

BADANIA GENEZY CECHSZTYŃSKICH ZŁÓŻ MIEDZI W POLSCE

Genetic investigations of copper Zechstein deposits, Poland

Henryk KUCHA & Maciej PAWLIKOWSKI

*Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska;
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; e-mail: kucha@geol.agh.edu.pl*

Treść: Złoża Cu Kupferschiefer mogły powstać wskutek mieszania się dwóch solanek. Górna, chłodna solanka była niezmineralizowana i bogata w Na, Ca, SO₄ oraz Cl, pH > 7. Powstała ona w ewaporatach występujących nad złożami Cu na monoklinie przedsudeckiej. Dolna, gorąca solanka była bogata w Mg, K, Cl, SO₄ oraz CO₂, pH < 7 i mogła pochodzić z centralnej, ewaporatowej części basenu cechsztyńskiego z głębokości 6–7 km. Miała temperaturę 200–250°C i migrowała konwekcyjnie ku monoklinie przedsudeckiej wzdłuż spągu węglanów Z1. Proces strącania mineralizacji siarczkowej nastąpił w wyniku mieszania się obu tych solanek o silnym kontraście chemicznym i fizycznym oraz katalitycznego utleniania substancji organicznej czarnych łupków na stosunkowo niewielkich głębokościach monokliny przedsudeckiej. Granica solanek na ogół pokrywała się z kontaktem piaskowiec/łupek Cu. Za istnieniem dolnej solanki związanej z ewaporatami przemawia obecność gniazd i żyłek sylwitu KCl, chlorargirytu AgCl oraz castaingitu potasowego w spągu łupków/stropie piaskowców Cu. Obecność dobrze zachowanych skałeni sodowych w górnej części, zaś skałeni potasowych w dolnej części horyzontu złożowego sugeruje istnienie systemu dwóch solanek. Część złóż miedzi występuje w odcinku profilu pozbawionym łupków. Może to świadczyć, że samo współdziałanie solanek było wystarczające do utworzenia mineralizacji Cu-Pb-Zn o znaczeniu ekonomicznym. Zmienność pionowa rozmieszczenia głównych metali od spągu ku stropowi w sekwencji od hematytu poprzez metale szlachetne do Cu, Pb i Zn jest powszechnie spotykana w złożach Cu Kupferschiefer.

Słowa kluczowe: halokineza, czarne łupki, autooksydacja, dolna gorąca solanka, górna chłodna solanka, KCl, mieszania solanek

Abstract: Kupferschiefer Cu deposits were probably formed as a result of two brines mixing. The upper cold brine (UCB) was base metal-free but rich in Na, Ca, SO₄ and Cl with pH > 7 and originating from evaporates overlying the Cu deposits. The lower hot brine (LHB) was rich in Mg, K, Cl, SO₄, CO₂ and pH < 7 formed in the central part of the Polish Zechstein Basin at a depth of 6–7 km. The LHB was heated up to 200–250°C and was a subject of upward convection towards the Zechstein suboutcrops along the bottom of the Z1 carbonates. The mineralization process was a result of the mixing of the brines LHB and UCB, and catalytic autooxidation of organic matter of the black shale which operated at shallow depth of the Fore-Sudetic Monocline. The boundary of these brines generally overlapped the strike of the black shale. The presence of nests and veinlets of silvite (KCl), AgCl (chlorargirite) and K-castaingite in the black shale bottom speaks in favor of the LHB existence. Parts of shale-free Cu deposits suggest that the action of two brines was capable of accumulation of economic Cu, Pb and Zn ore horizons. Where the boundary of brines overlaps the autooxidation zone (the black shale bottom) and also coincides with a and g radiation of thucholite concentrations of noble metals occur. The characteristic vertical distribution of the quadruplet hematite→Cu→Pb→Zn from the bottom upwards is universal in the Kupferschiefer deposits.

Key words: halokinesis, black shale, autooxidation, lower hot brine, upper cold brine, silvite, brine mixing, convection, base metals

WSTĘP

Geneza złóż Cu występujących w czarnych łupkach cechsztyńskich dyskutowana jest od ponad 60 lat. Początkowo rozważano modele genetyczne typu syngenetycznego, jednakże z biegiem czasu i rozwojem badań ilościowych nad roztworami termalnymi generowanymi w obrębie skorupy ziemskiej zaczęły zdecydowanie dominować poglądy oparte na modelach epigenetycznych (Vaughan *et al.* 1989). Istotny postęp w dziedzinie metod numerycznych w odniesieniu do zjawisk tektonicznych i ich wpływu na generowanie i przepływów roztworów termalnych pod ciśnieniem (Sibson 1996), który nastąpił w ostatnich latach, pozwala konstruować ilościowe modele złóż w powiązaniu z tymi procesami (Blundell *et al.* 2003).

Mineralizacja w mikrokawernach w łupkach dolomitycznych i przestrzeniach interstycjalnych stropu piaskowca jest zjawiskiem pospolitym, podobnie jak mikrorozety gipsu na płaszczyznach uławicenia czarnych łupków. Parageneza w mikrokawernach składa się z następujących minerałów narastających od brzegu kawerny ku środkowi: kalcyt $\pm$ chalkozyn $\pm$ hematyt $\rightarrow$ amalgamaty Ag $\pm$ chlorargiry $\rightarrow$ związek chevrel $\pm$ $(K,Cu)Mo_2(S,Cl)_5 \rightarrow$ gips $\rightarrow$ sylwin. Sylwin osiąga rozmiary do 3–4 mm, zaś poprzedzający go gips może zawierać nawet do 7% wag. Fe i 3.5% wag. Cu, przy czym większość wartości odstępów międzypłaszczyznowych w takim gipsie pojawia się jako refleksy podwójne, co świadczy o wprowadzeniu tych metali w strukturę krystaliczną.

