

## Uwagi na temat geochemii łupka miedzionośnego z monokliny przedsudeckiej

Zbigniew Sawłowicz<sup>1</sup>, Sally Sutton<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Uniwersytet Jagielloński, Kraków, zbigniew.sawlowicz@uj.edu.pl

<sup>2</sup> Colorado State University, Fort Collins, USA, Sally.Sutton@colostate.edu

---

### Streszczenie

W pracy opisano zagadnienia pozwalające na lepsze rozumienie zmian składu chemicznego skały goszczącej i towarzyszącej mineralizacji kruszcowej w łupku miedzionośnym, a także zmienności mineralizacji oraz związków pomiędzy litologią i mineralizacją, jakie mogą istnieć w relatywnie niewielkim obszarze. Dokonano także oceny dystrybucji REE w łupku miedzionośnym i przydatności takich badań dla określenia genezy przedsudeckiego złoża miedzi.

---

### Wprowadzenie

Niniejszemu opracowaniu przyświecały dwa cele: 1) lepsze zrozumienie zmian składu chemicznego skały goszczącej i towarzyszącej mineralizacji kruszcowej w łupku miedzionośnym, a także lepsze zrozumienie zmienności mineralizacji oraz związków pomiędzy litologią i mineralizacją, jakie mogą istnieć w relatywnie niewielkim obszarze; 2) ocena dystrybucji REE w łupku miedzionośnym i przydatności takich badań dla określenia genezy przedsudeckiego złoża miedzi.

Złoża miedzi na monoklinie przedsudeckiej charakteryzują się nie tylko dużą rozciągłością, ale także zróżnicowaniem przede wszystkim składu chemicznego, zarówno skały goszczącej jak i mineralizacji kruszcowej. Zróżnicowanie to obserwuje się zarówno pomiędzy różnymi kopalniami, jak i w profilu pionowym. Ocenę takiej zmienności, opartą w szczególności na zawartościach metali kolorowych i szlachetnych przedstawili np. Vaughan i inni (1989), a bardziej szeroki przegląd można znaleźć w pracy Zientek i inni (2015). Wedepohl i Rentzsch (2006 i referencje tamże) przedstawili pionową i lateralną zonację zawartości Cu, Zn i Pb w Kupferschiefer z terenu Niemiec i zauważyli, że koncentracje Zn i Pb są szeroko rozprzestrzenione, podczas gdy koncentracje Cu są bardziej ograniczone przestrzennie. Podobne zresztą prawidłowości obserwuje się w polskiej części Kupferschiefer (Oszczepalski, 1989). Zróżnicowanie mineralizacji jest jeszcze dodatkowo zwiększone poprzez występowanie stref utlenionych i przejściowych. Niektóre cechy zmienności mogą wynikać z gradientu redoks, związanego z bliskością stref Rote Fäule (np. Oszczepalski i in., 2002). Inne mogą być związane ze złożoną historią ewolucji fluidów, ich transportem i mieszaniem się, zależnym od szczegółów ewolucji basenu i jego tektoniki (np., Blundell et al, 2003; Mumm and Wolfgramm, 2004, Kucha and Pawlikowski, 2010; Borg et al., 2012), skutkując w oddziaływaniu wielokrotnych i zróżnicowanych fluidów z mineralizowanym interwałem przez długi okres czasu (Michalik, Sawłowicz 2001).

W celu określenia zmienności składu chemicznego na krótkich dystansach, zmierzono zawartości pierwiastków w trzech profilach stratygraficznych, dwóch z kopalni Lubin (Lubin 1 – 7 próbek i Lubin 2 – 11 próbek) i jednym z kopalni Rudna (7 próbek). Wszystkie profile

zawierały piaskowiec o miąższości co najmniej jednego metra poniżej łupku. Oba profile z Lubina zawierały próbki z co najmniej jednego metra od podstawy łupku, kończąc w silnie węglanowym łupku, przejściowym do dolomitu. Profil Lubin 2 zawierał również dwie próbki dolomitu granicznego, pomiędzy piaskowca i łupku. W przypadku profilu z Rudnej opróbowanie ograniczono do 40 cm łupku, licząc od jego podstawy, z powodu niedostępności wyższej części profilu litostratygraficznego. Badania składu mineralnego powyższych profili są w toku.

REE (lantanowce oraz Sc i Y) jeszcze do niedawna uchodziły za dobre wskaźniki powienienności materiału skalnego i warunków jego depozycji. Obecnie wiemy, że mogą one wykazywać znaczącą mobilność w warunkach diagenety, wietrzenia i tworzenia się złóż hydrotermalnych (np. Marchig i in., 1988; Bau 1991; Sutton i in., 2004a; Karadağ i in., 2009), a dotyczy to w szczególności czarnych łupków (np. Lev et al., 1998). Dotychczasowe badania REE w przedsudeckim złożu ograniczały się zazwyczaj do niewielu próbek (Mayer i in., 1992; Sawłowicz, 1994; Bechtel i in., 2001). Przedstawione tutaj wyniki oparto na zbadaniu dystrybucji REE w serii złożowej w około 80 próbkach łupku z różnych kopalń KGHM Polska Miedź SA. Dodatkowo określono także zawartości REE w 12 próbkach niżej ległego piaskowca i 14 próbkach dolomitu sponad łupku miedzionośnego. Niniejsze opracowanie prezentuje wybrane wyniki. Więcej informacji można znaleźć w pracy Sawłowicza (2013).

