

Wpływ dawnego górnictwa rud polimetalicznych w Czarnowie na wybrane elementy środowiska przyrodniczego w świetle badań geochemicznych

Anna Januszewska^{1,2}, Rafał Siuda¹, Iwona Dembiczyńska³



A. Januszewska I. Dembiczyńska

The impact of former mining of polymetallic ore in Czarnów on selected elements of the natural environment in the light of geochemical studies. *Prz. Geol.*, 71: 179–183; doi: 10.7306/2023.11

Abstract. The exploitation of mineral resources can lead to the migration of potentially harmful substances into the natural environment, resulting in environmental degradation and pollution. The mining of polymetallic ores can have severe consequences due to the release of toxic elements such as arsenic (As) and heavy metals. Among the areas contaminated with toxic elements is the village of Czarnów in the Rudawy Janowickie mountains, where mining activities related to copper, arsenic, and gold extraction were likely initiated in the Middle Ages. This study aimed to investigate the geochemical anomalies of arsenic and heavy metals in the soil and their uptake by plants in this region. Portable XRF spectrometry was used to perform geo-

chemical soil analyses in the former mining sites. The results showed clear geochemical anomalies in the arsenic and heavy metal content of soils, with concentrations exceeding permissible standards. The highest concentrations of As were found in the mining dumps, exceeding 100 000 ppm. Phytogeochemical analyses were conducted on raspberry leaves (*Rubus idaeus*) to determine the content of arsenic, lead, zinc, and copper using the ICP-MS method. The findings indicated that the high levels of individual elements found may pose a risk to the environment. The study demonstrates that even abandoned mining sites can be a source of pollution, and long-term monitoring of these areas is essential to mitigate their potential environmental impact.

Keywords: arsenic, soil contamination, heavy metals, former mining

Wydobycie surowców mineralnych prowadzi niejednokrotnie do migracji wielu potencjalnie szkodliwych substancji do środowiska naturalnego, co bezpośrednio przyczynia się do jego degradacji i zanieczyszczenia. Szczególnie niebezpieczna może okazać się eksploatacja rud polimetalicznych, jako że jej efektem ubocznym jest uwolnienie toksycznych pierwiastków takich jak arsen (As) i metale ciężkie. Pierwiastki te mogą się kumulować w glebie, z której przenikają do wód podziemnych i powierzchniowych oraz mogą być pobierane przez rośliny i inne organizmy żywe. Jednym z miejsc skażonych toksycznymi pierwiastkami jest rejon wsi Czarnów w Rudawach Janowickich. Na tym obszarze działalność górnictwa związana z wydobywaniem rud miedzi, arsenu i złota rozpoczęła się najprawdopodobniej w średniowieczu. W rejonie dawnych wyrobisk górniczych przeprowadzono badania geochemiczne gleb za pomocą przenośnego spektrometru XRF. Stwierdzono wyraźne anomalie geochemiczne zawartości arsenu i metali ciężkich w glebach. Cały badany teren charakteryzuje się podwyższonymi koncentracjami pierwiastków, które znacząco przekraczają dopuszczalne normy w glebach. Najwyższe koncentracje As stwierdzono na hałdach pogórnictwa i wynosiły one powyżej 100 000 ppm. Kobalt, ołów, miedź oraz cynk także tworzą wyraźne anomalie, które pokrywają się z dawnymi obiektami górniczymi. Jednocześnie przeprowadzono badania fitogeochemiczne,

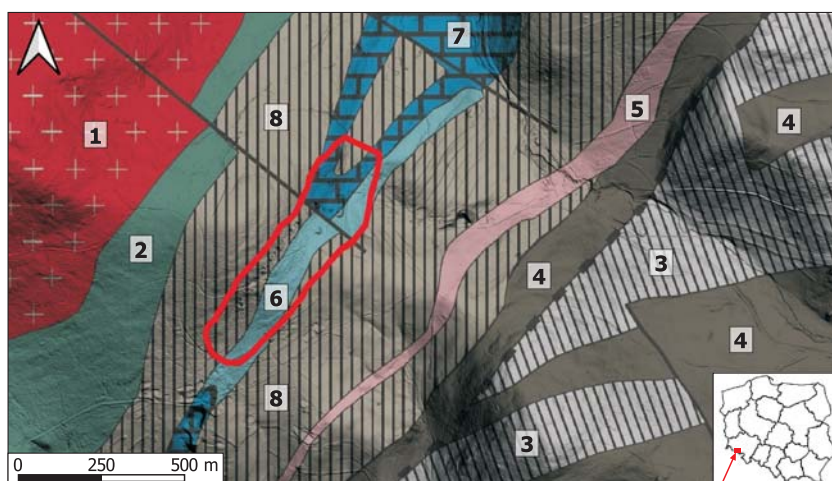
polegające na pobraniu próbek liści maliny właściwej (*Rubus idaeus*) i zbadaniu w nich zawartości arsenu, ołowiu, cynku i miedzi przy pomocy metody ICP-MS. Uzyskane wyniki korelują się z rozkładem zawartości As w glebach. Stwierdzone wysokie zawartości poszczególnych pierwiastków mogą być niebezpieczne dla środowiska. Przeprowadzone badania wskazują, że nawet dawno opuszczone ośrodki górnicze mogą być źródłem skażeń dla okolicznych obszarów.

