

Dariusz PASZEK

Instytut Geologii Stosowanej, Politechnika Śląska, Gliwice

WTÓRNY SKORODYT W ZŁOTYM STOKU JAKO SKŁADNIK ŚRODOWISKA PRZEKSZTAŁCONEGO ANTROPOGENICZNIE

Streszczenie. W opracowaniu skupiono się głównie na problemie podwyższonych zawartości związków arsenu w okolicy nieczynnej kopalni złota i arsenu w Złotym Stoku. W ramach badań przeprowadzono dokładne analizy mineralogiczne i geochemiczne. Z uwagi na możliwość infiltracji hałd w Złotym Stoku przez wody deszczowe wtórne arseniany występujące na tym obszarze mogą negatywnie wpływać na środowisko naturalne.

THE SECONDARY SCORODITE IN ZŁOTY STOK AS AN ELEMENT OF ANTHROPOGENIC CHANGES IN THE ENVIRONMENT

Summary. This paper is focused on an increased content of the arsenic compounds near the closed arsen and gold mine in Złoty Stok. Within the research precise mineralogy and geochemistry analyses were conducted. Because of the possibility of mine dumps infiltration in Złoty Stok done by rain water. The arsen chemical compounds might have a negative effect on the natural environment.

Wstęp

Podczas kilkuset lat historii eksploatacji złoża złota i arsenu w Złotym Stoku (dawna nazwa Rychleby) rozpoznano budowę geologiczną, mineralogię i petrografię występujących tam utworów skalnych i eksploatowanych kruszców. Literatura opisująca złotostockie złożo, jego eksploatację, mineralogię, petrografię oraz tektonikę jest bogata. Brakuje jednak opracowań dotyczących mineralogii poeksploatacyjnych hałd w Złotym Stoku. Mając na względzie niedosyt informacji na temat wtórnych minerałów powstałych na złotostockich zwalowiskach, w pracy tej skupiono się na opisie wtórnych minerałów pochodzących z tych hałd. Podczas prowadzenia prac badawczych na okazach mineralnych pobranych z hałd złotostockich wyróżniono dwa

wtórne (hipergeniczne) minerały. Pierwszy z nich to skorodyt, będący minerałem genetycznie związanym z kruszcami arsenowymi. Krystalizuje w układzie rombowym. Makroskopowo tworzy naskorupienia o szklistym połysku. Kryształy tego mineralu przybierają kształt słupków [7]. Ogólny wzór skorodytu można zapisać jako: $A\text{XO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – gdzie w pozycji A mogą występować Fe, Cu, Ca, Mg. Pozycja X obsadzona jest przez As [3]. Mineral ten występuje nawałkach w Złotym Stoku w dwóch formach naskorupień: o barwie brunatno - czerwonej i zielonej, o szklistym połysku oraz jako sferolit o niebieskim zabarwieniu [6]. Sferolity krystalizowały w wolnych przestrzeniach naskorupień. Skorodyt tworzył się w miejscach zawierających znaczne ilości rudy arsenowej, w środowisku wzbogaconym w arsen i żelazo, o stosunkowo niskiej kwasowości [2]. Drugi wtórny proces mineralizacji związany jest z minerałami siarczanowymi o zabarwieniu żółtym. Jest to szereg alunitu – jarosytu, stanowiący młodszą mineralizację od mineralizacji arsenianowej. Przedmiotem niniejszego opracowania jest charakterystyka wtórnych minerałów arsenianowych. Należy zaznaczyć, że w badanym materiale skalnym poszczególnym typom mineralizacji towarzyszyła obecność minerałów ilastych i węglanowych [1]. Arseniany na poeksploatacyjnychwałkach w Złotym Stoku powstały głównie pod wpływem działania krążących roztworów bezpośrednio z löllingitu [6] bądź w wyniku następujących reakcji:



Obiekt badań

Obszar nieczynnej kopalni złota i rud arsenu w Złotym Stoku ograniczony jest od północy brzeżnym uskokiem sudeckim, od zachodu masywem sjenitów kłodzko – złotostockich. Od południa zaś uskokiem granicznym wzdłuż tzw. rowu granicznego, który oddziela masyw łupków łyszczykowych od granitognejsów rozciągających się przez Białą Górę do Jawornika. Wschodnią granicę złoża stanowiła granica państwowa z Czechami [5]. Badaniami objęto poeksploatacyjnewałdy znajdujące się na obszarze nieczynnej kopalni u podnóża góry Krzyżnik w Wąwozie Kłodzkim.

