

Andrzej ŁUSZCZKIEWICZ\*, Antoni MUSZER\*\*

## **ZŁOTO W ODPADACH GÓRNICZYCH Z OKOLIC ZŁOTEGO STOKU**

Zbadano właściwości mineralogiczno-chemiczne dużej próbki rudy ze składowiska odpadu górniczego z czasów prowadzenia robót górniczych w Złotym Stoku. Badany materiał stanowił urobek z dawnych robót przygotowawczych i obecnie jest jedynym dostępnym materiałem reprezentującym skały złoża złotostockiego. Badana próbka zawierała od 1,20 do 1,71 ppm złota. Poddano ją wzbogacaniu grawitacyjnemu na stole koncentracyjnym, z którego odpadowe frakcje mułowe poddano flotacji. Otrzymane koncentraty grawitacyjny i flotacyjny zawierały odpowiednio około 34 i 18 ppm złota. Koncentraty grawitacyjne poddano analizom mineralogiczno-petrograficznym. Stwierdzono, że w koncentracie grawitacyjnym złoto tworzy bardzo drobne wzrostki w minerałach arsenowych, natomiast w mułach obecne jest częściowo w postaci flotujących ziaren złotośnych oraz prawdopodobnie głównie w postaci bardzo drobnych ( $< 1 \mu\text{m}$ ), koloidalnych ziarn, uwolnionych w wyniku wietrzenia minerałów arsenowych.

### **WSTĘP**

Początki górnictwa i hutnictwa w rejonie Złotego Stoku sięgają X wieku (Schoder 1933). Udokumentowane prace górnictwo-hutnicze w tym rejonie trwały z przerwami do 1961 r. Od początku działalności kopalń do XVII wieku celem górnictwa była wyłącznie produkcja złota z rud miejscowych i srebra z rudy dowożonej ze Srebrnej Góry (Heintze 1817, Dziekoński 1972). Począwszy od XVIII wieku gwarectwa w Złotym Stoku były nastawione na eksploatację rudy arsenowej do produkcji arseniku, złoto natomiast stanowiło produkt uboczny działalności hutniczej.

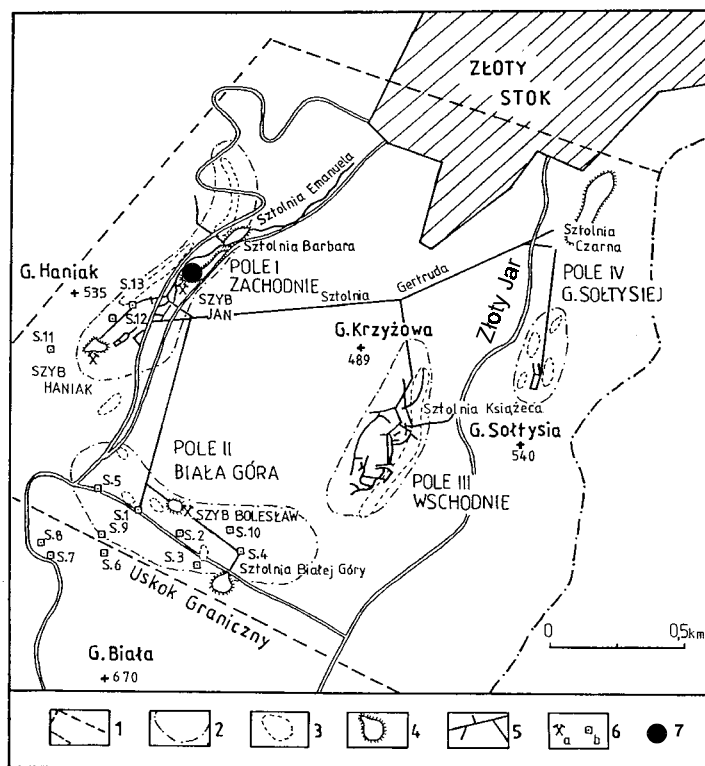
Najwcześniejsze roboty górnicze prowadzono na wschodnich zboczach Góry Haniak (złoża Goldener Esel i Reicher Trost), na wschodnich stokach Góry Krzyżowej (złoże Himmelfahrt), oraz w sztolniach na zboczach Góry Sołtysiej (rys. 1). Po długiej, prawie tysiącletniej działalności górnictwo-hutniczej pozostało wiele odpadów górniczych i metalurgicznych, zeskładowanych w pobliżu miejsc wydobycia i przeróbki rud. Są to hałdy przykopalniane i żużle poarsenowe. W ostatnich latach

---

\* Politechnika Wrocławska, Instytut Górnictwa, Zakład Przeróbki Kopalini i Odpadów, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

\*\* Uniwersytet Wrocławski, Instytut Nauk Geologicznych, Zakład Geologii i Dokumentowania Ziół, Pl. Maksa Borna 9, 50-204 Wrocław.

odżyło zainteresowanie złotem z tego rejonu, a także powstało przypuszczenie, że większość z tych starych odpadów może stanowić potencjalne źródło metali szlachetnych i nieżelaznych. Próba wyjaśnienia tej tezy stała się, między innymi, podstawą podjęcia prezentowanych w tej pracy badań, a także badań opisanych w innych pracach autorów (Łuszczkiewicz 1996, Muszer i Łuszczkiewicz 1997).



