

## Minerały tarnobrzęskiego złoża siarki rodzimej

Jan Parafiniuk<sup>1</sup>

Minerals of the Tarnobrzeg native sulphur deposit. *Prz. Geol.*, 71: 605–613; doi: 10.7306/2023.47

*Abstract.* The paper reviews the mineral composition of the native sulphur deposit in Tarnobrzeg, recognized in the now-defunct open-pit Machów mine. Mineral specimens from this mine are known and valued worldwide. The mineral inventory of the deposit is relatively undiversified. Its main minerals are calcite and native sulphur formed from bacterial reduction of gypsum. They are accompanied by accessory ones: celestine and barite, very rarely strontianite and aragonite. Rare hauerite is also found in overburden clays. Calcite, sulphur, gypsum, celestine and barite form several age generations in the deposit and many interesting morphological forms from which its history can be reconstructed. Most of the spectacularly formed specimens of these minerals are related to the exposure of the deposit and its mining exploitation. The youngest generation of gypsum also documents the initiated process of degradation of the deposit.

**Keywords:** Machów Mine, native sulphur, celestine, barite

Tarnobrzęskie złożo siarki rodzimej, zlokalizowane w widłach Wisły i Sanu, należy do największych na świecie tego rodzaju utworów geologicznych. Odkryto je w 1953 r. i eksploatowano metodą odkrywkową w kopalni *Piaseczno* w latach 1958–1971 i kopalni *Machów* w latach 1969–1992 oraz metodą otworową w kopalni *Jeziórko* w latach 1967–2001. Odsłonięcie robotami górniczymi pokładu osiarkowanych wapieni w Piasecznie, a zwłaszcza w ogromnym, odkrywkowym wyrobisku w Machowie, stworzyło wyjątkową okazję prześledzenia nie tylko szczegółów budowy geologicznej złoża, ale także dokładnego poznania jego składu mineralnego, co jest bardzo utrudnione w przypadku eksploatacji metodą podziemnego wytopu siarki, gdzie do badań są dostępne tylko rdzenie wiertnicze. Nic więc dziwnego, że kopalnie te wzbudziły duże zainteresowanie geologów i mineralogów z różnych naukowych ośrodków w kraju, głównie z Instytutu Geologicznego (później Państwowego Instytutu Geologicznego), Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie i Wydziału Geologii Uniwersytetu Warszawskiego. Skutkowało to powstaniem wielu prac naukowych poświęconych problematyce geologiczno-mineralogicznej podkarpackich złóż siarki rodzimej i próbom wyjaśnienia ich genezy, choć z perspektywy czasu widać, że jeszcze wiele naukowych zagadnień nie doczekało się rozstrzygnięcia i wobec zamknięcia kopalni będzie to bardzo utrudnione w przyszłości (np. Pawłowski i in., 1985; Kubica, 1997; Gąsiewicz, Olchowy, 2022; Nieć, Sermet, 2023).

Udostępnione odkrywkami złożo siarki rodzimej stało się także źródłem ogromnej liczby okazów występujących w nim minerałów, pozyskiwanych zarówno do celów naukowych, jak i kolekcjonerskich. Można je dzisiaj oglądać we wszystkich ważniejszych, mineralogicznych muzeach świata i w wielu znaczących zbiorach prywatnych kolekcjonerów. Wspaniałe okazy celestynu, barytu i siarki rodzimej rozślały kopalnię *Machów* w skali globalnej i uczyniły z tej lokalizacji prawdziwą ikonę na mineralogicznej mapie świata, znaną wszystkim, którzy choć trochę interesują się minerałami. Były one tutaj pozyskiwane w rozmaity sposób, nie zawsze legalny.

O ile geologom i gościom zwiedzającym kopalnię nie ograniczono nigdy możliwości poszukiwania i wynoszenia okazów minerałów z wyrobiska kopalni, o tyle jej kierownictwo niechętnie patrzyło na tego typu działalność prowadzoną przez górników i pracowników dołowych. Poszukiwania interesujących okazów odrywały ich bowiem od pełnienia obowiązków, a głównym zadaniem załogi było przecież wydobycie jak największej ilości rudy siarki. Niemal do końca funkcjonowania kopalni nie zajmowano się w niej w zorganizowany sposób pozyskiwaniem nawet najbardziej atrakcyjnych okazów minerałów. Paradoksalnie więc proceder wydobywania okazów minerałów i wynoszenia ich poza teren kopalni – prowadzony przez niektórych pracowników kopalni dla doraźnych, materialnych korzyści i bez zgody władz – pozwolił na zachowanie ich do dzisiaj. Inaczej trafiłyby one do kruszarni i uległy bezpowrotnemu zniszczeniu. W drugiej połowie lat 80. i na początku lat 90. ubiegłego wieku, także w związku ze znanymi trudnościami gospodarczymi kraju, zjawisko to rozwinęło się na znaczącą skalę. Sprzyjało temu otwieranie się Polski na zewnątrz, z czego skorzystało wielu przedsiębiorczych ludzi wywożących zakupione od pracowników kopalni okazy na giełdy minerałów, masowo organizowane wówczas w wielu krajach Zachodniej Europy. Na europejskim rynku minerałów, dotąd prawie odcięty od dostaw z krajów bloku wschodniego, okazy z Machowa były nowością i cieszyły się wielką popularnością, także ze względu na atrakcyjne ceny, wynikające z istniejących wówczas różnic walutowych. Można zaryzykować stwierdzenie, że większość okazów z Machowa, prezentowanych w kolekcjach minerałów na świecie, dostała się tam tą drogą. Nie podejmując się oceny tego zjawiska, warto zauważyć, że ten, w pewnych okresach intensywny, eksport okazów z Machowa, właściwie nie odbił się niekorzystnie na zaopatrzeniu krajowych muzeów i kolekcji w te okazy. Były one wówczas dostępne w takich ilościach, że całkowicie zaspokajały krajowy popyt, nawet muzeów ograniczonych możliwościami finansowymi.

Obecnie, kiedy od dawna nie ma już dostaw nowych okazów z nieistniejącej już kopalni, osiągają one na rynku

<sup>1</sup> Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, 02–089 Warszawa, ul. Żwirki i Wigury 93; j.parafiniuk@uw.edu.pl; ORCID ID: 0000-0003-0583-1009

kolekcjonerskim coraz to wyższą wartość i można oczekiwać, że tendencja ta utrzyma się w przyszłości. Daje się nawet zaobserwować pierwsze przykłady reeksportu okazów machowskich z zagranicy i w ten sposób najatrakcyjniejsze okazy wracają do budowanych w kraju kolekcji.