Migracja arsenu w glebach może być spowodowana naturalnymi procesami, tj. np. wietrzeniem skał bogatych w ten pierwiastek, lub może być wywołana bądź zintensyfikowana przez działalność człowieka. Niekorzystny i długotrwały wpływ na środowisko naturalne mogą mieć opuszczone obszary górnicze (Salomons, 1995). Zgromadzone na nich odpady pogórnictwa wystawione są na działanie różnorodnych czynników prowadzących do rozkładu występujących w nich minerałów rudnych i emisji do środowiska różnego typu pierwiastków (głównie arsenu i metali ciężkich). Pierwiastki te mogą się koncentrować w glebach oraz roślinach. Z tego też względu badania dotyczące skał zanieczyszczenia metalami ciężkimi na terenach pogórnictwa były przedmiotem zainteresowania wielu badaczy (np. Razo i in., 2004; Yabe i in., 2010; Li i in., 2014; Pasieczna i in., 2019; Dradrach i in., 2020; Shaji i in., 2021; Chen i in., 2022). W wielu miejscach na Dolnym Śląsku

¹ Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; a.januszewska3@uw.edu.pl; rsiuda@uw.edu.pl; ORCID ID: A. Januszewska – 0000-0002-0444-2696, R. Siuda – 0000-0003-4153-8539.

² Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; anna.januszewska@pgi.gov.pl

³ Wydział Biologii, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa; iwona.dembicz@uw.edu.pl; ORCID ID: 0000-0002-6162-1519.



Ryc. 1. Mapa geologiczna okolic Czarnowa. 1 – granity (karbon); 2 – granitognejsy (kambr); 3 – łupki (kambr); 4 – amfibolity (kambr); 5 – gnejsy (kambr); 6 – erlan (kambr); 7 – wapienie i dolomity (kambr); 8 – łupki łyszczykowe (neoproterozoik) (wg Kozdrója i in., 2017); czerwona linia wyznacza granice obszaru badań

Fig. 1. Geological map of the Czarnów area. 1 – granites (Carboniferous); 2 – granitic gneisses (Cambrian); 3 – shales (Cambrian); 4 – amphibolites (Cambrian); 5 – gneisses (Cambrian); 6 – marls (Cambrian); 7 – limestones and dolomites (Cambrian); 8 – phyllites (Neoproterozoic) (acc. to Kozdrój et al., 2017); the red line marks the boundaries of the study area

stwierdzono wzrost zawartości arsenu i metali ciężkich w glebach oraz osadach rzek i potoków, który można powiązać z dawną działalnością górniczą (Marszałek, Wąsik, 2000; Karczewska, 2006, Karczewska i in., 2006; Dradrach i in., 2019; Lewińska i in., 2021; Szopka i in., 2021; Kałaska i in., 2022; Swęd i in., 2022). Podwyższone koncentracje toksycznych pierwiastków były również stwierdzone dla okolic Czarnowa (Karczewska, 2006), jednakże szczegółowe badania na terenie dawnej kopalni *Evelinensglück* nie były dotychczas prowadzone.

