

# Odpady hutnicze z rejonu Złotego Stoku

A. Garbacz-Klempka<sup>a,d\*</sup>, M. Wardas-Lason<sup>b,d</sup>, S. Rządkosz<sup>c,d</sup>

<sup>a,c</sup> AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Odlewnictwa, ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków

<sup>b</sup> AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska,  
al. Mickiewicza 30, Kraków

<sup>d</sup> AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Centrum Nawarstwien Historycznych, ul. Reymonta 23, Kraków

\*Kontakt korespondencyjny: e-mail: agarbacz@agh.edu.pl

Otrzymano 20.06.2014; zaakceptowano do druku 12.07.2014

## Streszczenie

W okolicach Złotego Stoku na Dolnym Śląsku w okresie średniowiecza intensywnie eksploatowano złoża, w których występowanie złota wiązało się z obecnością rud arsenowych. Pozostałością działalności licznych hut w tym rejonie są żużle hutnicze. W celu pozyskania złota stosowano nowoczesne na owe czasy metody z wykorzystaniem ołowiu. Potwierdzają to zarówno obrazy mikrostruktury historycznych żużli hutniczych, jak i jakościowa ocena zawartości pierwiastków metalicznych w badanym materiale. Dawna działalność hutnicza pozostawiła także ślady w pobliżu obszarów produkcyjnych, obecne do dziś w postaci zanieczyszczeń gleb i osadów wodnych.

W górskiej dolinie Złotego Jaru rejon objęty opróbowaniem historycznych odpadów hutniczych wyznaczony został biegiem wyrobisk Pola Wschodniego (Pole Góry Krzyżowej). Celem badań jest określenie, czy technologia odzysku złota „zapisała się” w odpadach zgromadzonych na licznych hałdach. Składają się one głównie z żużli, faz poflotacyjnych oraz skał z przerostami rudonośnymi, stanowiąc materiał niezmiernie zróżnicowany pod względem fazowym, strukturalnym i teksturalnym.

**Słowa kluczowe:** ochrona środowiska, archeometalurgia, złoto, ołów, żużle, mikrostruktura, mikroanaliza, wskaźniki fizyko-chemiczne.

## 1. Wprowadzenie

Badania zanieczyszczeń gleby i odpadów produkcyjnych mają szczególne znaczenie na obszarach dawnych ośrodków produkcyjnych. Zalegające w historycznych warstwach gleb i osadów wodnych odpady te stanowią dodatkowe źródło wiedzy, uzupełniając często zachowane fragmentarycznie dokumenty pisane. Szczególnie odpady z procesów metalurgicznych badane pod kątem składu chemicznego i struktury wskazują na stosowane technologie i ich składniki. Tego typu badania żużli i zanieczyszczeń historycznych wnoszą nowe informacje o procesach produkcyjnych oraz surowcach metalowych wykorzystywanych w średniowieczu i o zanieczyszczeniach związanych z produkcją w rejonach ich nagromadzenia [1, 2, 3]. Złoże w okolicach Złotego Stoku stało się najważniejszym i najdłużej eksploatowanym złożem pierwotnym na Dolnym Śląsku. Obecność złota związana była z rudami arsenowymi, w których ciała rudne

tworzyły nieregularne żyły i soczewki w warstwach łupków i skał [4]. Pozyskiwanie złota z rud w Złotym Stoku wymagało najwyższych umiejętności metalurgicznych, gdyż zawartość tego kruszcu w rudach arsenowych była zmienna (2-4 g/Mg, niekiedy 11 g/Mg, rzadko 20 g/Mg), na ogół bardzo niska. Stosowano w tym przypadku metodę surowego topienia ubogich rud, która wymagała dodatku ołowiu, na etapie przetapiania koncentratów. Technologia ta obecna jest prawdopodobnie od 1545 roku, od kiedy do Złotego Stoku sprowadzany jest ołów ze złóż śląsko-krakowskich. Tę samą technologię stosowano przy odzysku srebra na Słowacji i w hucie miedzi w Mogile pod Krakowem [3, 5].