### SKŁAD MINERALNY TARNOBRZESKIEGO ZŁOŻA SIARKI RODZIMEJ

Skład mineralny polskich złóż siarki rodzimej jest mało urozmaicony (tab. 1), podobnie jak zbliżonych genetycznie złóż siarki znanych z innych miejsc na świecie. Podstawową masę rudy siarki stanowi kalcyt – przeważnie jest to kawernisty, drobnoziarnisty, szary wapień – oraz siarka rodzima. W niektórych partiach złoża występowały także izolowane masy gipsu będącego wyjściowym minerałem, z którego to złożo powstało. Pozostałe minerały w nim znajdowane: celestyn, baryt, strontianit i aragonit, są minerałami akcesorycznymi, jedynie lokalnie tworzącymi większe skupienia. W marglach i ilach nadkładu złoża sporadycznie natrafiano także na haueryt.

Tym, co wyróżnia tarnobrzesckie złożo, jest ogromna różnorodność form występowania nielicznych minerałów, które je tworzą. Minerale te występują w odmianach zbitych lub ziemistych, stanowiących podstawową masę rudy siarki, w nagromadzeniach żyłowych, formach naciekowych oraz ładnie wykształconych, grubokrystalicznych szczotkach kryształów narastających na ścianach kawern wapieni. Te ostatnie budują naturalnie największe zainteresowanie miłośników minerałów i stanowią wizytówkę machowskiej kopalni. Występujące tu minerały tworzą kilka generacji wiekowych, co odzwierciedla złożony, wielofazowy przebieg formujących je procesów złożotwórczych. Kryształy celestynu, barytu, siarki rodzimej czy kalcytu cechuje ponadto duża zmienność form, z których można odczytać warunki oraz tempo ich krystalizacji. Wyniki ich badań pozwalają rzucić światło na wyjaśnienie niektórych aspektów genezy podkarpackich złóż siarki.

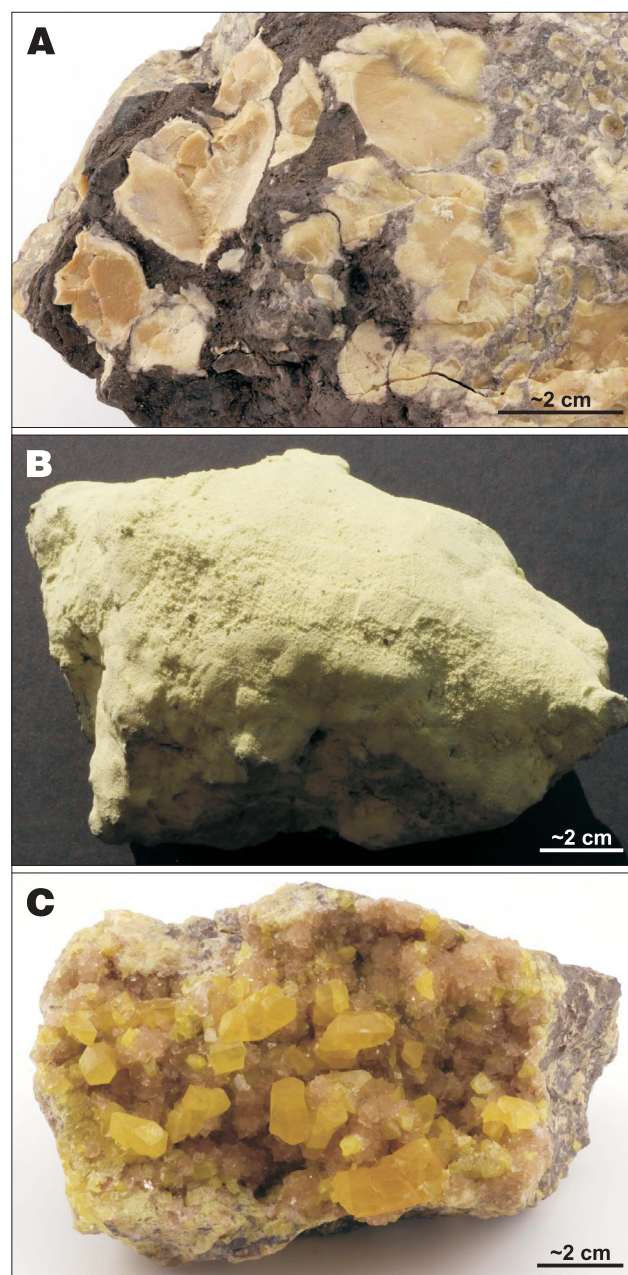
**Tab. 1.** Inwentarz mineralny tarnobrzesckiego złoża siarki rodzimej  
**Table 1.** Mineral inventory of the Tarnobrzeg native sulphur deposit

Mineral <i>Mineral</i>	Wzór chemiczny <i>Chemical formula</i>	Częstość występowania <i>Frequency of occurrence</i>
Siarka rodzima <i>Native sulphur</i>	S	powszechna <i>common</i>
Kalcyt <i>Calcite</i>	CaCO <sub>3</sub>	powszechny <i>common</i>
Gips <i>Gypsum</i>	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	częsty <i>frequent</i>
Celestyn <i>Celestine</i>	SrSO <sub>4</sub>	dość częsty <i>fairly frequent</i>
Baryt <i>Barite</i>	BaSO <sub>4</sub>	dość częsty <i>fairly frequent</i>
Strontianit <i>Strontianite</i>	SrCO <sub>3</sub>	rzadki <i>rare</i>
Aragonit <i>Aragonite</i>	CaCO <sub>3</sub>	rzadki <i>rare</i>
Haueryt <i>Hawerite</i>	MnS <sub>2</sub>	rzadki <i>rare</i>

