

Anna STRYZEWSKA

Siarka i minerały towarzyszące na przedpolu zapadliska podkarpackiego

WSTĘP

Od południowo-wschodnich zboczy Gór Świętokrzyskich poprzez zapadlisko podkarpackie i dalej na wschód poza granice Polski — do zachodniej Ukrainy — ciągną się osady mioceneskie, w których występuje warstwa gipsu tortońskiego przeobrażonego częściowo w siarkonośne wapienie pogipsowe.

Dzięki procesom redukcji gipsów powstały złoża siarki znane w okolicy Tarnobrzega (Dobrow, Szydłów, Grzybów i szereg innych miejscowości). Jak gdyby przedłużenie wymienionych złóż stamowią złoża nadniestrzańskie wykazujące wiele wspólnych cech z nimi, jak wiek, proces powstawania, paragenеза minerałów.

Siarka rodzima występująca w tortońskich osadach chemicznych północnej części zapadliska podkarpackiego uważana jest za utwór, który nie powstał w czasie sedymentacji tych osadów, lecz wytworzył się w nich jako produkt wtórny (R. Krajewski, 1935; A. Bolewski, 1935; A. Łaszkiwicz, 1957; S. Pawłowski, 1958), przy czym pierwotnym osadem był gips. R. Krajewski (1935) badając złożę siarki w miejscowości Czarkowy scharakteryzował przyczyny koncentracji siarki rodzimej w złożach tortońskich. Autor ten główny etap osiarkowania wiązał z wtórnymi procesami wywołanymi działalnością związków bitumicznych.

A. Bolewski (1935) na podstawie badań złoża w Posądy w procesie osiarkowania w dział również wpływ związków bitumicznych. Zwrócił on jednak uwagę na stosunkowo małą zawartość tych związków w złożu i sugerował możliwość udziału bakterii w procesie osiarkowania gipsów. Zagadnienie powstawania złóż siarki rodzimej na obszarach złóż odkrytych w latach 1953—1959 wielokrotnie było poruszane przez S. Pawłowskiego. Za czynnik redukujący uważa on przede wszystkim substancje bitumiczne, których źródłem mogły być osady helwetu.

W nawiązaniu do złóż tego samego wieku występujących na obszarze wschodniej Ukrainy, A. Sokołow (1958) wypowiedział się na temat polskich złóż siarki. Uważa on, że koncentracje siarki w tortonie powstały w wyniku redukcji roztworów siarczanowych pod wpływem bituminów,

A. Sokółow uważa, że niezbędnym warunkiem tworzenia się siarki rodzimej jest aktywny udział wód siarczanowych, zawierających stężone roztwory chlorków alkalicznych w obecności węglowodorów.

Ostainio J. Czermiński (1960) wyraził pogląd o niewątpliwym udziale bakterii siarkowych w tworzeniu się siarki rodzimej. Według niego proces osiarkowania gipsów mógł przebiegać w dwóch stadiach: 1) w stadium redukcji, dokonanym pod wpływem węglowodorów, 2) w stadium utlenienia siarkowodoru przez bakterie, prowadzącym do utworzenia siarki.

SIARKA

Złoże siarki w okolicach Tarnobrzega jest największym z występujących w paśmie nadwiślańskich złóż. Na dość monotonnej serii kambru, wykształconej jako łupki ilaste lub piaskowce i kwarcyty, występują utwory mioceńskie helwetu i tortonu przykryte utworami plejstocenskimi. Utwory helwetu wykształcone są jako osady ilasto-piaszczyste z wkładkami węgla brunatnych.

W tortonie poczynając od spagu wyróżniono cztery następujące poziomy:

1) poziom wapieni litotamniowych, zwięzłych, zbitych, twardych lub kawernowych, spękanych i rozkruszonych,

2) poziom piasków baranowskich stanowiących przeważnie spąg złoże siarki i leżących bądź bezpośrednio na utworach kambru, bądź na utworach ilastych helwetu,

3) poziom gipsów i wapieni siarkonośnych odcinających się ostro od piaskowców baranowskich warstwą erwillową, ponad którą leży poziom osadów chemicznych o zmiennej miąższości — gipsów regionalnie zmienionych w porowate siarkonośne wapienie ratyńskie,

4) kompleks iłów krakowieckich, czyli ilasto-mulowcowy, leżący w stropie osadów chemicznych.

