

Złoty Stok – niedoszące uzdrowisko sudeckie z wodami arsenowymi

Agata Mickiewicz¹, Henryk Marszałek¹, Wojciech Ciężkowski², Elżbieta Szumska³

Złoty Stok – an attempted Sudetic health resort with arsenical waters. *Prz. Geol.*, 63: 940–943.

Abstract. Złoty Stok, located in the Eastern Sudetes, deserves the particular attention considering its long and interesting mining history and occurrence of distinct groundwaters containing elevated concentration of arsenic. Based on the waters drained from so-called „arsenic-iron spring” the plans of new Sudetic health resort foundation were developed in the beginning of 20th Century. Unfortunately, according to recent legal regulations considering arsenic as highly toxic and carcinogenic, the whole idea was dispelled, and the arsenic-iron spring showed up to be the ordinary outflow from one of the mine adits. The article presents the results of recent and former chemical analyses of water from above-mentioned outflow as well as the results of exploration works carried out at this point.

Keywords: arsenical waters, health resort, Złoty Stok, Sudetes

Złoty Stok jest miejscowością od wczesnego średniowiecza znaną z wydobycia złota, położoną u podnóża wschodniej części Sudetów. W XVI w. właśnie stąd pochodziło aż 8% wydobycia tego kruszca w Europie. Od XVIII w. prowadzono tu eksploatację rud arsenu, a złoto było tylko produktem ubocznym (Dziekoński, 1972; Mikoś, 2009). Złoto występuje w złożu w postaci izomorficznych domieszek w kryształach głównie arsenopiryty i loellingitu – podstawowych minerałów zawierających arsen, które impregnują występujące tu łupki łyszczykowe i marmury. Występowanie arsenu w środowisku skalnym jest przyczyną jego powszechnej obecności w wodach podziemnych obszaru złożowego Złotego Stoku.

W XVIII i XIX w. As był jednym z podstawowych składników rozmaitych leków. Postęp analityki chemicznej pod koniec XIX w. spowodował większe zainteresowanie wykorzystaniem wód m.in. do celów leczniczych, a stąd i rozwojem lecznictwa uzdrowiskowego opartego na naukowych podstawach. Jednym ze składników wód uznawanych wówczas za leczniczy był arsen, dlatego powszechna uwaga została skierowana na wody arsenowe Złotego Stoku.

W Złotym Stoku w dolinie Złotego Potoku (poniżej wylotów kopalń rud arsenu) spod prawego zbocza doliny wypływało źródło, w wodach którego stwierdzono podwyższoną zawartość arsenu i żelaza („źródło As-Fe”). Wypływem zainteresowano się w 1907 r., zlecając wstępne badania składu chemicznego wody, które powtórzono w 1913 r. w słynnym wówczas w branży uzdrowiskowej Laboratorium Freseniusa w Wiesbaden (Fresenius, 1914, 1916/17).

Intensywny rozwój turystyczny Złotego Stoku od 1996 r. spowodował, że powrócił pomysł powołania tu ośrodka lecznictwa uzdrowiskowego na bazie wód arsenowych. Niestety przepisy Prawa geologicznego i górnictwa z 2011 r. (Ustawa z dn. 9 czerwca 2011, Dz.U. 2011 Nr 163 poz. 981) nie uznają już arsenu, jako składnika leczniczego wód.

Artykuł przedstawia wyniki najnowszych badań chemicznych z prezentowanego wypływu, a także rezultaty prac odkrywkowych w nim wykonanych.

WARUNKI HYDROGEOLOGICZNE OKOLIC ŻŁOTEGO STOKU NA TLE BUDOWY GEOLOGICZNEJ

Pod względem geologicznym rejon złożowy Złotego Stoku jest położony w obrębie dwóch jednostek tektonicznych: granitoidowego masywu kłodzko-złotostockiego i jednostki tektonicznej Złotego Stoku-Skrzynki. Pierwszą z tych jednostek reprezentuje waryscyjski pluton magmowy zbudowany głównie ze średniokrystalicznych granitoidów, przeważnie nieregularnie spękanych i lokalnie intensywnie zwietrzałych (ryc. 1). Najnowsze datowania metodą U-Pb, poparte danymi geochemicznymi, wykazały dolnokarboński (340–332 Ma) wiek intruzji (Mikulski i in., 2013). Cały masyw jest pocięty młodszymi utworami o charakterze aplitów, pegmatytów, lamprofirów i żył kwarcowych, a wokół niego powstała szeroka strefa metamorfizmu kontaktowego.