Celem badań jest analiza zasobnych w metale żużli, na tle innych odpadów hutniczych pozyskanych z tego terenu i ich ocena głównie w aspekcie zanieczyszczeń metalami środowiska abiotycznego w rejonie historycznej eksploatacji i przerobu złotonośnej rudy. Badania tego typu zainicjowano by umożliwić wykonanie charakterystyki stosowanej technologii oraz wskaza-

nie procesów przemysłowej działalności wywołujących w przeszłości szczególnie negatywne skutki, które choć w mniejszym nasileniu mają miejsce także obecnie.

## 2. Geo-uwarunkowania i cel badań

Teren objęty opróbowaniem w rejonie Złotego Stoku wyznaczono zgodnie z biegiem **wyrobisk Pola Wschodniego** (Pole Góry Krzyżowej). Celem odzysku złota wydobywane z kopalni były przede wszystkim rudy złożone z arsenopiryty, pirytu, pirotynu, chalkopiryty i löllingitu. Obszar należy do zlewni górnej części Złotego Potoku i w przybliżeniu sięga do sztolni Książęcej, w dolnym biegu, także z racji późniejszej działalności przemysłowej, zwany jest Potokiem Trująca. Ciek ten uległ znacznemu skażeniu drenując miejsca lokalizacji dawnych sztolni kopalni złota i zakładów przeróbczych, jak kruszarni, płuczkarni, huty wytapiającej złoto, a także licznych hałd odpadów. Hałdy zbudowane są z wypałów i żużli poarsenowych i zalegają w dolinie Złotego Jaru wzdłuż brzegów potoku na przestrzeni 3,3 km [6, 7].

Na podstawie profilowania hydrochemicznego (pH, PEW, Eh, O<sub>2</sub>) wytypowano odcinki potoku wskazujące rejony największego przekształcenia środowiska wodnego. Badania uzupełniono obserwacjami substratu dna. W oparciu o powyższe wyniki określono rejony doliny Złotego Jaru, gdzie w zboczach mogą być zlokalizowane hałdy zawierające odpady najbardziej „wzbogacone” w metale. Szczególnie miarodajne okazały się wyniki zawartości ołowiu w próbkach środowiskowych, gdyż w tym rejonie jego udział w głównej mierze wynika z antropopresji, związanej z działalnością hutniczą [8, 9]. Metody litochemiczne polegające na pobieraniu próbek osadów wodnych, czy gruntów od dawna są wykorzystywane celem oszacowania zasobów, także w „złóżach antropogenicznych” takich jak stare hałdy, czy osadniki [10, 11]. 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. Znaczna część rzemiosł 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. Korelacja jakości osadów z analogicznymi badaniami archeologicznie zidentyfikowanych żużli i odpadów pozwala na odtworzenie etapów antropopresji i ocenę skutków. W przyszłości w ramach interdyscyplinarnych badań podjęta zostanie próba przyporządkowania poszczególnych rodzajów żużli do miejsc ich wytworzenia, mająca na celu opisanie historycznego ciągu technologicznego i utworzenie nowego typu edukacyjnej trasy archeologiczno-geoturystycznej [12, 13].

## 3. Charakterystyka odpadów hutniczych i zastosowane metody badań

Powyżej Złotego Stoku, w dolinie tzw. Złotego Jaru, historyczna eksploatacja i przerób złotonosnej rudy datowane są na XIV w., a nawet na jeszcze wcześniejsze okresy [4, 14, 15]. Ich pozostałością są **hałdy** bardzo zróżnicowanych strukturalnie i teksturalnie odpadów, złożonych z żużli, faz poflotacyjnych oraz skał z przerostami rudonosnymi. W zależności od występowania i dostępności „technologicznej” poszczególnych rodzajów rudy do środowiska wprowadzane były zarówno odpady wydobywcze, jak i przeróbcze. W piecach z rudy wytapiano „surowy kamień”, po czym użono go z ołowiem celem oddzielenia złota. W hutach do uzyskania temperatury ponad 1000 °C korzystano 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 [4].

W oparciu o kartowanie terenu występowania odpadów hutniczych w dolinie potoku wydzielono 15 ich typów [9], a przedstawiciela dwóch z nich, o symbolu R-3 (rys. 1) i R-4 (rys. 2) objęto szczegółowymi badaniami mikroskopowymi i chemicznymi.