Pospolite lokalnie pojawianie się ww. gipsów, sylwinu oraz castaingitu potasowego skłoniło autorów do ponownego zwrócenia uwagi na rolę solanek w tworzeniu złóż Cu obszaru górniczego Lubin.

STRATYGRAFIA

Polski basen czerwonego spągowca jest częścią wielkiego permskiego basenu europejskiego (PBE) rozciągającego się na 1500 km przy szerokości około 350 km od Anglii, poprzez Niderlandy i Niemcy do Polski.

Obszar górniczy Lubin znajduje się przy południowej granicy PBE na kontakcie tektonicznym z blokiem przedsudeckim. Skały podłoża złożone są z gnejsów proterozoicznych, łupków krystalicznych i granitoidów. Utwory te przykryte są niezgodnie przez zdeformowane utwory karbonu: konglomeraty, piaskowce i mułowce, oraz przez permskie mało zaburzone utwory złożone m.in. z miąższych bimodalnych wulkanitów autunu i skał klastycznych.

Wczesnopermski czerwony spągowiec zbudowany jest z utworów ziarnistych z ziarnami detrytycznymi scementowanymi hematytem lub goethytem oraz lokalnie gipsem oraz z ziarnami skaleni zmienionymi w minerały ilaste (Tomaszewski 1978). Czerwony spągowiec został podzielony na dolny i górny pakiet typu *red beds* (Kłapciński *et al.* 1984). Dolny pakiet ma miąższość do 150 m i składa się od dołu ku górze z czerwono-brązowych konglomeratów, piaskowców i mułowców. Są one przykryte przez ponad 250 m ryolitów, tułów ryolitowych i trachybazaltów, które ku północy obszaru górniczego osiągają miąższość ponad 1000 m (Pokorski 1978, Ryka 1981, Jackowicz 1994, Hoffmann *et al.* 1997). Utwory te lokalnie zawierają do 1000 ppm Cu, Ag, Zn, Pb, Ni i Co. Górny pakiet *red beds*

ma miąższość do 500 m i składa się z konglomeratów oraz piaskowców pochodzących z lokalnych wulkanitów. Typowy czerwony piaskowiec zawiera około 80% kwarcu oraz 20% skaleni z matrycą złożoną z węglanów, gipsu, illitu i kaolinitu. Czerwony spągowiec przykryty jest przez biały spągowiec o miąższości od poniżej 1 m do ponad 40 m. Biały piaskowiec pozbawiony jest hematytu i goethytu, a w rejonie obszaru górniczego zawiera siarczki jako spoiwo i zastąpienia ziarn detrytycznych. Biały spągowiec to w części odbarwiony czerwony spągowiec w czasie transgresji cechsztyńskiej (Konstantynowicz 1971, Błaszczyk 1981, Alexandrowicz *et al.* 1983), choć redukcja spoiwa hematytowego i sulfidacja piaskowców miała najprawdopodobniej miejsce w czasie diagenety (Konstantynowicz 1971, Alexandrowicz *et al.* 1983, Kucha & Pawlikowski 1986).

Kontakt czerwonego i białego piaskowca jest nieostry i nieregularny (Jerzykiewicz *et al.* 1976, Nemec & Porębski 1981). Utwory dolnego permu są zgodnie przykryte przez cyklometry górnego permu i przez triasowy pstry piaskowiec. Stratygrafia podsumowana jest przez następujących autorów: Oberc & Tomaszewski (1963), Jerzykiewicz *et al.* (1976), Peryt (1978), Pokorski (1978), Tomaszewski (1978), Nemec & Porębski (1981) oraz Oszczepalski & Rydzewski (1987). Wapień podstawowy przykrywa białe piaskowce i ma miąższość do 0.3 m. Jest to mikryt z domieszką materiału ilastego zawierający substancję organiczną, lokalnie czysty i mikrytowy. Kupferschiefer, czarny, laminowany łupek, ma ostry kontakt z wapieniem podstawowym lub z białym piaskowcem i zbudowany jest z materiału ilastego, drobnoziarnistego dolomitu i materiału organicznego. Drobne rozety różowego gipsu są pospolite na płaszczyznach laminacji. Kupferschiefer ma miąższość około 1 m, choć najczęściej jego miąższość zmienia się od 0.3 m do 0.5 m. Kupferschiefer jest lokalnie nieobecny w obrębie stref o rozciągłości NW-SE i wtedy nadległy czarny dolomit występuje albo na wapieniu podstawowym, albo na białym piaskowcu (Błaszczyk 1981). Według nowej interpretacji (Markiewicz 2007) w wielu miejscach jest to wynikiem postformacyjnej tektoniki, która spowodowała pojawienie się szeregu lokalnych struktur zrąbów i przemieszczenie materii skalnej i siarczkowej bezpośrednio na granicy cechsztyń-czerwony spągowiec.

Kupferschiefer przechodzi stopniowo w ciemnoszare bogate w materię organiczną wapienie mikrytowe dolomityczne i sparytowe o miąższości do 80 m, zawierające pospolicie gniazda i soczewki gipsu oraz anhydrytu. Węglały stopniowo przechodzą w anhydryty, hality i pozostałe utwory cechsztynu. Według Jowett *et al.* (1987) osady cechsztynu tworzyły barierę kontrolującą przepływ i cyrkulację solanek w czasie diagenety. Utwory cechsztynu ogólnie zapadają ku NE pod kątem 3–6°, ale w pobliżu uskoku Odry kąt zapadania rośnie. W centralnej części basenu cechsztyńskiego występuje ponad 50 wysadów solnych (Fig. 1, Kucha & Pawlikowski 1986).