LOKALIZACJA I BUDOWA GEOLOGICZNA OBSZARU

Złoże w Czarnowie jest położone na stokach góry Skalnik w Rudawach Janowickich (Sudety Zachodnie). Obszar ten należy do jednostki południowych Karkonoszy, która składa się ze zmetamorfizowanych utworów dolnopaleozoicznych, w tym łupków łyszczykowych i erlanów (ryc. 1). Utwory te są poprzecinane przez żyły kwarcowe, w których występują minerały rudne – kiedyś były przedmiotem eksploatacji. Głównym minerałem rudnym w złożu jest arsenopiryt, któremu towarzyszą inne minerały, takie jak: chalkopiryt, pirotyt, pirytyt, galena, sfaleryt, antymonit oraz złoto rodzime (Mochnacka i in., 2009; Mikulski, 2010). Najstarsze wzmianki dotyczące eksploatacji tutejszych rud pochodzą z XVIII w. (Dziekoński, 1972). Jednakże charakter widocznych w terenie pozostałości wyrobisk górniczych wskazuje, że prace górnicze rozpoczęto tu już w średniowieczu. W XIX w. rejonie Czarnowa działała kopalnia *Evelinensglück*, którą zamknięto w 1925 r. Po II wojnie światowej, w latach 1952–1955, w Czarnowie prowadzono prace rozpoznawcze (Madziarz, 2009).

METODY BADAŃ

Próbki gleby zostały zebrane w siatce badawczej dostosowanej do rzeźby terenu i przebiegu dawnych wyrobisk górniczych (ryc. 2). Łącznie pobrano 147 próbek.

Odległość między punktami dokumentacji wynosiła ok. 20 m. Głębokość pobierania próbek wynosiła 15–20 cm poniżej powierzchni. Próbkę suszono w temperaturze ok. 22°C przez tydzień, a następnie przesiano w celu oddzielenia okruchów o frakcji większej niż 2 mm. Uzyskaną próbkę zmielono w celu jej homogenizacji. Zawartość pierwiastków była określana przy użyciu przenośnego spektrometru XRF VantaM. Czas pomiaru dla każdej próbki wynosił 60 s. Dla wybranych próbek gleb wykonano badania dyfrakcyjne na dyfraktometrze X'Pert Pro na Wydziale Geologii Uniwersytetu Warszawskiego. Próby materiału roślinnego pobrano w 20 punktach zlokalizowanych w różnej odległości od dawnych wyrobisk górniczych. W każdym punkcie na powierzchni 10 m² zebrano próbkę liści z 8–12 pędów o łącznej masie ok. 20 g. Następnie próby te suszono w temp. 100°C przez 48 godzin. Analiza zawartości arsenu, ołowiu, cynku i miedzi w tych roślinach przy pomocy metody ICP-MS po mineralizacji prób

w mineralizatorze mikrofalowym Ultra Wave została przeprowadzona w Laboratorium Biogeochemii i Ochrony Środowiska na Wydziale Biologii Uniwersytetu Warszawskiego.