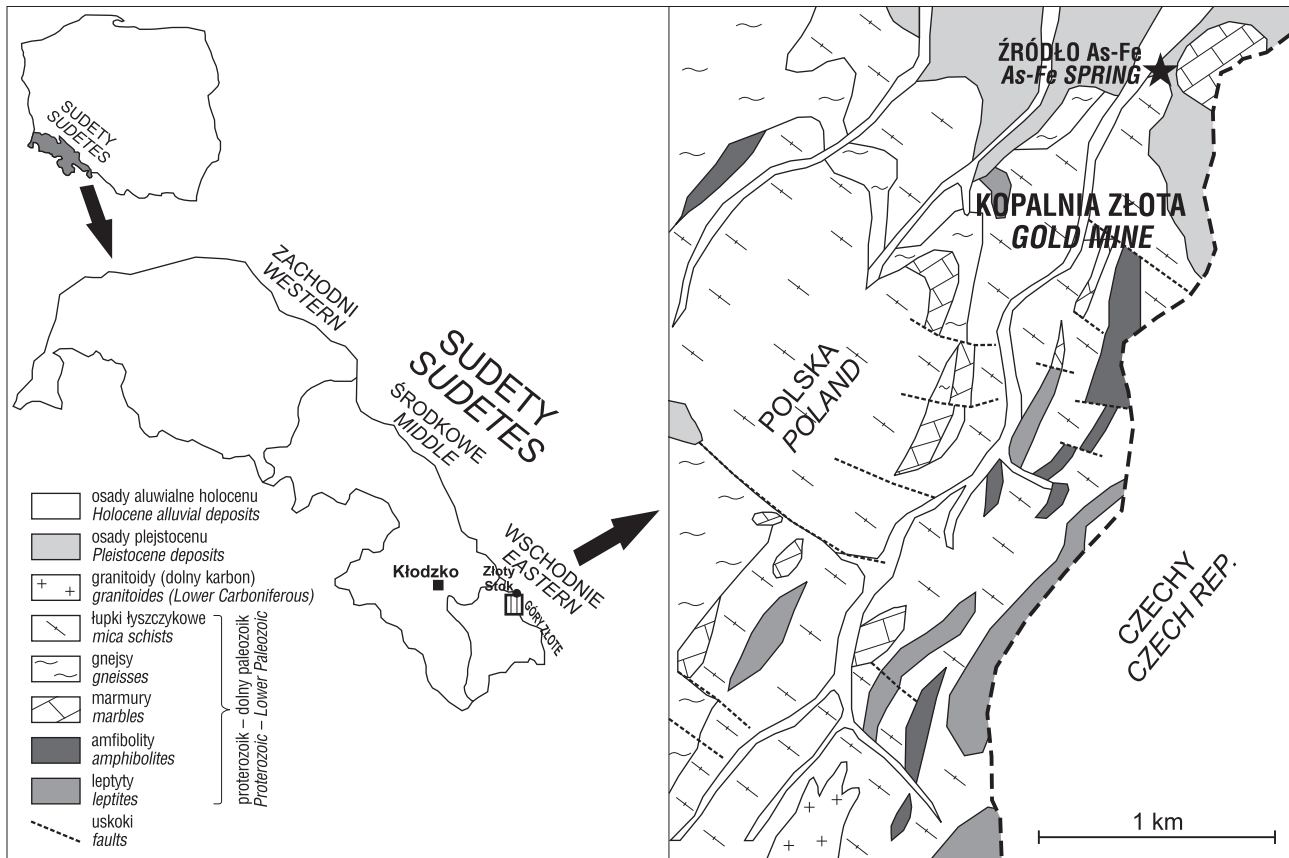
Jednostka tektoniczna Złotego Stoku-Skrzynki jest reprezentowana przez kompleks proterozoiczno-wczesnopaleozoicznych skał metamorficznych charakteryzujących się różnym stopniem mylonityzacji. Najczęściej spotykane są blastomylonityczne łupki łyszczykowe i kwarcyty, a podrzędnie gnejsy, leptyty, amfibolity, łupki amfibolowe i marmury. Cała jednostka ma bardzo skomplikowaną budowę tektoniczną, jednak ogólna orientacja struktur tektonicznych jest zgodna z granicami litologicznymi skał (Muszer, 1995).

