

Dzieje górnictwa – element europejskiego dziedzictwa kultury, 5
pod red. P.P. Zagożdżona i M. Madziarza, Wrocław 2013

*kopalnia złota, Złoty Stok,
osady wodne, żużle,
olów, wskaźniki fizyko-chemiczne*

Marta WARDAS-LASOŃ*
Andrzej LASOŃ**

CHARAKTERYSTYKA FIZYKOCHEMICZNA OSADÓW WODNYCH, ŻUŻLI I SKAŁ Z REJONU HISTORYCZNEJ KOPALNI ZŁOTA W ZŁOTYM STOKU

Celem badań była ocena zanieczyszczenia metalami próbek środowiskowych w rejonie historycznej eksploatacji i przerobu złotonośnej rudy. Pozwoliła ona na określenie skutków przemysłowej działalności, która pozostawiła hałdy bardzo zróżnicowanych strukturalnie i teksturalnie odpadów, złożonych z żużli, faz poflotacyjnych, oraz skał z przerostami rudonośnymi. Rejon objęty opróbowaniem, zrealizowanym we wrześniu 2009 r., wyznaczony został biegiem wyrobisk Pola Wschodniego (Pole Góry Krzyżowej). Badania obejmowały analizy zarówno skał, jak i wody oraz osadów wodnych z wyrobisk kopalnianych, a także cieków wodnych zasilających i drenujących te wyrobiska. Próbkę środowiskową wykazywały olbrzymie, makroskopowo zauważalne zróżnicowanie fazowe/litologiczne, stąd opróbowanie reprezentatywne, przy konieczności ograniczenia ze względów ekonomicznych ilości pobranych próbek, było bardzo trudne. Analiza składu fizykochemicznego próbek z rejonu Złotego Stoku opierała się na obserwacjach materiału skalnego z doliny potoku, oraz badaniach laboratoryjnych określających ich barwę i skład ziarnowy. Badania fizykochemiczne (pH, PEW, Eh, O₂ – wybrane próbki) środowiska wodnego wykonano *in situ*, natomiast w wyciągach wodnych (1:3) pomiary zrealizowano w laboratorium. Z wykorzystaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS) określono stężenie ołowiu, jako pierwiastka pochodzenia głównie antropogenicznego, gdyż służył do wytopu wydobytej z kopalni wzbogaconej rudy (11mgAu/kg), celem odzysku złota. Oznaczono także zawartość Cu, Zn, Cd, Mn, Fe, a w wybranych próbkach także As.

* Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie, WGGiOŚ, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

** Zakład Robót Górniczych i Wysokościowych „AMC”, Mników 389, 32-084 Morawica

1. Metody litochemiczne w badaniach historycznych obiektów górniczych

Każda działalność ludzka powoduje przekształcenie środowiska, tym trwalsze im substancja emitowana podczas różnego rodzaju procesów „technologicznych” ma większe zdolności do kumulowania się w podłożu. Do tego rodzaju substancji refrakcyjnych, czyli niepodlegających rozkładowi biologicznemu za pośrednictwem mikroorganizmów, należą metale ciężkie. Szczególnie niebezpieczne są te ich formy chemiczne, które rozpuszczają się w wodzie lub tłuszczach, przez co mogą być biodostępne. Stanowią tym większe zagrożenie dla świata ożywionego, im częściej występują w stężeniach przekraczających dopuszczalne normatywy (Molenda, 2005). Do przemian chemicznych dochodzi zwłaszcza w środowisku zanieczyszczonym cywilizacyjnie, w którym mogą być obecne zarówno związki nadmiernie je zakwaszające, alkalinizujące, jak również te zmieniające stopień utlenienia pierwiastków, jak substancje organiczne, związki siarki, azotu, żelaza, czy manganu. Przeciwdziała procesom przechodzenia metali do mobilnych form rozpuszczalnych zjawisko mniej lub bardziej trwałego wiązania metali, poprzez ich wytrącanie lub sorpcję na cząstkach stałych gruntów lub osadów. Imobilizacja przebiega jednak tym trudniej im większe występuje zasolenie w środowisku.

Znaczna część działalności wytwórczej przy swojej produkcji, tak obecnie, jak i kiedyś wymagała stosowania wody, to właśnie z jej udziałem zanieczyszczenia mogą ulegać rozprzestrzenianiu na odległości większe niż obszar związany z określoną działalnością. Odkrywanie rejonów o ponadnormatywnym skażeniu może pomóc w identyfikacji historycznej działalności człowieka, a znalezienie kontekstu w artefaktach pozwala anomalie geochemiczne traktować niekiedy jako wskaźnik geochronologiczny. Litologia, morfologia i pokrycie terenu kształtują podatność środowiska na kumulowanie substancji, z tego względu w analizach geochemicznych konieczne jest uwzględnianie uwarunkowań geośrodowiskowych. Osady wodne, brzegowe i korytowe stanowią czuły wskaźnik „obciążenia” terenu działalnością górniczo-hutniczą. Korelacja jakości osadów z analogicznymi badaniami archeologicznie zidentyfikowanych żużli i odpadów pozwala na odtworzenie etapów antropopresji i ocenę skutków.