Iły krakowieckie przykryte są serią plejstocenskich żwirków o urozmaiconym składzie.

Seria złożowa powstała na drodze redukcji gipsów. Jest ona wykształcona w dwojaki sposób: jako wapienie brekcjowe, porowate, margliste, popielato zabarwione o odcieniach od jasnych do intensywnie ciemnych z przewarstwieniami iłów oraz jako ily, niekiedy z grudkami wapieni lub ily plastyczne o zabarwieniu popielatoszarym i czarnym, bez domieszek skał twardych.

Występująca w tej serii siarka rodzima tworzy żyły, gniazda, naskorupienia w formie drobnych skupień lub pseudopizolitów oraz w kształcie dużych gniazd w wapieniu. Podobnie jak na innych obszarach występuje tu kilka odmian siarki. W iłach najczęściej spotyka się siarkę pylastą występującą w postaci grudek i skupień. Z wapieniami związana jest raczej siarka zbity, skrytokrystaliczna oraz siarka krystaliczna wypełniająca pory w wapieniach. W kopalni Piaseczno w przeważającej ilości występuje jednak siarka pylasta i zbity, natomiast siarka krystaliczna spotykana jest rzadziej. Ta ostatnia występuje w agregatach i poszczególne jej kryształy rzadko są całkowicie wykształcone. Przeważa pospolity

dla siarki pokrój kryształów, który tworzą postacie: $p \langle 111 \rangle$, $c \langle 001 \rangle$, $s \langle 113 \rangle$, $n \langle 011 \rangle$, $m \langle 110 \rangle$.

Zaobserwowano liczne przerosty kryształów, raczej przypadkowe. W mater. ale jakim autorka dysponowała nie udało jej się znaleźć bliźniaków, jakkolwiek są one znane z tego obszaru (A. Łaszkiwicz, 1957). Siarka krystaliczna występuje często w paragenezie ze skrytokrystaliczną. Biorąc pod uwagę formy występowania siarki oraz towarzyszące poszczególnym jej odmianom minerały można by wydzielić dwie asocjacje, analogiczne do tych jakie zaobserwowano w złożach naddniestrzańskich (E. K. Lazarenko, 1959): 1) siarka pylasta i skrytokrystaliczna oraz kalcyt pylasty, 2) siarka grubokrystaliczna, kalcyt grubokrystaliczny, celestyn i baryt.

Z minerałów towarzyszących siarce występującej w okolicach Tarnobrzega stwierdzono kalcyt, celestyn i baryt.

CELESTYN

Stront jest bardzo rozpowszechnionym pierwiastkiem w skorupie ziemskiej, jednak jego minerały są nieliczne i stosunkowo rzadkie; występuje on głównie w stanie izomorficznego rozproszenia. Wybitnie rozproszony jest ten pierwiastek we wszystkich skałach, które brały udział w procesach magmowych i pomagmowych. Do większych koncentracji strontu i do tworzenia jego minerałów dochodzi dopiero w cyklu sedymentacyjnym. W wodzie morskiej zawartość strontu wynosi około dziesięciotyśięcnych procenta, a osadzony bezpośrednio z niej celestyn jest bardzo rozproszony.

Większe znaczenie ma celestyn wtórny tworzący skupienia w gipsach, wapieniach i marglach. Szczególny jest związek paragenetyczny celestynu ze złożami siarki, dający się zaobserwować we wszystkich złożach siarki w Polsce.

Celestyn był notowany w miejscowości Czarkowy nad Nidą, w Posadzy oraz w Pszowie. Ze złoża odkrytego w 1933 r. przez R. Krajewskiego w miejscowości Czarkowy celestyn rozsiany w skale węglanowej eksploatowany był nawet dla celów przemysłu chemicznego. Złoże to zostało dokładnie opracowane przez A. Morawieckiego i T. Domaszewską (1956). W tym samym złożu, latem 1959 r., autorce udało się znaleźć kryształy celestynu, nie notowane do tej pory z tej miejscowości. Bezbarwne, dobrze wykształcone kryształy o szklistym połysku i wielkości nie przekraczającej 3÷4 mm okazały się bardzo interesujące pod względem morfologicznym. Tworzą one zarówno formy pojedyncze (tabl. I, fig. 5), jak i grzebieniaste zrosty (tabl. I, fig. 6). Badane w świetle ultrafioletowym fluoryzują dając szaroniebieską barwę.