Rys. 1. Makrostruktura próbki żużla R3

Oba makroskopowo zaliczono do odpadów o stalowoszarej barwie, pokrytych rdzawymi nalotami. Odpady zdecydowanie różni morfologia i ciężar właściwy, R3 - 2,45 g/cm<sup>3</sup>, a R4 - 6,23 g/cm<sup>3</sup>. Oba żużle trudno ulegają kruszeniu. Żużel R3 jest niejednorodny, podczas gdy tekstura żużla R4 jest bardziej zbita i mniej więcej jednorodna. Jedyne w obrębie stalowordzawych fragmenty obu żużli występują podobieństwa teksturalne i strukturalne.



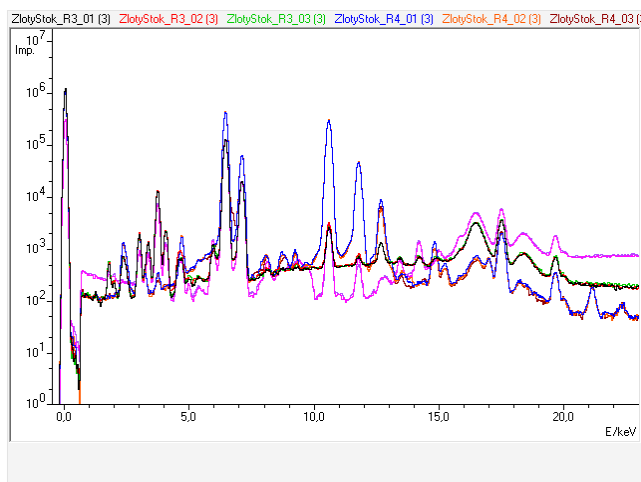
Rys. 2. Makrostruktura próbki żużla R4

W porównaniu do szerokiego zakresu zawartości ołowiu tj. 4,08 mg/kg – 5409,57 mg/kg, stężenie w żużlu R4 było znaczne – 3706,33, natomiast w próbce żużla R3 ponad 4 krotnie mniejsze – 826,55. Widać zatem, że ołów i jego zawartość w próbkach żużli, obok barwy i morfologii, struktury i tekstury może być istotnym wskaźnikiem w ustaleniu kolejnych etapów procesu technologicznego w oparciu o wygenerowane typy odpadów [9]. Oznaczono także zawartość (mg/kg) miedzi 0,70-380,77 i cynku 5,02-107,12, gdyż wśród minerałów metalogenicznych stwierdza się występowanie m. in. kowelinu i chalkopiryty, sfalerytu i markasytu.

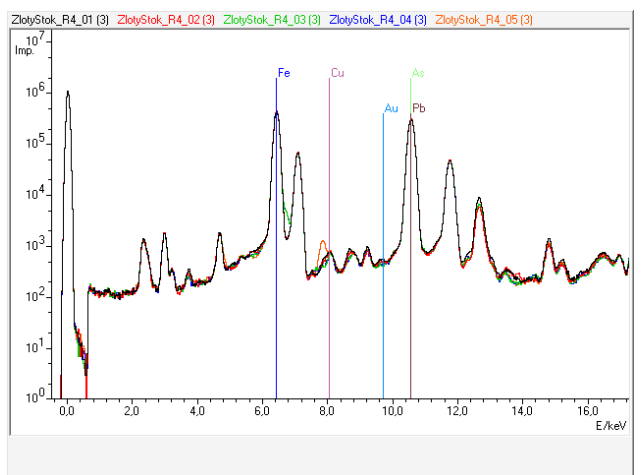
Oznaczenia zawartości metali wykonano metodami pośrednimi za pomocą spektrometru absorpcji atomowej (Thermo Scientific ICE 3500), dokonując uprzednio ekstrakcji pierwiastków stężonym kwasem azotowym z próbek wyróżnionych typów żużli. Z kolei do bezpośrednich analiz żużli wykorzystano metodę spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej (XRF). Na tej podstawie wytypowano reprezentatywne próbki do jakościowego oznaczenia składu chemicznego. Do dalszych szczegółowych badań mikrostruktury z wykorzystaniem mikroskopii optycznej wytypowano próbki żużla R4. Mikroskopią skaningową SEM/EDS wskazano interesujące mikroobszary, gdzie metodą fluorescencji rentgenowskiej wykonano identyfikację pierwiastków. Skład fazowy próbki żużla określono metodą dyfraktometrii rentgenowskiej PXRD.