WYNIKI I DISKUSJA

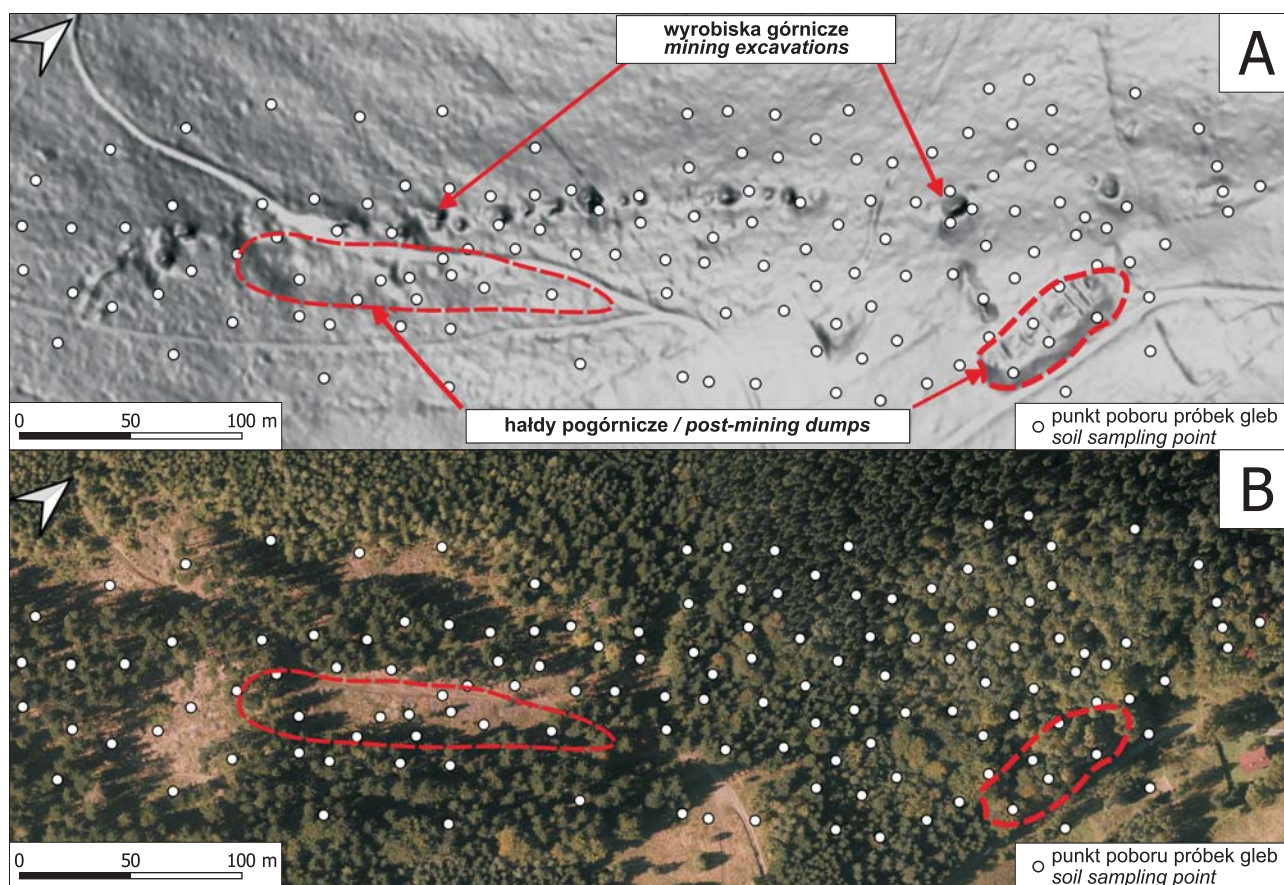
Na badanym obszarze As tworzy wyraźnie zarysowujące się anomalie (ryc. 3). Największe z nich są związane z najstarszymi wyrobiskami górniczymi, których metryka sięga średniowiecza. Na uwagę zasługuje fakt, że w miejscach o największej koncentracji As stwierdzono występowanie znacznych ilości arsenianów żelaza – skorodytu ($\text{Fe}^{3+}\text{AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) i żykaitu ($\text{Fe}^{3+}_4(\text{AsO}_4)_3(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 15\text{H}_2\text{O}$).

Spośród analizowanych pierwiastków najsilniejszą korelację z As wykazuje kobalt (ryc. 4), a jego największe zawartości stwierdzono na hałdach położonych w południowo-zachodniej części obszaru badań.

Rozkład anomalii miedzi, ołowiu i cynku w glebach również wykazuje pewne korelacje z rozkładem anomalii arsenu (ryc. 5 – Cu, Pb, Zn).

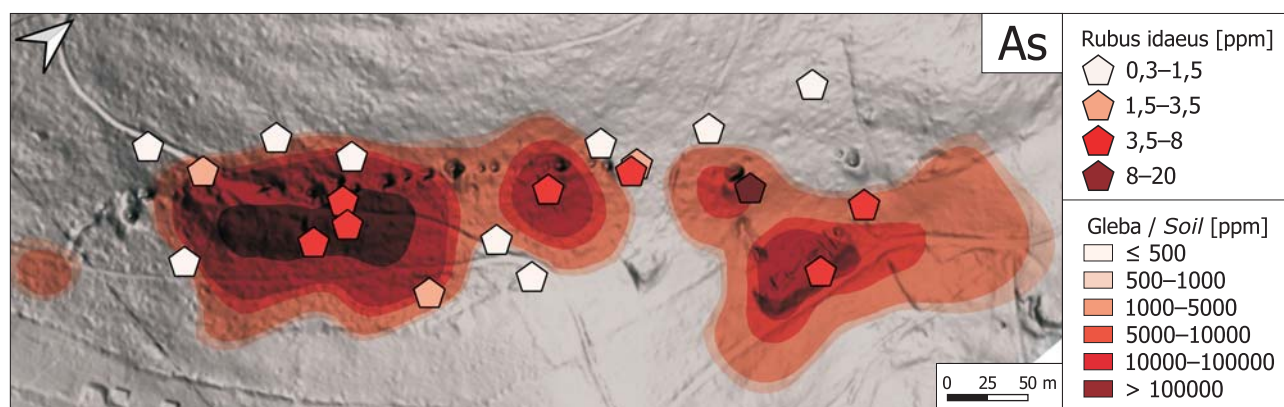
Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska z dn. 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Rozporządzenie, 2016) maksymalna dopuszczalna zawartość arsenu w glebie wynosi 20 ppm dla obszarów mieszkalnych i rekreacyjnych, 50 ppm dla obszarów przemysłowych oraz 100 ppm dla obszarów górniczych. Średnie stężenia As w glebach badanego terenu wielokrotnie przewyższają dopuszczalne zawartości tego pierwiastka.