## Metodyka badań

Próbki do badań chemicznych stapiano z meta/tetraboranem litu lub rozpuszczano w mieszaninie czterech kwasów (HCl–HF–HNO<sub>3</sub>–HClO<sub>4</sub>). Pomiary dla głównych pierwiastków wykonano metodą ICP-OES na spektrometrze Varian Vista ICP, zaś dla pierwiastków śladowych metodą ICP-MS na spektrometrze Perkin Elmer Sciex ELAN 6000 ICP/MS. Dodatkowo próbki o wyższych zawartościach Ag, Co, Cu, Pb i Zn rozpuszczano w wodzie królewskiej i również analizowano metodą ICP-OES.

REE były analizowane metodą ICP-MS. Próbki ekstrahowano mieszaniną czterech kwasów (HCl–HF–HNO<sub>3</sub>–HClO<sub>4</sub>). Pomiary wykonano na spektrometrze Perkin-Elmer Sciex Elan 5000. Otrzymane wyniki normalizowano do NASC (Gromet et al., 1984).

## Wyniki badań

### Skład chemiczny

Zmienność stratygraficzna pierwiastków głównych odzwierciedla zmienność litologiczną badanych profili. We wszystkich trzech profilach podścielający piaskowiec zawiera głównie Si (Fig.1a), którego zawartość drastycznie maleje na granicy piaskowiec/łupek, natomiast nie zmienia się znacząco w górę profilu, w kierunku bardziej węglanowych skał. Z kolei zawartość Al (Fig.1b) jest relatywnie niska w piaskowcu, a następnie rośnie gwałtownie w łupku. W profilu Lubin 2 łupek zawiera głównie Al, ale jego zawartość gwałtownie spada o około 50% 30 cm ponad podstawą łupku. Łupki z profilu Lubin 1 i Rudna zawierają nieco mniej Al w porównaniu z profilem Lubin 2, a jego zawartość maleje stopniowo w kierunku nadległych skał węglanowych. We wszystkich profilach zmienność zawartości K (Fig. 1c) i Ti (Fig.1d) jest podobna do zmienności Al, przy czym zawartość K jest umiarkowana w piaskowcu, nieco wyższa w łupku węglanowym, a najwyższa w łupku, szczególnie w profilu Lubin 2. Zawartość

Na jest bardzo niska we wszystkich profilach, ale nieco wyższa w profilu Rudna, w porównaniu z profilami z Lubina (Fig. 2a).

Zawartość Ca (Fig. 2b) jest zmienna w piaskowcu, od niewielkich zawartości z dala od łupku do około 10% w niektórych próbkach z profili z Lubina. Jak można było tego oczekiwać, dolomit graniczny w profilu Lubin 2 wykazuje gwałtowny przyrost zawartości Ca, natomiast nadległy łupek zawiera mniej Ca aniżeli łupki z pozostałych profili. We wszystkich profilach zawartości Ca wzrastają w górę profilu w kierunku skał węglanowych. Zmienność zawartości Mg (Fig. 2c) generalnie odpowiada zmienności zawartości Ca, z wyjątkiem piaskowca we wszystkich profilach, gdzie pozostaje bardzo niska. Koncentracja Fe (Fig. 2d) jest niska w obu profilach z Lubina, wykazując niewielki wzrost w łupku. W profilu z Rudnej, zawartość Fe jest znacząco wyższa w łupku. Zawartości REE i P są niskie w piaskowcach, gwałtownie wzrastają w najniższej części łupku, by następnie zmaleć w łupkach węglanowych, gdzie ich zawartości są jednak wyższe aniżeli w piaskowcu (Fig. 3).

Mineralizacja kruszcowa jest najsilniejsza w dolnej części łupku. Zawartości Cu, Ag i Co (Fig. 4a, b, c) są tu najwyższe we wszystkich profilach. W obu profilach z Lubina zawartość Cu stopniowo maleje w kierunku bardziej węglanowych skał, wykazując jednak wciąż stosunkowo wysokie wartości w najwyższej części profili, przeszło metr powyżej podstawy łupku. W profilu z Rudnej zawartość Cu maleje w górę profilu bardziej gwałtownie i nie wykazuje wzbogacenia w najwyższej części profilu, około 40 cm ponad podstawą łupku. Wszystkie trzy profile zawierają podwyższone zawartości Cu poniżej podstawy łupku, przy czym jest to lepiej dostrzegalne w profilach z Lubina. Wzbogacenie w S (Fig. 4d) ściśle naśladuje wzbogacenie w Cu we wszystkich profilach. Zawartość Ag and Co także wzrasta gwałtownie na granicy piaskowiec (lub dolomit graniczny w profilu Lubin 2) – łupek we wszystkich profilach.