W głębszych częściach basenu permkiego obserwuje się cztery cykle ewaporacyjne. W obrębie wychodni na monoklinie przedsudeckiej profile cechsztynu są zredukowane do dolnej części pierwszego cyklotemu Z1 (Werra). Wyższe części profilu uległy erozji albo w czasie cechsztynu, albo później, ale przed pstrym piaskowcem (Peryt 1981). Relikty cyklotemu Z1 występują lokalnie także w depresjach na bloku przedsudeckim (Peryt 1981). Mogłoby to oznaczać, że tzw. stary okrąg Cu mógł być połączony z rejonem Lubina. Oba obszary uległy separacji przypuszczalnie w czasie orogenezy laramijskiej (Pokorski 1978) wskutek wyniesienia bloku przedsudeckiego i erozji obecnych tam osadów cechsztynu.

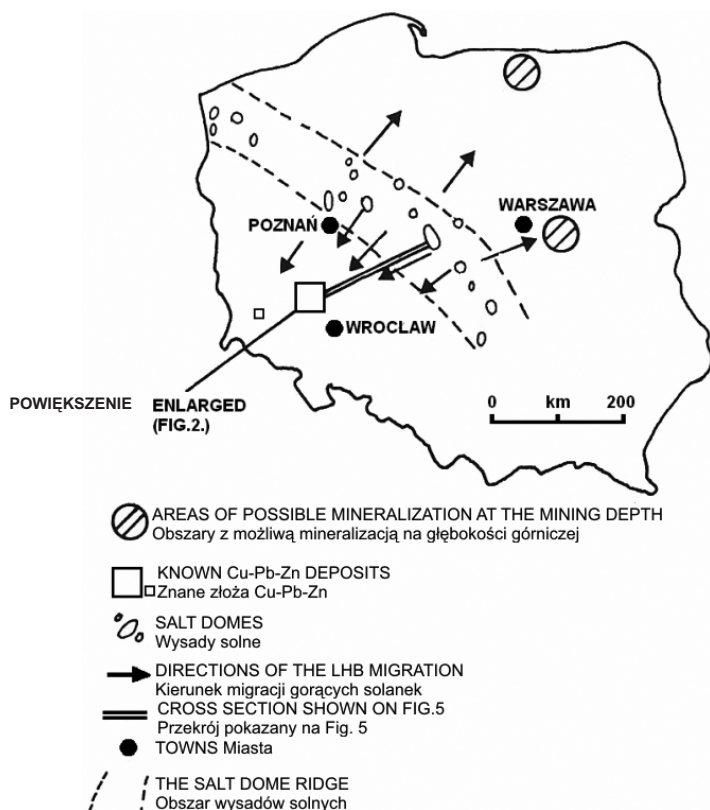


Fig. 1. Mapa Polski ukazująca zależności pomiędzy wysadami solnymi a mineralizacją Cu

Fig. 1. A general map of Poland showing relationship between salt dome area and Cu mineralization

Rozwój tektoniczny centralnej Europy został podsumowany przez Zieglera (1982, 1984). Po hercyńskiej orogenezie nastąpił okres erozji, który pozostawił jedynie lokalnie relikty skał karbońskich w obszarze Lubina. We wczesnym permie okres ekstensywnego ryftu doprowadził do bimodalnego wulkanizmu i utworzenia sedymentacji typu *red beds* w lokalnych depresjach. Późniejszy perm to okres spokoju tektonicznego i szybkiej epikontynentalnej transgresji morskiej połączonej z depozycją ewaporatów cechsztyńskich. Odnowiona tektonika ekstensyjna pojawiła się w triasie i zgodnie z badaniami wieku paleomagnetycznego (Jowett *et al.* 1987) mogła być połączona z główną fazą mineralizacji Cu w obszarze Lubina. W czasie dolnej jury pojawiła się strefa subdukcji pomiędzy platformami prekambryjską i paleozoiczną (monoklina przedsudecka), z czym wiązało się zdeponowanie ponad 1 km osadów w centralnej Polsce. Ekstensyjna tektonika powiązana ze stopniowym otwieraniem się północnego Atlantyku wystąpiła w czasie jury i kredy (Karnkowski 1999). Pochylenie monokliny przedsudeckiej i wyniesienia bloku przedsudeckiego miało prawdopodobnie miejsce w czasie fazy laramijskiej orogenezy alpejskiej (Pokorski 1978). Głównymi elementami podłoża cechsztynu są: linia Tornquista–Teisseyre’a oraz trzy główne systemy uskoku o rozciągłości NW-SE.

MINERALIZACJA

Ekonomiczne zawartości Cu występują głównie w białych piaskowcach (~50% zasobów), czarnym łupku (~20% zasobów) oraz w dolomicie (~30% zasobów). Średnia miąższość horyzontu zmineralizowanego wynosi około 4 m. Zaznacza się horyzontalna zonalność występowania metali wokół Rote Fäule (Rydzewski 1978, Oszczepalski & Rydzewski 1987, Oszczepalski & Rydzewski 1991). Mapy regionalnej zonalności mineralizacji w Polsce opracowali Oszczepalski & Rydzewski (1997). Generalnie zonalność jest następująca: hematyt → (metale szlachetne) → Cu → Pb → Zn → piryt. Zonalność pionowa od spągu ku stropowi jest następująca: płonny hematyt → (metale szlachetne) → rozproszony piryt ± chalkopiryt → chalkozyn → galena → sfaleryt → piryt. Horyzonty Cu, Pb, Zn i piryt mogą się lokalnie nakładać, ale najczęściej występują jako oddzielne horyzonty zmineralizowane w przewadze przez dany metal i są mało zależne od litologii. Mineralizacja jest dyskordantna do litostratygrafii, a jej pozycja w profilu prawdopodobnie zależy od odległości od spągu nadległych anhydrytów i soli. Jednym z dowodów słuszności tej tezy może być bogata mineralizacja z typową zonalnością pionową w profilach wolnych od łupków (Fig. 2–4).