Na czterech największych i najlepiej wykształconych kryształach wykonano pomiary goniometryczne. Ponieważ kryształy wydłużone są w kierunku osi X do pomiarów zostały ustawione tak, aby oś X była równoległa do osi koła azymutów.

Za podstawę obliczeń wzięto stosunki osiowe A. Palache'a (1951):

$$a : b : c = 1,5616 : 1 : 1,2823$$

Tabela 1

Pomiary kryształów celestynu typu I z miejscowości Czarkowy

Lp.	Postać	Sym- bol	φ			ρ			Liczba pomiar- ów
			zmierzone		obli- czone	zmierzone		obli- czone	
			granice pomiarów	średnia		granice pomiarów	średnia		
1	<i>c</i>	001	85°25'—89°45'	88°10'	90°0'	90°00'	90°00'	90°00'	6
2	<i>o</i>	011	4 55—39 13	36 55	37 56	90 00	90 00	90 00	10
3	Γ	016	73 35—81 35	77 15	77 54	90 00	90 00	90 00	16
4	<i>d</i>	101	80 57—80 58	88 05	90 00	51 17—52 26	51 40	50 35	7
5	<i>m</i>	210	0 30—6 12	2 19	0	33 51—38 52	36 34	37 52	8
6	<i>f</i>	414	72 36—79 05	74 17	72 13	51 19—52 37	51 13	51 18	14
7	<i>j</i>	818	76 50—86 44	80 46	80 54	51 22—52 26	51 50	50 58	14

Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 1.

Poza powszechnie znanymi postaciami celestynu: *c* (001), *o* (011), *d* (101), *m* (210) oraz rzadziej spotykanymi: *f* (414), Γ (016) zanotowano obecność nowej postaci **j* (818). Stwierdzono ją we wszystkich pomierzonych kryształach w postaci wąskich błyszczących listewek pomiędzy *d* (101) i *j* (414).

Kryształ celestynu znalezionego w Czarkowach przedstawia figura 1.

Dla pełniejszej charakterystyki kryształu celestynu próbowano oznaczyć metodą pryzmatu jego współczynniki załamania światła. Udało się oznaczyć tylko jeden współczynnik — n_y przyjmując ścianę *o* (011) i Γ (016) jako ściany naturalnego pryzmatu. Pomierzono kąt łamiący pryzmatu $\alpha = 65^\circ 02'$ oraz kąt najmniejszego odchylenia $\delta = 57^\circ 27'$. Podstawiając otrzymane dane do wzoru:

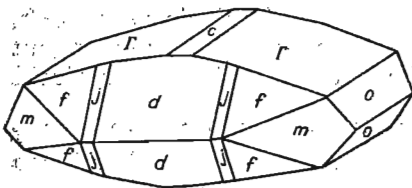


Fig. 1. Kryształ celestynu z miejscowości Czarkowy
Celestine crystal from Czarkowy

$$n = \frac{\sin \frac{\alpha + \delta}{2}}{\sin \frac{\alpha}{2}}$$

otrzymano $n_y = 1,6301$.

Dwu pozostałych współczynników n_a i n_b nie udało się oznaczyć z powodu trudności w uzyskaniu wyraźnych refleksów wiązki załamanej. W okolicach Tarnobrzega (Szydłów, Dobrów) celestyn związany jest zarówno z siarką skrytokrystaliczną, jak i krystaliczną. Z siarką skrytokrystaliczną związany jest przeważnie celestyn mlecznobiały o promienistym ułożeniu osobników lub w formach naciekowych, natomiast z siarką krystaliczną związany jest celestyn krystaliczny w postaci słupkowych, przezroczystych kryształów (tabl. I; fig. 4) o różnych wymiarach, nie przekraczających jednak 1 cm. Tworzą one przeważnie druzo w próżniach i szczelinach wapieni siarkonośnych.