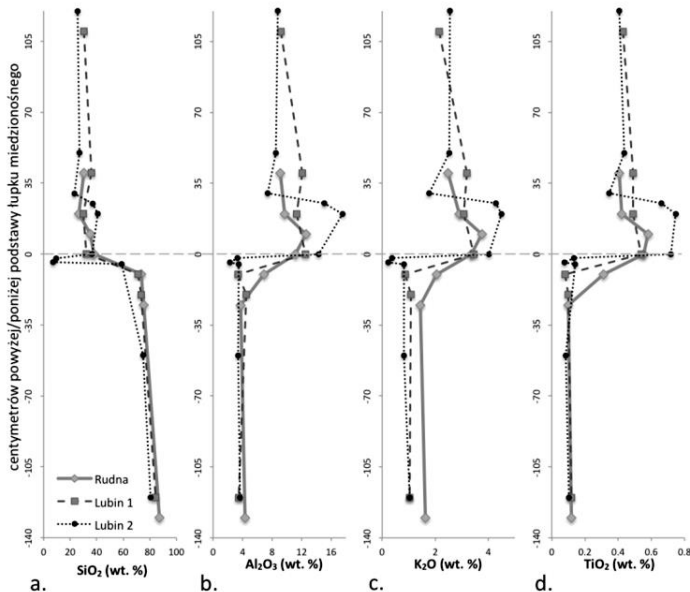


Fig. 1. Zawartości Si, Al, K i Ti w profilach pionowych

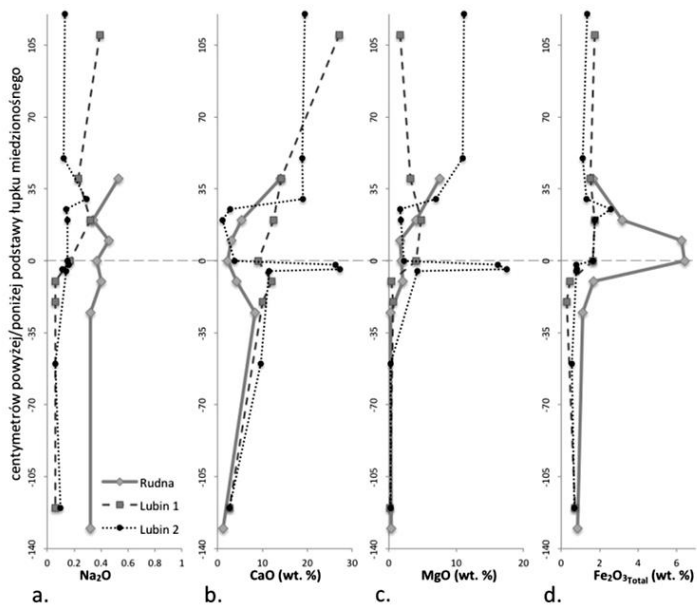


Fig. 2. Zawartości Na, Ca, Mg i Fe w profilach pionowych

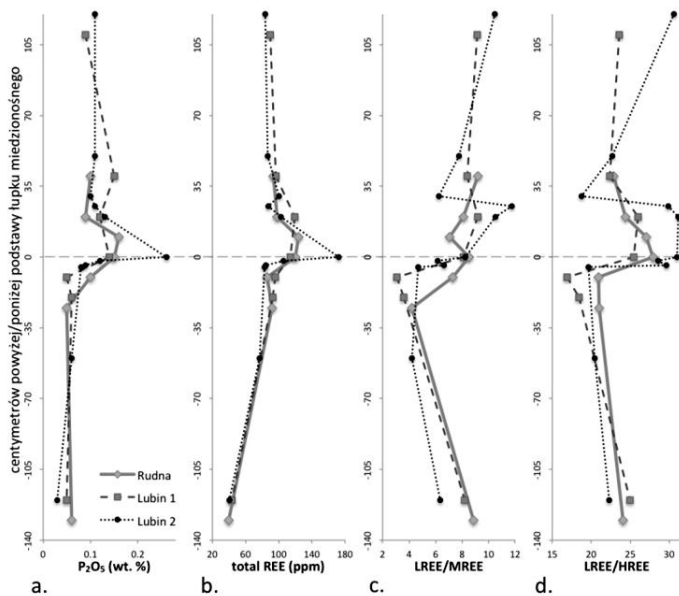


Fig. 3. Zawartości P i REE w profilach pionowych

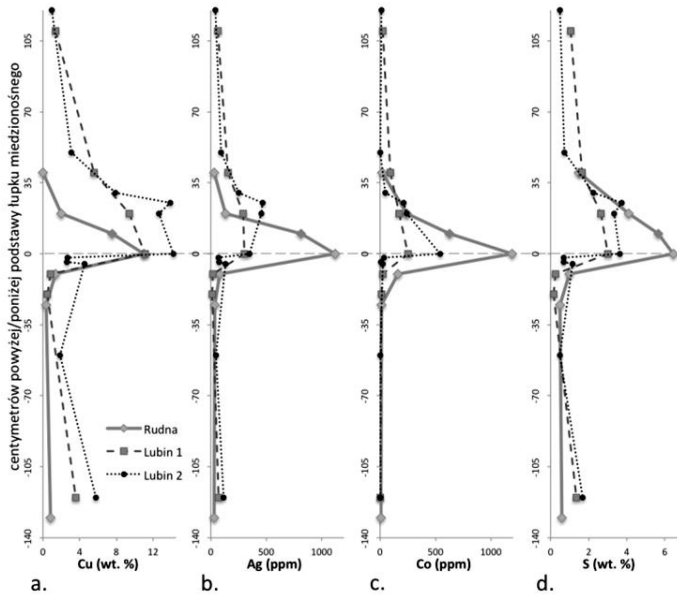


Fig. 4. Zawartości Cu, Ag, Co i S w profilach pionowych

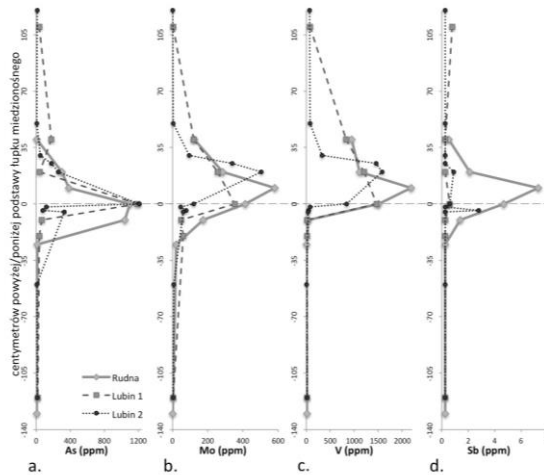


Fig. 5. Zawartości As, Mo, V i Sb w profilach pionowych

W profilu Rudna te zawartości są dwukrotnie wyższe od maksymalnych z profili z Lubina. Zawartości Ag i Co maleją w górę (około 40cm) wszystkich profili. Zawartości Ag, Co i As (Fig. 4b, c, 5a) są, podobnie jak w przypadku Cu, najwyższe w dolnej części łupku wszystkich profili. Jednakże w przeciwieństwie do pozostałych pierwiastków, zawartość As maleje gwałtownie w górę wszystkich profili, przy czym w profilu Rudna obserwuje się wzbogacenie