Środowisko rzeki, czy potoku jest bardzo zmienne, z tego względu szczególnie ważny jest wybór i opracowanie metodyki pobierania i badania próbek osadów. Osady ulegają ciągłym zmianom mechanicznym, fizycznym, a także chemicznym, generowanym przez warunki atmosferyczne, hydrogeologiczne, obecność zabudowy hydrotechnicznej i wszelkich innych form infrastruktury.

Na skład granulometryczny, fazowy i chemiczny, obok miejsca opróbowania, mają wpływ właściwości fizykochemiczne wody i podłoża, szczególnie w rejonach o złożonej budowie geologicznej. Wypełniające koryto sedymenty charakteryzuje zmienna miąższość, a rozmieszczenie metali w ich profilu jest nierównomierne. Osady, podob-

nie jak inne próbki środowiskowe, nie są materiałem jednorodnym. Pobierając próbki osadów do badań bardzo trudno powiedzieć kiedy zostały zanieczyszczone.

Potoki drenując teren przez który płyną, w swoich osadach „zapisują” charakterystykę chemiczną obszaru. Każda znacząca zmiana koncentracji w osadzie nie jest przypadkowa i zwykle informuje o lokalnym źródle zanieczyszczeń. Jego umiejscowienie nie jest proste, gdyż osady nieustannie podlegają sedymentacji, erozji i redepozycji, mieszają się także z osadami wymywanymi z podłoża i brzegów cieków. Wielkość różnic w zawartości metali ujawniająca się w próbkach pobranych na krótkim odcinku rzeki, czy rozmieszczenie metali w profilu osadów brzegowych, to zagadnienia ujawniające geochemiczne aspekty natury geogenicznej i antropogenicznej.

Charakterystyka morfologiczna, hydrograficzna i glebowa obszaru badań oraz źródeł jego zanieczyszczenia, jest elementem niezbędnym do precyzyjnego określenia gęstości opróbowania i rodzaju badań. Bez szczegółowego kartowania sozologicznego, geo- i hydrochemicznego w rejonach historycznej działalności nie jest możliwa prawidłowa ocena genezy zanieczyszczenia komponentów środowiska, zwłaszcza cieków, rodzaju antropopresji i skali tego zjawiska. W badaniach zanieczyszczeń na obszarach historycznego górnictwa i hutnictwa wartość naukowa danych geochemicznych bez interpretacji archeologicznych jest niepełna, a określenie genezy i chronologii przekształceń często niemożliwe.

Metody litochemiczne liniowe (Gałkiewicz, 1976), polegające na pobieraniu próbek osadów sieci wodnej, od dawna są wykonywane celem oszacowania zasobów, także w „złożach antropogenicznych”, takich jak stare hałdy, czy osadniki. Oznaczenia składu chemicznego prowadzi się w kontekście poszukiwania i odzyskiwania cennych pierwiastków (Ratajczak & Strzelska-Smakowska, 2007). W rejonach występowania tzw. zanieczyszczeń cywilizacyjnych, obiekty typu starych sztolni, a zwłaszcza hałdy żużli, czy stawy osadowe nawet jeśli z gospodarczego względu nie są interesujące (Uberman & Uberman, 2007) to nadal stwarzają zagrożenie skażeniem (Nieć i in., 2008). Oba te aspekty są przedmiotem rozważań w niniejszym artykule, będą także pomocne do archeologiczno-geochemicznej charakterystyki historycznych odpadów, których badania są planowane w przyszłości. W ramach interdyscyplinarnych badań podjęta zostanie próba przyporządkowania poszczególnych rodzajów żużli do miejsc i etapów ich wytworzenia, mająca na celu opisanie historycznego ciągu technologicznego i utworzenie nowego typu trasy archeologiczno-geoturystycznej (Lorenc & Mazurek, 2010; Bartuś & Kuś, 2010).

1.1. Rejon opróbowania i metodyka badań

Powyżej Złotego Stoku, w dolinie tzw. Złotego Jaru, historyczna eksploatacja i przerób złotoносnej rudy, datowane na XIV w., a nawet na jeszcze wcześniejsze okresy (Łuszczkiewicz, 2006; Mikoś, 2008; Mikoś i in. 2009), pozostawiły hałdy bardzo zróżnicowanych strukturalnie i teksturalnie odpadów, złożonych z żużli, faz poflotacyjnych, oraz skał z przerostami rudonośnymi. W zależności od występowania i do-

stępności „technologicznej” poszczególnych struktur rud do środowiska wprowadzane były zarówno odpady wydobywcze, jak i przeróbcze. Funkcjonujące tu huty w piecach wytapiały z rudy „surowy kamień”, po czym prażyły go z ołowiem celem odzyskania ze stopu złota. Huty do uzyskania temperatury ponad 1000 °C korzystały z wydajnych nawiewów, poprzez zastosowanie miechów poruszanych energią wody. Woda do kół wodnych doprowadzana była siecią stawów, kanałów i drewnianych koryt. Z wykorzystaniem wody napędzane były ówczesne kruszarki i płuczki. Stosowano tu różne techniki eksploatacji złota, które przekształcały środowisko bezpośrednio przy wychodniach złóż, w rejonie ich udostępniania systemami sztolni i chodników ale także na złożu wtórnym, czyli w korycie cieków drenujących tereny górnicze (Mikoś i in., 2009).