## 4. Wyniki badań bezpośrednich

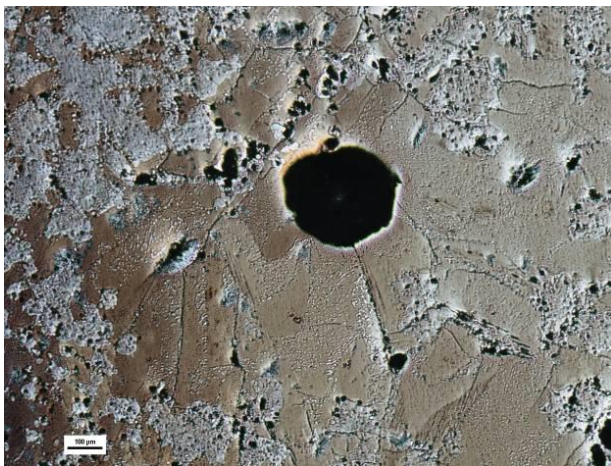
Wyniki zbiorcze wstępnych badań żużli hutniczych w postaci widm fluorescencji rentgenowskiej przedstawiono na wykresie (rys. 3). Widoczne są różne charakterystyki tworzywa. Wśród badanych żużli, ze względu na charakterystyczny skład chemiczny wyróżniono próbki oznaczone symbolem R4, które zawierały w swoim składzie żelazo, arsen, ołów, miedź i złoto. Wyniki badań w postaci jakościowej wskazano na wykresie (rys. 4). W badaniach metalograficznych udokumentowano mikrostrukturę wielofazową, widoczną w polu widzenia mikroskopu optycznego, zarejestrowaną w powiększeniach w zakresie 50-500x (rys. 5-8).



Rys. 3. Wykresy fluorescencyjnych widm rentgenowskich próbek żużli R3 i R4 ze Złotego Stoku

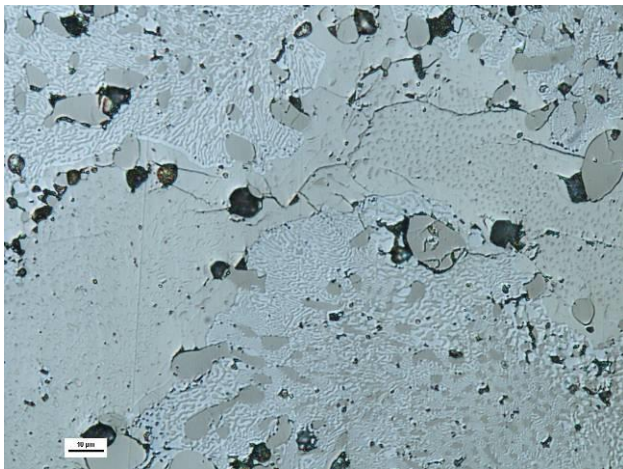


Rys. 4. Wykres fluorescencyjnych widm rentgenowskich dla próbki żużla R4 ze Złotego Stoku