Warunki hydrogeologiczne obszaru Złotego Stoku są podobne do panujących w innych masywach krystalicznych Sudetów (Marszałek, 1996, 2007; Staśko, 2010). Wody podziemne występują w trzech strefach głębokościowych: płytkiej (pokrywa zwietrzelinowa i przypowierzchniowa strefy spękań wietrzeniowych), głębszej (spękany masyw krystaliczny) oraz najgłębszej (duże rozłamy tektoniczne). Najczęściej strefy te się łączą tworząc jeden układ hydrodynamiczny. Wielowiekowa działalność górnictwa spowodowała zaburzenia naturalnego krążenia wód podziemnych rejonu Złotego Stoku (Ciężkowski & Błażej, 1995).

¹ Instytut Nauk Geologicznych, Uniwersytet Wrocławski, pl. Maksa Borna 9, 50-204 Wrocław; agata.mickiewicz@ing.uni.wroc.pl, henryk.marszalek@ing.uni.wroc.pl.

² Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Politechnika Wroclawska, ul. Na Grobli 15, 50-421 Wrocław; wojciech.ciezkowski@pwr.wroc.pl.

³ Kopalnia Złota w Złotym Stoku, ul. Złota 7, 57-250 Złoty Stok; ela@kopalniazłota.pl.



Ryc. 1. Lokalizacja „źródła As-Fe” na tle budowy geologicznej obszaru złożowego Złotego Stoku
Fig. 1. Location of „As-Fe spring” on the geological background of the Złoty Stok mining area

Skład chemiczny wód podziemnych w okolicach obszaru złożowego w Złotym Stoku jest wynikiem naturalnych procesów chemicznych zachodzących w środowisku wodnym, zintensyfikowanych działalnością górnictw. Wody podziemne tego terenu charakteryzują się z reguły niską mineralizacją ($\geq 500 \text{ mg/dm}^3$) i lekko zasadowym odczynem pH. W składzie dominują jony wodorowęglanowe, wapnia i magnezu (Mickiewicz, 2013). Ich cechą charakterystyczną jest podwyższona zawartość pierwiastków śladowych, zwłaszcza arsenu w ilości przekraczającej nawet 20 mg/dm^3 (Marszałek & Wąsik, 2000; Mickiewicz, 2013).

HISTORIA NIEDOSZŁEGO UZDROWISKA W ZŁOTYM STOKU

Wstępne pomysły utworzenia ośrodka uzdrowskiego w Złotym Stoku pojawiły się już na początku XX w., za sprawą potencjalnie leczniczych właściwości wód podziemnych wpływających ze źródła tuż obok fabryki zapalek „Jareschke”. Pierwsze analizy składu chemicznego tej wody, przeprowadzone w 1913 r. przez H. Freseniusa (1914) w Wiesbaden w Niemczech, potwierdziły jej przydatność do spożycia. Woda ze źródła nazwanego „arsenowo-żelazistym” stała się szybko bardzo ceniona przez lokalnych mieszkańców oraz turystów, jako dobry środek leczniczy przeciwko chorobom układu nerwowego i układu krążenia. Powstały nawet projekty budowy w tym miejscu sanatorium i pijalni wody leczniczej (ryc. 2),

które niestety nie doszły do skutku z powodu wybuchu I wojny światowej.