### SIARKA RODZIMA

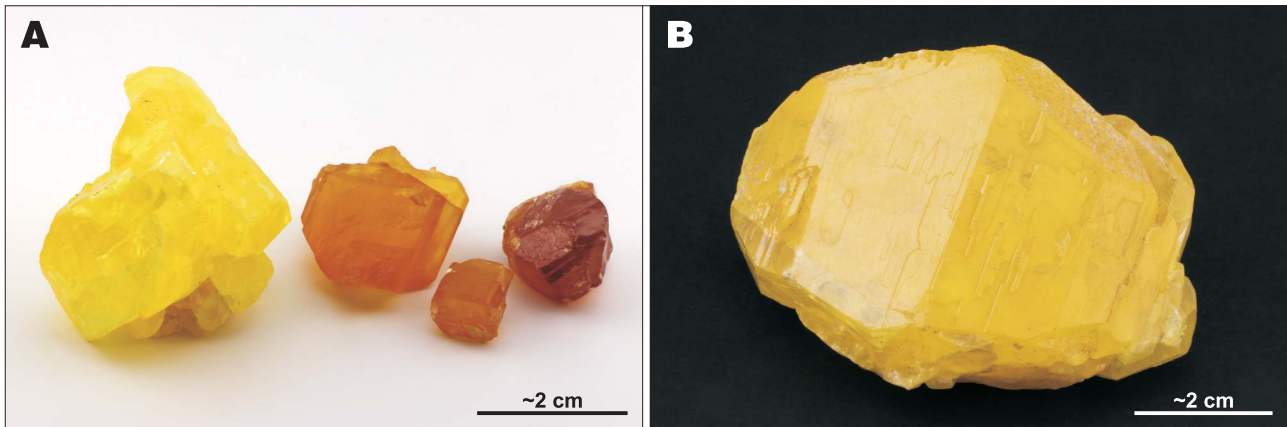
Najważniejszy minerał polskich złóż – siarka rodzima – w warunkach niskich temperatur jest trwała w postaci siarki rombowej. Jest ona bardzo czysta chemicznie i prawie nie zawiera domieszek selenu lub arsenu, typowych dla siarki pochodzenia wulkanicznego. Jej skupienia mogą zawierać jedynie mechaniczne domieszki minerałów towarzyszących, zwłaszcza kalcytu, lub inkluzje bituminów. Generalnie w złożu wyróżnia się 3 odmiany morfologiczne siarki: siarkę woskową, siarkę pylastą i siarkę grubokrystaliczną (ryc. 1).

Siarka woskowa stanowi odmianę dominującą ilościowo. Tworzy ona ciemnożółte, nieprzezroczyste, groniaste



**Ryc. 1.** Morfologiczne odmiany siarki rodzimej: A – woskowa; B – pylasta; C – grubokrystaliczna. Fot. 1–11 i 13–15 M. Niechwe-dowicz i J. Parafiniuk

**Fig. 1.** Morphological varieties of native sulphur: A – waxy; B – dusty; C – coarse-crystalline. Photos 1–11 and 13–15 by M. Niechwe-dowicz and J. Parafiniuk



**Ryc. 2.** Kryształy siarki rodzimej: **A** – obrazujące skalę jej barw; **B** – największy okaz z kolekcji autora artykułu (7 cm)  
**Fig. 2.** Native sulphur crystals: **A** – illustrating its colour range; **B** – the largest specimen from the author's collection (7 cm)

skupienia, wielkości od milimetra do kilku centymetrów, o charakterystycznym, woskowym połysku, rozrzucone w masie wapienia. Może także występować w formie żyłek lub nagromadzeń pseudopokładowych, osiągających niekiedy znaczne rozmiary. Skupienia siarki woskowej są utworzone z drobnych, obcokształtnych, mocno ze sobą pozrastanych kryształów, co nadaje im największą zwięzłość ze wszystkich odmian siarki w złożu.

Siarka pylasta ma natomiast bardzo małą zwięzłość i jest łatwo rozcieralna w palcach. Ma jasnożółtą barwę i składa się z bardzo drobnych, luźno ze sobą pozrastanych, nieprawidłowo wykształconych kryształów. Zwykle tworzy cienkie powłoki na innych minerałach, ale spotyka się także jej grubsze, kilkucentymetrowe nagromadzenia. Czasem przyjmuje formę wrostków w większych, żółtawo zabarwionych kryształach celestynu. Wykształcenie siarki pylastej, przypominającej wyglądem tzw. kwiat siarki, wskazuje, że musiała ona bardzo szybko wypadać z macierzystych rozтворów w wyniku zmiany ich chemizmu.

Najbardziej spektakularne formy minerałów, interesujące kolekcjonerów, cechują siarkę grubokryształiczną, która często tworzy bardzo dobrze wykształcone, rombowe kryształy, narastające na ścianach pustek skalnych zwykle jako najmłodsza generacja siarki w złożu. Kryształy te mają silny, diamentowy lub słabszy, tłusty połysk i barwę od intensywnie żółtej z zielonkawym odcieniem, poprzez różne odcienie barwy żółtej, bursztynowej do brązowej (ryc. 2). Wielkość pojedynczych kryształów może osiągać nawet 7 cm, ale zazwyczaj jest mniejsza, od kilku milimetrów do 1–2 cm. Większe kryształy są często wewnątrz spękane, gdyż siarka słabo przewodzi ciepło i wystarczy potrzymać kryształ w dłoni, by powstały w nim naprężenia i pojawiły się w jego wnętrzu nierówne spęknięcia. Obok kryształów z dobrze wykształconymi ścianami występują formy szkieletowe lub wicynalne, to znaczy z wypukłościami na powierzchniach kryształów (w formie piramidki, schodków itp.), na których widać zachowane schodkowe formy ich przyrostu. Znane są również kryształy futerałowe, puste wewnątrz. Wszystkie te formy świadczą o szybkim narastaniu kryształów siarki. Są one często ostatnimi minerałami w kawernach, narastającymi na wcześniej wykryształizowanym kalcyście, celestynie czy barycie.

Siarka jako bardzo mobilna może być wynoszona także poza obręb złoża i tworzyć osobliwe konkracje, nerkowate lub kuliste, np. w piaskach baranowskich poniżej złoża, w których ziarna kwarcowego piasku są spojone drobnokryształiczną siarką. Do mineralogicznych ciekawo-

stek należą także idealnie kuliste skupienia drobnokryształicznej siarki (o średnicy 1–3 cm), które wyglądem przypominają węglanowe perły jaskiniowe, utworzone zapewne w analogiczny sposób w środowisku migrujących wód złożowych.

### KALCYT

Pospolity w złożu kalcyt tworzy, podobnie jak siarka, trzy odmiany morfologiczne. Obok kalcytu drobnokryształicznego, stanowiącego masę wapieni, spotyka się także kalcyt pylasty i odmiany grubokryształiczne, występujące w kawernach i pustkach wapieni (Parafiniuk, 1982). Kolekcjonerów minerałów interesują zwłaszcza te ostatnie kryształy (długości do kilku centymetrów), skupione w formie szczotek i narastające na ścianach pustek. Mają one zabarwienie szarawe, słomkowożółte lub miodowe do ciemnobrunatnego, pochodzące od domieszki bituminów. Jedyną ich postacią krystalograficzną jest prosty romboedr, którego trzy ściany stanowią zakończenia ciasno obok siebie ustawionych kryształów narastających do środka pustki. Na większych ścianach można zauważyć liczne, drobniejsze płaszczyzny odchylające się od siebie pod wielkimi kątami, co sprawia wrażenie, że cała forma jest zrostem wielu romboedrycznych kryształów, których osie w miarę wzrostu stopniowo zmieniały kąt nachylenia (ryc. 3). Podobne kryształy, wachlarzowato „rozszczepione”, tworzą w złożu także celestyn i baryt, a ich forma jest interpretowana jako efekt szybkiego, nieuporządkowanego wzrostu.