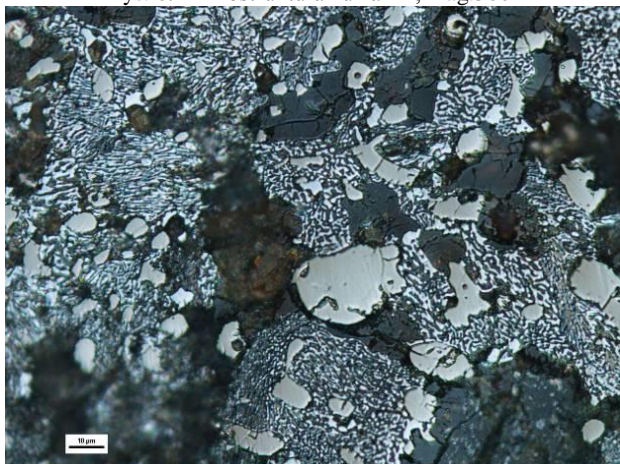


Rys. 5. Mikrostruktura próbki żużla R4, mag.50x

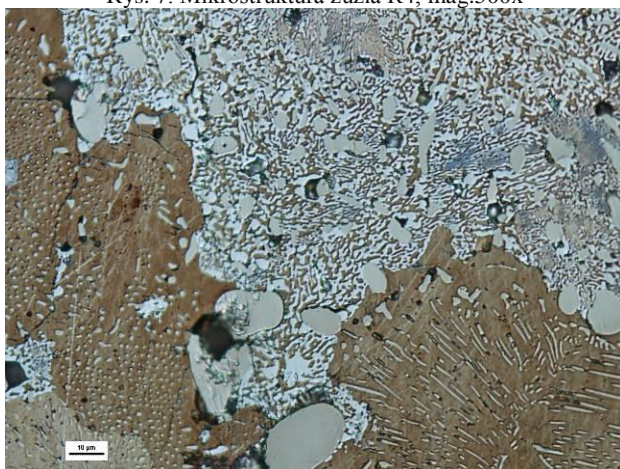




Rys. 6. Mikrostruktura żużla R4, mag.500x



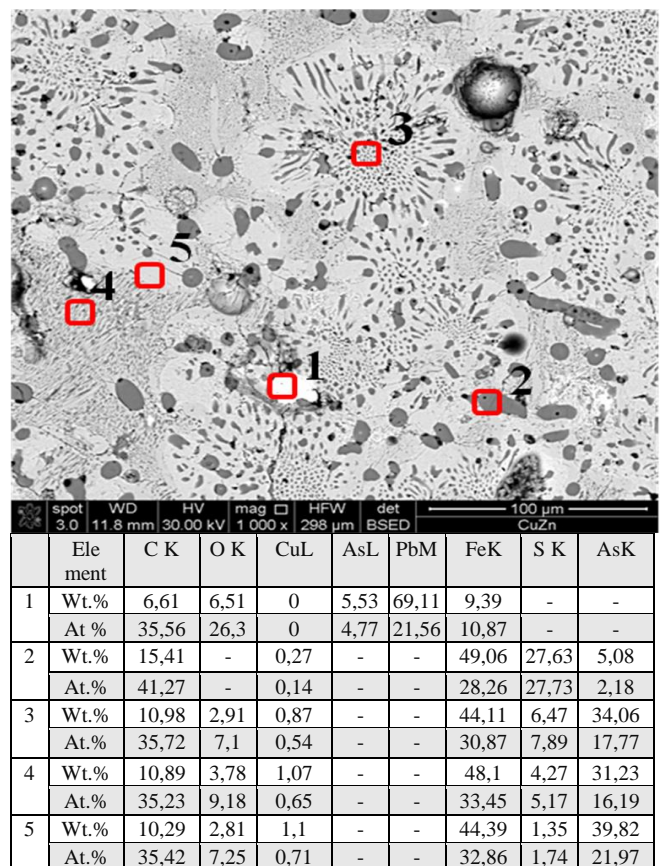
Rys. 7. Mikrostruktura żużla R4, mag.500x



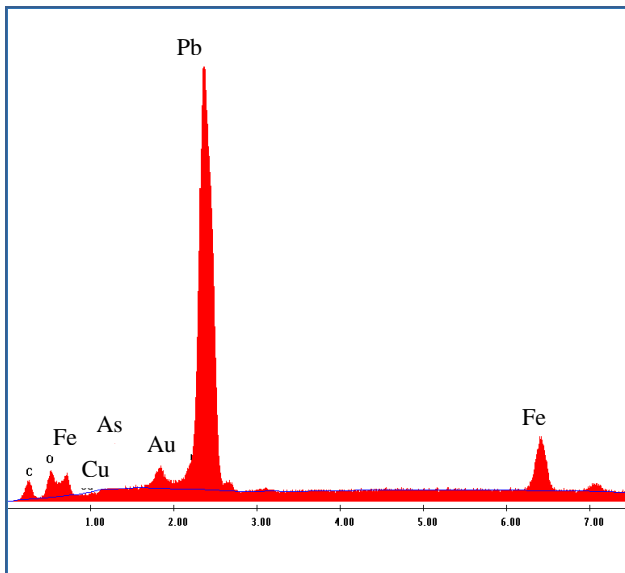
Rys. 8. Mikrostruktura żużla R4, mag.500x

Badania makroskopowe wykazały porowatą teksturę typową dla produktów odpadowych, charakterystyczną dla półproduktów metalurgicznych i żużli. Obserwacje mikroskopowe potwierdziły strukturę ukształtowaną w wyniku swobodnego krzepnięcia różnorodnych składników metalowych i żużlowych. Widoczne są