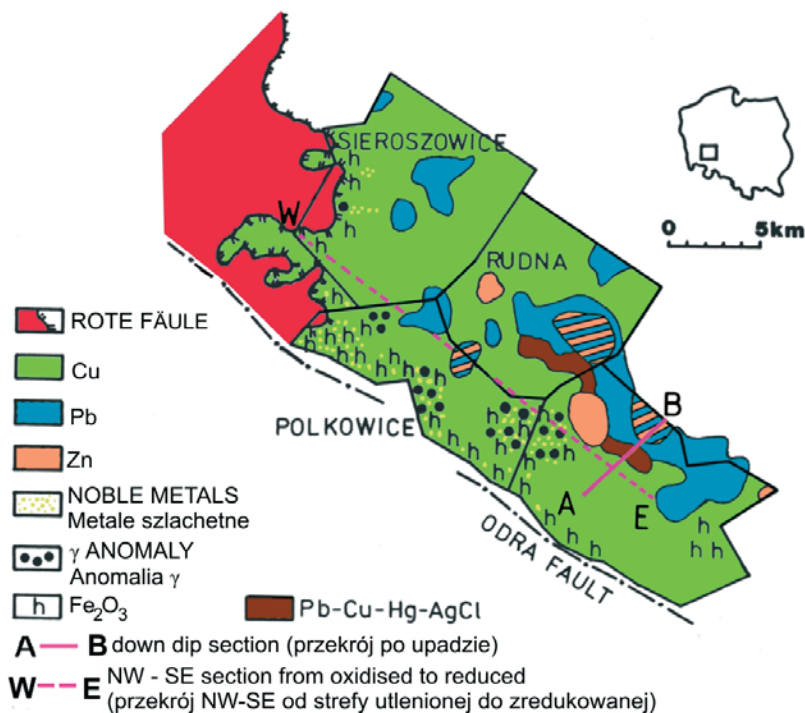


Fig. 2. Mapa złoża Lubin ukazująca podstawowe facje cechsztynu, mineralizację Cu i metali szlachetnych (na podstawie Kucha *et al.* 1993, Piestrzyński *et al.* 1996)

Fig. 2. Map of the Lubin orebody showing distribution of basic Zechstein facies, sulphide mineralization, and noble metal-bearing areas (based on Kucha *et al.* 1993, Piestrzyński *et al.* 1996)

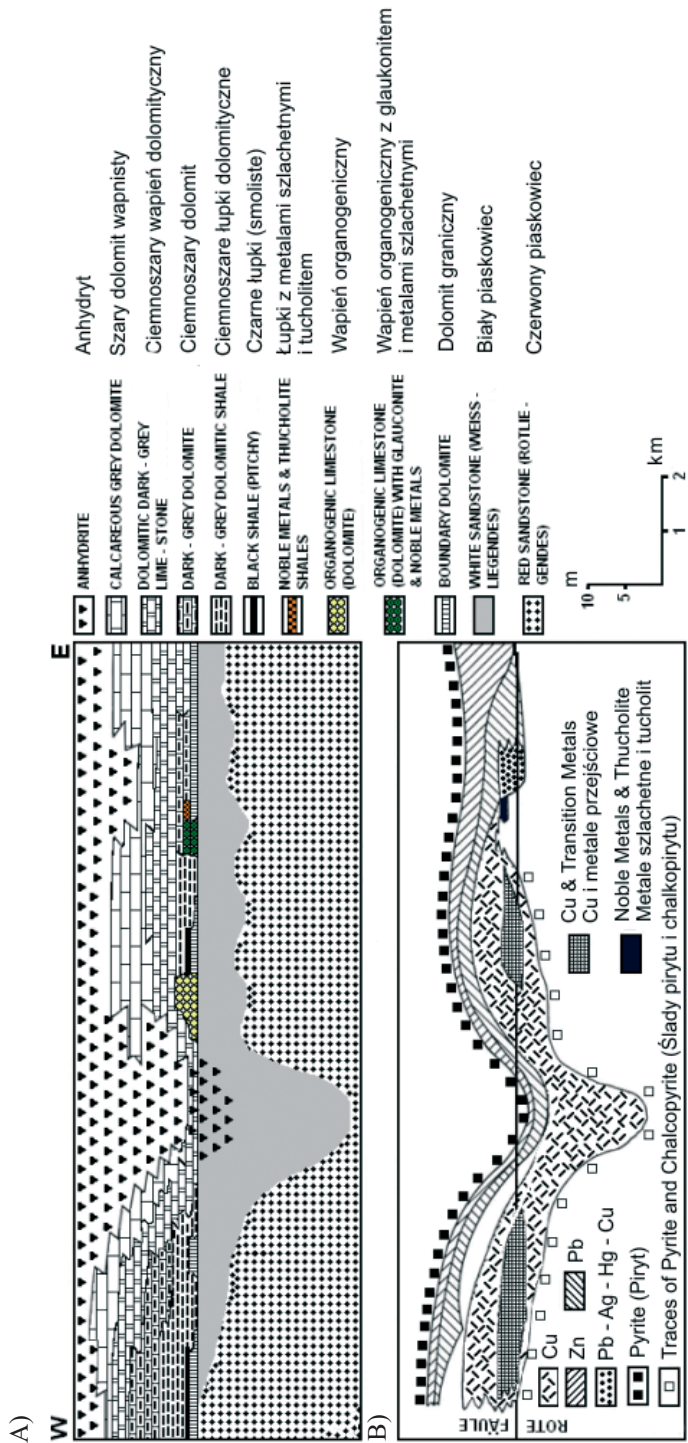


Fig. 3. Uproszczony przekrój W-E przez złoża Lubina (por. Fig. 2): A) stratygrafia; B) siarczki