**Ryc. 3.** Romboedryczne kryształy kalcytu, ok. 2 cm  
**Fig. 3.** Rhombohedral calcite crystals, image size about 2 cm



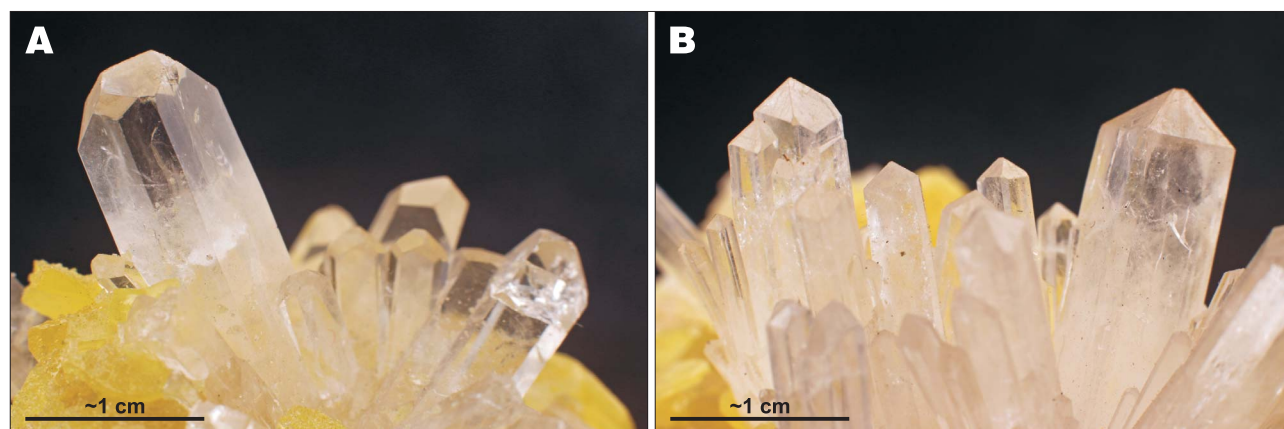
Ryc. 4. Kalcytowe, grubokrystaliczne stalaktyty  
Fig. 4. Calcite coarse-crystalline stalactites

Niekiedy tych subkryształów jest tak dużo, że trudno je od siebie odróżnić, a cała forma przyjmuje kształt mniej lub bardziej sferolityczny. Rzadko spotyka się obustronnie wykształcone kryształy kalcytu, luźno tkwiące w przestrzeniach między kryształami celestynu. W złożu machowskim licznie natomiast występują naciekowe formy kalcytowe w postaci pokryw krystalicznych i stalaktytów długości do kilkunastu centymetrów (ryc. 4), które należy traktować jako najmłodszą generację kalcytu, utworzoną w efekcie otwarcia złoża przygotowanego do eksploatacji odkrywkowej. Wcześniej bowiem złoże było całkowicie zawadnione, a do utworzenia stalaktytów niezbędne jest grawitacyjne spływanie macierzystych roztworów wodnych w strefie aeracji. Ich osobliwością jest budowa grubokrystaliczna. Powierzchnia stalaktytów nie jest gładka, ale tworzą ją ściany licznych romboedrów stanowiących zakończenia kryształów narastających prostopadłe do osi nacieku. W środku stalaktytu jest zwykle zachowany pusty kanał, niekiedy wypełniony pylastym kalcytem. Kalcyt pylasty miejscami podściela cienką warstwą skorupy i szczotki grubokrystalicznego kalcytu. Gdziekolwiek na powierzchni stalaktytów występują dobrze wykształcone kryształy siarki rodzimej, co także wskazuje na ich bardzo młody wiek.

## CELESTYN

Najbardziej rozpoznawalną mineralogiczną wizytówką złoża *Machów* są doskonale wykształcone kryształy celestynu. Mineral ten występuje w złożu w wielu bardzo zróżnicowanych formach i odmianach (Parafiniuk, 1989a). Najstarszą generację tworzą drobne kryształy, wielkości rzędu dziesiątych milimetra, rozproszone w masie wapieni siarkonośnych i ze względu na swoje wykształcenie interesujące tylko geologów. Można je dostrzec pod mikroskopem także w wapieniach pozbawionych widocznej mineralizacji celestynowej. Są one równoległe procesom przeobrażania gipsu w osiarkowany wapień i powstały w wyniku uwolnienia strontu zawartego pierwotnie w gipsach. Młodszą generację tworzą zbite, żyłowe lub gniazdowe skupienia celestynu o wielkości od kilku milimetrów do kilkunastu centymetrów, tu i ówdzie jeszcze większe, występujące w niektórych partiach złoża. Składają się one z białych kryształów długości do kilku centymetrów, ciśnie poznaczonych, ułożonych wachlarzowo lub palczasto, narastających do środka szczelin czy kawern, które często całkowicie wypełniają. Mlecznobiałe zabarwienie żyłowego celestynu wynika z obecności w nim licznych, ciekłych inkluzji. Niekiedy w zgrubieniach żył spotyka się szczotki krótkich, słupkowych kryształów, także nieprzezroczystych, czasem tylko o przeświecającym zakończeniu.

Najmłodszymi generacjami celestynu są dobrze wykształcone kryształy, często zebrane w druzy lub szczotki, narastające w pustkach wapieni razem z kryształami siarki rodzimej i kalcytu. Kryształy celestynu mogą być idealnie przezroczyste lub zmętniałe od wrostków. Przezroczyste, słupkowe kryształy tego minerału są zwykle drobne, od kilku milimetrów do 1–2 cm długości. Większe, osiągające nawet wielkość 10 lub kilkunastu cm, nierzadko są zmętniałe, zwłaszcza u podstawy, ale mogą mieć przezroczyste zakończenia. Poza odmianami bezbarwnymi i białymi często mają one zabarwienie żółtawe lub miodowe aż do ciemnobrunatnego. Zabarwienie to jest spowodowane obecnością inkluzji bituminów, co można rozpoznać po zapachu uwalnianym w trakcie rozcierania kryształów. Inkluzje węglowodorów są zwykle rozmieszczone równomiernie w kryształach, ale są znane także rzadkie przypadki ich koncentracji w samym zakończeniu kryształu, co przypomina wyglądem kryształy turmalinu (elbaitu) nazywane *murzyńskimi główkami*. Z Machowa znane są także okazy



Ryc. 5. Kryształy celestynu zakończone ścianami: A – słupa; B – piramidy rombowej  
Fig. 5. Celestine crystals developed with the faces: A – of prism; B – of pyramid



Ryc. 6. Szczotka igielkowych kryształów celestynu  
Fig. 6. Aggregate of needle-shaped celestine crystals

celestynu delikatnie zabarwione na kolor niebieski. Niebieskie zabarwienie, od czego pochodzi zresztą nazwa minerału (łac. *caelestis* czyli niebieski), nie wynika z obecności obcych domieszek, ale ma przyczyny strukturalne i może zanikać, np. na skutek ogrzania.