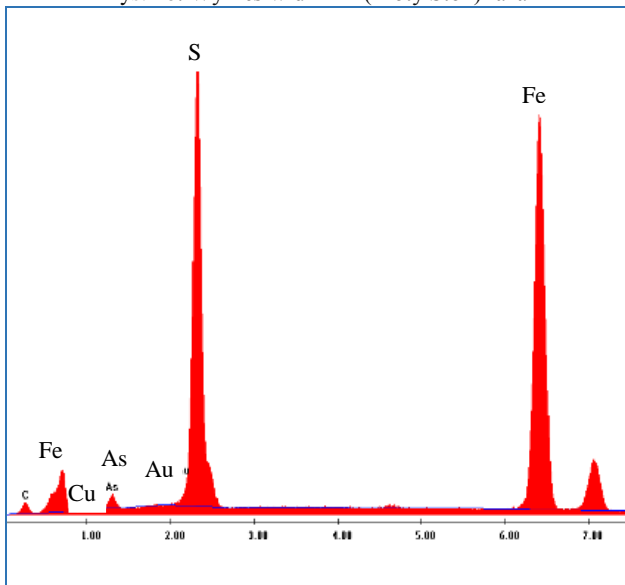
fragmentaryczne zniekształcone rozgałęzienia dendrytów oraz obszary o strukturze eutektycznej. Jasne metaliczne fazy przyjmujące kulisty lub owalny kształt należą do wydzieleni ołowiu. W mikrostrukturze obecne są także pory gazowe. Szczegółowe badania mikrostruktury przeprowadzono przy udziale mikroskopii skaningowej (rys. 9). Fazy jasne (1) zawierają głównie ołów, a także nieznaczne ilości arsenu, węgla oraz śladowe ilości złota. Arsen potwierdza pochodzenie materiału z rud żelazowo-arsenowych zawierających małe ilości złota, które w badanym materiale odpadowym występuje w śladowych ilościach. Węgiel w badanej próbce wskazuje na metalurgiczny charakter procesów topienia przy udziale węgla drzewnego. Istotny jest tu także udział ołowiu, jako składnika wprowadzonego w procesie metalurgicznym. Fazy ciemne (2) składają się głównie z siarczku żelaza  $FeS$ , który jest śladem prowadzenia procesów metalurgicznych (prażenia) i dowodzi pochodzenia materiału z rud siarczkowych. W fazie tej obecny jest także arsen pochodzący z rud oraz węgiel dodany w czasie procesu. Faza o charakterze eutektyki (3) o strukturze pakietowej, to faza żelazowo-arsenowa  $Fe_2As$ , której towarzyszą niewielkie ilości siarki i węgla. Budowę eutektyczną wykazuje też faza 4, o składzie zbliżonym do fazy 3 ( $Fe_2As$ ), lecz drobniejszej strukturze. Faza 5 to mieszanina faz zawierających  $Fe$ ,  $As$ ,  $S$ ,  $Cu$  i węgiel. Śladowe ilości złota występują w fazie ołowiowej (1) oraz  $Fe_2S$  (2), co wskazują widma fluorescencyjne (rys. 10 i 11).



Rys. 9. Mikrostruktura i analiza w mikroobszarach SEM/EDS próbki żużla R4 (Złoty Stok), mag.1000x.



Rys. 10. Wykres widm R4 (Złoty Stok) faza 1



Rys.11. Wykres widm R4 (Złoty Stok) faza 2.

Analizy wskazują na wielofazowość materiału o odpadowym charakterze. W tabeli 1 zestawiono udziały pierwiastków metalicznych występujących w próbce żużla R4.

Analiza rentgenograficzna potwierdziła obecność żelaza, które występuje głównie w postaci arsenków, jako  $Fe_2As$  i  $FeAs$ . Obecne są także siarczki żelaza  $FeS$ . W trakcie prażenia arsenopiryty  $FeAsS$  w procesie dysocjacji termicznej dochodzi do rozpadu jego struktur mineralnych i powstawania innych jednorodnych połączeń pierwiastków, w tym przypadku siarczków i arsenków żelaza.