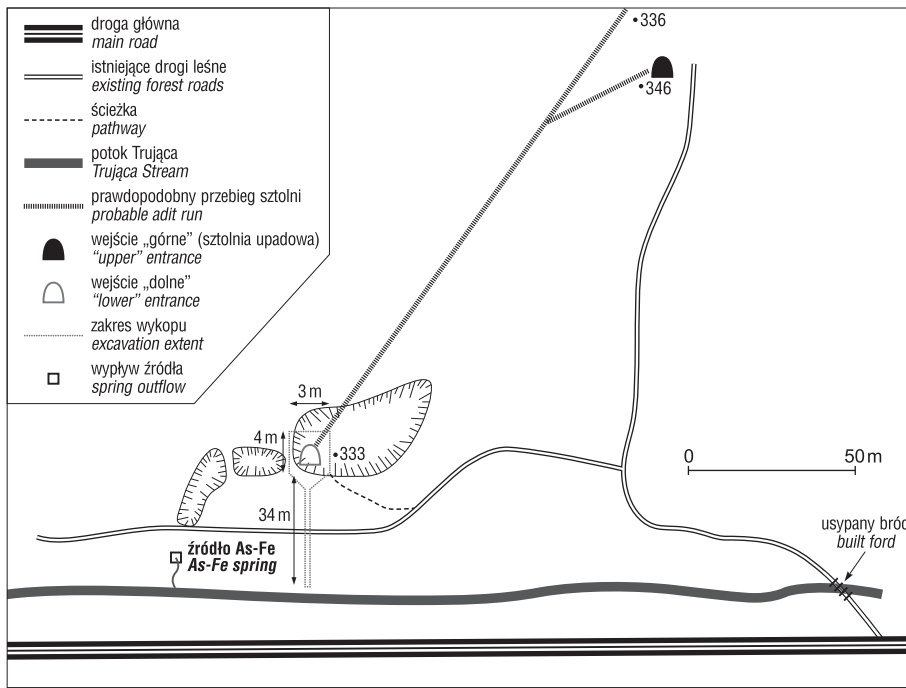
METODYKA BADAŃ

Skład chemiczny wód źródła opracowano na podstawie wyników sześciu analiz wykonanych w różnych latach: najpierw przez Freseniusa w 1913 r., później w 1956 r. (Goebel, 1963) oraz ostatnio przez Mickiewicz w latach 2012–2014. Właśnie w ramach tych ostatnich przeprowadzono najpełniejszy zakres oznaczeń, w laboratorium chemicznym Acme Labs w Vancouver w Kanadzie zostały wykonane cztery analizy. Bezpośrednio w terenie, za pomocą przenośnego miernika wielofunkcyjnego Elmetron CPC-401, kalibrowanego przed każdym pomiarem w celu



Ryc. 2. Projekt pijalni wody z 1914 r. (Archiwum Państwowe we Wrocławiu, Oddział w Kamieńcu Ząbkowickim)