Fig. 3. Diagrammatic composite cross-section W-E (Fig. 2) of Lubin orebody: A) stratigraphy; B) sulphides

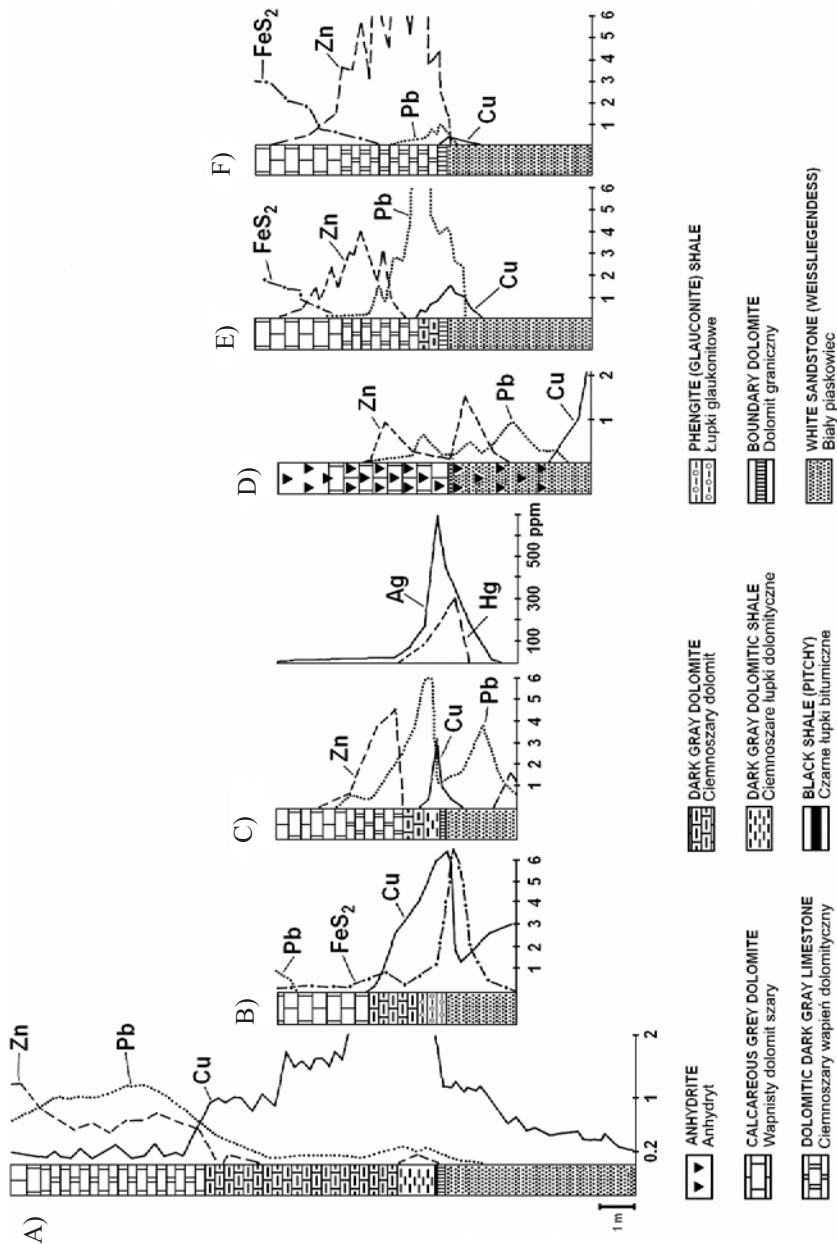


Fig. 4. Rozmieszczenie Cu i metali towarzyszących w typowych profilach złóżowych: A) typowy Cu; B) Cu z fengitem (łupek glaukonitowy); C) Pb-Ag-Hg-Cu; D) Cu w obszarach bez łupków; E) typowy Pb; F) typowy Zn

Fig. 4. Distribution of Cu base metals in typical areas: A) typical Cu; B) Cu with phengite (glauconite shale); C) Pb-Ag-Hg-Cu; D) Cu in shale free host; E) typical Pb; F) typical Zn

Tabela 1

Średnie zawartości głównych pierwiastków w skałach goszczących złoża Cu w % wag. (oraz ppm). Analizy wg KGHM (*n* – liczba analiz)

*Average concentrations of mineralized lithologies in wt. % unless stated otherwise (based on analyses provided by KGHM (*n* – number of analyses))*

Główne składniki <i>Main elements</i>	Płonny piaskowiec <i>Barren sandstone</i>	Piaskowiec anhydrytowy <i>Anhydritic sandstone</i>	Piaskowiec zmineralizowany <i>Mineralized sandstone</i>	Łupek Cu <i>Cu-shale</i>	Dolomit zmineralizowany <i>Mineralized dolomite</i>	Płonny dolomit <i>Barren dolomite</i>
<i>n</i>	15	49	150	270	196	35
SiO ₂	73.53	63.84	69.82	30.63	19.03	15.62
Al ₂ O ₃	3.90	3.49	4.22	10.01	6.18	4.32
CO ₂	5.00	2.89	6.50	9.90	29.16	30.21
CaO	6.97	10.42	7.34	7.94	21.93	26.22
MgO	2.24	0.94	2.19	4.05	11.76	10.97
Na ₂ O	0.29	0.69	0.25	0.32	0.29	0.25
K ₂ O	1.09	1.36	1.11	2.18	1.34	0.89
C _{org}	0.08	0.12	0.40	8.04	0.72	0.36
S _s	0.87	0.53	0.82	2.64	0.71	0.74
S _{SO3}	4.09	12.54	2.91	1.81	1.68	3.63
FeS ₂	0.26	0.18	0.19	0.66	0.54	0.55
FeO	0.38	0.25	0.62	0.49	0.48	0.43
Fe ₂ O ₃	0.70	0.37	0.53	1.01	0.74	0.83
MnO ₂	0.08	0.07	0.16	0.15	0.29	0.23
Cu	0.57	1.88	2.67	10.48	2.10	0.53
Zn	0.0022	0.002	0.04	0.078	0.03	0.09
Pb	0.015	0.021	0.05	0.41	0.14	0.39
Ag (ppm)	39	19	29	186	58	50
Ni (ppm)	48	24	46	278	60	60
Co (ppm)	31	11	19	189	40	40
V (ppm)	45	51	59	1204	120	70
Mo (ppm)	6	8	40	255	30	10