Podwyższone stężenia As, Pb, Cu, Zn stwierdzono również w roślinach porastających teren badań. Najwyższe zawartości As zawartego w *Rubus idaeus* korelują się ze strefami o podwyższonej koncentracji pierwiastka w glebach. Pozostałe pierwiastki nie wykazują tak silnej korelacji. Może to wynikać ze skuteczniejszych mechanizmów ograniczających pobór tych metali ze środowiska bądź ich zwiększoną akumulację w innych częściach rośliny (np.



Ryc. 2. Obszar badawczy w rejonie kopalni *Evelinensglück*. **A** – lokalizacja poligonu badawczego na tle Numerycznego Modelu Terenu, **B** – lokalizacja poligonu badawczego na tle ortofotomapy (źródło: geoportal.gov.pl)

Fig. 2. Research area in the *Evelinensglück* mine region. **A** – location of the research polygon against the Digital Terrain Model, **B** – location of the research polygon against the orthophoto map (source: geoportal.gov.pl)

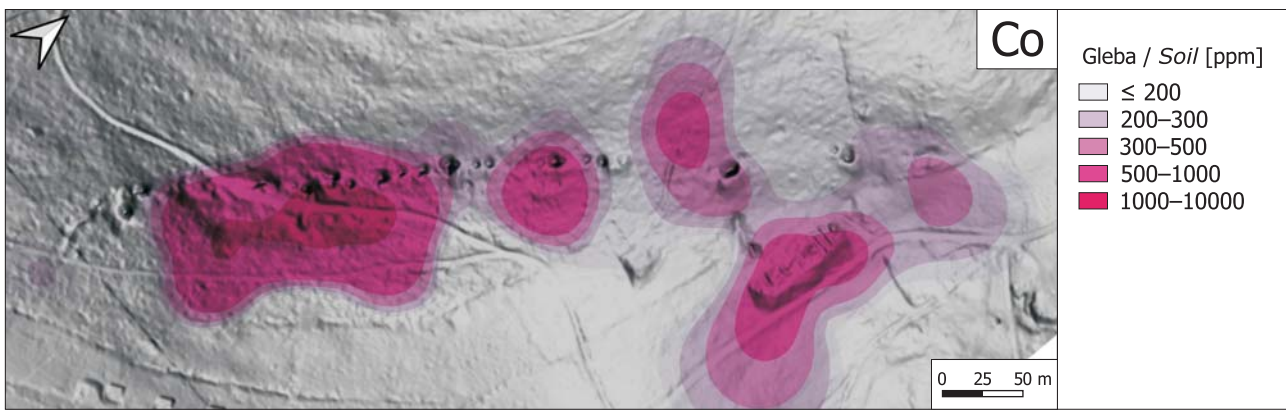


Ryc. 3. Zawartość arsenu w glebach oraz roślinach (malina właściwa *Rubus idaeus*) na terenie kopalni *Evelinensglück* w Czarnowie
Fig. 3. Arsenic content in soils and plants (European red raspberry *Rubus idaeus*) in the *Evelinensglück* mine area in Czarnów