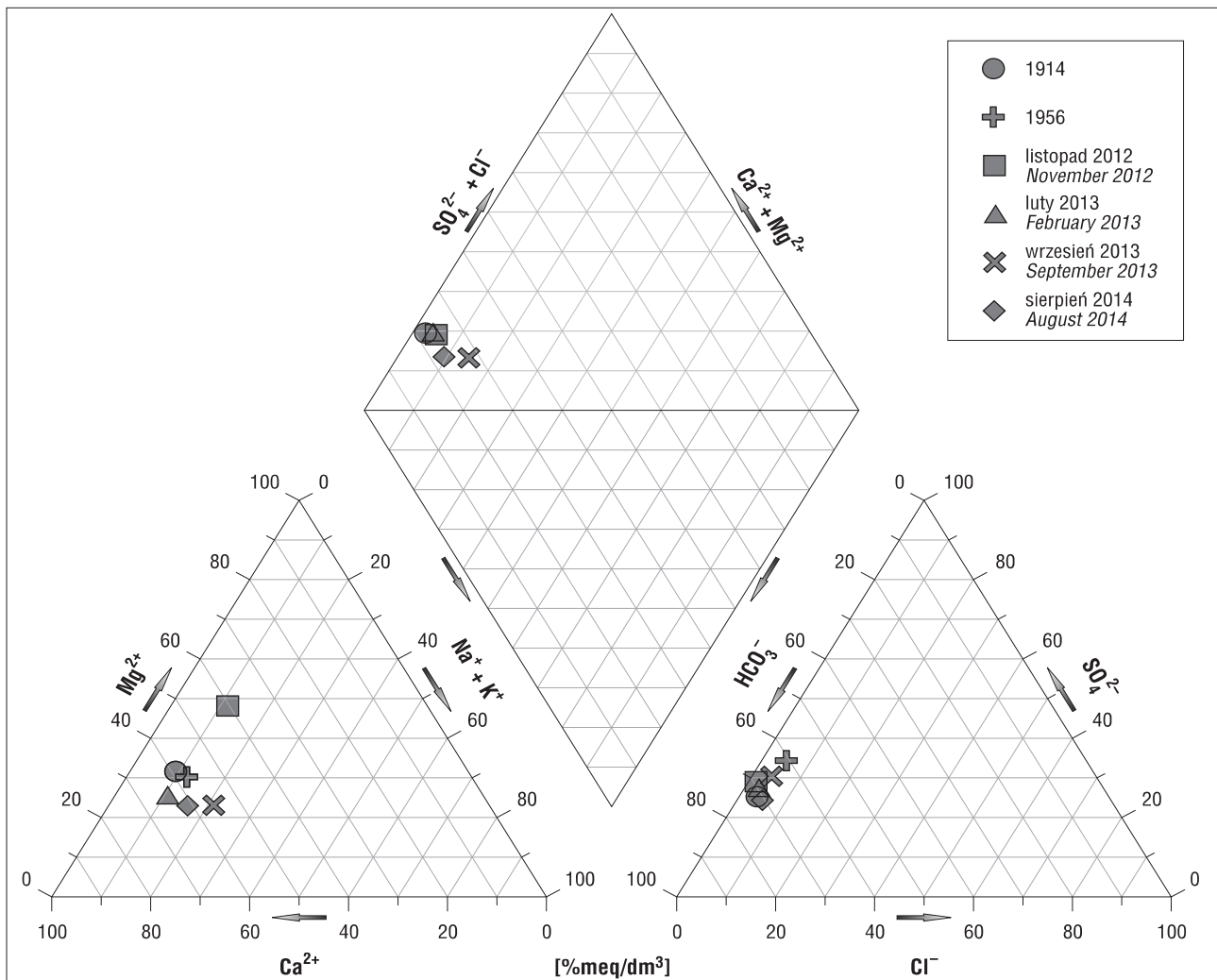
Fig. 2. Pump room design from 1914 (according to Municipal Archives in Wrocław, Department in Kamieniec Ząbkowicki)



Ryc. 3. Lokalizacja „źródła As-Fe” w stosunku do planu wyrobisk sztolni Studziennej
 Fig. 3. Location of „As-Fe spring” in relation to the plan of Studzienna mine adits

zniwelowania błędu analizy, dokonano pomiarów podstawowych parametrów fizyczno-chemicznych, takich jak: przewodność elektrolityczna właściwa (PEW), pH, Eh i temperatura wody. Próbkę wody pobrane do analizy składu chemicznego były filtrowane z wykorzystaniem filtrów membranowych o śr. oczka 0,45 μm i przechowywane w ciemnych butelkach HDPE. Część wody przeznaczona do oznaczeń pierwiastków śladowych była zakwaszona 65% kwasem azotowym do pH poniżej 2. W każdej próbce wody zostały oznaczone stężenia 8 podstawowych jonów (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) oraz stężenia 9 metali, w tym arsenu i żelaza. Analizy przeprowadzono wykorzystując metody ICP-ES i ICP-MS.

Równoległe z pomiarami chemizmu wody trwały prace eksplo-



Ryc. 4. Skład chemiczny wody źródła As-Fe odwzorowany na diagramie Pintera
 Fig. 4. Chemical composition of As-Fe spring water on Piper's diagram

racyjne przy odkopaniu sztolni, nazwanej „Studzienną” lub „Źródłana” (Szczot, 2014), z której wypływało omawiane źródło. Rozpoczęte w grudniu 2014 r., przy współudziale właściciela kopalni w Złotym Stoku (E. Szumska, inf. ustna; Szczot, 2014), prace górnicze mające na celu udostępnienie sztolni, zakończyły się sukcesem. Odkopano sztolnię główną o dł. ok. 130 m oraz krótszą (30 m) upadową (ryc. 3). Źródło wypływa prawie w linii prostej na przedłużeniu wyrobisk górniczych.