Obiektem badań w niniejszym opracowaniu są głównie osady Złotego Potoku, który z racji drenowania terenu lokalizacji dawnych sztolni kopalni złota i zakładów przeróbczych (kruszarnie, płuczkarnie, huty wytapiające złoto z arsenopiryty, piryty, pirotynu, chalkopiryty i löllingitu) uległ znacznemu skażeniu i w dolnym biegu zwany jest Potokiem Trującym. Hałdy zbudowane z wypałów i żużli poarsenowych zalegają wzdłuż brzegów Złotego Potoku, na przestrzeni 3,3 km (Karczewska & Kabała, 2010; Karczewska & Duszyńska, 2007).



Rys. 1. Opróbowanie i pomiar fizykochemicznych wskaźników środowiska wodnego

Fig. 1. Sampling and measuring the physical and chemical indicators of the aquatic environment

Rejon objęty opróbowaniem, zrealizowanym we wrześniu 2009 r., wyznaczony został biegiem wyrobisk Pola Wschodniego (Pole Góry Krzyżowej). Ze sztolni, tak jak z doliny potoku pobierano wykazujące okruszczenie okruchy bloków skalnych, zwierzelinę, osady wodne i próbki wody, a także żużle. Dla tych ostatnich próbowano

utworzyć kolekcję najbardziej reprezentatywnych pod względem struktury i wyglądu makroskopowego przedstawicieli. Próbkę wody pobierano plastikowym czerpakiem, osady plastikową szpachelką (rys. 1, 2). W sztolniach okruchy skał odbijano z ociosu, bądź wycinano plastikową szpachelką fragmenty bardzo plastycznej zwietrzliny. Ze zlewni potoku wodę pobierano jako wodę nadosadową, zwracając uwagę na unikanie zmaczenia osadami dennymi, łatwo podającymi się resuspensji. Pobrano próbki punktowe wody i/lub osadów, w jednym miejscu opróbowano profil osadów odsłaniających się w podciętym przez potok zakolu.



Rys. 2. Lokalizacja miejsc opróbowania (mapa Sudety Wschodnie, Ziemia Kłodzka, Góry Opawskie).

Fig. 2. Locations of sampling sites (Map of the Eastern Sudetes, Kłodzko, Mountains Opawskie).

Obszar należący do zlewni górnej części potoku Złoty Jar rejonem badań w przybliżeniu sięga do sztolni Książęcej. Próbkę w postaci okruchów bloków skalnych, zwietrzliny, osadów wodnych i wody pobierane z wylotów sztolni poddano analizom fizykochemicznym, ze zgromadzonych skał i żużli utworzono jedynie kolekcję przedstawicieli najbardziej reprezentatywnych pod względem struktury i wyglądu makroskopowego (tab. 1).

Tab. 1. Opis miejsc i charakterystyka badań
Tab. 1. Description and characteristics of research sites

nr zdjęcia	opis miejsc	charakterystyka próbek/badań (symbol próbek)
1	dopływ lewy potoku Złoty Jar w pobliżu Rozdroża Pod Trzeboniem, ciek w pobliżu duktu;	1 – woda, osady (próbka tłowa) drobnoziarniste z dużym udziałem substancji organicznej, 1a – wąskie, kamieniste koryto lewobrzeżnego dopływu Złotego Jaru, woda w korycie okresowo na odcinkach ciek
2	profil osadów w odsłoniętym prawym brzegu potoku Złoty Jar	2 – z indeksami – pobrano profil osadów 2sp (spąg), 2śr (środek), 2st (strop), 2w (zawodniony), osady zabarwione 2p (pomarańcz), 2ż (żółty), 2cz (czarny), 2pw (woda pobrana z dna ciek poniżej profilu osadów)
3	sztolnia „mała” w zboczu prawym potoku Złoty Jar (brak zdjęcia)	3s – zwietrzelina
4	potok Złoty Jar u podnóża podejścia do sztolni „małej”	4 – woda
5	zakole potoku Złoty Jar	5 – osady (próbka ilasto-pylasta), 5a (próbka równoległa)
6	potok Złoty Jar przed kładką	6 – osady, woda
7	wypływ wód ze sztolni Błotnistej, drewniane koryto	7 – woda
8	sztolnia Książęca	8sc – zwietrzelina ciemna, 8sj – zwietrzelina jasna
9	sztolnia Czarna	9sn – sztolnia Czarna, szybik, osad spod desek, 9sp – sztolnia Czarna, piasek złotonośny, 9sg – sztolnia Czarna Górna – zwietrzelina serpentynitowa, woda
10	Czarny Staw	10d – osady z dopływu do stawu (10b), 10 – osady z brzegu lewego przepływowego stawu (10, 10a, 10b)
11	kamieniołom	*łupki biotytowo-kwarcowo-amfibolitowe, gnejsy, amfibolity i serpentynyty