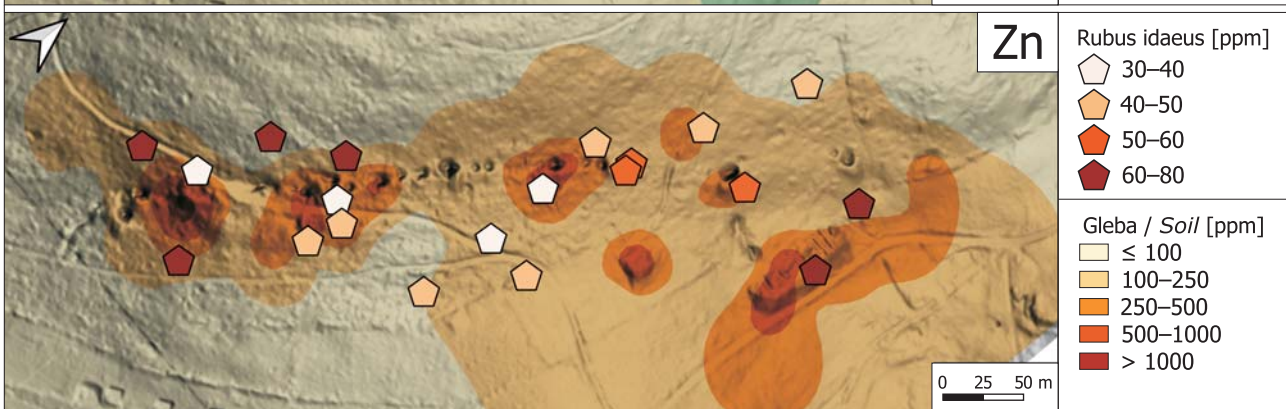
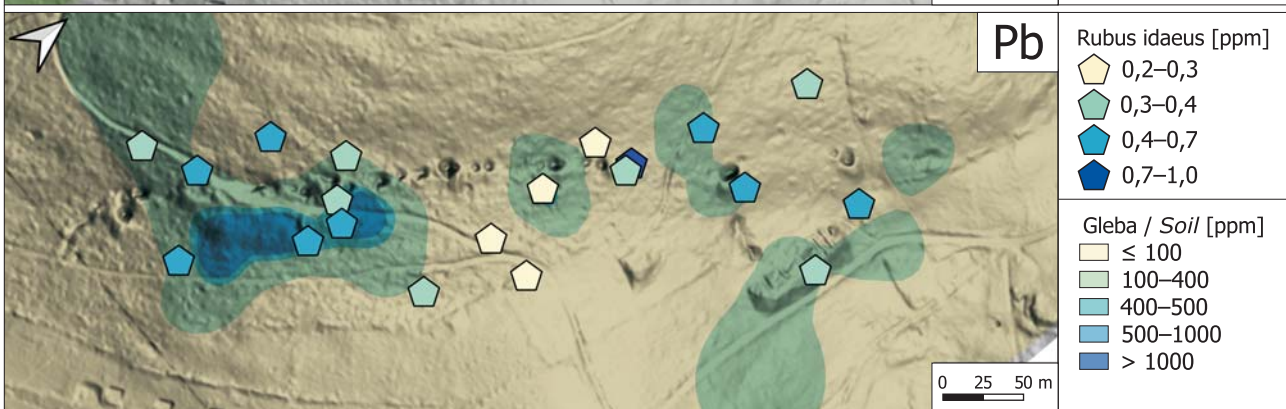
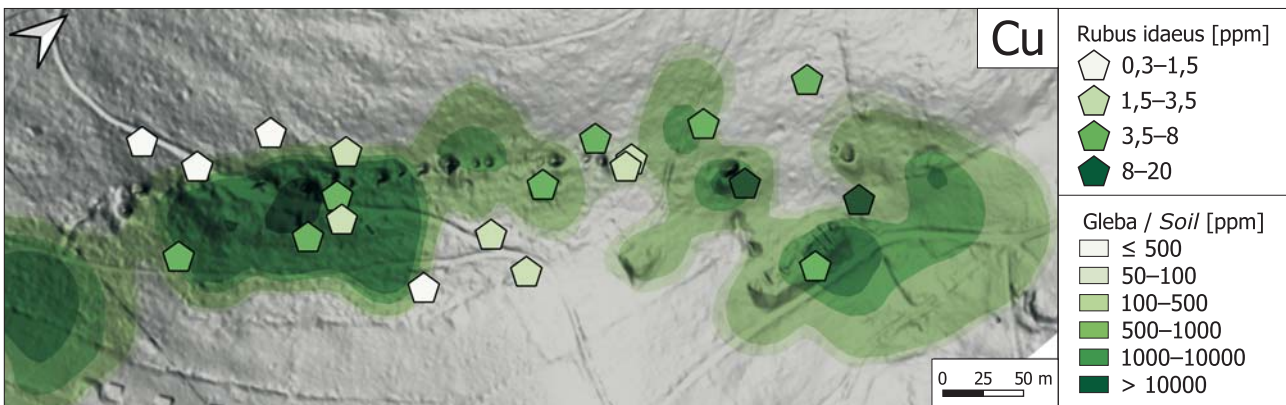
ołów jest kumulowany głównie w korzeniach). Czynniki wpływającymi na pobór metali ze środowiska przez rośliny są także parametry gleby m.in.: pH, zawartość materii organicznej i fosforu oraz wilgotność (Ociepa-Kubicka, Ociepa, 2012). Mimo że badany obszar jest stosunkowo niewielki i jednorodny pod względem geologicznym i topograficznym, to lokalne różnice ww. czynników edaficznych (zależne od dominującej pokrywy roślinnej i nachylenia stoku) mogły również przyczynić się do zaobserwowanych rozbieżności między spodziewanymi korelacjami.