CHEMIZM WÓD ŹRÓDŁA ARSENOWO-ŻELAZISTEGO

„Źródło arsenowo-żelaziste”, które jest właściwie sztucznym wypływem z zasypanych wyrobisk górniczych, drenuje wody podziemne występujące w obrębie metamorficznej serii łupków łyszczykowych z wkładkami skał węglanowych (marmurów). Drogi krążenia wód, rodzaj otaczających skał oraz mineralizacja rudna mają bezpośredni wpływ na charakterystykę chemiczną wody. Analizy wykonane w ostatnich latach wykazują zbliżony skład chemiczny do analizy z początku ubiegłego stulecia.

Wody te cechują się stosunkowo wysoką, jak na środowisko skał krystalicznych, mineralizacją. Ich sucha pozostałość w próbie z 1956 r. (Goebel, 1963) wynosiła 450 mg/dm³, natomiast PEW mierzona w latach 2012–2014 zmieniała się w zakresie od 465 μS/cm (luty 2012) do 516 μS/cm (wrzesień 2013). Są to wody o lekko zasadowym odczynie pH (7,10–7,36) i temperaturze wypływu zmieniającej się w niewielkim zakresie, od 8,2°C w miesiącach zimowych do 9,7°C latem. Potencjał Eh zawierał się w przedziale od –11 do –20 mV.

W składzie podstawowym dominują jony: HCO₃⁻ (212–232 mg/dm³), SO₄²⁻ (62–78 mg/dm³), Ca²⁺ (35–68 mg/dm³) i Mg²⁺ (15–25 mg/dm³). Zawartość jonu Na⁺ dochodzi niekiedy do 28 mg/dm³. W efekcie wody źródła reprezentują typ chemiczny HCO₃–SO₄–Ca–(Mg)–(Na) (ryc. 4).

Interesujące z balneologicznego punktu widzenia są stężenia arsenu (maksymalnie 0,536 mg/dm³), które w 1913 r. nie osiągały zbyt dużych wartości. Znacznie wyższe wartości tego mikroelementu stwierdza się obecnie w innych wypływach kopalnianych Złotego Stoku (1,2 mg/dm³ – ze sztolni Gertruda, 1,7 mg/dm³ – ze sztolni Czarnej; Mickiewicz, 2013), a w wodach wodospadu w Czarnej Sztolni 0,2 mg/dm³ (pomiar Ciężkowskiego, 1994 r., inf. ustna). Należy zaznaczyć, że za lecznicze wody arsenowe uznawano wody zawierające co najmniej 0,7 mg As/dm³, a najwyższe jego stężenia w kraju stwierdzono w wodach źródła Śniadecki w Kudowie-Zdroju – 1,2 mg/dm³. Jednorazowo, w 1913 r. stwierdzono w wodach badanego źródła podwyższoną koncentrację żelaza (2,88 mg/dm³). Aktualnie w czterech oznaczeniach z lat 2012–2014 zarejestrowano jedynie śladowe ilości żelaza (<0,01 mg/dm³).

Stosunkowo wysokie są stężenia manganu (do 0,133 mg/dm³) i cynku (do 0,072 mg/dm³). Zawartości pozostałych metali są niskie: Ni (poniżej 0,010 mg/dm³), Cr (poniżej 0,003 mg/dm³), Cu (poniżej 0,001 mg/dm³), Pb

(poniżej 0,0001 mg/dm³) oraz rtęci w ilościach śladowych (<0,1 μg/dm³).