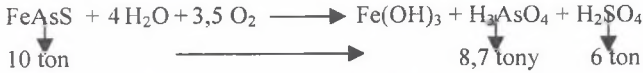
Opróbowanie i metody badań

Material skalny przeznaczony do badań pobrano bezpośrednio z odsłonięcia wykonanego w zboczu hałdy w liczbie 10 próbek. Następnie został poddany obserwacjom w skali makro i pod binokulem. Wykonano zdjęcia badanych minerałów w skali 1:1 i 10:1 (binokular). Określono skład mineralny badanych substancji za pomocą mikrosondy elektronowej typu JOEL JSM – 35, wyposażonej w dwa spektrometry WDS. Mikrosonda pracowała przy napięciu 15 kV i natężeniu 25 nA. Wykonano następnie badania za pomocą spektroskopii IR oraz dyfraktometrii rentgenowskiej. Badania wykonano dyfraktometrem rentgenowskim typu Philips PW3710. Warunki analizy: Lampa Cu K α_1 z monochromatorem grafitowym, napięcie 35kV, natężenie 40mA, czas zliczania impulsów(tl) 2 sekundy, szybkość przesuwu licznika (ss)- 0,02°.

Wyniki badań

W wyniku przeprowadzonych badań pobranych próbek mineralnych ze Złotego Stoku w spektroskopii IR oraz ich porównania ze znanymi wynikami badań tą metodą próbek skorodytu z Djebel Debar stwierdzono, że widma tych dwu substancji są prawie identyczne i należą do tego samego minerału. Niewielkie różnice w długościach falowych widm skorodytu ze Złotego Stoku i z Djebel Debar wynikają z domieszek innych substancji lub z powodu zanieczyszczeń badanej próbki. Wykonano również badania tych samych substancji za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego typu Philips PW 3710, które potwierdziły wyniki otrzymane metodą spektroskopii IR. Podczas prowadzenia badań nad składem chemicznym skorodytu zauważono znaczne różnice pomiędzy zawartością niektórych składników w skorodycie naciekowym i sferolitycznym. Różnice te kształtują się w następujący sposób. Skorodyt sferolityczny zawiera śladowe domieszki SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, ZnO i SO₂. Rozpatrując zawartość składników Fe⁺³ i As⁺⁵, można stwierdzić większą zawartość Fe⁺³ zarówno w skorodycie sferolitycznym, jak i naciekowym. Skorodyt sferolityczny narasta koncentrycznie na zarodku, będącym najczęściej kawałkiem rudy arsenowej. Skorodyt naciekowy może powstawać z löllingitu w wyniku wytrącania się pod wpływem działania roztworów. Wtórna mineralizacja arsenowa jest rozmieszczona na całej powierzchni hałd

złotostockich [2]. Należy jednak pamiętać, iż towarzyszy jej mineralizacja siarczanowa. Skorodyt powstaje również w wyniku poniżej przedstawionej reakcji.



Teoretycznie z dziesięciu ton arsenopiryту po przeprowadzeniu reakcji otrzymujemy 8,7 tony H_3AsO_4 i 6 ton H_2SO_4 . Strefy wzbogacenia łańdy w asocjację arsenową są zależne od rodzajów skał z pozostałością pierwotnych asocjacji mineralnych. Soczewki ze skoroditem grupują się w pobliżu materiału skalnego z zawartością rudy arsenowej. W momencie gdy Fe(OH)_3 reaguje z H_3AsO_4 , powstają wtórne minerały asocjacji arsenowej, które zostały podzielone na dwie odrębne grupy morfologiczne. Jedna z nich jest o postaci naciekowej (tab.1; pomiary 1 – 7) a druga przyjmuje postać sferolitów (tab.1; pomiary 8 – 10).