*próbki skał z kamieniołomu nie były badane pod względem chemicznym, prowadzono obserwacje makro- i mikroskopowe

Zebrane w terenie próbki pochodziły z pięciu stanowisk: ze sztolni płytkiej, rozpoznawczej, po wschodniej stronie potoku, w jego górnej części, ze sztolni Książęcej, z drewnianego koryta po przeciwnej stronie sztolni Książęcej, odwadniającego sztolnię Błotnistą, a także ze sztolni Czarnej i sztolni Czarnej Górnej. Analiza składu fizykochemicznego próbek rejonu Złotego Stoku opierała się na obserwacjach materiału

skalnego w dolinie potoku, badaniach fizykochemicznych (pH, PEW, Eh, O₂ – wybrane próbki) środowiska wodnego *in situ* oraz wyciągów wodnych (1:3) *ex situ*. Dokładniej lokalizację precyzuje tabela 1, zawierając opis pobranych próbek i numeryczny kod jaki im nadano w dalszym postępowaniu.

W próbkach zwietrzliny z dna sztolni, osadów wodnych i wody zmierzono w terenie wartości odczynu pH, potencjału oksydacyjno-redukcyjnego Eh (dodatkowo stężenia tlenu rozpuszczonego w wodzie) i zasolenia, którego miarą jest przewodnictwo PEW. Wskaźniki fizykochemiczne próbek stałych, w celu standaryzacji pomiarów, oznaczono w przygotowanych w tym celu wyciągach wodnych. Próbki surowe, rozdrobnione, mieszano z wodą destylowaną w stosunku 1:2, zawiesinę wodną wytrząsano przez 24 h, po czym w wodzie nadosadowej wykonywano pomiary.

Próbki osadów i zwietrzliny przeprowadzono w stan zawiesiny (1:10), zdeintegrowano agregaty mieszadłem mechanicznym i ultradźwiękami, po czym w sposób ilościowy rozdzielono, z użyciem sit plastikowych na frakcje ziarnowe (mm): > 2, 2–1, 1–0,5, 0,5–0,18, < 0,18. Wybrane próbki (frakcje < 0,18 mm) poddano ekstrakcji chemicznej, w celu przeprowadzenia pierwiastków do roztworu, metodą gotowania w 130°C, w stężonym kwasie azotowym (HNO₃ czda), co pozwoliło określić stopień i skalę różnic wzbogacenia w metale.

2. Omówienie wyników badań

Stan zanieczyszczenia próbek oceniono, ze zwróceniem uwagi na ekstremalne wartości wskaźników fizykochemicznych, na których podstawie wytypowano szczególnie interesujące pod względem geochemicznym próbki/obszary. Z wykorzystaniem absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS SOLAAR M) określono przede wszystkim stężenie ołowiu, pierwiastka pochodzenia głównie antropogenicznego, który służył do wytopu wzbogaconej rudy (11mgAu/kg), wydobytej z kopalni, celem odzysku złota. Oznaczono także zawartość kilku wstępnie wybranych innych metali (Cu, Zn, Cd, Mn i Fe), gdyż wśród minerałów metalogenicznych stwierdza się występowanie m.in. kowelinu i chalkopiryty, sfaleryty i markasytu (Zagożdżon & Zagożdżon, 2010). Wyniki badań wskaźników fizyko-chemicznych zestawiono w tabeli 2.

O stopniu zróżnicowania jakości komponentów środowiska w tym rejonie świadczy odczyn pH, który wartością najniższą, 4,08 wskazywał na silnie kwaśne środowisko stwierdzone w zwietrzelinie sztolni, na podniesionej skarpie nad potokiem. Średnie wartości w tym rejonie wskazują na istnienie warunków zakwaszających (5,81), co wynika przede wszystkim z obecności okruszcowania, drenażu obiektów górniczych związanego z występowaniem wód kopalnianych zawierających FeSO₄, który nadaje im odczyn kwaśny, a także z historycznej działalności hutniczej, która wyemitowała tak znaczne ilości CO₂, wpływając na kwaśny odczyn gleb i ich słabe zdolności sorpcyjne (Karczewska & Kabała, 2010). Najwyższa wartość pH - 7,49, odczyn lekko za-

sadowy, wykazywała z kolei zwietrzelina w sztolni Czarnej Górnej, wynikała z chemicznych właściwości marmurów dolomitycznych oraz skał wapienno-krzemianowych, w których wydrążone zostały sztolnie (Zagożdżon & Zagożdżon, 2010). Z kolei właściwość zakwaszania środowiska mają ulegające utlenianiu siarczki, obecne w utworach skalnych. Obniżenie wartości pH może nastąpić również w wyniku obecności w wodzie opadowej, drenującej tereny porośnięte lasem, dużej ilości kwasów humusowych. Wody gruntowe są silnie wzbogacone w substancję organiczną, która w naszej szerokości geograficznej stanowi około 10% suchej pozostałości.