w As najwyższej części piaskowca. Mo and V (Fig. 5b, c) wykazują maksymalne koncentracje w różnych poziomach stratygraficznych: Lubin 1 – najniższa część łupku, Lubin 2 – 20 cm ponad podstawą łupku i Rudna – 10 cm ponad podstawa łupku. Umiarkowane wzbogacenie w Sb (Fig. 5d) koincyduje z maksymalnymi zawartościami Mo i V w profilu Rudna, ale jest generalnie nieobecne w profilach z Lubina. Szereg innych pierwiastków wykazuje pewne wzbogacenie w łupku w jednym lub więcej profilach, np. Bi (Fig. 6a) w profilach z Lubina, Ni (Fig. 6c) we wszystkich trzech profilach, zaś Sr (Fig. 6b) w profilach Rudna i Lubin 2. Wyższe zawartości Zn (Fig. 6d) występują jedynie w profilu Rudna, gdzie jego koncentracja wzrasta w górę profilu (najwyższa próbka, ok. 40cm). W profilu tym zawartości Pb i Cd korelują z zawartościami Zn, wykazując umiarkowane wzbogacenie w łupku i wzrastając w górę profilu, wraz ze wzrostem zawartości węglanów. Zawartości Pb i Cd są poniżej granicy wykrywalności (odpowiednio <30 ppm i <0.5 ppm) w profilach z Lubina, natomiast w profilu Rudna najwyższe zawartości Pb i Cd wynoszą odpowiednio 11.6 wt. % i 79 ppm.

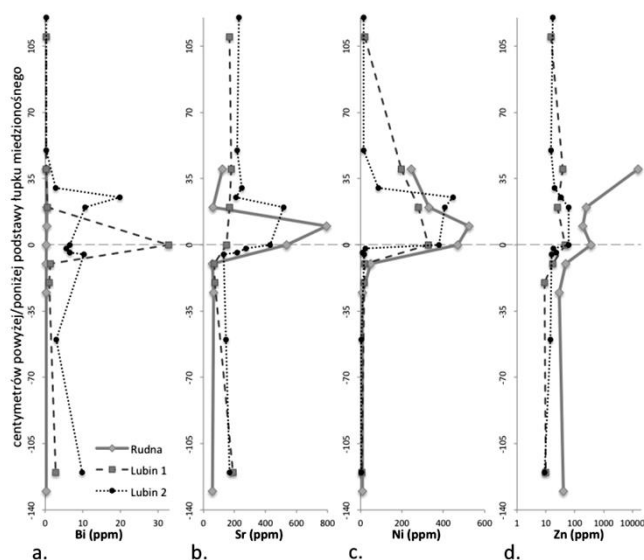


Fig. 6. Zawartości Bi, Sr, Ni i Zn w profilach pionowych

### Ziemie rzadkie REE

Zawartości REE i ich rozkłady są bardzo zróżnicowane pomiędzy litologiami serii złożowej (Fig. 7). W piaskowcu średnia zawartość REE wynosi 82 ppm, zaś w łupkach i dolomicie są to odpowiednio zawartości 140 ppm i 73 ppm. Rozkłady REE są dość podobne w łupkach i dolomicie. Są one raczej płaskie, z silną negatywną anomalią Eu. W przypadku łupku obserwuje się dodatkowo małą pozytywną anomalię Gd. Odmienny jest rozkład REE w piaskowcu. Rozkład jest silnie wypukły z pozytywną anomalią Eu. Piaskowiec jest silnie zubożony w LREE i umiarkowanie wzbogacony w MREE w stosunku do HREE.

W łupku miedzionośnym obserwuje się wyraźne wzbogacenie w MREE, w stosunku do NASC (Fig. 8). Rozkład REE w łupkach miedzionośnych jest zazwyczaj wypukły (wzbogacony w MREE) i wykazuje negatywne anomalie Eu. W jednym z profili (Fig. 8), gdzie

obecny jest łupek miedzio-, ołowio- i cynkowośny, rozkład REE w łupku ołowionośnym pokazuje pozytywną anomalię Eu, w przeciwieństwie do innych łupków i nadległego dolomitu.

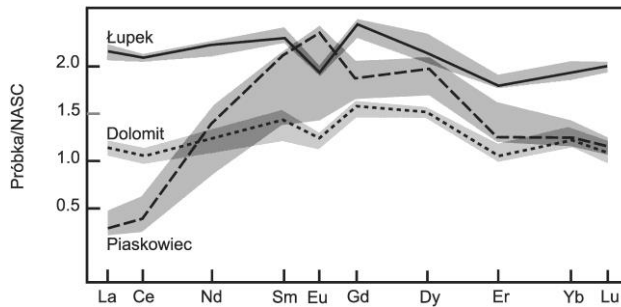


Fig. 7. Rozkłady REE w piaskowcu, łupkach i dolomicie w serii złożowej LGOM (grube linie pokazują wartości w jednym z typowych profili – pole Rudna Główna)

Niezwykle interesujące są zawartości i rozkład REE w jednym z profili, zawierającym unikalne trzy warstwy łupku, przeławiczone warstwami dolomitu (Fig. 9). Najniższy łupek posiada silną mineralizację kruszcową i wysoką zawartość TOC, natomiast podobne wartości w górnych łupkach są zdecydowanie niższe (Tab. 1). Zawartość  $\Sigma$ REE rośnie w dół profilu, od 54 do 171 ppm. Rozkłady REE w tym profilu są generalnie podobne, choć obserwuje się też pewne niewielkie różnice. Najniższe łupki są wzbogacone w LREE, natomiast górny łupek zubożony w HREE (Fig. 9). Wszystkie łupki wykazują silne negatywne anomalie Eu i pozytywne anomalie Gd.