Rys. 1. Szkic sytuacyjny złoża Złoty Stok według Bałdysa (1954);

- 1 – granica obszaru górniczego, 2 – zasięg występowania wapieni, 3 – zasięg gniazd rudnych,  
 4 – większe hałdy kopalniane, 5 – wyrobiska górnicze (sztolnie, chodniki, upadowe),  
 6 – szyby: a) wydobywcze, b) poszukiwawcze, 7 – miejsca pobrania materiału do badań

Celem pracy była ocena składu petrograficzno-mineralogicznego i chemicznego urobku górniczego zgromadzonego na hałdzie największej w rejonie Złotego Stoku, zawierającej odpad z dawnych robót górniczych. Odpad ten jest praktycznie jedynym obecnie dostępnym materiałem reprezentującym skały złoża złotostockiego. Zwrócono szczególną uwagę na obecność złota w badanym materiale oraz na technologiczne możliwości jego wzbogacania. Zastosowane metody wzbogacania miały na celu przede wszystkim wydzielenie z badanego materiału takich frakcji, które umożliwiłyby dokonanie oceny form występowania głównych minerałów

kruszcowych w dostępnych obecnie pozostałościach górnictwa złotostockiego. Ocena taka nabiera szczególnej aktualności wobec pojawiającego się ponownego zainteresowania złożem.

Wiadomo, że surowce złotonośne z rejonu złotostockiego, jako powiązane z minerałami arsenowymi, z punktu widzenia ewentualnego odzysku złota, należą do surowców złotonośnych technologicznie najtrudniejszych, tzw. *refractory*. W ostatnich latach tego typu rudy, dzięki opanowaniu nowych metod hydrometalurgicznych, są przedmiotem szerokiego zainteresowania jako ważne źródło złota w świecie (La Brooy et al. 1994, Mining Magazine, 1996). Przedmiotem dużego zainteresowania w świecie są także różne odpady po dawnej przeróbce rud złotonośnych. Niniejsza praca jest próbą powrotu po ponad trzydziestoletniej przerwie do badań technologicznych surowców złotostockich.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały do badań

Próbkę nadawy do badań o masie około 8 Mg pobrano z dużego składowiska stanowiącego odpady górnicze w rejonie zasypanego szybu „Jan” w Złotym Stoku. Urobek ten, pochodzący głównie z dawnych robót udostępniających, zalega w formie

Tabela 1. Wyniki oznaczeń chemicznych w badanym materiale (Łuszczkiewicz 1996)

Składnik	Zawartość,%	Składnik	Zawartość, ppm	Składnik	Zawartość,%	Składnik	Zawartość, ppm
SiO <sub>2</sub>	51,11	Au	1,76	CaO	5,68	Ag	0,4
TiO <sub>2</sub>	0,44	As	16 000	MnO	0,07	Ni	41
Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,57	Cu	177	Ba	0,19	Co	19
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,88	Pb	80	Strata	5,04	Cr	180
MgO	7,07	Zn	95	prażeni			
				a			

Tabela 2. Skład ziarnowy badanej próbki po jej skruszeniu do uziarnienia -0.3mm

Lp.	Klasa ziarnowa, mm	Wychód		Au	
		γ, %	Σγ, %	zawartość, ppm	uzysk, %
1	+0,2	27,24	0*	n.o,*	–
2	0,1–0,2	16,07	43,31	1,242	45,00
3	0,071–0,1	9,08	52,39	1,026	7,79
4	0,04–0,071	8,88	61,27	1,243	9,23
5	– 0,04	38,73	100,00	1,172	37,97
6	Nadawa z bilansu	100,00		1,195	100,00
7	Nadawa oznacz.			1,186	

\*Do oznaczeń Au klasę ziarnową +0,2 dodano do klasy +0,1–0,2.

wałdy na zboczu Góry Haniak (rys. 1) i praktycznie jest on jedynym obecnie dostępnym materiałem reprezentującym skały złoża złotostockiego. Próbkę tą pobrano wiosną 1995 z kilku miejsc u podnóża wałdy, wkopując się łopatami na głębokość od 1 do 0,5 m. Materiał ten załadowano do wywrotki i przewieziono do zakładu przerobczego kopalni łupka kwarcytowego w Jegłowej koło Strzelina, gdzie na nitce rozdrabniania składającej się z kruszarki szczękowej, przesiewacza, kruszarki walcowej i kołotoku (młyn chilijski) z pełnym zawrotem, skruszono go do uziarnienia < 2 mm. Skruszony materiał przewieziono do Złotego Stoku, gdzie został zmagazynowany i skąd po pomniejszeniu pobrano średnią próbkę o masie około 150 kg. Próbkę tą przywieziono do Laboratorium Zakładu Przeróbki Kopalni i Odpadów Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej we Wrocławiu. Z próbki tej, po kolejnym uśrednieniu i skwartowaniu, pobrano 31 kg, które skruszono do uziarnienia –0,3 mm w dezintegratorze prętowo-sitowym, następnie po skwartowaniu pobrano małe próbki analityczne do badań chemicznych oraz do analizy granulometrycznej, resztę zaś materiału poddano wzbogacaniu grawitacyjnemu i flotacyjnemu. Oznaczenia chemiczne głównych składników w badanej próbce pokazano w tabeli 1. Wyniki analizy granulometrycznej wraz z oznaczeniami złota w klasach ziarnowych zamieszczono w tabeli 2.