Tab. 2. Zestawienie wyników pomiarów wskaźników fizykochemicznych w wodzie oraz wyciągach wodnych (zawiesina 1:3) z próbek surowych i osadach (fr. <0,18 mm) z rejonu Żłotej Stoku

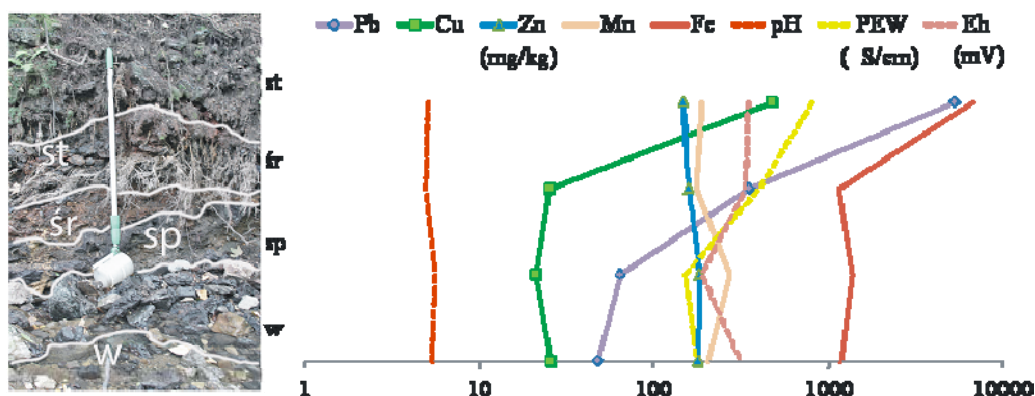
Tab. 2. Comparison: the results of physical and chemical indicators in water and in water extracts (suspension 1:3) from raw samples and sediments from the Żłoty Stok area

nr zdz.	symbol	pH	Eh [mV] DO [mgO ₂ /l]	PEW [mS/cm]	Pb	Zn	Cd	Cu	Mn	Fe
					[mg/kg]					
1	1	no	no	no	89	160	6	25	953	826
	1a	5,30	331	0,243	no	no	no	no	no	no
2	2pw	7,67	8,89	0,198	no	no	no	no	no	no
	2sp	5,55	188	0,151	64	182	<0,5	21	269	1367
	2śr	4,90	335	0,400	351	158	4,5	25	174	1149
	2st	5,03	345	0,805	5280	147	5,8	470	188	6753
	2w	5,31	313	0,176	47	178	3,7	26	203	1178
	2p	5,80	342	0,342	4989	188	8,8	122	286	16197
	2ż	5,62	306	0,190	2978	115	6,1	24	250	8551
	2cz	5,61	301	0,241	2234	116	<0,5	70	191	2284
	3s	4,08	394	0,235	254	93	4,2	102	100	5597
4	4w	7,73	8,55	0,194	no	no	no	no	no	no
5	5a	6,17	320	0,144	46	110	<0,5	41	242	1351
6	6	6,26	318	0,241	364	356	5,6	43	636	2205
7	7w	7,44	9,73	0,235	no	no	no	no	no	no
8	8w	7,39	8,88	0,228	no	no	no	no	no	no
	8sc	6,20	323	0,140	99	403	7,1	75	354	5506
	8sj	6,69	315	0,121	46	445	<0,5	89	615	2785
9	9sn	6,08	289	0,416	656	471	6,9	100	1030	3616
	9sp	7,01	255	0,257	92	175	5,4	31	747	2334
	9sg	7,49	246	0,377	50	57	5,7	5	695	2205
10	10wd	7,76	9,44	0,388	no	no	no	no	no	no
	10d1	5,73	308	0,332	95	351	4,2	30	672	1204
	10d2	6,02	20	0,629	82	536	6,1	33	932	816
	10	5,48	75	0,210	53	119	<0,5	17	398	999
11		no	no	no	no	no	no	no	no	no