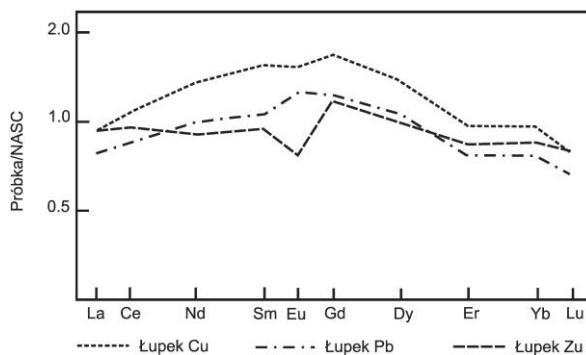


Fig. 8. Rozkłady REE w łupku miedzio-, ołowio- i cynkowośnym, w jednym z typowych profili (pole Rudna Zachodnia; zmodyfikowane za Sawłowicz, 2013)

Tabela 1. Skład chemiczny łupków miedzionośnych powtarzających się w profilu złożowym (pole Sieroszowice) (za Sawłowicz 2013, zmodyfikowana)

Łupek	TOC	C <sub>carb.</sub>	S <sub>tot.</sub>	Cu	Zn	Pb	$\Sigma$ REE
	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm
Górny	0.95	0.27	1.66	6.55	55	92	54
Środkowy	0.97	0.88	1.18	4.40	46	53	81
Dolny	12.36	0.41	4.17	17.05	42	31	171

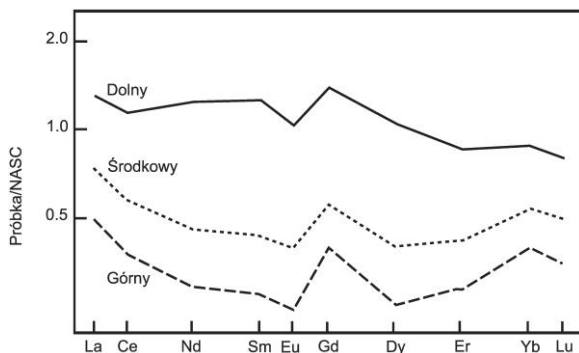


Fig. 9. Rozkłady REE w profilu z powtarzającymi się łupkami miedzionożnymi (pole Sieroszowice; zmodyfikowane za Sawłowicz, 2013)

## Dyskusja

### Skład chemiczny

Wyrażony zawartościami głównych pierwiastków skład chemiczny jest podobny we wszystkich trzech profilach (Fig. 1 i 2). Silna korelacja zawartości Al, K i Ti (Fig. 1b, c, d i 9a) powyżej podstawy łupku wskazuje, że Al zawarty jest głównie w minerałach ilastych, bez znaczącego udziału skaleni, i może być traktowany jako wskaźnik zawartości minerałów ilastych. Zawartości Al i K w najniższej, około 30 cm warstwie łupku sugerują, że illit (zapewne z domieszką minerałów mieszano-pakietowych) stanowi wagowo przynajmniej połowę materiału łupku, a w profilu Lubin 2 więcej niż połowę. Z kolei zawartości Ca i Mg wskazują, że ilość minerałów węglanowych jest niewielka w tymże samym interwale, szczególnie w profilu Lubin 2. Wzrost zawartości Ca i Mg w górę profili wskazuje, że łupek węglanowy, choć nieco zmienny, zawiera około 50% minerałów węglanowych, zaś illit jest drugim pod względem zawartości minerałem w tym typie łupku. Ogólnie można przyjąć, że zawartość głównych pierwiastków we wszystkich profilach jest podobna, jeśli chodzi o materiał skalny goszczący mineralizację, z niewielkimi jedynie różnicami w zawartości minerałów ilastych i węglanowych. Stosunkowo umiarkowane koncentracje REE i P (Fig. 3), ich pozytywna korelacja oraz najwyższe zawartości na granicy piaskowiec-łupek sugerują, że zawartości P i REE pochodzą głównie z macierzystego materiału skalnego, a mineralizacja kruszcowa nie wpłynęła znacząco na ich koncentrację. Przedstawione jednakże w dalszej części artykułu dane, zgromadzone na podstawie znacznie większej ilości próbek, zdają się nie potwierdzać tej sugestii.