PODSUMOWANIE

Znane z tradycji „źródło arsenowo-żelaziste” w Złotym Stoku w rzeczywistości okazało się wypływem wód z zapomnianej sztolni. Na przestrzeni jednego wieku skład chemiczny tego wypływu nie ulegał znaczącym zmianom. Nadzieje, że na jego bazie powstanie ośrodek lecznictwa uzdrowiskowego, leczący związkami arsenu poprzez pobudzanie aktywności układu krwiotwórczego i pokarmowego, zostały rozwiane. Było to spowodowane regulacjami prawnymi – od 2006 r. arsen nie jest tzw. swoistym składnikiem wód leczniczych, jest uznany jako składnik toksyczny, głównie rakotwórczy (Smedley & Kinniburgh, 2002).

LITERATURA

- CIĘŻKOWSKI W. & BŁAŻEJ R. 1995 – Ciekawostki bilansu wodnego Złotego Jaru w Złotym Stoku. [W:] Muszer A. (red.), Góry Złote – geologia, okruszcowanie, ekologia. Materiały Konferencji Naukowej Wrocław–Złoty Stok, 9–10 czerwca 1995.
- DZIEKOŃSKI T. 1972 – Wydobywanie i metalurgia kruszców na Dolnym Śląsku od XIII do połowy XIX wieku. Inst. Historii Kultury Mater. PAN, Wrocław.
- FRESENIUS H. 1914 – Chemische Untersuchung der Arsen-Eisen-Quelle zu Reichenstein in Schlesien. C. W. Kreidel's Verlag, Wiesbaden.
- FRESENIUS H. 1916/17 – Chemische Untersuchung der Arsen-Eisen-Quelle zu Reichenstein in Schlesien. Zeitschrift für Balneologie, Klimatologie und Kurort-hygiene. 9: 181–184.
- GOEBEL S. 1963 – Analizy chemiczne wód mineralnych Polski. T. I. Wyd. Geol., Warszawa.
- MARSZAŁEK H. 1996 – Hydrogeologia górnej części zlewni Kamiennej w Sudetach Zachodnich. Acta Univ. Wratisl. Nr 1881, Pr. Geol.-Miner., Wyd. UW, Wrocław.
- MARSZAŁEK H. 2007 – Kształtowanie zasobów wód podziemnych w rejonie Kotliny Jeleniogórskiej. Acta Univ. Wratisl. Nr 2993, seria: Hydrogeologia. Wyd. UW, Wrocław, 234.
- MARSZAŁEK H. & WAŚIK M. 2000 – Influence of arsenic-bearing gold deposits on water quality in Złoty Stok mining area (SW Poland). Environmental Geology, vol. 39, No 8, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- MICKIEWICZ A. 2013 – Aktualny stan rozpoznania hydrogeochemicznego obszaru złożowego w Złotym Stoku. [W:] Ciężkowski W., Drzymała J. (red.), Interdyscyplinarne zagadnienia w górnictwie i geologii, tom IV, 151–158. Ofic. Wyd. PWroc., Wrocław.
- MIKOŚ T. 2009 – Złoty Stok. Najstarszy ośrodek górniczo-hutniczy w Polsce. Uczelniane Wyd. Nauk.-Dydak. AGH, Kraków, s. 344.
- MIKULSKI S.Z., WILLIAMS I.S. & BAGIŃSKI B. 2013 – Early Carboniferous (Viséan) emplacement of a collisional Kłodzko–Złoty Stok granitoides (Sudetes, SW Poland): constraints from geochemical data and zircon U–Pb ages. Int. J. Earth. Sci. (Geol. Rundsch) 102, 1007–1027.
- MUSZER A. 1995 – Geneza okruszcowania skał w Górach Złotych. [W:] Muszer A. (red.), Góry Złote – geologia, okruszcowanie, ekologia. Materiały Konferencji Naukowej Wrocław–Złoty Stok, 9–10 czerwca 1995.
- SMEDLEY P.L. & KINNIBURGH D.G. 2002 – A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. Appl. Geochem., 17: 517–568.
- STAŠKO S. 2010 – O wodach podziemnych w utworach krystalicznych Sudetów i ich przedpola. Biul. Państw. Inst. Geol., 440: 135–144.
- SZCZOT R. 2014 – Sztolnia Studzienna (Źródłana). Odkrywca nr 12.
- USTAWA Prawo geologiczne i górnicze z dnia 9 czerwca 2011 (Dz.U. 2011 Nr 163 poz. 981).