no – nie oznaczono

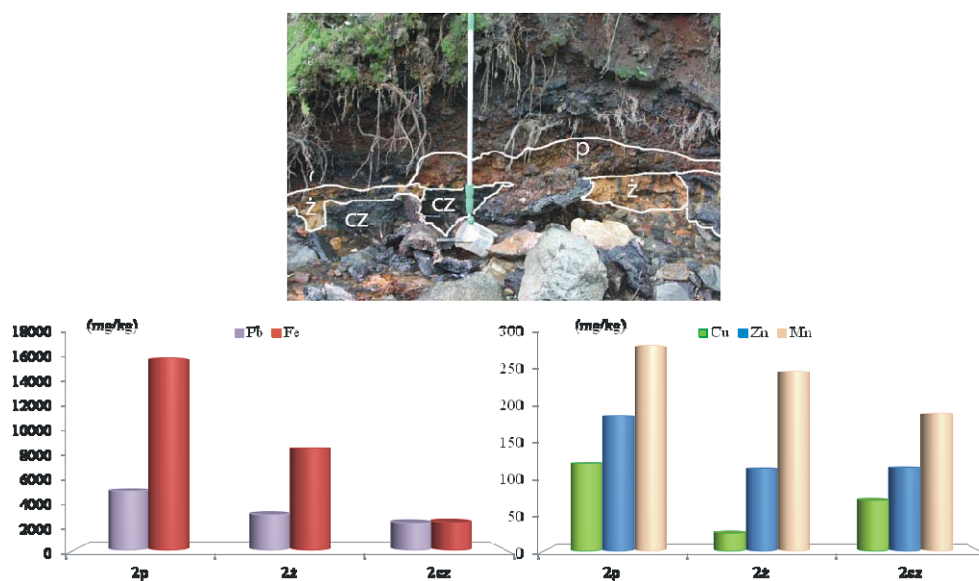
Przewodnictwo wód, jak i wyciągów wodnych, wykazywało stosunkowo niskie wartości, w przedziale 0,121–0,805 mS/cm, przy średniej wartości przewodności elektrolitycznej właściwej PEW 0,297 mS/cm. Najmniejsze zasolenie stwierdzono w Sztolni Książęcej, największymi wartościami wyróżniał się osad w stropowej części profilu brzegowego. Zakres wartości potencjału oksydacyjno-redukcyjnego, 20–394 mV, wskazuje najmniejsze natlenienie środowiska w rejonie Czarnego Stawu, a największe w sztolni w rejonie wysokiej skarpy brzegu potoku.

Wszystkie analizowane komponenty wykazywały makroskopowo zauważalne zróżnicowanie litologiczne, stąd opróbowanie reprezentatywne, przy konieczności ograniczenia ilości pobranych próbek ze względów ekonomicznych było bardzo trudne. Niejednorodność potwierdziły także badania uziarnienia oraz składu mineralnego i fazowego. Badania chemiczne na tym etapie badań nie dotyczyły próbek zebranych żużli, gdyż ich olbrzymie zróżnicowanie nakazywałoby poddawanie ekstrakcji próbek, sporządzonych przez rozdrobnienie całych okazów, gdyż każdy z nich, w grupach wyodrębnionych do obserwacji, wykazywał znaczną niejednorodność. Pod względem zawartości oznaczanych metali stwierdzono nawet stukrotne różnice w ich koncentracji, największą wartość stwierdzono w osadzie brzegowym w części stropowej, charakteryzującym się barwą pomarańczową (5280 mgPb/kg). W niżej leżących warstewkach o zabarwieniu żółtym zawartość ołowiu była nieco niższa (2978 mg/kg). Interesujący jest rozkład zawartości metali w profilu brzegowym (rys. 3, 4, 5), w warstwach które odróżniają się kolorystycznie w wyniku obecności rozproszonych w osadach mineralnych faz związków żelaza, wzmocnionych być może obecnością ołowiu.

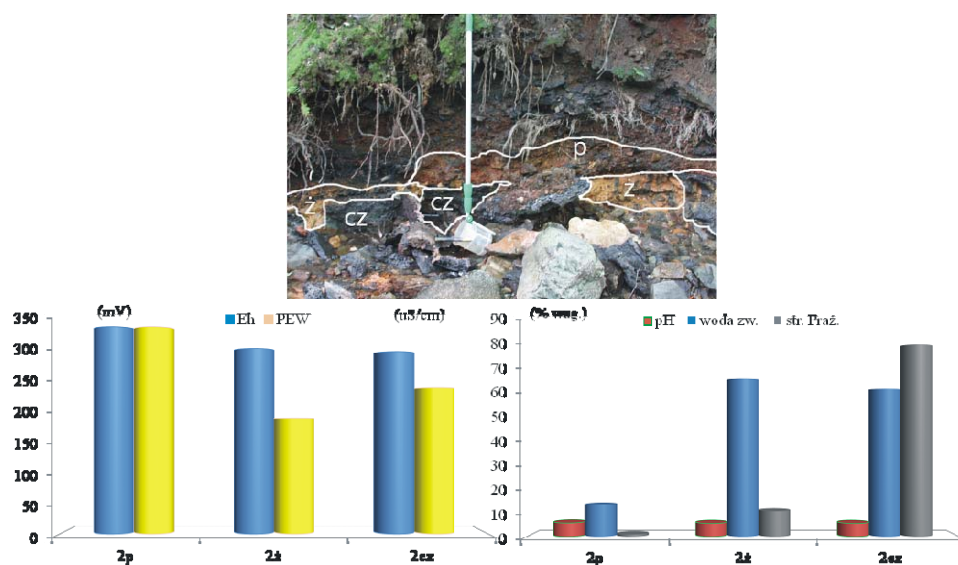


Rys. 3. Zmienność w profilu wysokościowym jakości osadów w odsłoniętym prawym brzegu potoku z rejonu Złotego Stoku; oznaczenia metali dotyczą frakcji <0,18 mm, wskaźniki fizykochemiczne wyciągów wodnych (zawiesina 1:3)

Fig. 3. The change in vertical profile of the sediments/deposits quality in the exposed right bank of the stream from the Złoty Stok area; the results show metal presence in <0.18 mm fraction, physical and chemical indicators for water extract (suspension 1:3)