Pomimo podobieństwa zawartości głównych pierwiastków i składu mineralnego, obserwuje się znaczące różnice w dystrybucji zawartości pierwiastków, uznawanych zazwyczaj za śladowe, a w tym przypadku wykazujących związki z mineralizacją. Cu i S dobrze korelują ze sobą w profilach z Lubina, jednakże zawartość siarki jest wyższa w stosunku do Cu w profilu z Rudnej (Fig. 4a, d, 11b), co sugeruje, że siarczki Cu dominują w profilach z Lubina, zaś w profilu z Rudnej udział również innych siarczków, np. Cu-Fe lub pirytu może być znaczący. Podobnie jak siarka, zmienność zawartości Ag i Co jest podobna do Cu we wszystkich profilach, jednak pierwiastki te są bardziej wzbogacone w stosunku do Cu w profilu Rudna (Fig. 4a, b, c i 11c). Zawartości Fe i Cu nie są zbyt dobrze ze sobą skorelowane (Fig. 2d, 4a, 10a), pomimo ogólnie pozytywnej korelacji z S (Fig. 10b, 11b). W przeciwieństwie do Cu, Fe



koreluje jednakże lepiej z S w profilu z Rudnej, aniżeli w profilach z Lubina. Koncentracje V (Fig. 10c) i Mo, podobnie jak Ag i Co, wykazują tendencje wzrostowe wraz z Cu w profilach z Lubina i z Rudnej, jednakże w profilu z Rudnej trend ten jest silniejszy. Wzrost zawartości Zn, Pb i Cd, związany z bardziej węglanowymi łupkami w profilu z Rudnej, nie jest obserwowany w węglanowych łupkach z profili z Lubina, co sugeruje, że pierwiastki te były obecne w podwyższonej ilości w mineralizujących fluidach w Rudnej, nie zaś w Lubinie.

Podsumowując, dane geochemiczne zdają się sugerować, że fluidy mineralizujące były nieco odmienne w przypadku profilu z Rudnej i profilu z Lubina. W porównaniu do profili z Lubina, profil z Rudnej zawiera wyższe zawartości Fe, Ag, Co, V, Sb, Pb, Zn, Cd, Sr i S. Z kolei wzbogacenie w Bi jest obserwowane jedynie w profilach z Lubina. Zawartości szeregu innych pierwiastków, np. Cu, Mo, Ni i As, są podobne we wszystkich trzech profilach. Ogólne podobieństwo zawartości głównych pierwiastków w badanych profilach sugeruje, że różnice w zawartości pierwiastków śladowych są najprawdopodobniej związane nie ze zróżnicowaniem oddziaływania skały macierzystej z mineralizującymi fluidami, lecz raczej z różnicami w składzie samych fluidów.

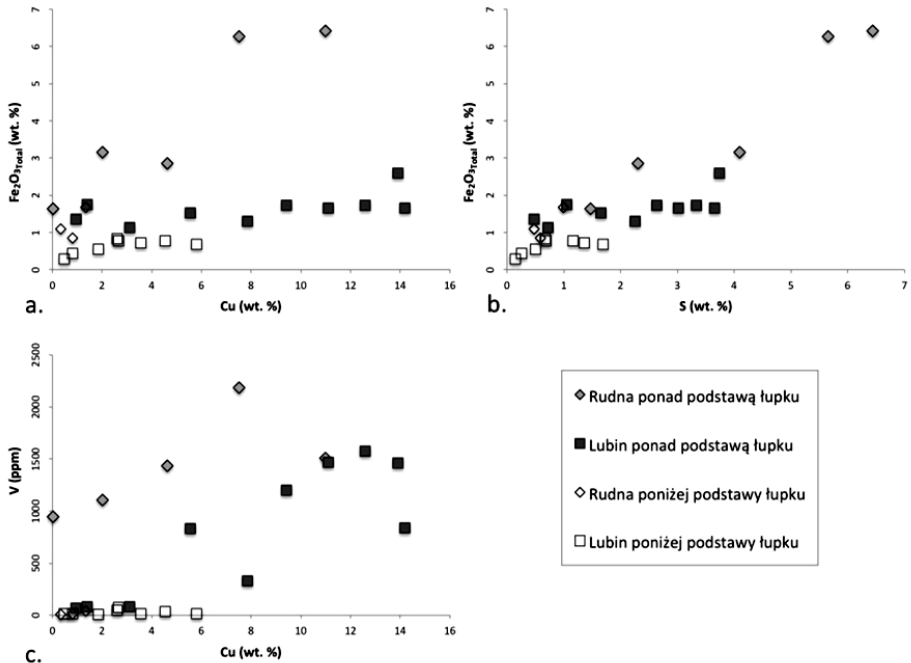


Fig. 10. Korelacja pomiędzy Fe-Cu, Fe-S i V-Cu w wybranych częściach profili

Przedstawione wyniki badań chemicznych są wynikami wstępnymi, niepowiązany jak na razie z badaniami składu mineralnego, które są wciąż w toku. Należy też pamiętać, że zbadane trzy profile są jedynie niewielką częścią bardzo zróżnicowanych profili w całym łupku miedzionośnym strefy przedsudeckiej. Przedstawione wyniki i sugestie genetyczne należy traktować jako element zachęcający do dyskusji nad zróżnicowaniem fluidów, które mineralizowały różne obszary złoża miedzi na monoklinie przedsudeckiej.