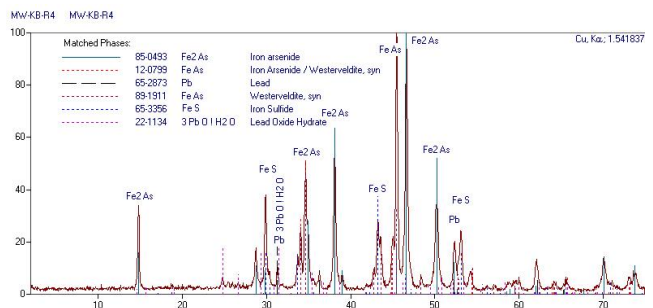
Obecność siarczków żelaza może wynikać z procesu „surowego topienia” - stapiania rudy z pirytem, który zamieniał ją na stop siarczków metali zwany surowym kamieniem. Po tym procesie powstawał łatwo poddający się kruszeniu produkt, który prażono w celu usunięcia siarki i arsenu.

Tabela 1.

Udział pierwiastków metalicznych w próbce żużla R4

	R4_01	R4_02	R4_03	R4_04	R4_05	średnia
	Concentration (wt.%)					
Fe	56,02	56,43	56,61	56,66	55,62	56,27
Co	0,04	0,06	0,14	0,12	0,07	0,09
Ni	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cu	0,11	0,11	0,10	0,09	0,13	0,11
Zn	0,07	0,06	0,04	0,03	0,06	0,05
As	37,14	38,57	38,05	38,03	38,59	38,08
Se	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
Pd	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Te	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ce	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Pt	0,04	0,04	0,03	0,03	0,04	0,04
Au	0,05	0,04	0,02	0,03	0,03	0,04
Pb	6,12	4,42	4,75	4,74	4,91	4,99
Bi	0,24	0,13	0,13	0,16	0,27	0,19
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Z kolei tego typu wsad – wypałki, poddawano topieniu z ołowiem, intensywnie napowietrzając, co powodowało utlenianie ołowiu do tlenków. Rentgenogram (rys. 12) potwierdza ten etap technologii także ujawniając obecność zarówno metalicznej fazy ołowiu, jak i uwodnionych tlenków ołowiu [16].



Rys. 12. Rentgenogram próbki żużla R4 ze Złotego Stoku

## 5. Podsumowanie

Badane żużle są śladem historycznych procesów metalurgicznych. Ich analizy wykazały zróżnicowany skład chemiczny. Stosunkowo największą jednorodność i znaczne stężenie pierwiastków metalicznych wykazywał odpad oznaczony symbolem R4. W jego składzie wyróżniono fazy wskazujące na pochodzenie z rud żelazowo-arsenowych. Kluczowym pierwiastkiem poszukiwanym w rudach badanego złoża było złoto, które w analizowanym materiale odpadowym potwierdzono w ilościach śladowych. Złoto było głównym powodem działalności eksploatacyjnej i metalurgicznej w rejonie Złotego Stoku. Skład i ułożenie faz międzymetalicznych dowodzą

zastosowania w procesach technologicznych ołowiu, przy pomocy którego uzyskiwano z rud pierwiastki szlachetne. Analiza wyników potwierdziła możliwość wykorzystywania takich badań do dokładniejszej lokalizacji dawnych miejsc przeróbki kruszców. Dane ze źródeł pisanych interpretowane w oparciu o skalę i rodzaj przekształceń środowiska umożliwiają identyfikowanie rodzaju stosowanych ówczesnie technik hutniczych, rzucają światło na jakość surowca, a tym samym na źródła jego pozyskania. Archeologiczno-geochemiczna charakterystyka historycznych odpadów posłuży w przyszłości do skonstruowania ścieżki geoturystyczno-edukacyjnej.