PODSUMOWANIE

Wieloletkowa eksploatacja polimetalicznego złoża w Czarnowie doprowadziła do kontaminacji gleb na obszarze objętym dawną działalnością górniczą. Koncentracje As i innych analizowanych pierwiastków na tym terenie wielokrotnie przekraczają dopuszczalne normy. Wysokie zawartości As, Pb, Zn oraz Cu znajdują odbicie w ich zawartości w roślinach porastających poligon badawczy. Przeprowadzone badania wskazują, że nawet dawno opuszczone ośrodki górnicze, w których eksploatację



Ryc. 4. Zawartość kobaltu w glebach na terenie kopalni *Evelinensglück* w Czarnowie
 Fig. 4. Cobalt content in soils in the *Evelinensglück* mine area in Czarnów



Ryc. 5. Zawartość miedzi, ołowiu i cynku w glebach oraz roślinach (malina właściwa *Rubus idaeus*) na terenie kopalni *Evelinensglück* w Czarnowie
 Fig. 5. Copper, lead and zinc content in soils and plants (European red raspberry *Rubus idaeus*) in the *Evelinensglück* mine area in Czarnów

zakończono wiele lat temu, niekorzystnie oddziałują na środowisko przyrodnicze i mogą być źródłem skażeń dla okolicznych obszarów.

Autorzy artykułu pragną wyrazić serdeczne podziękowania dla pani dr hab. Katarzyny Jarmołowicz-Szulc za poświęcenie swego czasu na przeprowadzenie recenzji artykułu naukowego. Doceniamy dokładne, wnikliwe oraz wartościowe uwagi, które wpłynęły na poprawę jakości niniejszej pracy.

LITERATURA

CHEN L., ZHOU M., WANG J., ZHIQIN Z., CHENGJIAO D., XIANGXIANG W., FANG L. 2022 – A global meta-analysis of heavy metal(loid)s pollution in soils near copper mines: Evaluation of pollution level and probabilistic health risks. *Sci. Tot. Environ.*, 155441.

DRADRACH A., KARCZEWSKA A., SZOPKA K., LEWIŃSKA K. 2020 – Accumulation of arsenic by plants growing in the sites strongly contaminated by historical mining in the Sudetes region of Poland. *Internat. J. Environ. Res. Public Health*, 17 (9): 3342.

DRADRACH A., SZOPKA K., KARCZEWSKA A. 2019 – Ecotoxicity of pore water in soils developed on historical arsenic mine dumps: The effects of forest litter. *Ecotoxicolog. Environ. Safety*, 181: 202–213.

DZIEKOŃSKI T. 1972 – Wydobywanie i metalurgia kruszców na Dolnym Śląsku od XIII do połowy XX wieku. *Ossolineum. PAN, Inst. Hist. Kul. Materialnej*, 420.

KALASKA M., SIUDA R., SIERPIEŃ P., WERRAD.H. 2022 – Application of arsenic surveying for determining the position of former mining and metallurgical constructions: an example from the Radzimowice area (Lower Silesia, SW Poland). *Archaeolog. Anthropolog. Sci.*, 14: 184.

KARCZEWSKA A. 2006 – Heavy metals in soils of former mining areas in the Sudety Mountains – their forms and solubility. *Pol. J. Environ. Stud.*, 15: 104–110.

KARCZEWSKA A., BOGDA A., GAŁKA B., SZULC A., CZWAR-KIEL D., DUSZYŃSKA D. 2006 – Natural and anthropogenic soil enrichment in heavy metals in areas of former metallic ore mining in the Sudety Mts. *Pol. J. Soil Sci.*, 39: 131–142.