Interesujące i różnicowane są cechy krystalograficzne celestynu z Machowa (Pilichowska, 1989). W celu określenia postaci krystalograficznej słupkowych kryształów celestynu, wydłużonych zgodnie z krystalograficzną osią X, należy je położyć na płaskiej powierzchni (obrót o  $90^\circ$  od kierunku wydłużenia) i skierować ku sobie. Można wówczas zauważyć, że większość kryształów jest ograniczona kombinacją słupów rombowych (ryc. 5) – taki pokrój jest najbardziej charakterystyczny dla machowskiego celestynu. Jednak końce niektórych kryształów tego minerału ograniczają ściany piramidy rombowej. Spotyka się także kryształy o bardziej złożonej morfologii, które tworzą różne piramidy i słupy rombowe, a czasem także dwuściany. Odmiany zabarwione bituminami na miodowo lub brązowo tworzą często kryształy silnie zastrzone, igłowe, jak gdyby ograniczone ścianami bardzo stromej piramidy rombowej (ryc. 6). W rzeczywistości ich kształt jest wynikiem konkurencyjnego wzrostu ścian piramidy i słupa, co daje podobny efekt do występującego w zastrzonych kryształach kwarcu typu Tessin.

Kryształy celestynu występują pojedynczo i takie, jeśli nie są przyrośnięte podstawami do podłoża, niekiedy są obustronnie wykształcone. Zwykle są jednak zebrane w szczotki krystaliczne lub promieniście ułożone zespoły. Nierzadko mają one charakterystyczną „rozszczepioną” formę. Najlepiej jest ona widoczna na niebieskawo zabarwionych zespołach kryształów słupkowych, ciasno ze sobą pozrastanych, przez co wyglądających jak jeden duży, blokowy, wachlarzowo rozrastający się kryształ celestynu (ryc. 7). Na zakończeniu takiego zrostu z trudem można

zauważyć liczne, drobne ściany zakończeń pojedynczych osobników, co sprawia wrażenie, jakby ich krystalizacja została w jakimś momencie gwałtownie zahamowana. U ich podstawy mogą występować żółtawe wrostki strontianitu lub widoczne pod mikroskopem słupkowe kryształy tego minerału zatopione w masie celestynu. W peryferyjnej części złoża znaleziono skupienie kryształów celestynu bardzo ciemnej barwy, niemal czarnej, spowodowanej zapewne przez rozproszone w nim wrostki siarczku żelaza.



Ryc. 7. Blokowy, niebieskawo zabarwiony zrost kryształów celestynu  
Fig. 7. Blocky, bluishly coloured celestine crystal growth

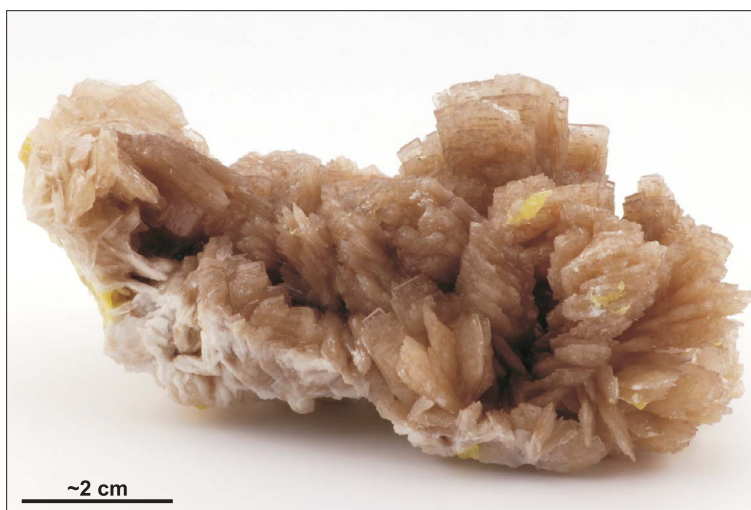
## BARYT

W niektórych partiach złoża równie często jak celestyn występuje baryt. Można wyróżnić dwie zasadnicze formy tego minerału: kryształy o pokroju słupkowym do igiełkowego oraz o pokroju tabliczkowym. Kryształy odmiany słupkowej na skutek kontaktu z bituminami przybierają zwykle zabarwienie miodowe lub brunatne. Jaśniej zabarwione okazy są przezroczyste. Kryształy barytu mają od kilku mm do paru cm długości, często są dobrze wykształcone i występują w kawernach wapieni pojedynczo lub tworzą efektowne skupienia (ryc. 8). Baryt odmiany tabliczkowej jest biały lub szarawy, właściwie nieprzezroczysty, jedynie zakończenia niektórych kryształów są nieco przezroczyste. Nie zawierają one bituminów, ale mogą zawierać okludowany siarkowodór. Podobnie jak w przypadku celestynu ich biała barwa jest efektem obecności licznych, ciekłych inkluzji. Tabliczkowe kryształy barytu mają podobną wielkość do słupkowych. Raczej nie występują pojedynczo, ale tworzą wachlarzowate, stromo ustawione zespoły składające się z niemal równoległe ustawionych kryształów (ryc. 9). Nierzadko mają one charakterystyczną formę róż barytowych, których płatkami są zespoły kryształów tabliczkowych. Spotyka się także agregaty tak gęsto ustawionych, drobnych kryształów barytu, że przyjmują one formę sferolityczną o mniej lub bardziej kulistym kształcie. Na powierzchni agregatu trudno wyróżnić zakończenia pojedynczych kryształów. Takie kuliste lub nerkowate skupienia barytu o ciemnobrunatnym zabarwieniu bardzo przypominają te znane ze złóż rudy miedzi w rejonie Lubina (ryc. 10). Osobliwością złoża jest występowanie naciekowych form barytu barwy białej lub szarawej, nierzadko podobnych do stalaktytów, długości kilku cm, ale znane są i większe, nawet kilkudziesięciocentymetrowe. Występują one pojedynczo lub w równoległe pozrastanych zespołach i bywają porośnięte dobrze wykształconymi kryształami siarki. Barytowe stalaktyty – podobnie jak kalcytowe – także mają budowę grubokryształiczną. Ich powierzchnię tworzą liczne, drobne tabliczkowe kryształy barytu, ułożone prostopadłe do wydłużenia stalaktytu (ryc. 11). Wewnątrz znajduje się pusty, cienki kanał (1–2 mm średnicy), otoczony koncentrycznie narastającymi kryształami barytu. Czasem daje się wyróżnić kilka pierścieni przyrostu stalaktytu, odróżniających się odcieniem barwy i rozmiarami kryształów, świadczących o cyklicznych zmianach warunków krystalizacji.