S_s – siarka siarczkowa (*sulphidic S*), SO₃ – siarka siarczanowa (*sulphatic S*)

Tabela 2
Skład chemiczny głównych minerałów siarczkowych ze złóż Cu (% wag.; *n* – liczba analiz)
*Chemical composition of main sulphide minerals from Kupferschifer (wt. %, *n* – number of analyses)*

Minerały <i>Minerals</i>	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Cd	Hg	Pb	<i>n</i>	Zawartość <i>Concentration</i> mean max min
Chalkozyn <i>Chalcocite</i>	0.33 3.91 ≤0.02	≤0.02 0.15 ≤0.02	≤0.02 0.10 ≤0.02		≤0.02	≤0.04 0.24 ≤0.04	0.15 0.24 ≤0.02			≤0.05	66	mean max min
Digenit <i>Digenite</i>	0.83 1.68 0.05	≤0.02	≤0.02		≤0.02	≤0.04	0.16 0.42 ≤0.04			≤0.05	20	mean max min
Bornit <i>Bornite</i>		≤0.02	≤0.02		0.05 0.23 ≤0.02	0.04 3.60 ≤0.04	5.06 49.63 ≤0.04			≤0.05 3.21 ≤0.05	90	mean max min
Chalkopiryt-Ag <i>Chalcopyrite-Ag</i>		0.24 0.88 ≤0.02	0.15 0.60 ≤0.02		≤0.02 0.18 ≤0.02	≤0.04 0.33 ≤0.04	3.69 8.24 0.21		3.37 1.87 ≤0.05	0.23 1.57 ≤0.03	15	mean max min
Chalkopiryt <i>Chalcopyrite</i>		≤0.02	≤0.02		≤0.02	≤0.04	≤0.03 0.11 ≤0.03	≤0.04	≤0.06	≤0.04	24	mean max min
Piryt <i>Pyrite</i>		1.92 12.40 ≤0.02	0.51 1.26 0.09	2.48 5.25 0.16	0.10 0.31 ≤0.02	2.40 9.84 0.20	0.24 1.50 ≤0.03	≤0.04	≤0.06	0.20 0.60 ≤0.05	80	mean max min
Oksysiarzek <i>Oxysulphide</i>		3.26 11.91 0.05	0.59 2.05 ≤0.02	1.77 6.77 0.24	0.05 0.20 ≤0.02	2.46 12.67 0.05	0.51 1.76 ≤0.03	≤0.04	≤0.06 0.34 ≤0.06	1.11 32.28 0.14	39	mean max min
Sfaleryt <i>Sphalerite</i>	0.65 7.00 ≤0.02	≤0.02 0.58 ≤0.02	0.05 1.67 ≤0.02	0.34 0.56 ≤0.04		≤0.04 0.48 ≤0.04	≤0.02 0.21 ≤0.02	0.58 3.55 ≤0.04	≤0.05 0.48 ≤0.05	≤0.06 0.15 ≤0.06	33	mean max min
Galena <i>Galena</i>	0.04 0.27 ≤0.04			0.19 1.00 ≤0.04			0.27 2.70 ≤0.06		≤0.06		40	mean max min
Tenatyt <i>Tennantite</i>	1.80 5.47 0.19				5.39 7.00 1.45	18.48 20.07 10.45	0.79 18.65 ≤0.04		0.20 1.37 ≤0.06	≤0.06	25	mean max min

Główne metale cechsztyńskich złóż miedzi rozmieszczone są w horyzoncie rudnym w sposób niejednorodny. Generalnie można wyróżnić osiem typów mineralizacji w obrębie złóż Cu w Lubinie (Fig. 4). Omówiono je poniżej.

1) Horyzont Cu z metalami przejściowymi

Miedź występuje głównie w stropowej części piaskowca, w łupku oraz w dolnej części nadległych dolomitów (Kucha & Głuszek 1983). Zawartość Cu w łupku może sięgać nawet 30% wag., a średnia zawartość wynosi 10.48% wag. (Tab. 1). Stropowa część piaskowca, dolomit graniczny i spągowa część łupków zawierają od kilkuset do 5000 ppm Ag, V, Mo, Ni, Co oraz As. Pb zazwyczaj występuje osobno ponad horyzontem Cu w ciemnoszarych dolomitach wapnistych. Zn występuje jako osobny horyzont powyżej ołowiu.

Lokalnie zawartość Mo może sięgać kilku procent wagowych w spagu łupków. Jest ona związana z obecnością gniazd i żyłek sylwitu (KCl) oraz K-castaingitu. Zawartość metali towarzyszących jest w łupku 3–10 razy wyższa niż w utworach węglanowych i w piaskowcu. Głównymi minerałami miedzi są: chalkozyn, digenit, bornit, chalkopiryt, kowelin i tennantyt. Głównymi minerałami Cu-nośnymi są: piryt (villamaninit), thiosiarczany Fe, glaukonit (fengit), illit, skalenie i kalcyt.)