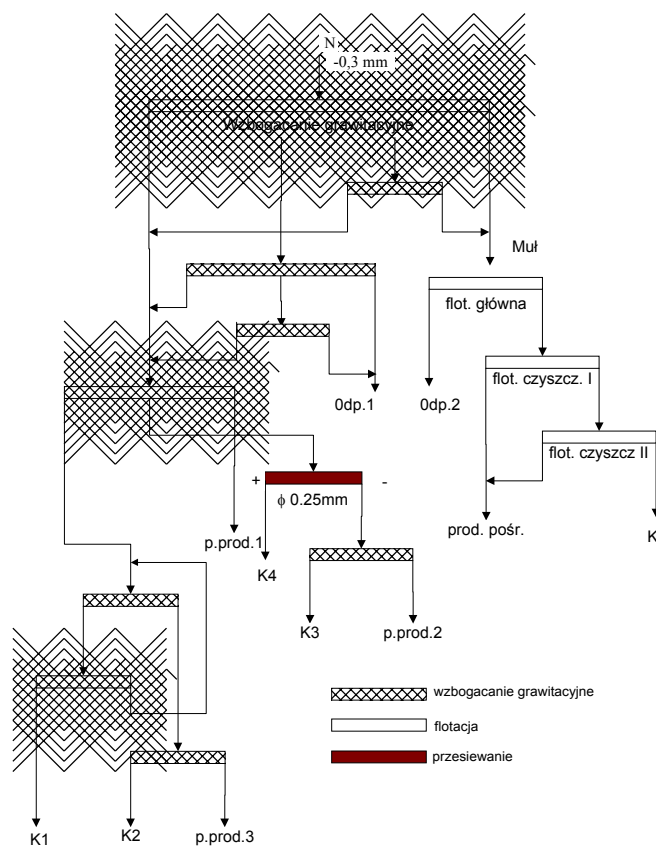
### Metodyka badań i aparatura

Rozdrobioną < 0,3 mm nadawę poddano wzbogacaniu metodami grawitacyjną i flotacyjną. Porcję badanej próbki o masie około 30 kg i o składzie ziarnowym jak w tabeli 2, poddano wzbogacaniu grawitacyjnemu na stole koncentracyjnym typu Wilfley o powierzchni roboczej 0,7 m<sup>2</sup>, produkcji firmy Denver (UK). W trakcie wzbogacania na stole koncentracyjnym wydzielono koncentrat grawitacyjny oraz produkty pośrednie, natomiast najdrobniejsze ziarna wydzielano jako frakcję mułową. Frakcja ta stanowiła około 34% masy nadawy do wzbogacania i poddano ją w całości flotacji. Użyto do tego celu maszynki flotacyjnej produkcji firmy Denver z wymiennymi wirnikami i komorami o pojemności od 1 do 10 dm<sup>3</sup>. Jako odczynnik zbierający we flotacji zastosowano butylowy ksantogenian sodu w ilości 100 g/Mg, a odczynnikiem pianotwórczym był  $\alpha$ -terpineol, użyty w ilości 50 g/Mg. Taką metodykę flotacji przyjęto jako standardową i nie optymalizowano jej. Szczegółową metodykę wzbogacania opisano w pracy Łuszczkiewicza (1996) oraz na schemacie na rys. 2. Otrzymane produkty wzbogacania poddano analizom chemicznym z oznaczeniem złota oraz badaniom mikroskopowym.

Z próbek nadawy oraz wybranych produktów wzbogacania wykonano preparaty polerowane. Polerowanie przeprowadzono na standardowych podkładach firmy Struers za pomocą odpowiednich past diamentowych o określonej granulacji dla podkładów polerczych. Próbki poddano badaniom mikroskopowym w świetle odbitym za pomocą mikroskopu Opiphot 2-Pol firmy Nikon oraz badaniom w mikroobszarze na mikroskopie skaningowym SEM-515, zaopatrzonym w przystawkę

do analizy widma charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego pierwiastków. Badania w mikroobszarze przeprowadzono w Instytucie Niskich Temperatur PAN we Wrocławiu. Zdolność refleksyjną kruszców mierzono za pomocą fotometru Photometer P-101 firmy Nikon. Używano wzorzec zdolności refleksyjnej SiC-858 firmy Zeiss.

Analizy chemiczne nadawy do badań wykonano w Activation Laboratory w Kanadzie, za pośrednictwem firmy Geoanaliza w Krakowie. Oznaczenia złota w produktach wzbogacania wykonano metodą ICP w Laboratorium Zakładu Doświadczalnego, sp. z o.o. w Lubinie.