Zarówno słupkowe, jak i tabliczkowe kryształy barytu są ograniczone ścianami tych samych postaci krystalograficznych. Analogicznie jak w przypadku celestynu kryształy są wydłużone według osi X i stanowią kombinację dwuścianów, słupów rombów oraz podwójnych piramid rombów. Różnice między odmianą



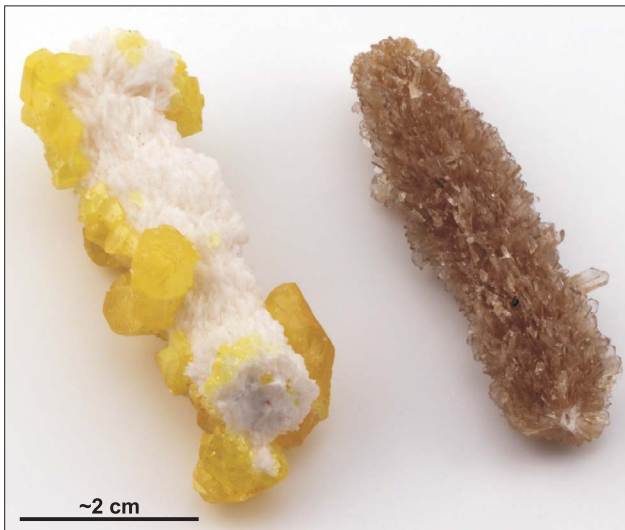
Ryc. 8. Szczotka słupkowych kryształów barytu  
Fig. 8. Aggregate of prismatic barite crystals



Ryc. 9. Tabliczkowe kryształy barytu  
Fig. 9. Tabular barite crystals



Ryc. 10. Groniaste skupienie barytu  
Fig. 10. Grape-shape cluster of barite



Ryc. 11. Grubokrystaliczne stalaktyty barytowe  
Fig. 11. Coarse-crystalline barite stalactites

słupkową a tabliczkową wynikają z dominacji dwuścianu podstawowego w spłaszczonych kryształach tabliczkowych, podczas gdy w kryształach słupkowych ściany dwuścianów i słupów są rozwinięte bardziej równomiernie. Za ciekawostkę mineralogiczną należy uznać dyskoidalne, szarawe kongregacje barytowe, wielkości kilku cm, które zostały znalezione w ilach nadkładu złoża.

#### POZOSTAŁE MINERAŁY

W trakcie eksploatacji pokładu osiarkowanych wapieni machowskiej kopalni sporadycznie natrafiano w nim na tzw. wyspy gipsowe wielkości kilku lub więcej metrów. Można je uznać za pozostałości pierwotnych gipsów miocenijskich, które nie uległy przeobrażeniu w siarkę rodzimą i kalcyt. Masy gipsu miały budowę typową dla miocenijskich ewaporatów brzeżnej części zapadliska przedkarpackiego (np. Kwiatkowski, 1972; Kubica, 1992). Zwykle w złożu gips tworzył duże kryształy, kilkudziesięciocentymetrowe, szablasto wygięte, nierzadko zabarwione na brunatno bituminami. W strefie przejścia gipsów w osiarkowane wapienie udało się znaleźć kilka okazów grubokrystalicznego, selenitowego gipsu narastającego na pierwotnych gipsach (ryc. 12). Zawierały one skupienia drobnokrystalicznej siarki dobrze widoczne wewnątrz kryształów gipsu, co pokazuje, że jego krystalizacja miała związek z głównymi procesami złożotwórczymi. Na pozostałościach osiarkowanych wapieni, długo narażonych na oddziaływanie czynników atmosferycznych, udało się znaleźć jeszcze jedną, najmłodszą generację gipsu w formie bardzo drobnych, ledwie widocznych, igielkowych kryształów świadczących o uruchomieniu procesów degradacji złoża.

W Machowie do mineralogicznych rzadkości, sporadycznie występujących w złożu, należy m.in. aragonit, w przeciwieństwie do sycylijskich złóż siarki, genetycznie podobnych do naszych, gdzie spotyka się duże, słupkowe kryształy tego minerału. Autorowi tylko raz udało się natrafić w Machowie na niewielkie skupienie kryształów

aragonitu, które miały formę kilkucentymetrowych, sześciobocznych, piramidalnych kryształów kremowej barwy. Były to potrójne, przerosłe bliźniaki rombów kryształów, typowe dla aragonitu, których położenie wyznaczają delikatne linie widoczne na dobrze wykształconym, sześciobocznym zakończeniu. Aragonit w złożu jest zresztą minerałem nietrwałym i w zachowanych skupieniach można obserwować kolejne etapy jego przeobrażenia w trwały kalcyt (Böttcher, Parafiniuk, 1998). Znalaziono także rzadkie pseudomorfozy kalcytu po aragonicie (ryc. 13). Były to drobnokrystaliczne masy białego kalcytu o zachowanej sześciobocznej formie odziedziczonej po aragonicie.

Kolejną rzadkością w Machowie jest strontianit (Kowalski i in., 1980), który znalazł tam w formie zbitej masy żółtawych, igielkowych kryształów wypełniających żyłę kilkucentymetrowej grubości. Wtrącenia strontianitu występują także u podstawy niektórych niebieskawo zabarwionych kryształów celestynu. Z rdzenia wiertniczego uzyskanego z kopalni *Jeziórko* jest znane także skupienie dobrze wykształconych, igielkowych kryształów strontianitu narastających w kawernie osiarkowanych wapieni (zobacz zdjęcie na okładce). Warto także odnotować fakt, że nie udało się w złożu znaleźć barowego odpowiednika strontianitu czyli witherytu.