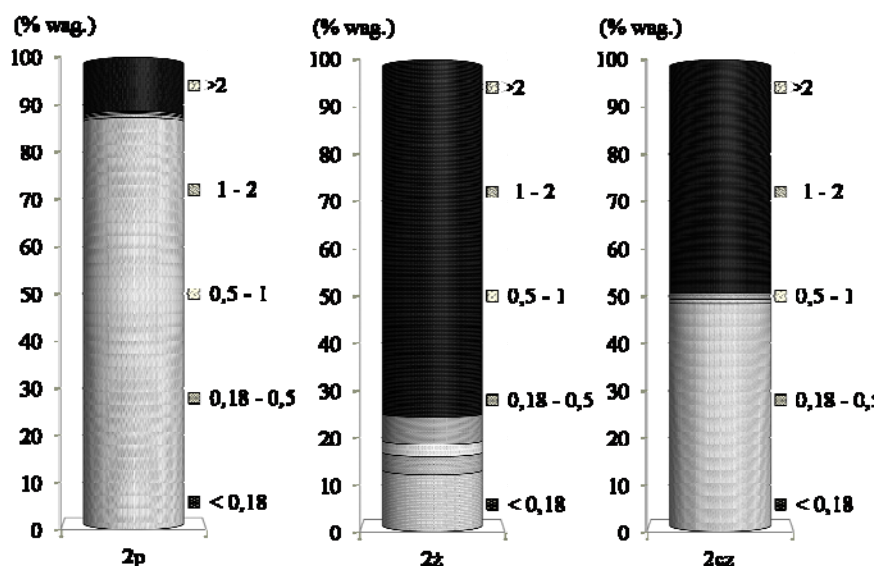
Rys. 4. Zmienność jakości zróżnicowanych litologicznie osadów w odsłoniętym prawym brzegu potoku z rejonu Złotego Stoku; oznaczenia metali dotyczą frakcji <0,18 mm
 Fig. 4. The change of quality of lithologically different deposits in the exposed bank of the stream from Złoty Stok area; the results show metal presence in <0.18 mm fraction



Rys. 5. Zmienność jakości zróżnicowanych litologicznie osadów w odsłoniętym prawym brzegu potoku z rejonu Złotego Stoku; oznaczenia wskaźników dotyczą próbek surowych
 Fig. 5. The change of quality of lithologically different deposits in the exposed bank of the stream from Złoty Stok area; the results show indices on raw samples

Osady w części górnej, stropowej i środkowej, o zabarwieniu odpowiednio pomarańczowym przechodzącym w żółte, wykazują stężenie żelaza na poziomie 1,6% i 0,8%. W przypadku obu metali koncentracje gwałtownie spadają w części spągowej – czarnej, profilu (64 mgPb/kg, 1367 mgFe/kg), jeszcze niższe wartości stwierdzono w osadach wodnych, z koryta potoku (47 mgPb/kg, 1178 mgFe/kg). Czarna barwa osadów może świadczyć o istnieniu warunków bardziej redukcyjnych, gdyż w wartości potencjału oksydacyjno-redukcyjnego stwierdzono wyraźne obniżenie wartości wskaźnika Eh (188 mV). Powoduje to przechodzenie żelaza do faz rozpuszczalnych, co skutkuje obniżeniem wartości jego stężeń w osadach. Pewna część osadów zanieczyszczonych tymi pierwiastkami mogła również ulec wypłukaniu z koryta.

Zbadano także udziały frakcji ziarnowych w próbkach osadów brzegowych (rys. 6), które wykazały, że ten czynnik jest odpowiedzialny za kumulowanie zanieczyszczeń. Ponad 80%-owy udział frakcji najdrobniejszej (<0,18 mm) stwierdzono w osadach zabarwionych na pomarańczowo, w części środkowej, o tonacji żółtej maleje on do ok. 10%, by w części spągowej ponownie wzrosnąć do około 50 %.



Rys. 6. Zmienność składu ziarnowego odmiennych litologicznie osadów w odsłoniętym prawym brzegu potoku z rejonu Złotego Stoku.

Fig. 6. The change in grain composition of lithologically different depositions from the exposed right bank of the stream near Złoty Stok.

Badania wskaźników jakości środowiska wodnego, wykonane w rejonie zasilanego przez Złoty Potok zbiornika wodnego (o powierzchni ok. 2 ha), zwanego Czarnym Stawem (rys. 7), w przeszłości wykorzystywanego na potrzeby płuczarni i kruszarni, wykazały stosunkowo niewielkie zakresy stężeń metali, przykładowo dla ołowiu 53–95

mg/kg (tab. 1). Osady wykazują słabe natlenienie, kwaśny odczyn i większe zasolenie niż w Potoku Złotym, są drobnoziarniste oraz zawierają mało substancji organicznej.