2) Piryt – Cu

Piryt bądź obramowuje horyzont Cu, bądź współwystępuje z chalkopirytem i bornitem w łupku glaukonitowym i w nadległych dolomitach. Pb tworzy osobny nadległy horyzont.

Piryt może zawierać do 5.25% wag. Cu (średnio 2.48% wag.). Rzadko występujący villamaninit zawiera 19.00–24.5% wag. Cu (Moh & Kucha 1980). Piryt bogaty jest również w Ni, Co oraz As (Tab. 2).

3) Pb-Ag-Hg-Cu

Ten typ mineralizacji występuje w strefie Pb przy granicy ze strefą Cu. Cu występuje w stropie piaskowca i spagu łupku, Pb – w środkowej i górnej części łupków oraz w nadległych dolomitach. Hg w ilości do 3000 ppm razem z Ag są obecne głównie na styku horyzontu Cu/Pb.

Srebro koncentruje się głównie w łupku, a zwłaszcza w jego dolnej części (Kucha & Głuszek 1983). Głównymi minerałami srebra są: stromeyerit (Cu,Ag)S, mckinstyryt (Ag,Cu)S, srebro rodzime (Salamon 1979), eugenit $\text{Ag}_{11}\text{Hg}_2$ (Kucha 1986), niestechiometryczne amalgamaty srebra, chlorargiryt (Kucha 1990) oraz naumannit (Piestrzyński & Pieczonka 2006). Chlorargiryt jest pospolicie zastępowany przez amalgamaty srebra.

Głównymi minerałami srebronośnymi są bornit, chalkopiryt (moiohoekit, haycockit), melnikovit, tennantyt, chalkozyn i digenit. Szczególnie bogaty w srebro jest melnikovit zawierający 2.82–17.15% wag. Ag (Kucha 1990).

W łupkach dolomitycznych zawartość Hg jest poniżej 1 ppm, w łupkach bitumicznych wynosi *circa* 5 ppm (Kucha 2007), w łupkach w kopalni „Lubin”, na kontakcie stref Cu i Pb z mineralizacją amalgamatów Ag średnia zawartość Hg wynosi 61 ppm (Kucha 1990), a w strefach bogatych w amalgamaty z kopalni „Rudna” do 3000 ppm (Mayer & Piestrzyński 1985, Piestrzyński & Tylka 1992). Minerały Hg występują w paragenezie z hematytem, chalkozynem, nikielinem, kołymitem, chlorargirytem, stroncjanitem, barytem i czerwonym gipsem oraz kalcytem (Kucha 1986, Piestrzyński & Tylka 1992).

Główne minerały Hg to amalgamaty srebra, zawierające do 30.9% wag. Hg: eugenit ($\text{Ag}_{11}\text{Hg}_2$, Kucha 1986) oraz tiemannit (HgSe , Salamon 1979), jak również amalgamaty Pb, stwierdzone także w złożach gazu w czerwonym spągowcu. Amalgamaty Pb zawierają wrostki amalgamatów Cu oraz Ag, a wiek tej paragenety obliczony na podstawie izotopów Pb wskazuje na dolną jurę oraz dolną kredę (Kucha 1990, 1995).

Głównymi minerałami rtęcionośnymi są chalkopiryt-Ag, sfaleryt i tennantyt, substancja organiczna oraz elektrum i minerały Bi (Tab. 2).

4) Horyzont Cu w obszarach bez łupków

Węgłany oddzielające nadległe ewaporaty od białych piaskowców są cienkie i zawierają dużo gipsu i anhydrytu. Stropowa część piaskowca jest cementowana przez anhydryt i tutaj występuje horyzont Zn (wyżej) oraz Pb (niżej), zaś Cu jest poniżej w piaskowcu wolnym od anhydrytu. Horyzont zmineralizowany Cu może osiągać miąższość nawet do 40 m.

5) Typowy Pb

Ołów występuje (Konstantynowicz *et al.* 1971): w obrębie łupków miedzionośnych (ok. 15% zasobów); bezpośrednio ponad horyzontem Cu (ok. 21%); jako izolowany horyzont ponad horyzontem Cu (ok. 63%) i poniżej horyzontu Cu (ok. 5% zasobów). Główny minerał Pb to galena. W spągowej części profilu towarzyszy galenie chalkopiryt oraz w mniejszej ilości mooihoekit i haycockite. W całym profilu notuje się podwyższoną zawartość pirytu.

Głównym minerałem ołowiu jest galena, podrzędnie clausthalit. Głównymi minerałami Pb-nośnymi są piryt, melnikovit, kalcyt i dolomit, natomiast castaingit ołowiowy (PbMo_2S_5), złoto ołowiowe ($\text{Ag}_3\text{Au}_2\text{Pb}$), ołów rodzimy i plattneryt są bardzo rzadkie (Kucha 1981, 1990). W złożach gazu ziemnego w czerwonym spągowcu poza strefą złożową występuje ołów metaliczny oraz szereg amalgamatów Pb.

Galena współwystępuje z pirytem, melnikowitem, chalkopirytem, i sfalerytem.

Podstawowymi minerałami ołowionośnymi są: thiosiarczany (melnikowit) zawierające Pb średnio 1.11% wag. i piryt zawierający średnio 0.20% wag. Pb (Tab. 2). Specjalną pozycję wśród minerałów Pb-nośnych zajmują skalenie potasowe zawierające do 20.53% wag. PbO (Kucha 2007).

6) Typowy Zn

Cynk występuje ponad ołowiem w furcie złożowej bądź jako izolowany pokład ponad horyzontem Cu (Kucha & Głuszek 1983). W mniejszych ilościach cynk jest obecny poniżej horyzontu Cu w piaskowcu.

Głównym minerałem cynku jest sfaleryt zawierający średnio 0.65% wag. Fe oraz 0.58% wag. Cd i $\leq 0.05\text{--}0.48\%$ wag. Hg (Tab. 2).