Rzadkim minerałem tarnobrzeskich złóż siarki, wzbudzającym duże zainteresowanie kolekcjonerów, jest także haueryt (Osmólski, Pilichowska, 1978). Występuje on tylko w marglach i ilach nadkładu leżących bezpośrednio nad złożem siarki, gdzie tworzy kilkumilimetrowe kryształy lub ich zrosty, sporadycznie przekraczające wielkość 1 cm. Mają one ciemnobrunatną barwę i są zwykle wykształcone w formie ośmiościanu lub jego kombinacji z sześcianiem. Pojedyncze kryształy hauerytu są znane głównie z rdzeni wiertniczych ilów z kopalni *Jeziórko* (ryc. 14). Zapewne występowały również w ilach nadkładu odkrywki machowskiej, ale pod wpływem czynników atmosferycznych uległy rozkładowi w trakcie prac przygotowawczych do eksploatacji złoża. Haueryt jest bowiem bardzo nietrwałym



Ryc. 12. Kryształ gipsu (selenitu) z inkluzjami siarki rodzimej narastający na podłożu pierwotnych gipsów ewaporatowych, wielkość okazu ok. 30 cm. Fot. J. Parafiniuk

Fig. 12. Gypsum (selenite) crystal with inclusions of native sulphur growing on a bed of primary evaporitic gypsum, specimen size about 30 cm. Photo by J. Parafiniuk



Ryc. 13. Heksagonalne pseudomorfozy kalcytu po aragonicie  
Fig. 13. Hexagonal pseudomorphoses of calcite after aragonite



Ryc. 14. Kryształy hauerytu w iłach z kopalni Jeziórko  
Fig. 14. Hauerite crystals in clay from the Jeziórko mine

minerałem, łatwo wietrzejącym i rozkładającym się pod wpływem wody. Karwowski i Burek (2003) znaleźli na kryształach hauerytu bardzo drobne, nieodróżnialne gołym okiem, wydzielienia covellinu i polidymitu. W iłach nadkładu występują także skupienia siarczku żelaza – markasytu lub pirytu, ale są to minerały tak powszechne, że zrezygnowano z opisywania ich w tym artykule.

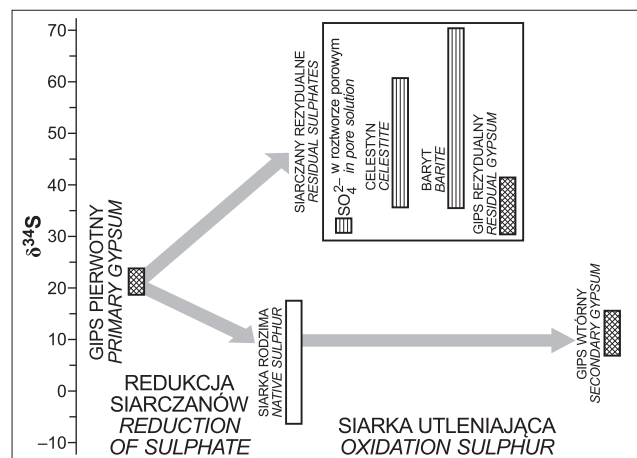
#### UWAGI O GENEZIE MINERAŁÓW

Podstawowe minerały złoża – tworzący wapienie kalcyt i siarka rodzima – są produktami głównego procesu złożotwórczego, jakim była bakteryjna redukcja gipsu z wykorzystaniem węglowodorów jako źródła energii. Proces ten składał się z dwóch etapów – utworzenia siarkowodoru w środowisku redukcyjnym, niezbędnym dla funkcjonowania bakterii beztlenowych, i następnie utlenienia siarkowodoru do siarki elementarnej. Pozostałe minerały opisane w pracy powstały później – ich krystalizacja zachodziła od etapu bakteryjnej redukcji siarczanów po zmiany warunków hydrochemicznych związanych z otwarciem złoża machowskiego i jego eksploatacją.

Do określenia kolejności krystalizacji minerałów można wykorzystywać obserwacje ich wzajemnego położenia w kawernach wapieni, ale najlepszym narzędziem okazały się wyniki badań składu izotopowego siarki (ryc. 15), które jednoznacznie pokazują, że wszystkie generacje celestynu i barytu krystalizowały z roztworów złożowych zawierających ciężkie izotopowo siarczany, a pozostałe minerały – po bakteryjnej redukcji. Z gipsu bakterie produkują lekki izotopowo siarkowodor, z którego powstała także lekka izotopowo siarka rodzima, natomiast w wodach złożowych koncentrowały się pozostałości ciężkich izotopowo siarczanów, które następnie częściowo weszły w skład barytu i celestynu. Najstarsze generacje tych minerałów mają najcięższy skład izotopowy siarki, stopniowo zmieniający się w miarę ewolucji składu wód złożowych, np. wskutek dopływu lżejszych izotopowo siarczanów z rozpuszczania gipsu lub nawet utleniania siarki. Trzeba jednak zaznaczyć, że do czasu otwarcia złoża robotami górniczymi wody złożowe w dużym stopniu zachowały swój chemizm z okresu przeobrażenia gipsu w osiarkowany wapień. W wodach złożowych odprowadzanych z wyrobiska kopalni, zasolonych i zawierających

siarkowodor, nadal były obecne ciężkie izotopowo, rezydualne siarczany, choć już nieco lżejsze niż zawarte w barycie i celestynie. Taki sam skład izotopowy siarki jak wody złożowe miał także baryt, który osadzał się na dużej skalę wewnątrz rur systemu odwadniania kopalni, co stanowiło spory problem dla służb utrzymujących odkrywkę (ryc. 16). Krystalizacja efektywnych skupień kryształów celestynu i barytu była rozciągnięta w czasie, co skutkowało powstaniem wielu generacji i odmian tych minerałów. Najstarsze z nich mogą być równoległe z głównymi procesami przeobrażeń gipsu w osiarkowany wapień. Najmłodsze powstały w wyniku zmian warunków hydrogeologicznych w efekcie odsłonięcia złoża i jego eksploatacji. Wiele z nich jest więc bardzo młodych i powstało na skutek ingerencji człowieka. Dotyczy to także skupień ładnych kryształów siarki rodzimej, narastających na ścianach kawern w wapieniach.

Źródłem strontu koniecznym do utworzenia celestynu były gipsy badeńskie, które zawierają znaczące domieszki tego pierwiastka. Uwolniony w trakcie rozkładu gipsu stront przechodził do wód złożowych, z których krystalizował następnie celestyn. Gipsy nie mogły być jednak źródłem baru do krystalizacji barytu, gdyż zawierają go w bardzo niewielkich ilościach. Bar musiał pochodzić z ilastych skał



Ryc. 15. Skład izotopowy siarki w minerałach złóż tarnobrzeskich (w wartościach  $\delta^{34}\text{S}$ ) – według Parafiniuka, 1989b

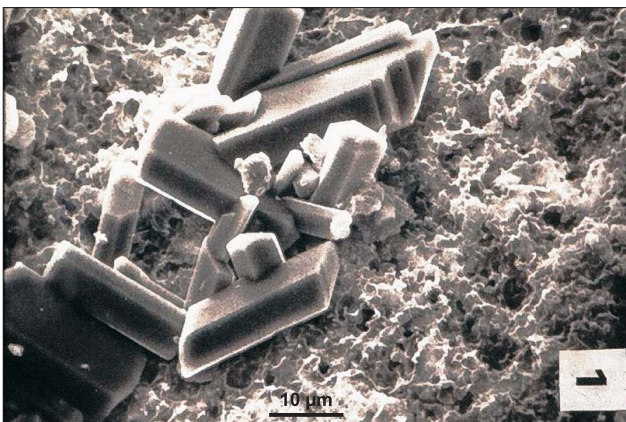
Fig. 15. Sulphur isotopic composition in the minerals of the Tarnobrzeg deposits (in  $\delta^{34}\text{S}$  values) – according to Parafiniuk, 1989b