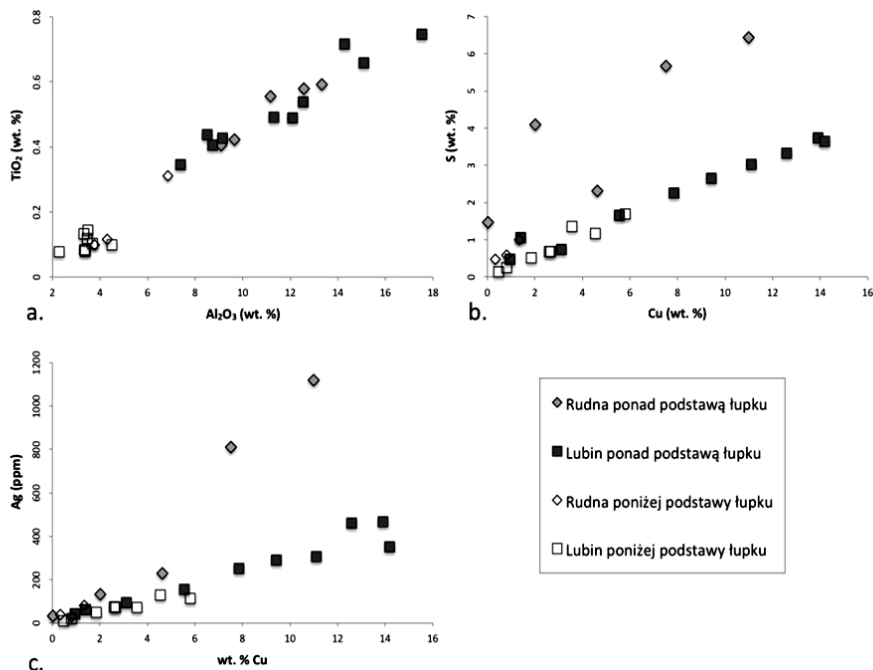


Fig. 11. Korelacja pomiędzy Ti-Al, S-Cu i Ag-Cu w wybranych częściach profilu

### Ziemia rzadkie (REE)

Różnice w zawartości REE i ich charakterystyce pomiędzy łupkiem a pozostałymi skałami serii złożowej odzwierciedlają ich zróżnicowaną mineralogię i historię diagenetyczną, różny udział minerałów ilastych i minerałów ciężkich, a także zapewne materii organicznej. Kilka takich różnic można wskazać na przykładzie piaskowców.

Michalik (2001) opisał z piaskowców Weissliegend niewielkie skupienia cementacyjne złożone z minerałów La i Ce, które, jak zasugerował, mogły precypitować blisko redukcyjnej granicy łupku z roztworów mineralizujących z Rotliegend lub też z roztworów usuwanych z łupku miedzionośnego w trakcie diagenety. Możliwa jest też redystrybucja REE z łupku do węglanów (zob. Schieber, 1988). Pozytywne anomalie Eu w rozkładzie REE w illicie z piaskowców Rotliegend w Niemczech sugerują przeobrażenia skaleni przez migrujące utlenione fluide (Zwingmann et al., 1999).

Negatywne anomalie Eu odzwierciedlają panujące w trakcie depozycji łupku miedzionośnego warunki redukcyjne. Łupki Pb-nośne wykazują pozytywną anomalie europową, w przeciwieństwie do pozostałych łupków i dolomitów. Może to być spowodowane bardziej utlenionymi warunkami w trakcie ich depozycji, co było wcześniej sugerowane na podstawie badań stosunków Ph/Pr w materii organicznej (Large, Gize, 1996).

Stosunkowo wysokie zawartości MREE w badanych łupkach mogą wskazywać na ich wzbogacenie w mineralizujących solankach basenowych z Rotliegend. Rozpuszczanie tlenków/wodorotlenków bogatych w MREE było proponowane przez Johannesson i Zhou (1999) jako prawdopodobne źródło wzbogacenia wód naturalnych w MREE.

Podobne rozkłady REE w trzech łupkach z jednego profilu pionowego wskazują, że zostały one okruszcowane najprawdopodobniej w jednym procesie. Wyraźnie wyższe zawartości REE w spągowej części łupków, w powiązaniu z silniejszym okruszcowaniem, sugerują wpływ roztworów mineralizujących z niżej ległego piaskowca do łupku, prawdopodobnie także z dala od stref Rote Fäule. Silnie laminowany, bogaty w materię organiczną łupek może stanowić nie tylko barierę dla prostopadłego przepływu fluidów (zob. Sutton i in., 2004b), lecz także tworzyć efektywną membranę, gdzie wiele składników mineralnych może zostać zakumulowane.

Stosunkowo niewielki obszar badań i krótki czas depozycji łupku raczej wykluczają znaczące zmiany w skałach źródłowych w czasie depozycji cienkiej warstwy łupku miedzionośnego. Dlatego obserwowane różnice w zawartości REE raczej nie są spowodowane różnym materiałem źródłowym, lecz są efektem procesów diagenetycznych, związanych prawdopodobnie z mineralizacją kruszczową i utlenieniem.

Pomimo kilkudziesięciu lat badań nad genezą, cały szereg zagadnień pozostaje wciąż niewyjaśnionych. Mamy nadzieję, że nasze badania choć w niewielkim stopniu przyczynią się do odpowiedzi na zadawane pytania lub skłonią do zadania sobie nowych pytań.

### Podziękowania

Pragniemy podziękować Dyrekcji KGHM Polska Miedź SA, a nade wszystko geologom z różnych kopalń, za umożliwienie poboru próbek i cenne uwagi. Dziękujemy też Panu Waldemarowi Obcowskiemu za pomoc w przygotowaniu figur.