Rys. 2. Schemat doświadczeń wzbogacania

### Charakterystyka petrograficzno-mineralogiczna badanych materiałów

Materiał z hałdy na stoku Góry Haniak składa się przeważnie z bloczków i okruchów skał towarzyszących głównym ciałom złóżowym w Złotym Stoku. Ich ilość dochodzi do 50% składu materiału badawczego (tabela 3). Pod względem

petrograficznym są to gnejsy haniackie, blastomylonityczne łupki łuszczkowe i kwarcowo-łuszczkowe, amfibolity, łupki amfibolowe i amfibolowo-kwarcowe. Spotykane są także bloczki wapieni krystalicznych i skał mylonitycznych. Skały te zawierają bardzo ubogie okruszcowanie siarczkowo-arsenkowo-tlenkowe (do 2% objętościowych), reprezentowane przez pirotyn, chalkopiryt, piryt, arsenopiryt, ilmenit, magnetyt i hematyt. Oprócz tych bloczków występują okruszcowane skały diopsydowo-oliwinowe, tremolitowe, wapienie krystaliczne, czarne i zielone serpentynity, stanowiące główne typy rud złotostockich. Są to rudy: löllingitowa, löllingitowo-arsenopirytowa, pirytowo-magnetytowa i pirotynowo-arsenopirytowa. Takie właśnie rudy wydobywano ze złoża złotostockiego jako rudy złoto- i arsenonośne. Ilość kruszców w omawianych rudach jest różna i waha się od kilku do 90% objętościowych skały. Charakteryzują się one strukturą nierówno ziarnistą, porfirowatą, rzadko obserwuje się strukturę równoziarnistą. Z reguły są to rudy niejednorodne, masywne, o teksturze kierunkowo-ziarnistej lub bezładnej. Zawierają ilmenit, rutyl, magnetyt, chalkopiryt, pirotyn, sfaleryt, löllingit, arsenopiryt, piryt, platynę rodzimą, wolframiany, bizmut rodzimy, bizmutynit, szelit, złoto rodzime, miedź rodzimą, srebro rodzime, galenę, uraninit, glaukodot, kubanit, markasyt, bornit, kowelin i goethyt (Muszer 1992, 1997). Bloczki skał i rud tkwią w zwietrzelinie, składającej się głównie z gliny, ziemi i fragmentów roślin, które stanowią 40% objętości materiału pobranego z hałdy.

Tabela 3. Analiza makroskopowa składu badanego materiału z hałdy

Składnik	% objętościowe
Bloczki skalne amfibolitów, gnejsów, łupków blastomylonitycznych, itp.	50
Ruda (löllingitowo-arsenopirytowa, arsenopirytowo-pirotynowa, pirytowo-magnetytowa)	10
Materiał wietrzeniowy, glina, ziemia, części roślin	40

Analiza chemiczna omawianej próbki wykazała zawartość 1,760 ppm Au (Geoanaliza, tabela 1) lub 1,186 ppm Au (Zakład Doświadczalny Lubin). Wyniki oznaczeń chemicznych głównych składników w badanej próbce zestawiono w tabeli 1. Jak widać z tej tabeli, zawartość arsenu w próbce wynosi 1,6% i wskazuje, według kryteriów z czasów eksploatacji złoża złotostockiego, że badany materiał stanowi rudę pozabilansową. Ruda bilansowa w tamtych czasach zawierała 4,5% As (Budzyńska 1972).

### Omówienie wyników wzbogacania

Jak widać z tabeli 2, złoto jest dość równomiernie rozproszone w poszczególnych klasach ziarnowych badanej próbki i uzysk w nich złota jest zbliżony co do wartości do wychodów tych klas. W tabeli 4 zestawiono bilans wzbogacania grawitacyjnego na stole koncentracyjnym badanej próbki według schematu pokazanego na rys. 2. W wyniku wzbogacania uzyskano niewielką ilość koncentratu I (K1), w którym zawartość złota osiągnęła poziom około 34 ppm. Metal ten przeszedł do koncentratu z uzyskiem około 8%. Koncentrat zawierał głównie minerały kruszcowe, które dzięki przyjętej metodyce wydzielono w dość szerokich granicach uziarnienia, od 20  $\mu\text{m}$  w górę. Jak stwierdzono w dalszej części, koncentrat zawierał 82% arsenopiryty i löllingitu. Przy założeniu, że całe złoto obecne w koncentracie K1 jest zawarte tylko w tych w dwóch minerałach, to z przeliczeń wynika, że minerały te zawierają około 40 ppm Au i takiej maksymalnie zawartości można się spodziewać w przypadku wydzielania koncentratu tych minerałów. Zawartość ta jest nieco wyższa od zawartości złota w kruszczach złotostockich podawanej za Quirigiem przez Budzyńską (1972), która wynosi 30–35 ppm.

Kolejne trzy koncentraty wydzielone na stole koncentracyjnym poddano oddzielnie analizom mineralogicznym, które opisano w dalszej części, natomiast do bilansu i dla celów analityki chemicznej połączono je w jeden produkt, nazwany koncentratem II (K2 + K3 + K4) (tabela 4, poz. 2 i rys. 2). Do produktu tego trafiło ponad 16% złota zawartego w nadawie, tzn. w próbce wyjściowej. Koncentrat ten zmieszany z koncentratem I (K1) zawiera około 23 ppm Au przy uzysku złota wynoszącym 24%.