**Ryc. 16.** Baryt wytrącony wewnątrz rury odwodnienia kopalni Machów. Fot. J. Parafiniuk

**Fig. 16.** Barite precipitated inside the Machów mine drainage pipe. Photo by J. Parafiniuk



**Ryc. 17.** Mikrokryształy wtórnego gipsu na osiarkowanym wapieniu. Obraz ze skaningowego mikroskopu elektronowego. Fot. J. Parafiniuk

**Fig. 17.** Microcrystals of secondary gypsum on sulfur-bearing limestone. Scanning electron microscope image. Photo by J. Parafiniuk

nadkładu złoża, gdzie jest go zdecydowanie więcej, zwłaszcza w domieszkach materiału piroklastycznego. Na takie źródło baru wskazują także znajdujące czasem w iłach nadkładu niewielkie, dyskoidalne konkracje barytowe. Warto zauważyć, że celestyn i baryt prawie nie występują ze sobą w tym złożu. Znajdowane są albo skupienia kryształów celestynu, albo barytu. Oba te minerały cechuje także znaczna czystość chemiczna. Wyniki analiz chemicznych (wykonanych przez autora) wykazały, że celestyn zawiera poniżej 2% baru, a baryt poniżej 2% strontu. W wielu kryształach, zwłaszcza lepiej wykształconych, zawartość odpowiednich domieszek jest rzędu dziesiątych lub setnych części procenta. Autorowi nie jest znana żadna analiza, która wskazywałaby na obecność w złożu kryształów mieszanych: celestobarytu lub barytocelestynu, choć takie informacje pojawiają się niekiedy w opisach minerałów z Machowa. Dzieje się tak, mimo że celestyn i baryt mogą tworzyć ze sobą kryształy mieszane o dowolnym

składzie, znane zwłaszcza z utworów hydrotermalnych. Rozdzielenie krystalizacji celestynu i barytu w złożu machowskim, utworzonym w niskiej temperaturze, można wyjaśnić znaczną różnicą rozpuszczalności obu tych minerałów. Celestyn jest łatwiej rozpuszczalny i do jego krystalizacji niezbędne jest wyższe stężenie roztworu niż w przypadku trudno rozpuszczalnego barytu. To dlatego z odprowadzanych z kopalni wód złożowych, zawierających ok. 10 mg/l strontu i 1 mg/l baru, wytrącał się baryt, a nie celestyn.

Ze względu na reaktywność siarki rodzimej jej złoża są bardzo wrażliwe na zmiany chemizmu środowiska. Złoże jest stabilne w warunkach nasycenia wodami złożowymi, bez dostępu tlenu. Odsłonięcie złoża w kopalni odkrywkowej lub nawet wymiana wód złożowych na natlenione wody powierzchniowe powoduje jego degradację, co zauważono już w odkrywce machowskiej. Osiarkowane wapienie po wystawieniu na działanie czynników atmosferycznych ulegają stopniowemu utlenianiu. Siarka zostaje utleniona do kwasu siarkowego, który reagując z kalcytem wapieni tworzy wtórny gips (ryc. 17). Zachodzi więc niejako proces odwrotny do złożotwórczego, a ilość wtórnego gipsu, który można odróżnić po składzie izotopowym siarki, wskazuje na zaawansowanie procesu degradacji złoża.

## LITERATURA

- BÖTTCHER M.E., PARAFINIUK J. 1998 – Methane-derived carbonates in a native sulphur deposit: Stable isotope and trace element discriminations related to the transformation of aragonite to calcite. *Isotopes Environ. Health Stud.*, 34: 170–199.
- GAŚIEWICZ A., OLCHOWY P. 2022 – Lithological zoning and stable isotopes distribution in carbonates in the polish native sulphur deposits. Implication for origin of the ores. *Ore Geol. Rev.*, 148, article id. 105037.
- KARWOWSKI L., BUREK W. 1993 – Sulphides association connected with hauerite occurrences in Badenian claystones near Tarnobrzeg. *Pr. Sp. Pol. Tow. Miner.*, 22: 105–107.
- KOWALSKI W., OSMÓLSKI T., PILICHOWSKA E. 1980 – Stroncjany w złożu siarki kopalni Machów. *Arch. Mineral.*, 36 (2): 29–46.
- KUBICA B. 1992 – Lithofacial development of the Badenian chemical sediments in the northern part of the Carpathian Foredeep. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, 133.
- KUBICA B. 1997 – Relation of sulfur-forming processes to lithofacies and structural features of Badenian chemical sediments in the Carpathian Foredeep (Poland). *Slovak Geol. Mag.*, 3.
- KWIATKOWSKI S. 1972 – Sedymentacja gipsów mioceńskich południowej Polski. *Pr. Muz. Ziemi*, 19.
- NIEĆ M., SERNET E. 2023 – Lithological zoning and stable isotopes distribution in carbonates in the Polish native sulfur deposits. Implication for origin of the ores. *Ore Geol. Rev.*, 159, article id. 105556.
- OSMÓLSKI T., PILICHOWSKA E. 1978 – Hauerit oraz problemy koncentracji manganu w iłach badenu zapadliska przedkarpacciego. *Arch. Miner.*, 34 (2): 8–15.
- PARAFINIUK J. 1982 – Kalcyt ze złoża siarki rodzimej Machów koło Tarnobrzega. *Arch. Miner.*, 37 (1): 95–103.
- PARAFINIUK J. 1989a – Minerale strontu i baru w złożach siarki regionu Tarnobrzega. *Arch. Miner.*, 43 (2): 41–60.
- PARAFINIUK J. 1989b – Oxidation of native sulfur in the Fore-Carpathian sulfur deposits in the light of isotopic and mineralogical data. *Acta Geol. Pol.*, 39 (1–4): 113–122.
- PAWŁOWSKA S., PAWŁOWSKA K., KUBICA B. 1985 – Budowa geologiczna Tarnobrzęskiego złoża siarki rodzimej. *Pr. Inst. Geol.*, 114.
- PILICHOWSKA E. 1989 – Krystalografia celestynu ze złoża siarki w Machowie koło Tarnobrzega. *Arch. Miner.*, 40 (1): 23–37.

Praca wpłynęła do redakcji 6.11.2023 r.  
Akceptowano do druku 4.12.2023 r.