### Literatura

- BAU, M., 1991. *Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium*. Chemical Geology, 93, 219-230.
- BECHTEL, A. GHAZI, A.M., ELLIOT, W.C., OSZCZEPALSKI, S., 2001. *The occurrence of the rare-earth elements and the platinum group elements in relation to base metal zoning in the vicinity of Rote Fäule in the Kupferschiefer of Poland*. Applied Geochemistry, 16, 375-386.
- BORG, G, PIESTRZYŃSKI, A., BACHMANN, G.H., PÜTTMANN, W., WALTHER, S., FIELDLER, M., 2012, *An overview of the European Kupferschiefer Deposits* in: Hedenquist, J.W., ed., *Geology and Genesis of major copper deposits and districts of the world; a tribute to Richard H. Sillitoe*. Society of Economic Geologists Special Publication, 16, 455-486.
- BLUNDELL, D.J., KARNKOWSKI, P.H., ALDERTON, D.H.M., OSZCZEPALSKI, S., KUCHA, H., 2003, *Copper mineralization of the Polish Kupferschiefer: a proposed basement fault-fracture system of fluid flow*. Economic Geology, 98, 1487-1495.
- JOHANNESSON, K.H., ZHOU, X., 1999. *Origin of middle rare earth element enrichments in acid waters of a Canadian High Arctic lake*. Geochimica Cosmochimica Acta 63, 153-165.
- KARADAĞ, M.M., KÜPELI, S., ARÝK, F., AYHAN, A., ZEDEF, V., DÖYEN, A., 2009. *Rare earth element (REE) geochemistry and genetic implications of the Mortas bauxite deposit (Seydisehir/Konya –Southern Turkey)*. Chemie der Erde, 69, 143-159.
- KUCHA, H., PAWLIKOWSKI, M., 2010, *Badania genezy cechsztyńskich złóż miedzi w Polsce*. Geologia, 36, 513-538.
- LARGE, D.J., GIZE, A.P., 1996. *Pristane/phytane ratios in the mineralised Kupferschiefer of the Fore-Sudetic Monocline, southwest Poland*. Ore Geology Reviews, 11, 89-103.
- LEV, S.M., MCLENNAN, S.M., MEYERS, W.J., HANSON, G.N., 1998. *A petrographic approach for evaluating trace-element mobility in a black shale*. Journal Sedimentary Research 68, Part A, 970-980.

- MARCHIG, V., GUNDLACH, H., MOELLER, P., SCHEY, F., 1982. *Some geochemical indicators for discrimination between diagenetic and hydrothermal metalliferous sediments*. Marine Geology, 50, 241-256.
- MAYER, W., JANCZYSZYN, J., PIESTRZYŃSKI, A., 1992, *REE distribution patterns in Lower Zechstein sediments from Poland – preliminary report*. Mineralogia Polonica, 23, 15-28.
- MICHALIK, M., 2001. *Diagenesis of the Weissliegend sandstones in the south-western margin of the Polish Rotliegend basin*. Prace Mineralogiczne, 91, 176p.
- MICHALIK, Z., SAWŁOWICZ, Z., 2001. *Multi-stage and long-term origin of the Kupferschiefer copper deposits in Poland*. W: Piestrzyński A. (Ed.), *Mineral Deposits at the Beginning of the 21<sup>st</sup> century*. Balkema, 235-238.
- MUMM, A.S., WOLFGGRAMM, M., 2004, *Fluid systems and mineralization in the north German and Polish basin*. Geofluids, 4, 315-328.
- OSZCZEPALSKI, S., 1989. *Kupferschiefer in southwestern Poland: Sedimentary environments, metal zoning, and ore controls*. Geological Association Canada, Special Paper 36, 571-600.
- OSZCZEPALSKI, S., NOWAK, G.J., BECHTEL, A., ZAK, K., 2002, *Evidence of oxidation of the Kupferschiefer in the Lubin-Sieroszowice deposit, Poland: implications for Cu-Ag and Au-Pt-Pd mineralization*. Geological Quarterly, 46, 1-23.
- SAWŁOWICZ, Z., 1994. *REE in shales from the Zechstein copper deposits from Poland*. 9th Symposium IAGOD, Beijing, 325-326.
- SAWŁOWICZ, Z., 2013, *REE and their relevance to the development of the Kupferschiefer copper deposit in Poland*: Ore Geology Reviews, 55, 176-186.
- SCHIEBER, J., 1988. *Redistribution of rare earth elements during diagenesis of carbonate rocks from the Mid-Proterozoic Newland Formation, Montana, USA*. Chemical Geology, 69, 111-126.
- SUTTON, S.J., ALMON, W. R., DAWSON, W. C., ETHRIDGE, F. G., MAYNARD, J. B., 2004a. *Shale characteristics controlling fluid flow: application to Konkola North, Zambian Copperbelt*. Geoscience Africa 2004 Conference, Johannesburg.
- SUTTON, S.J., ETHRIDGE, F.G., ALMON, W.R., DAWSON, W.C., EDWARDS, K.K., 2004b. *Textural and sequence-stratigraphic controls on sealing capacity of Lower and Upper Cretaceous shales, Denver basin, Colorado*. AAPG Bulletin, 88, 1185-1206.
- VAUGHAN, D.J., SWEENEY, M., DIEDEL, G. F., HARANCZYK, C., 1989, *The Kupferschiefer: An overview with an Appraisal of the different types of mineralization*. Economic Geology, 84, 1003-1027.
- WEDEPOHL, K. H., RENTZSCH, J., 2006. *The composition of brines in the early diagenetic mineralization of the Permian Kupferschiefer in Germany*. Contributions Mineralogy Petrology, 152, 323–333.
- ZIENTEK, M.L., OSZCZEPALSKI, S., PARKS, H.L., BLISS, J.D., BORG, G., DENNING, S.E., HAYES, T.S., SPIETH, V., TAYLOR, C.D., 2015, *Assessment of undiscovered copper resources associated with the Permian Kupferschiefer, Southern Permian Basin, Europe*: U.S. Geological Survey Scientific Investigations report 2010-5090-U, 94 p. and spatial data, <http://dx.doi.org/10.3133/sir20105090U>.
- ZWINGMANN, H., CLAUER, N., GAUPP, R., 1999. *Structure-related geochemical (REE) and isotopic (K-Ar, Rb-Sr,  $\delta^{18}O$ ) characteristics of clay minerals from Rotliegend sandstone reservoirs (Permian, northern Germany)*. Geochimica Cosmochimica Acta, 63, 2805-2823.