Głównymi minerałami cynkonośnymi (średnio % wag. Zn) są: tennantyt – 5.39, dolomit – 1.05, skalenie – 0.38 oraz anhydryt – 1.18. Występowanie Zn w anhydrycie może sugerować, że metal ten częściowo pochodzi z nadległych ewaporatów (Piestrzyński 1991).

7) Metale szlachetne i thucholit

Zawartość złota w typowych łupkach miedzionośnych nie przekracza 0.1–0.3 ppm (Harańczyk 1972). W łupkach smolistych może lokalnie sięgać do 10 ppm (Kucha 1973, 1975, 1976a, Salamon 1979). Obserwuje się w tym przypadku mikroskopowe nagromadzenia związków organometalicznych Au w matrycy łupku (Kucha 1973, 1976a, b). Zawartość Pt w takich przypadkach zmienia się od 0.01 ppm do 0.9 ppm przy średniej nieco poniżej 0.1 ppm (Kucha 1990).

Podwyższone zawartości metali szlachetnych stwierdzono dotąd w polu zachodnim złoża Lubin, polach wschodnim, głównym i zachodnim złoża Polkowice oraz w złożu Sieroszowice (Kucha 1973, 1974, 1975, 1976a, b, 1982, 1990, Kucha *et al.* 1993, Salamon 1979, Pieczonka & Piestrzyński 2000, Piestrzyński *et al.* 2002). Metale szlachetne koncentrują się głównie w łupkach oraz łupkach thucholitowych po stronie zredukowanej bariery redoks oraz na znacznym obszarze w rejonie Sieroszowic w stropowej części piaskowca z czerwonymi plamami i w czerwonym łupku, po utlenionej stronie bariery redoks (Piestrzyński *et al.* 2002). Po stronie zredukowanej bariery redoks znajduje się około 1/4 zasobów Au, zaś po stronie utlenionej znajduje się około 2/3 zasobów złota. Po stronie zredukowanej bariery redoks, w spągowej części łupków, zawartość Au, Pd oraz Pt może wzrastać odpowiednio nawet do 3000 ppm, 1000 ppm oraz 340 ppm, przy średniej 40 ppm, 37 ppm oraz 18 ppm (Kucha 1990). W koncentratkach grawitacyjnych z kopalni „Polkowice” stwierdzono 5–55 ppm Au w formie złota rodzimego oraz złotonośnych tellurków Cu-Ag (Kucha *et al.* 1993).

8) Mineralizacja w mikrokawernach w łupkach dolomitycznych i przestrzeniach interstycjalnych stropu piaskowca

Ten typ mineralizacji jest pospolity, ale struktury z nim związane są drobne i zawierają minerały rozpuszczalne w wodzie, takie jak gips i sylwin. Standardowe przygotowanie preparatów polerowanych z użyciem wody powoduje wymycie składników ww. paragenety i stąd brak danych o jej istnieniu z wyjątkiem sporadycznych doniesień (Kucha 2007). Omawiana parageneta składa się z następujących minerałów narastających od brzegu kawerny ku środkowi: kalcyt ± chalkozyn ± hematyt → amalgamaty Ag ± chlorargiryt → związek chevrel ± (K,Cu)Mo₂(S,Cl)₅ → gips → sylwin.

Kolejność pojawiania się minerałów odpowiada rosnącym iloczynom rozpuszczalności ww. związków w wodzie. Krystalizacja 1 cm³ gipsu wiąże 0.48 g wody, co w środowisku mikroporowym jest więcej niż wystarczające do lokalnego strącania nawet sylwinu.

Ten ostatni argument skłonił autorów do ponownego zwrócenia uwagi na rolę solanek w tworzeniu złóż Cu Lubina.

Rote Fäule (RF)

Ekonomiczna mineralizacja zawsze jest związana z czerwoną facją hematytową Rote Fäule (Jung & Knitzschke 1976, Rydzewski 1978, Schmidt 1987). Epigenetyczna definicja facji Rote Fäule (RF) określa tę fację jako obszary, gdzie utlenione metalonośne roztwory wznosiły się konwekcyjnie z czerwonego spągowca i przemieszczały lateralnie wzdłuż

łupków, precypitując metale w następującej kolejności hematyt $\rightarrow$ Cu $\rightarrow$ Pb $\rightarrow$ Zn $\rightarrow$ piryty (Rydzewski 1978, Schmidt 1987, Jowett *et al.* 1986, 1987, Oszczepalski 1994). Intensywna eksploracja obszarów Kupferschiefer w Niemczech i w Polsce wykazała obecność zabarwionych hematytem obszarów niektórych powiązanych z mineralizacją Cu innych bez mineralizacji Cu (Rydzewski 1978, Schmidt 1987). Obszar czerwonych plam zmienia się od kilkunastu metrów kwadratowych (Schmidt 1987) aż do setek kilometrów kwadratowych w Brandenburgii (Rentzsch 1974, 1995) i na peryklinie Żar (Rydzewski 1978). Zabarwienie czerwone występuje jako soczewki, plamy, szliry, warstwy lub warstewki w białym piaskowcu (Vaughan *et al.* 1989), tworzy nodule, laminy hematytowe w białym piaskowcu przechodzące bezpośrednio w laminy chalkozynowe (Kucha & Pawlikowski 1986).

Ogólnie czerwono zabarwione plamy można podzielić na dwa rodzaje (Schmidt 1987):

- 1) stratoidalne czerwone zabarwienie pochodzenia sedymentacyjnego lub wczesnodiagenetycznego zgodne ze stratygrafią i niezawierające Cu oraz innych metali;
- 2) epigenetyczne czerwone zabarwienie nazywane Rote Fäule ściśle powiązane z 2–3% wag. