejścia siarki w gips i ałunity lub do rozpuszczenia siarki i uprowadzenia jej przez wody podziemne.

6. Zarówno etap redukcji, jak i etap utleniania procesu osiarkowania gipsów odbywają się w silnie zawodnionej serii złożowej. Woda jest więc czynnikiem umożliwiającym przebieg procesu osiarkowania. Jeżeli po utworzeniu złoża siarki woda zawiera siarkowodor, spełnia ona jednocześnie rolę konserwującą, gdyż uniemożliwia rozwój procesów utleniających w złożu.

7. Wprowadzenie do złoża wody o nieograniczonych możliwościach utleniających lub osuszenie złoża przy otwartym połączeniu z atmosferą prowadzi do utleniania siarki i zniszczenia złoża.

8. Złóża siarki, które wskutek warunków geologicznych i hydrogeologicznych znalazły się w warunkach wymienionych w punkcie 7, ulegają zniszczeniu, a na ich miejscu powstaje wapień, margiel gipsonośny lub ałunity.

9. W naszych warunkach nie należy więc oczekiwać żadnych większych złóż siarki w tych skałach, które nie są przesycone wodami siarkowodorowymi. Złóża w warunkach niezawodnionych mogą występować na dużych głębokościach, lecz wtedy należy liczyć się z niewielkimi ich rozmiarami, z wyjątkiem złóż syngenetycznych.

10. Złóż siarki na głębokościach do paru set metrów należy poszukiwać jedynie poniżej zwierciadła wód gruntowych, przy czym muszą one zawierać siarkowodor. Dostęp tlenu do złoża może być tylko ograniczony, niewystarczający do przeprowadzenia siarkowodoru w kwas siarkowy.

Powyzsze wnioski ograniczają poszukiwania geologiczne złóż siarki do obszarów o konkretnie sprecyzowanych warunkach hydrogeologicznych i hydrochemicznych oraz wskazują, że woda siarkowodorowa, przesycająca złoża siarki i stanowiąca duże utrudnienie przy ich wykorzystywaniu, jest czynnikiem wybitnie pozytywnym, gdyż decyduje o istnieniu złoża.

Instytut Geologiczny  
Warszawa, ul. Rakowiecka 4  
Nadesłano dnia 4 kwietnia 1968 r.

#### PIŚMIENICTWO

BOLEWSKI A. (1935) — O złożu siarki w Posądy. Spraw. Państw. Inst. Geol., 8, p. 205—301, nr 3. Warszawa.

BOLEWSKI A. (1936) — Poszukiwania geologiczno-górniczne w Posądy. Prz. gór.-hutn., 28, p. 182—189. Dąbrowa Górnicza — Katowice.