Tabela 1

Skład chemiczny skorodytu (w % wag. tlenki bez wody)

POMIARY										
SKŁADNIKI	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
SiO_2	-----	0,02	-----	0,02	0,02	-----	-----	-----	-----	-----
Al_2O_3	0,15	0,11	0,21	0,32	0,23	0,09	0,28	0,66	0,60	0,77
Fe_2O_3	48,93	43,14	40,93	39,51	42,25	41,71	46,99	40,86	41,25	39,19
CaO	0,07	0,06	0,04	0,17	0,08	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04
MgO	0,08	0,13	0,13	0,10	0,10	0,13	0,07	0,12	0,18	0,17
ZnO	0,14	0,07	0,04	0,21	0,04	0,11	0,11	0,04	0,06	0,06
As_2O_5	39,30	37,97	39,91	39,16	41,83	35,22	30,64	50,08	51,23	49,97
SO_2	0,04	0,02	-----	-----	0,04	0,10	0,06	-----	0,04	0,02

1 - 7 - Skorodyt o skupieniu sferolitycznym i zielonym zabarwieniu

8 - 10 - Skorodyt o skupieniu naciekowym i zabarwieniu od brunatnego do jasnoniebieskiego

Z danych w tabeli 1 wynika, że w badanej asocjacji mineralnej największy udział procentowy mają Fe_2O_3 oraz As_2O_5 . Zauważono zależność pomiędzy zawartością Fe_2O_3 i As_2O_5 kształtującą się w odmienny sposób w skupieniach sferolitycznych niż w formie naciekowej, która jest wzbogacona w As_2O_5 . Stosunek zawartości As_2O_5 do Fe_2O_3 zmienia się w skupieniach sferolitycznych skorodytu. Zaobserwowano, iż Fe_2O_3 utrzymuje się na podobnym poziomie zarówno w skorodycie o skupieniu naciekowym, jak i sferolitycznym. W formie naciekowej wzrasta zawartość Al_2O_3 , która w minerale o skupieniu sferolitycznym utrzymuje się na stałym poziomie.

Tabela 2

Zawartość jonów metali w skorodycie

POMIARY										
KATIONY	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
As ⁺⁵	0,71	0,75	0,80	0,80	0,81	0,73	0,62	0,90	0,91	0,92
Mg ⁺²	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01
Zn ⁺²	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Si ⁺⁴	-----	0,00	-----	0,00	0,00	-----	-----	-----	-----	-----
Ca ⁺²	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al ⁺³	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,03	0,02	0,03
Fe ⁺³	1,27	1,23	1,18	1,16	1,17	1,25	1,36	1,06	1,05	1,04

1 - 7 - Skorodyt sferolityczny o zielonym zabarwie

8 - 10 - Skorodyt o skupieniu naciekowym i barwie od brunatnej do jasnoniebieskiej

Wszystkie kationy oprócz As⁺⁵, Fe⁺³ oraz Al⁺³ mają znaczenie śladowe dla składu chemicznego skorodytu ze Złotego Stoku. Kationy zostały przeliczone ze wzoru chemicznego skorodytu rozpisanego na tlenki. Zawartość kationu As⁺⁵ wzrasta w składzie chemicznym skorodytu o skupieniu naciekowym, jednocześnie obniża się w nim zawartość Fe⁺³. Stosunek Fe⁺³ do As⁺⁵ w skorodycie sferolitycznym wynosi około 2:1, a w skorodycie naciekowym prawie 1:1. W stosunku do skorodytu sferolitycznego minimalnie wzrasta również zawartość Al⁺³, która najprawdopodobniej związana jest z bliskością silnie przeobrażonych łupków serycytowych lub powstałych już na hałdzie minerałów ilastych. Powyższe dane obrazują nam skład chemiczny skorodytu występującego na poeksploatacyjnych hałdach w Złotym Stoku.