**Publikacja dofinansowana z umowy 11.11.140.199 AGH.**

## Literatura

- [1] Garbacz-Klempka, A. & Rzadkosz, S. (2009) *Metallurgy of copper in the context of metallographic analysis of archaeological materials excavated at the Market Square in Krakow*. Archives of Metallurgy and Materials 54(2) 281-288.
- [2] Garbacz-Klempka, A., Wardas-Lasoń, M. & Rzadkosz, S. (2012). *Miedź i ołów - zanieczyszczenia historyczne na Rynku Głównym w Krakowie*. Archives of Foundry Engineering. 12 (spec. iss. 1) 33-38.
- [3] Garbacz-Klempka, A., Karwan, T. & Rzadkosz, S. (2014) *Od topni Kazimierza Wielkiego do huty miedzi Jana Turzo: metalurgia miedzi od początku XVI wieku*. Rudy i Metale Nieżelazne 59(1) 22–29.
- [4] Mikoś, T. (2008) *Górnictwo skarby przeszłości : od kruszców do wyrobów i zabytkowej kopalni*. AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne.
- [5] Dziekoński, T. (1963) *Metalurgia miedzi, ołowiu i srebra w Europie Środkowej od XV do końca XVIII w.* Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk.
- [6] Karczewska, A. & Kabała, C. (2010) *Gleby zanieczyszczone metalami ciężkimi i arsenem na Dolnym Śląsku – potrzeby i metody rekultywacji*, Zesz. Nauk. UP, XCVI (576) 59–80.
- [7] Karczewska, A., Szopka, K., Bogacz, A., Kabała, C., & Duszyńska, D. (2007) *Rozważania nad metodyką monitoringu gleb strefy leśnej Karkonoskiego Parku Narodowego (KPN) – w świetle zróżnicowania właściwości tych gleb*. Opera Corcontica, 44(1) 95-107.
- [8] Wardas-Lasoń, M., & Lasoń, A. (2013) *Charakterystyka fizykochemiczna osadów wodnych, żużli i skał z rejonu historycznej kopalni złota w Złotym Stoku*. Dzieje górnictwa – element europejskiego dziedzictwa kultury 5: 161-173.
- [9] Stolarczyk, T., Wardas-Lasoń, M. (in press). *Charakterystyka fizykochemiczna i archeologiczna żużli ze Złotego Stoku w aspekcie historycznego funkcjonowania kopalni*. AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne.
- [10] Galkiewicz, T. (1976) *Poszukiwanie i rozpoznawanie złóż kopalni stałych*, Wyd. Geol. Warszawa.
- [11] Ratajczak, T. & Strzelska-Smakowska, B. *Rola kopalni lokalnych i mineralnych surowców w złożach antropogenicznych w ochronie środowiska (na przykładzie powiatu chrzanowskiego)*, Poradnik metodyczny, NFOŚiGW.
- [12] Bartuś, T. & Kuś, T., 2010. *Szlachetny obszar eksploatacji kruszców jako element projektowanego geoparku Pieniny*, Geoturystyka AGH, 2(21) 35-58.
- [13] Lorenc, M., W. & Mazurek, S. (2010) *Wybrane, nowe propozycje atrakcji geoturystycznych z Dolnego Śląska*, Geoturystyka AGH, 3-4 (22-23) 3-18.
- [14] Mikoś, T., Salwach, E., Chmura, J. & Tichanowicz, J. (2009) *Złoty Stok: najstarszy ośrodek górniczo-hutniczy w Polsce: od wydobycia i przerobu rud złota i arsenu do zabytkowej kopalni – Złoty Stok*, AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne.
- [15] Molenda, T. 2005 *Górnictwo środowiska antropogeniczne – obiekty obserwacji procesów geomorfologiczno-biologicznych (na przykładzie województwa śląskiego)*, Prac. Nauk. Inst. Górn. Polit. Wrocław. 111(43) 187-196.
- [16] Łuszczkiewicz, A. (2006) *Badania odpadów technologicznych z dawnej Działalności górniczej i hutniczej w rejonie Złotego Stoku*, Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Polit. Wrocław., 117(32) 179-191.

# Metallurgical Waste from the Złoty Stok Region

In the Middle Ages, in the area of Złoty Stok in the Lower Silesia, metal ores where the presence of gold was accompanied by arsenic ores were intensively exploited and metallurgical slags testify to the activities of numerous melting workshops in this area. To obtain gold, relatively advanced, lead-involving methods were applied which is attested by both the microstructure pictures of historical metallurgical slags and by qualitative assessment of metallic elements content in the material examined. The old metallurgical activities left their traces in the vicinity of production areas, still present in the form of soil and water sediment contamination.

In the mountain valley of Złoty Jar the sampling area for historical metallurgical waste was determined by the course of Wschodnie Pole (Pole Góry Krzyżowej) excavations. The goal of the research is to determine if the technology of gold recovery has been 'recorded' in the waste accumulated in numerous heaps. They mainly consist of slags, post-flotation phases and rocks with ore outcrops, which present extremely varied material as far as phase, structure and texture are concerned.