Tabela 4. Wyniki wzbogacania grawitacyjnego na stole koncentracyjnym badanej próbki rozdrobnionej do uziarnienia < 0,3 mm

Lp.	Produkt	$\gamma$ , %	$\Sigma\gamma$ , %	Au, ppm	$\beta_{\text{Au}}$ , ppm	$\epsilon_{\text{Au}}$ , %	$\Sigma\epsilon_{\text{Au}}$ , %
1	Koncentrat I (K1)	0,27	0,27	33,830	33,830	7,72	7,72
2	Koncentrat II (K2 + K3 + K4)	0,94	1,21	20,460	23,435	16,31	24,03
3	P. prod. (2 + 3)	0,35	1,56	1,817	18,595	0,54	24,57
4	P. prod. 1	49,98	51,54	0,743	1,284	31,39	55,96
5	Odpad 1	14,64	66,18	0,887	1,197	10,98	66,93
6	Muł	33,82	100,00	1,157*	1,183	33,07	100,00
7	Nadawa z bilansu	100,00		1,183		100,00	
8	Nadawa oznaczona			1,186			

$\gamma$ ,  $\Sigma\gamma$  – wychód i wychód kumulowany produktów,  $\beta_{\text{Au}}$  – zawartość kumulowana złota w produktach.

$\epsilon_{\text{Au}}$ ,  $\Sigma\epsilon_{\text{Au}}$  – uzysk i uzysk kumulowany złota w produktach.

\* zawartość Au została wyliczona z bilansu w tabeli 6.

Jak widać z tabeli 4, większość metalu trafiła do półproduktów i produktów odpadowych. Ponad 40% złota trafiło do produktu nazwanego odpadem 1 i półproduktów, w których minerały kruszcowe, jak to będzie dalej pokazane, zawarte były głównie w postaci rozproszonej w gruboziarnistych okruchach skalnych. Znaczną część produktów wzbogacania grawitacyjnego stanowiły muły, które nie ulegały wzbogacaniu na stole koncentracyjnym z powodu zbyt drobnego ich uziarnienia. Jak widać z tabeli 4, do produktu mułowego przeszło około 33% złota zawartego w nadawie. W mułach tych spodziewano się obecności drobnoziarnistych minerałów kruszczowych, możliwych do wydzielenia drogą flotacji. W związku z tym materiał ten w całości poddano flotacji za pomocą izobutyłowego ksantogianu sodu jako zbieracza oraz  $\alpha$ -terpineolu jako spieniacza. Flotację tą wykonano bez optymalizacji warunków, według standardowej metodyki stosowanej dla rud siarczkowych i złotonośnych w praktyce laboratoryjnej zarówno przez autorów, jak i innych, np. Svaminathana et al. (1992). Bilans flotacji zestawiono w tabeli 5. Jak widać z tej tabeli, z frakcji mulistej zawierającej 1,157 ppm złota w wyniku wzbogacania flotacyjnego udało się wydzielić ubogi koncentrat złotonośny, zawierający około 18 ppm Au przy uzysku złota w koncentracie wynoszącym 5,5%. Nie wyjaśniono jednoznacznie, dlaczego uzysk jest tak niski, gdyż analizy mikroskopowe nadawy do flotacji oraz produktów okazały się trudne ze względu na bardzo drobne uziarnienie. Mimo braku możliwości oceny ilościowej, w mułach tych niewątpliwie stwierdzono obecność wolnych ziaren złota o rozmiarach 0,5–1  $\mu$ m. Niski uzysk złota w koncentracie flotacyjnym świadczy o złej flotowalności złota, która prawdopodobnie jest wynikiem jego bardzo drobnego uziarnienia (poniżej 1  $\mu$ m).

Tabela 5. Wyniki flotacji mułów ze wzbogacania grawitacyjnego (poz. 6, tabela 4).

L.p.	Produkt	$\gamma$ , %	$\Sigma\gamma$ , %	Au, ppm	$\beta_{Au}$ , ppm	$\epsilon_{Au}$ , %	$\Sigma\epsilon_{Au}$ , %
1	Koncentrat	0,350	0,35	18,226	18,226	5,51	5,51
2	Prod. pośr.	8,623	8,97	1,402	2,058	10,45	15,96
3	Odp.	91,027	100,00	1,068	1,157	84,04	100,00
4	Nadawa z bilansu	100,000		1,157		100,00	

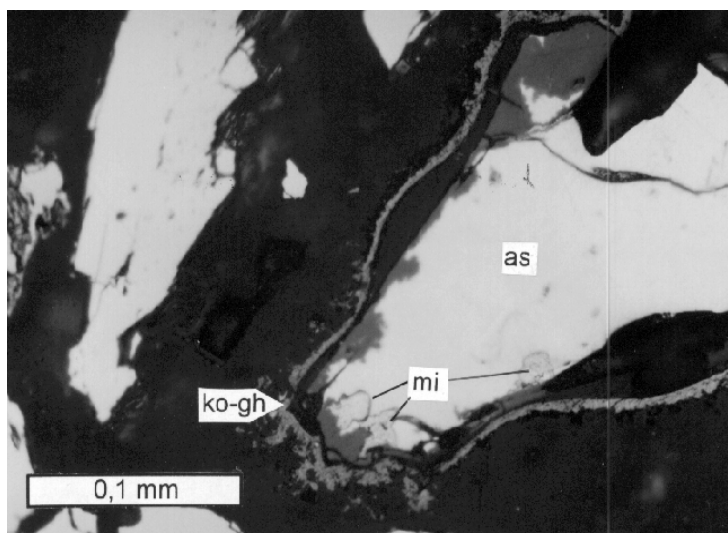
### Charakterystyka petrograficzno-mineralogiczna produktów wzbogacania