Wnioski

Na złotostockich hałdach występują dwie wtórne mineralizacje: arsenianowa i siarczanowa. W skład mineralizacji arsenianowej wchodzi skorodyt. Asocjacja siarczanowa reprezentowana jest przez minerały grupy alunitu i jarosytu, głównie jarosyt [4]. Skorodyt występuje w dwu rodzajach skupień jako minerał tworzący sferolity i naskorupienia różniące się barwą. Duże różnice pomiędzy zawartością Fe₂O₃ i As₂O₅ w składzie chemicznym skorodytu o skupieniu sferolitycznym i naciekowym mogą być powodowane lokalnymi strefami stężenia żelaza i arsenu w roztworze, z którego krystalizował ten minerał. Powodem zwiększenia tych stężeń jest najprawdopodobniej koncentracja pierwotnej rudy löllingitowej (podwyższona zawartość As₂O₅) bądź rudy związanej z siarczkami żelaza (podwyższona

zawartość Fe_2O_3) na zwałowiskach, wśród których krystalizuje wtórny skorodyt. Przeprowadzone badania pozwoliły sformułować następujące wnioski: Minerale arsenonośne krystalizowały wcześniej niż asocjacja mineralna związana z jarosytem, który powstał w warunkach środowiska o wysokiej kwasowości [6].

Skorodyt jest minerałem strefy utlenienia i stref objętych działalnością wód deszczowych o wysokim Eh. Zapewnia to możliwość występowania As^5 . Skorodyt występuje na zwałowiskach zawierających znaczne ilości rudy arsenowej (löllingit, arsenopiryty) [3]. Obecność łatwo rozpuszczalnych arsenianów może być nieobojętna dla środowiska naturalnego. Duże różnice pomiędzy zawartością Fe_2O_3 i As_2O_5 , mierzone w procentach wagowych, występujące w składzie chemicznym skorodytu o skupieniu sferolitycznym jak i naciekowym, mogą być powodowane lokalnymi strefami zwiększenia stężenia żelaza bądź arsenu, w roztworze z którego krystalizował minerał. Powyższe wnioski charakteryzują złotostocką odkrywkę jako doskonały poligon doświadczalny do prowadzenia dalszych badań nad mineralogią i geochemią środowisk przekształconych antropogenicznie.

LITERATURA

1. Kowalski W. M.: Serpentyńnicacja złoża kruszców arsenu w Złotym Stoku. PAN Oddz. w Krakowie, Pr. Geol. 12., Kraków 1962.
2. Budzyńska H.: Mineralogia złoża arsenowego w Złotym Stoku. Archiwum Mineralogiczne. T. 29., 1971.
3. Kowalski W. M.: Rozmieszczenie löllingitu i siarczków w złożu arsenowo – złotonośnym w Złotym Stoku na Dolnym Śląsku. Zesz. Nauk. AGH, Geol. 4., Kraków 1961.
4. Kubisz J.: Prace Geologiczne „Studium minerałów grupy ałunitu – jarosytu”. Wydawnictwa Geologiczne. Warszawa 1964.
5. Muszer A.: Złoto rodzime ze Złotego Stoku. Archiwum Mineralogiczne. T. XLVIII. Z. 1/2., 1992.
6. Paszek D.: Wtórne minerały na hałdach nieczynnej kopalni złota i arsenu w Złotym Stoku. Praca magisterska., Sosnowiec 2000.
7. Stankiew E.A.: Mineralogia genetyczna. Wyd. Geol., Moskwa 1986.

Abstract

This paper is focused on the formation process of the secondary scorodite on the anthropogenically converted area. Besides this paper explain the origin of arsenic minerals in the dumps in Złoty Stok, and presents their chemical components and cristal structures. The experiment was conducted by the means of the following instruments:

- the macroscopic research of the minerals in 1:1 scale
- the microsonde research of the minerals samples
- the microscopic research (binoculare) in 10:1 scale
- the IR spectroscopic
- the x – ray spectroscopic

This researche showed the scorodite's impact effect on the environment near the dumps in Złoty Stok.