KOZDRÓJ W., IHNATOWICZ A., CWOJDZIŃSKI S., PACUŁA J. 2017 – Objasnienia do Szczegółowej Mapy Geologicznej Polski 1 : 50 000, ark. Kowary (832). *Państw. Inst.Geol. Warszawa*.

LEWIŃSKA K., DUCZMAL-CZERNIKIEWICZ A., KARCZEWSKA A., DRADRACH A., IQBAL M. 2021 – Arsenic forms in soils of various settings in the historical ore mining and processing site of Radzimowice, Western Sudetes. *Minerals*, 11: 491.

LI Z., MA Z., VAN DER KUIJP T. J., YUAN Z., HUANG L. 2014 – A review of soil heavy metal pollution from mines in China: Pollution and health risk assessment. *Sci. Tot. Environ.*, 468–469: 843–853.

MADZIARZ M. 2009 – Kopalnie „Czarnów”, „Miedzianka” i „Stara Góra” w poszukiwaniach okruszczenia uranowego oraz rud metali w latach 40. i 50. XX w. [W:] *Dzieje górnictwa – element europejskiego dziedzictwa kultury*. Oficyna Wyd. PWroc., Wrocław: 166–193.

MARSZAŁEK H., WĄSIK M. 2000 – Influence of arsenic-bearing gold deposits on water quality in Zloty Stok mining area (SW Poland). *Environ. Geol.*, 39: 888–892.

MIKULSKI S.Z. 2010 – Charakterystyka i geneza złotoносnej mineralizacji arsenowo-polimetalicznej w złożu Czarnów (Sudety Zachodnie). *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 439: 303–320.

MOCHNACKA K., OBERC-DZIEDZIC T., MAYER W., PIECZKA A., GÓRALSKI M. 2009 – New insights into the mineralization of the Czarnów ore deposit (West Sudetes, Poland). *Geol. Sudet.*, 41: 43–56.

OCIEPA-KUBICKA A., OCIEPA E. 2012 – Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny, zwierzęta i ludzi. *Inż. Środ.*, 15 (2): 169–180.

PASIECZNA A., KONON A., WYSOCKA I. 2019 – Environmental Contamination of Soils by Cadmium, Associated with Former Zn-Pb Ore Mining Activity in the Upper Silesia Region (southern Poland). *Bul. Geol. Soc. Greece., Spec. Publ.*, 7: 411–412.

RAZO I., CARRIZALES L., CASTRO J. 2004 – Arsenic and Heavy Metal Pollution of Soil, Water and Sediments in a Semi-Arid Climate Mining Area in Mexico. *Water, Air, Soil Pollut.*, 152: 129–152.

ROZPORZĄDZENIE Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi. *Dz.U. z 2016 r. poz. 1395*.

SALOMONS W. 1995 – Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. *J. Geochem. Explorat.*, 52 (1–2): 5–23.

SHAJI E., SANTOSH M., SARATH K V., PRAKASH P., DEEPCHAND V., DIVYA B.V. 2021 – Arsenic contamination of groundwater: A global synopsis with focus on the Indian Peninsula. *Geosci. Frontier.*, 12 (3): 101079.

SWĘD M., UZAROWICZ Ł., DUCZMAL-CZERNIKIEWICZ A., KWA-SOWSKI W., PĘDZIWIATR A., SIEPAK M., NIEDZIELSKI P. 2022 – Forms of metal(loid)s in soils derived from historical calamine mining waste and tailings of the Olkusz Zn-Pb ore district, southern Poland: A combined pedological, geochemical and mineralogical approach. *Appl. Geochem.*, 139: 105218.

SZOPKA K., GRUSS I., GRUSZKA D., KARCZEWSKA A., GEDIGA K., GAŁKA B., DRADRACH A. 2021 – The effects of forest litter and waterlogging on the ecotoxicity of soils strongly enriched in arsenic in a historical mining site. *Forests*, 12 (3): 355.

YABE J., ISHIZUKA M., UMEMURA T. 2010 – Current Levels of Heavy Metal Pollution in Africa. *J. Veterin. Medic. Sci.*, 72 (10): 1257–1263.

Praca wpłynęła do redakcji 3.04.2023 r.

Akceptowano do druku 24.04.2023 r.



Wyrobnisko górnicze na terenie kopalni Evelinensglück. Fot. I. Dembicz
Mining excavation in the area of the Evelinensglück mine. Photo by I. Dembicz