Wszystkie produkty wydzielone we wzbogacaniu grawitacyjnym badanej próbki różnią się znacznie od siebie zarówno zawartością kruszców jak i ilością okruchów

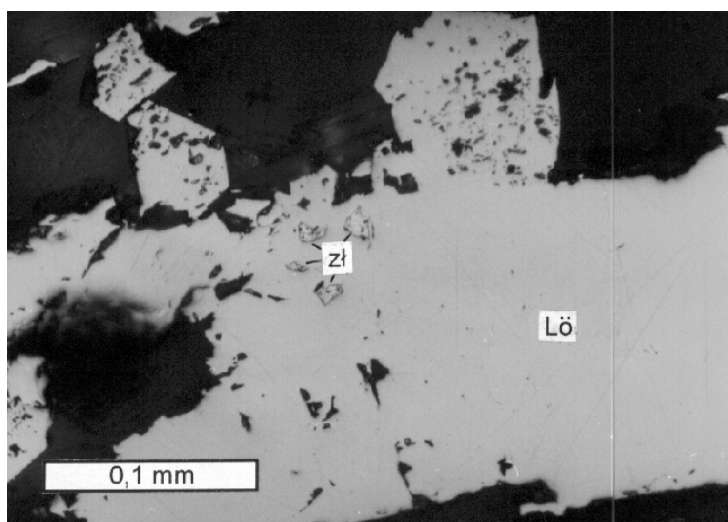


skalnych i minerałów skałotwórczych. Widoczna jest wyraźna różnica w ilości wolnych ziaren kruszców i ziaren zrosniętych z minerałami płonymi.

Koncentrat grawitacyjny K1 składa się z 60% z löllingitu i 22% arsenopirytu. Pozostałe kruszce stanowią 8% obj. omawianego koncentratu (tabela 6). Są to magnetyt, pirotyt, piryt, chalkopiryt, miedź rodzima, złoto rodzime, kowelin, bornit i goetyt. Średnice poszczególnych ziaren kruszców wahają się od 20 do 180  $\mu\text{m}$ . Minerale płone stanowią około 10% wszystkich ziaren. Ziarna löllingitu i arsenopirytu nie są zrosnięte z innymi kruszcami. W kruszczach tych częste są wrostki tremolitowo-aktynolitowe. Piryt poprzerastany jest zarówno magnetytem, jak i chalkopirytem. Oprócz wspomnianych minerałów w koncentracie występują ziarna miedzi rodzimej otoczonej obwódkami kowelinowo-bornitowymi (rys. 3). Miedź rodzima zawiera domieszki Ag i Au do 1% wag.. Złoto rodzime występuje w postaci drobnych wrostków o średnicy od 1 do 33  $\mu\text{m}$  w löllingicie (rys. 4) lub zrostów z arsenopirytem. Złoto to zawiera domieszki Ag do 16% oraz Cu do 11% wag.



Rys. 3. Zrosty miedzi rodzimej z arsenopirytem otoczone obwódką kowelinowo-goethytową



Rys. 4. Wrostki złota rodzimego w löllingicie

Produkt K2 jest wyraźnie grubiej uziarniony od K1. Wielkość ziaren kruszców waha się od 5  $\mu\text{m}$  do 1,0 mm. Największe ziarna tworzą magnetyt i löllingit (do 1,0 mm średnicy). W produkcie tym dominują ziarna löllingitowe i arsenopirytowe. Stanowią one 60% wszystkich ziaren produktu K2 (tabela 6). Większość dużych ziaren löllingitu i arsenopirytu zawiera automorficzne wrostki tremolitowe i aktynolitowe.

Tabela 6. Procentowa zawartość ziaren w produktach wzbogacania grawitacyjnego (rys. 2, tabela 4)

Składnik	Produkty wzbogacania grawitacyjnego					
	K1	K2	K3	K4	Odp.1	P. prod. (1 + 2 + 3)
Minerały skałotwórcze	10	24,5	26,1	52,0	95,7	97,0
Löllingit, arsenopiryt	82	60,1	44,6	23,0	1,5	1,4
Magnetyt	3,0	9,2	14,0	6,7	1,0	0,4
Piryt	2,3	3,2	4,0	4,2	0,3	–
Chalkopiryt	1,0	0,7	0,3	0,9	–	–
Pirotyn	0,1	–	1,5	1,5	–	–
Goethyt	1,0	2,3	9,0	11,1	1,5	1,2
Hematyt	–	0,1	0,2	0,6	–	–
Kowelin	0,1	–	0,3	–	–	–
Miedź rodzima	0,2	–	–	–	–	–
Złoto rodzime	0,2	–	–	–	–	–
Bornit	0,1	–	–	–	–	–

Obserwuje się także dużą ilość ziaren magnetytowych i pirytowych oraz fragmentów skał i większych ziaren minerałów skałotwórczych (tabela 6). W produkcie tym obecne są duże ziarna goethytu powstałego w wyniku rozkładu siarczków i arsenków żelaza. Piryt najczęściej tworzy zrosty i przerosty z magnetytem lub chalkopirytem. Ziarna pirotynowe z reguły poprzrastane są minerałami skałotwórczymi z grupy amfiboli. Ogólna ilość zrostów kruszców z fragmentami skał lub minerałów skałotwórczych wynosi 22% obj.

