

Starożytna wieś położona przy trasie Staszów-Stopnica znana jest archeologom. Dokopali się tu oni grobowców megalitycznych (kamienne kopce zawierające pochówki) sprzed 4,5 tysiąca lat, a także cmentarzyska ciałopalnego z okresu wpływów rzymskich (I-II wieku naszej ery), w którym znaleźli ciekawe zapinki w grobie dziewczynki.

Grzybów stał się znaną miejscowością po rozpoczęciu budowy eksperymentalnej metody podziemnego wytopu i wydobywania siarki. W roku 1963- wbrew opinii ekspertów amerykańskich -przystąpiono na terenie Grzybów-Gacki do prac nad możliwością eksploatacji siarki metodą podziemnego wytopu. 1 czerwca 1966 r. żółte złoto popłynęło z grzybowskiego złoża. Wydarzenie to było punktem zwrotnym w rozwoju polskiego przemysłu siarkowego.

Doświadczalny charakter kopalni w Grzybowie pozwolił na wypracowanie podstawowych zasad eksploatacji w kopalniach „Jeziórko”, „Basznia” i „Machów II” „Osiek”. Na bazie wydobywanej siarki przyjęto w latach siedemdziesiątych inicjatywę zmierzającą do uszlachetnienia i przetwarzania tego surowca. Rozszerzenie profilu produkcji o produkcję chemiczną stało się przesłanką do zmiany nazwy przedsiębiorstwa na „Kopalnie i Zakłady Chemiczne Siarki „Siarkopol” w Grzybowie. Siarka i dwusiarczki węgla z Grzybowa-Osieka w ponad 80 procentach eksportowany jest do kilkunastu krajów w Europie i na świecie. W Grzybowie znajdują się Huta Szkła p. Wrześniaka. Poza Hutą Szkła w Grzybowie mają siedzibę liczne przedsiębiorstwa dające zatrudnienie okolicznym mieszkańcom.

Na koniec 1999 roku w Grzybowie mieszkało 235 osób, w 2006 mieszkało 234 osób, w 2012 roku mieszkało 221 osób, a na koniec 2015 roku mieszkało 210 osób.