Rys. 7. Opróbowanie, Czarny Staw
Fig. 7. Sampling, Black Pond

Wstępne analizy żużli wykazały podwyższone, na poziomie procentowych zawartości, udziały wszystkich oznaczanych pierwiastków, szczególnie As i Pb. Analiza wyników potwierdziła możliwość wykorzystywania tego typu badań do dokładniejszej lokalizacji dawnych miejsc wzbogacania i przeróbki kruszców. Dane ze źródeł pisanych interpretowane w oparciu o skalę i rodzaj przekształceń środowiska umożliwiają identyfikowanie rodzaju stosowanych ówczesznie technik hutniczych, rzucają światło na jakość surowca, a tym samym na możliwości jego wydobywania. Badania będą kontynuowane zwłaszcza w kierunku charakterystyki fizykochemicznej i archeologicznej żużli ze Złotego Stoku w aspekcie historycznego funkcjonowania kopalni i huty.

Literatura

- BARTUŚ T., KUŚ T., *Szlachetowski obszar eksploatacji kruszców jako element projektowanego geoparku Pieniny*. Geoturystyka, 2 (21). Wyd. AGH. 2010, 35–58.
- GAŁKIEWICZ T., *Poszukiwanie i rozpoznawanie złóż kopalin stałych*. Wyd. Geol. Warszawa, 1976.
- LORENC M., W., MAZUREK S., *Wybrane, nowe propozycje atrakcji geoturystycznych z Dolnego Śląska*. Geoturystyka 3–4 (22–23). Wyd. AGH, 2010, 3–18.
- ŁUSZCZKIEWICZ A., *Badania odpadów technologicznych z dawnej Działalności górniczej i hutniczej w rejonie Złotego Stoku*, Prace Nauk. Inst. Górn. Polit. Wr., nr 117, Studia i materiały, nr 32. 2006, 179–191.

- MIKOŚ T., *Górnictwo skarby przeszłości: od kruszcu do wyrobu i zabytkowej kopalni*. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, AGH. 2008.
- MIKOŚ T., SALWACH E., CHMURA J., TICHANOWICZ J., *Złoty Stok: najstarszy ośrodek górniczo-hutniczy w Polsce: od wydobywania i przerobu rud złota i arsenu do zabytkowej kopalni – Złoty Stok*. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, AGH. 2009.
- MOLEND T., *Górnictwo środowiska antropogeniczne – obiekty obserwacji procesów geomorfologiczno-biologicznych (na przykładzie Województwa Śląskiego)*, Pr. Nauk. Inst. Gór. Polit. Wrocł. nr 111, Konferencje, nr 43. 2005, 187–196.
- NIEĆ M., PIETRZYK-SOKULSKA E., GADEK R., LISNER-SKÓRSKA J., *Górnictwo wspomagające ochronę środowiska i jego kształtowanie – doświadczenia Kieleckich Kopalń Surowców Mineralnych*. Gosp. Sur. Min., t. 24, z. 4/4. Wyd. IGSMiE PAN. 2008, 251–258.
- RATAJCZAK T., STRZELSKA-SMAKOWSKA B., *Rola kopalni lokalnych i mineralnych surowców w złożach antropogenicznych w ochronie środowiska (na przykładzie powiatu chrzanowskiego)*, *Poradnik metodyczny*. Wyd. NFOŚiGW, Warszawa. 2007.
- UBERMAN R., UBERMAN R., *Metody wyceny wartości złóż antropogenicznych*. Gosp. Sur. Min. T. 23, zesz. 2. Kraków. 2007, 35–48.
- ZAGOŹDŻON P., ZAGOŹDŻON K., *Podziemna trasa geoturystyczna w „Kopalni Złota w Złotym Stoku”* [w:] *Dzieje górnictwa – element europejskiego dziedzictwa kultury*, T. 3, Zagożdżon P.P., Małdziarz M (red.). Ofic. Wyd. Polit. Wr. 2010, 519–538.

PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF WATER SEDIMENTS, SLAGS AND ROCKS FROM THE AREA OF HISTORICAL GOLDMINE IN ZŁOTY STOK

The research aims at evaluation of environmental samples contamination with metals in the area of historical exploitation and processing of gold-bearing ore. This will enable us to assess the impact of the industrial activity, which resulted in mine dumps, greatly varied with respect to their structure and texture, consisting of slags, post-floating phases and rocks with orebearing outcrops. The area being sampled (in September, 2009) was bounded by the course of excavation pits of the Eastern Field or the Field of the Cross Hill (Pole Wschodnie, Pole Góry Krzyżowej). The samples included rocks as well as water and water sediments from the excavation pits; and also watercourses feeding and draining these pits. The environmental samples showed great, macroscopically noticeable phase/lithological differences, hence representative sampling was very difficult, considering that the number of samples had to be limited due to our budget constraints. The physico-chemical analyses of the Złoty Stok samples were based on the rock material observations in the stream's dale, as well as in the laboratory; both their colour and grain content were determined. Physico-chemical examination (pH, Specific Electric Conductivity, O_2 - chosen samples only, Eh) of the water environment was conducted in situ and water extracts – ex situ (1:3). With the help of atomic absorption spectrometry the concentration of lead was determined, Pb being mostly anthropogenic in origin, as it was used for smelting the enriched ore (11mgAu/kg) to extract gold. Also, the content of Cu, Zn, Cd, Mn and Fe, and in the chosen sample also of As was determined.