Dobrze wykształcone o pokroju słupkowym kryształy celestynu z Dobrowa ograniczone są ścianami m (110), o (011), b (010), d (101), z (211), ζ (023) (tabela 2). W kryształach celestynu z kopalni Piaseczno zamotowano tylko ściany: o (011), b (010), m (210), d (101). W pojedynczych kryształach często widoczne są drobne wrostki siarki (tabl. I, fig. 3). Kryształy celestynu pochodzące z wierceń wykonanych w okolicach Tarnobrzega i Szydłowa, opracowane przez A. Łaszkiwicza (1957), okazały się bardziej interesujące, gdyż odznaczały się większą różnorodnością form oraz większymi wymiarami.

W. Schilly (1933) wyróżnia trzy typy morfologiczne celestynu.

Jakkolwiek w kryształach celestynu z miejscowości Czarkowy ściana c (001) jest słabo wykształcona, to jednak sąsiednie ściany Γ (016) są nachylone w stosunku do niej pod tak małym kątem, że pozwala to na zaliczenie ich do typu I. Celestyn z Dobrowa i kopalni Piaseczno został zaliczony do typu III.

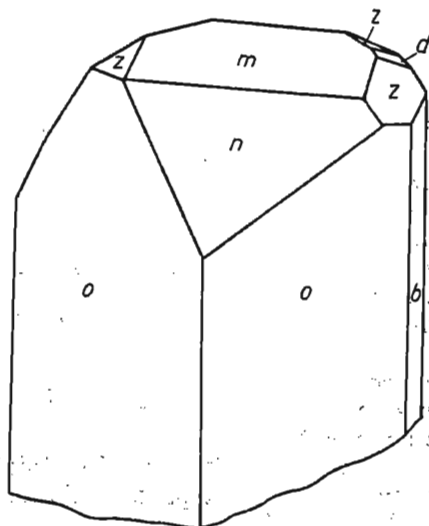


Fig. 2. Kryształ celestynu z Dobrowa. Coelestine crystal from Dobrow

Tabela 2

Pomiary kryształów celestynu typu III z Dobrowa

Lp.	Postać	Symbol	φ			ρ			Liczba pomiarów
			zmierzone		obliczone	zmierzone		obliczone	
			granice pomiarów	średnia		granice pomiarów	średnia		
1	m	210	—	86°15'	90°00'	—	32°45'	37°36'	1
2	n	110	—	86 15	90 00	—	52 26	57 14	1
3	ζ	023	—	38 30	39 59	—	90 00	90 00	1
4	o	011	47°57'—53°04'	50 06	52 02	—	90 00	90 00	8
5	d	101	1 08 — 2 16	1 42	—	50°19'—57°17'	53 38	50 38	2
6	z	211	46 19 — 53 07	50 46	52 02	36 00 — 48 14	42 14	44 42	5
7	b	010	87 40 — 89.14	88 24	90 00	90 00	90 00	90 00	3

BARYT

Baryt występuje w nieco większej ilości w skorupie ziemskiej od strontu i częściej skoncentrowany jest w osobne minerały. Przyczyną tego jest zapewne fakt, że ma on większy promień jonowy i trudniej wchodzi jako rozproszona domieszka izomorficzna do najważniejszych minerałów skałotwórczych. W postaci siarczanu baru — baryty często towarzyszy siarce, podobnie jak celestyn. Nie we wszystkich jednak zło-

zach siarki oba te minerały występują razem. Przykładem tego są złoża z miejscowości Czarkowy, Pszów i Posądz, gdzie obok celestynu nie spotkano barytu oraz Swoszowic, gdzie obok barytu nie zaobserwowano celestynu. Piękne kryształy barytu ze Swoszowic stanowiły przedmiot licznych badań mineralogów polskich i obcych.

Wyjątkowym przypadkiem występowania barytu w paragenezie z celestynem są złoża siarki z okolic Tarnobrzega. Baryt został tu zaobserwowany w licznych wierceniach, a także stwierdzony w kopalni Piaseczno. Krystalizuje on w próżniach i szczelinach wapieni na siarce i celestynie w postaci żółtobrunatnych, prawie przezroczystych, drobnych, igiełkowatych kryształków o wyraźnej łupliwości w kierunku wydłużenia. Ze względu na małą wielkość kryształów i niedokładne wykształcenie niemożliwe było zidentyfikowanie ich postaci morfologicznej. Próbowano także oznaczyć jego cechy optyczne, co nie dało jednak rezultatu z powodu trudności w uzyskaniu odpowiednich przekrojów.

Pojedyncze kryształy barytu tworzą często palczaste (tabl. I, fig. 7) i snopkowe skupienia. Baryt stwierdzony w kopalni Piaseczno można uważać za minerał genetycznie najmłodszy w paragenezie występujących tu minerałów.

W czasie wykonywania niniejszej pracy wiele cennych rad i wskazówek udzielił mi prof. dr A. Łaszkiwicz, za co wyrażam Mu serdeczne podziękowanie.

Zakład Petrografii i Geochemii I. G.
Nadesłano dnia 11 stycznia 1961 r.

PIŚMIENNICTWO

- BOLEWSKI A. (1935) — O złożu siarki w Posądz. Spraw. Państw. Inst. Geol., 8, p. 205—301. Warszawa.
- CZERMIŃSKI J. (1960) — Struktury mikroorganiczne siarki rodzimej w tortonie. Kwart. geol., 4, p. 531—538, nr 2. Warszawa.
- KRAJEWSKI R. (1935) — Złoże siarki w Czarkowach. Spraw. Państw. Inst. Geol., 8, p. 27—66, nr 2. Warszawa.
- ŁASZKIEWICZ A. (1957) — Siarka i celestyn z Tarnobrzega i Szydłowa. Arch. min., 20 (1956), p. 95—111. Warszawa.
- ЛАЗАРЕНКО Е. К., СЛИВКО М. М. (1958) — Целестины Приднестровья. Минералогический сборник, № 12, стр. 363—379. Львов.
- ЛАЗАРЕНКО Е. К., СРЕБРОДОЛЬСКИЙ В. Н. (1959) — К морфологической характеристике самородной серы Приднестровья. Минералогический сборник, № 13, стр. 368—376. Львов.
- MORAWIECKI A., DOMASZEWSKA T. (1956) — O celestynie z Czarków nad Nidą. Arch. min., 20, p. 121—153. Warszawa.
- PALACHE C., BERMAN H., FRONDELL C., DANA'S (1951) — System of mineralogy, 2, p. 490. London.
- PAWŁOWSKI S. (1958) — Siarka rodzima. Chemia w szkole, 4, p. 49—60, nr 2. Warszawa.

- СОКОЛОВ А. С. (1958) — Основные закономерности геологического строения и размещения месторождений самородной серы. Советская геология, № 5, стр. 80—103. Москва.
- SCHILLY W. (1933) — Zusammenhänge zwischen Morphologie, Struktur und Genesis bei Cölestin. N. Jb. f. Miner. [A], 67, p. 323—400. Stuttgart.

Анна СТПИЖЕВСКА

СЕРА И СОПУТСТВУЮЩИЕ МИНЕРАЛЫ НА ПРЕДПОЛЬЕ ПРЕДКАРПАТСКОГО КРАЕВОГО ПРОГИБА

Резюме

В миоценовых отложениях юго-восточных склонов Свентокшиских гор залегает слой тортонского гипса измененного частично в серосодержащие послегипсовые известняки. Благодаря восстановительным процессам в гипсовой породе образовались месторождения серы известные из окрестностей Тарнобжега. Здесь появляются три разновидности серы: пылеватая, плотная скрытокристаллическая и кристаллическая. Для последней обычным является облик создаваемый формами: $p \langle 111 \rangle$, $c \langle 001 \rangle$, $s \langle 113 \rangle$, $n \langle 011 \rangle$, $m \langle 110 \rangle$.