W produkcie K3 rośnie, w stosunku do poprzednio opisanych, ilość ziaren skałotwórczych (26,1%), a maleje ilość minerałów arsenowych (tabela 6). Wzrasta także zawartość ziaren magnetytowych (14%) oraz minerałów wtórnych, tj. goethytu (9%) i kowelinu (0,3%). Wielkość ziaren w tym produkcie jest zmienna od średnicy 10 do 250  $\mu\text{m}$ . Magnetyt występuje w formie wolnych ziaren oraz w przerostach z pirytem. Spotykane są w nim drobne odmieszania ilmenitu. Większe ziarna magnetytu wykazują martytyzację postępującą od brzegów ziaren. Ziarna löllingitu i arsenopiryty są poprzrastane minerałami serpentynowymi i amfibolami. Ilość przerostów i zrostów dochodzi do 14% wszystkich ziaren kruszców. Chalkopiryt w opisywanym produkcie poprzrastany jest arsenopirytem lub pirytem.

Produkt K4 różni się od pozostałych obecnością dużej ilości fragmentów skał serpentynitowych i cyrkonu, w sumie do 52% objętościowych. W produkcie tym występuje znacznie mniej löllingitu i arsenopiryty (27,9%) niż w pozostałych dotychczas omawianych, a wzrasta do około 11% ilość ziaren goethytu. Większość fragmentów skał i minerałów płonych zawiera wrostki i zrosty z kruszcami. Rozmiar ziaren w tym produkcie waha się od 30 do 400  $\mu\text{m}$ . Najczęściej spotykanymi zrostami są: piryt z magnetytem, pirotyn z pirytem, piryt z chalkopirytem i pirotynem oraz arsenopiryt z chalkopirytem. W omawianym produkcie obecne są liczne ziarna goethytowe z relikami löllingitu i arsenopiryty oraz ziarna zpirytyzowanego pirotynu. Magnetyt jako jedyny z kruszców występuje w formie wolnych ziaren, często zmartytyzowanych.

Skład mineralogiczny poszczególnych produktów pośrednich (P. prod. 1, 2 i 3, rys. 2 i tabela 4) oceniono oddzielnie, natomiast w w ostatniej kolumnie tabeli 6 zamieszczono zsumowane zawartości (średnie ważone) składników. Z obserwacji wynika, że zarówno w produktach pośrednich, jak i odpadzie (Odp. 1) główną masę, tzn.

95–97% stanowią minerały płone, a obecne w nich niewielkie ilości minerałów kruszcowych znajduje się niemal wyłącznie w postaci wrostków lub zrostów z minerałami skałotwórczymi. Rozmiary ziaren tych wrostków można szacować na około 1–10  $\mu\text{m}$ . Ponieważ w opisywanych produktach pośrednich i odpadach znajduje się około 40% złota ze wzbogacanej nadawy i można przypuszczać, że całe to złoto jest zawarte w minerałach kruszcowych, jest oczywiste, że produkty te należałoby poddać domielaniu, aby uwolnić i wydzielić zawarte w nich złotonośne minerały kruszcowe. Podobne stwierdzenie nasuwa się na podstawie obserwacji opisanych

wcześniej produktów K2, K3 i K4, w których ilość kruszców zamkniętych w zrostach waha się w granicach od około 14 do 30% całkowitej ilości kruszców.

## PODSUMOWANIE

Wykonane badania petrograficzno-mineralogiczne i chemiczne urobku z dawnej działalności górniczej związanej z eksploatacją złoża złotostockiego wskazują na obecność w nich interesujących ekonomicznie zawartości złota. Podstawą do takiego stwierdzenia jest przede wszystkim fakt łatwego dostępu do tych surowców – są one zeskładowane na powierzchni i w łatwo dostępnym terenie oraz zawartość złota w granicach 1–2 ppm. Tego typu odpady w świecie są przedmiotem dużego zainteresowania jako przemysłowe źródło złota. Obecność złota w badanym materiale, niewątpliwie reprezentującym skały złoża złotostockiego, pochodzącym z największej hałdy, położonej w dolinie górniczej na zboczach Góry Haniak, zasługuje na szczególną uwagę. Pojawiające się bowiem zainteresowanie złożem ukierunkowane będzie wyłącznie na ten metal. Badania technologiczne tego materiału stworzą podstawy do opracowania technologii wykorzystania surowca rzeczywistego z chwilą udostępnienia właściwego złoża.

W badanym materiale we wszystkich jego klasach ziarnowych stwierdzono prawie jednakowe zawartości złota. Stwierdzono obecność złota w postaci wprysnięć, głównie w minerałach arsenowych. W drobnych klasach ziarnowych obserwowano także obecność bardzo drobnych ( $< 1 \mu\text{m}$ ), jak i większych, do  $30 \mu\text{m}$ , wolnych ziaren złota, co może świadczyć o tym, że w hałdzie prawdopodobnie zaszły naturalne procesy uwolnienia złota. Procesy te uwolniły zarówno ziarna złota rodzimego obecnego w rudach w postaci wrostków, jak i zapewne – w wyniku utlenienia arsenków żelaza

– doprowadziły do uwolnienia złota tkwiącego w sieci krystalicznej kruszców.