- CZARNOCKI J. (1934) — O bogactwach kopalnych Gór Świętokrzyskich. Ziemia, 24, p. 276—286. Warszawa.
- CZERMIŃSKI J. (1960) — Struktury mikroorganogeniczne siarki rodzimej w tortonie. Kwart. geol., 4, p. 531—537, nr 2. Warszawa.
- CZERMIŃSKI J., PAWŁOWSKI S. (1961) — Procesy współcześnie zachodzące w złożu siarki i ich znaczenie dla eksploatacji. Prz. geol., 9, p. 5—7, nr 1. Warszawa.
- CZERMIŃSKI J. (1968) — Epigenetic Processes within Tortonian Sulphur — bearing series. XXIII Inter. Geol. Congress. 8, p. 121—127. Praha.
- KRAJEWSKI R. (1935) — Złoże siarki w Czarkowach. Spraw. Państw. Inst. Geol., 8, p. 27—66, nr 2. Warszawa.
- KRAJEWSKI R. (1962) — O budowie i powstaniu złoża siarki w Piasecznie. Wszeczeńświat, nr 4, p. 85—91. Kraków.
- KUBICA B., OSMÓLSKI T. (1965) — Notatki z historii kopalnictwa siarkowego w Polsce. Przew. XXVIII Zjazdu Pol. Tow. Geol. w Tarnobrzegu, p. 161—170, Inst. Geol. Warszawa.
- KWIATKOWSKI S. (1966) — Złoża siarki. Wyd. Geol. Warszawa.
- LASZKIEWICZ A. (1957) — Siarka i celestyn z Tarnobrzega i Szydłowa. Arch. min., 20 (1956), p. 96—100. Warszawa.
- OSMÓLSKI T. (1963) — Związek powstawania złóż siarki w miocenie zapadliska przedkarpackiego z litologią ich podłoża. Kwart. geol., 7, p. 439—444, nr 3. Warszawa.
- PAWŁOWSKA K. (1962) — O gipsach, siarce rodzimej i pogipsowych skalach świętokrzyskiego miocenu. Acta Geol. Pol. Księga pamiątkowa ku czci prof. J. Samsonowicza, p. 69—82. Warszawa.
- PAWŁOWSKA K. (1965 a) — Syntetyczny opis litostratygraficzny osadów miocenu na obszarze między Chmielnikiem i Tarnobrzegiem. Przew. XXXVIII Zjazdu Pol. Tow. Geol. w Tarnobrzegu, p. 21—39. Inst. Geol. Warszawa.
- PAWŁOWSKA K. (1965 b) — Miocenne złoża siarki. Przew. XXXVIII Zjazdu Pol. Tow. Geol. w Tarnobrzegu, p. 136—139. Inst. Geol. Warszawa.
- PAWŁOWSKI S. (1958) — Siarka rodzima. Chemia w szkole, 4, (20) p. 49—60, nr 2. Warszawa.
- PAWŁOWSKI S. (1963) — Problemy trzeciorzędu i zagadnień surowcowych w zapadlisku przedkarpackim. Pr. Inst. Geol., 30, cz. IV, p. 301—320. Warszawa.
- SMULIKOWSKI K. (1952) — Geochemia. Pr. Inst. Geol., 1. Warszawa.
- ВЕРНАДСКИЙ В. И. (1908) — Избранные труды, 2. Москва.
- ИВАНОВ М. Б. (1964) — Роль микробиологических процессов в генезисе месторождений серы. Изд. Наука. Москва.
- КАРАВАЙКО Г. И. (1959) — Значение биологического фактора в окислении соединений серы роздольского месторождения. АН СССР — Микробиология, 28, вып. 6, стр. 846—850. Москва.
- СОКОЛОВ А. С. (1958) — Основные закономерности геологического строения и размещения осадочных месторождений самородной серы. Сов. геол. 5, стр. 80—103. Москва.
- СОКОЛОВ А. С. (1965) — О генезисе месторождений самородной серы. Литология и полезные ископаемые, 2, стр. 51—59. Москва.

Ян ЧЕРМИНСКИ

**ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ СРЕДА И ОБВОДНЕНИЕ ЗАЛЕЖЕЙ СЕРЫ,  
КАК НЕИЗБЕЖНОЕ УСЛОВИЕ ИХ СУЩЕСТВОВАНИЯ**

## Резюме

В статье описываются главные факторы, имеющие решающее значение при образовании залежей самородной серы среди пород сульфатной серии тортона. Одним из необходимых факторов для образования этих залежей в эпигенетических условиях является насыщение водными растворами серий подлежащих осернению. Эти растворы, обладающие восстановительными свойствами, необходимы также для сохранения залежей серы — они оберегают ее от слишком большого приплыва кислорода и тем самым от разрушения в зоне окисления. Если бы вода с большим содержанием активного кислорода просачивалась в залежь, то также произошло бы его окисление. На больших глубинах существует возможность сохранения залежей серы в безводных условиях. Однако, там решающим фактором, определяющим отсутствие условий окисления, является глубина. Главным выводом подчеркивается целесообразность поисков залежей самородной серы только там, где перспективные отложения залегают ниже вод, имеющих восстановительные свойства.

Jan CZERMIŃSKI

**REDUCING ENVIRONMENT AND WATER CONTENT IN SULPHUR DEPOSITS  
AS INDISPENSABLE CONDITION OF THEIR EXISTENCE**

## Summary

The article deals with the main factors deciding upon the formation of native sulphur deposits in the sulphate series of Tortonian age. Saturation with water solutions of the series that are subject to sulphuration, is an indispensable factor in formation of these deposits under epigenetical conditions. These solutions, characterized by reducing properties are also indispensable for preservation of native sulphur deposits, since they protect them against the oxygen access, i.e. against the destruction in the oxidation zone. Water saturated with active oxygen, penetrating a deposit, can also give rise to its oxidation. At greater depths, the sulphur deposits can be preserved under waterless conditions, as well. In this case a lack of oxidizing conditions depends upon the depth. The main conclusion is that native sulphur deposits should be investigated where perspective formations occur under the horizon of waters characterized by reducing properties.