Сера сопровождается кальцитом, целестином и баритом, известными по всем месторождениям серы в Польше. Самое большое скопление целестина находится в Чаркове на Ниде, где он даже эксплуатировался в прошлом для химической промышленности. В этом же месторождении были найдены летом 1959 г. кристаллы целестина. Безцветные, со стекляннм блеском, до 3—4 мм длины хорошо развитые кристаллики огранены формами: $c \langle 001 \rangle$, $o \langle 011 \rangle$, $d \langle 101 \rangle$, $m \langle 210 \rangle$, $f \langle 414 \rangle$, $\Gamma^* \langle 016 \rangle$, $j^* \langle 818 \rangle$. Форма $j \langle 818 \rangle$ является для целестина новой. В Доброве и Пясэчне отмечен молочно-белый целестин с радиальным расположением индивидов или в натёчных формах и прозрачные кристаллы огранные формами: $m \langle 210 \rangle$, $o \langle 011 \rangle$, $b \langle 010 \rangle$, $d \langle 101 \rangle$, $z \langle 211 \rangle$, $\zeta \langle 023 \rangle$.

Наряду с целестином сера сопровождается баритом. Барит встречается в пустотах и трещинах известняков в виде мелких, иглообразных, желто-бурых почти прозрачных кристалликов с совершенной спайностью. Отдельные кристаллики образуют зачастую лапчатые и сноповидно-волокнистые скопления. Барит является генетически самым молодым.

Anna STRZYŻEWSKA

SULPHUR AND ASSOCIATED MINERALS IN THE FORELAND OF THE CARPATHIAN FORE DEEP

Summary

In the Miocene sediments of the southeastern slopes of the Święty Krzyż Mountains there occurs a bed of Tortonian gypsum, partly altered into sulphur-bearing post-gypsum limestones. Due to reduction of the gypsum there were formed

sulphur deposits known from the region of Tarnobrzeg. Three sulphur varieties occur here: pelitic sulphur, compact-cryptocrystalline sulphur, and crystalline sulphur. For this last variety common is habit formed by faces: $p\langle 111 \rangle$, $c\langle 001 \rangle$, $s\langle 113 \rangle$, $n\langle 011 \rangle$, $m\langle 110 \rangle$.

The sulphur is accompanied by calcite, coelestine and barite. They are known in all places of sulphur occurrence in Poland. The greatest agglomeration of coelestine as known from Czarkowy on the Nida river, where it was even exploited for ceramics. In the same deposit, a crystalline coelestine was found in 1959, unknown before. They are colourless, well developed crystals of glassy lustre of no more than 3–4 mm. size; they are limited by faces; $c\langle 001 \rangle$, $o\langle 011 \rangle$, $d\langle 101 \rangle$, $m\langle 210 \rangle$, $f\langle 414 \rangle$, $I^*\langle 016 \rangle$, $J^*\langle 818 \rangle$. Form $j\langle 818 \rangle$ is new for coelestine. In Dobrów and Piaseczno there is found a milk-white coelestine with a radial arrangement of its individuals or in the form of incrustations, as well as transparent crystals limited by faces: $m\langle 210 \rangle$, $o\langle 011 \rangle$, $b\langle 010 \rangle$, $d\langle 101 \rangle$, $z\langle 211 \rangle$, $\zeta\langle 023 \rangle$.

Besides coelestine, barite accompanies sulphur. Barite crystallizes in voids and fissures of the limestones in the shape of tiny, needle-like yellowish-brown, almost transparent crystals with a distinct cleavage. Individual crystals often form finger-like or bundle-shaped agglomerations. Barite is genetically the youngest mineral in the paragenesis disclosed here.

TABLICA I

- Fig. 3. Kryształ celestynu z wrostkami siarki. Piaseczno, pow. 13 ×
Coelestine crystal with sulphur ingrowths. Piaseczno, × 13
- Fig. 4. Słupkowy kryształ celestynu oblepiony siarką krystaliczną. Piaseczno, pow. 14 ×
Columnar coelestine crystal coated with crystalline sulphur. Piaseczno, × 14
- Fig. 5. Pojedynczy kryształ celestynu z miejscowości Czarkowy, pow. 54 ×
Single coelestine crystal from Czarkowy, × 54
- Fig. 6. Grzebieniasty zrost kryształów celestynu z miejscowości Czarkowy, pow. 41 ×
Comb-like intergrowth of coelestine crystals from Czarkowy, × 41
- Fig. 7. Palczasty zrost igielkowatych kryształków barytu. Piaseczno, pow. 46 ×
Finger-like intergrowth of needle-shaped barite crystals. Piaseczno, × 46

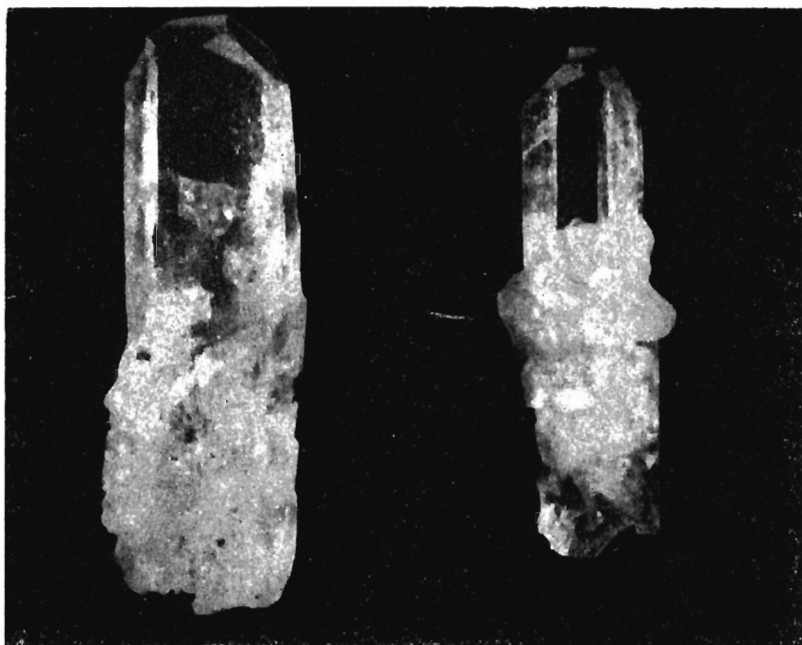


Fig. 3

Fig. 4

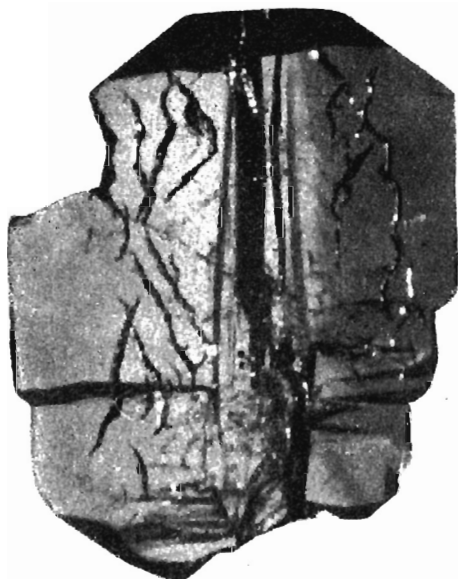


Fig. 5

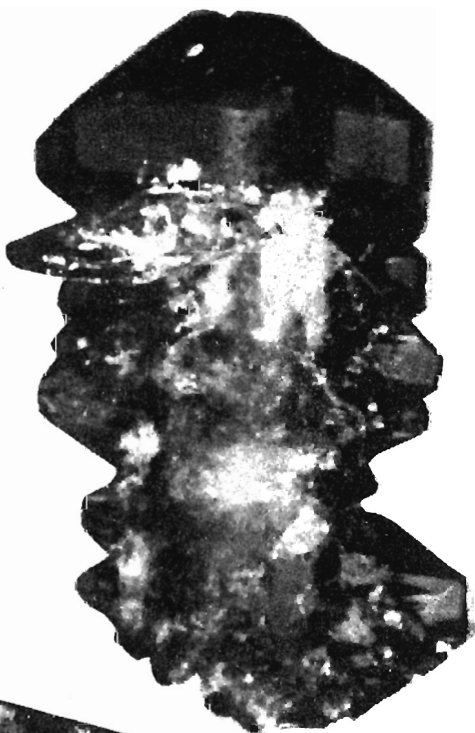


Fig. 6



Fig. 7