Zastosowane fizyczne metody koncentrowania minerałów kruszczowych (wzbogacanie grawitacyjne i flotacyjne) wskazują, że minerały te mogą zawierać maksymalnie około 40 ppm Au oraz, że złoto obecne w najdrobniejszych klasach ziarnowych w niewielkim stopniu jest odzyskiwalne nawet przez flotację – metodę, jak wiadomo, przeznaczoną do rozdziału ziaren drobnych. Można to zapewne wytłumaczyć znanym faktem, że ziarna o rozmiarach mniejszych od  $10\text{--}5 \mu\text{m}$  znajdują się poza zakresem stosowalności tej metody. Analizy mineralogiczne sugerują także, że aby uwolnić minerały złotonośne w badanym surowcu, należałoby zmielić go do uziarnienia poniżej  $0,071 \text{ mm}$ .

Zastosowane w pracy metody miały na celu przede wszystkim wydzielenie z badanego materiału frakcji rud wzbogaconych w minerały użyteczne, umożliwiające dokładniejsze zbadanie tych minerałów. Otrzymane wyniki mogą stanowić podstawę do dalszych badań technologicznych zarówno materiałów odpadowych z rejonu Złotego Stoku, zwłaszcza materiału zgromadzonego na tamtejszej największej hałdzie,

jak i właściwego materiału, wydobytego w trakcie przyszyłych badań rozpoznawczych złoże.

## LITERATURA

- BALDYS L., 1954, *Dokumentacja geologiczna rudy arsenowej i złota w Złotym Stoku*, Mat. Archiwalne. Złoty Stok.
- LA BROOY S.R., LINGE H.G., WALKER G.S., 1994, *Review of gold extraction from ores*, Minerals Engineering, 7, No.10, 1213–1241.
- BUDZYŃSKA H., 1971, *Mineralogia złoże arsenowego w Złotym Stoku*, Archiwum Mineralogiczne, PAN, 29, 1 i 2, 29–75.
- BUDZYŃSKA H., 1972, *Historia odkrycia i eksploatacji rud arsenu w Złotym Stoku*, Przegląd Geologiczny, Nr 6, 282–269.
- DZIEKOŃSKI T., 1972, *Wydobywanie i metalurgia kruszców na Dolnym Śląsku od XIII do połowy XX wieku*, Wyd. PAN. Wrocław–Warszawa.
- HEINTZE C., 1817, *Sammlung von Nachrichten über die Königliche freie Bergstadt Reichenstein*, Wrocław.
- KOWALSKI W.M., 1969, *Minerały kruszczowe ze Złotego Stoku (Dolny Śląsk)*, Prace Mineralogiczne, 16, 23–36.
- ŁUSZCZKIEWICZ A., 1996, *Badania możliwości pozyskiwania cennych składników polimetalicznych z rejonu Złotego Stoku*, Raport Nr I-11/S-55/96, Politechnika Wrocławska, Instytut Górnictwa. Mining Magazine 1996, 174, No.4, April, 231–234, *Refractory gold technology*
- MUSZER A., 1992, *Złoto rodzime ze Złotego Stoku (Dolny Śląsk)*, Archiwum Mineralogiczne, 48, 81–99.
- MUSZER A., 1997, *Charakterystyka okruszcowania północnej i środkowej części Gór Złotych na tle budowy geologicznej*, Acta Univ. Vratisl. Prace Geol. Miner. (w druku).
- MUSZER A., ŁUSZCZKIEWICZ A., 1997, *Wstępne wyniki wzbogacania odpadów górniczo-hutniczych z okolic Złotego Stoku*: [w:] *Metale szlachetne w NE części Masywu Czeskiego i w obszarach przyległych, geneza, występowanie, perspektywy*, Wydawnictwa Instytutu Nauk Geologicznych Uniwersytetu Wrocławskiego, 34–41.
- SCHODER A., 1933, *Geschichtliches zur Tausendjahrfeier. 1000. Jahre Bergbau, Reichenstein*.
- SWAMINATHAN C., PYKE P., JOHNSTON R.F., 1992, *Reagent trends in the gold extraction industry*, Minerals Engineering, 6, No. 1, 1–16.

**Łuszczkiewicz A., Muszer A.,** Gold in mine wastes from Złoty Stok region (SW Poland). *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 31, 197–209 (in Polish)

The Złoty Stok gold mines, until their closure in 1962, were among oldest in Europe. The gold mining industry operating in the region through the last ten centuries left many heaps of mine and foundry wastes behind. Mineralogical and chemical compositions of arsenic ore sample taken from the biggest in Złoty Stok area heap of mine waste, were investigated. The mine waste assaying 1.2–1.7ppm Au was subjected to gravity separation and the slurry from gravity separation was directed to flotation tests. The gravity and flotation concentrates contained 34 and 18ppm of gold, respectively, were obtained. It was determined that maximum content of gold in the arsenic minerals concentrate cannot be greater than 40 ppm. The results of these experiments revealed that a part of gold in the heap material is disseminated in arsenic minerals and the remaining part of gold is liberated as a result of weathering. Certain amount of gold is probably liberated from arsenic minerals lattice forming very fine particles which are too small for successful flotation.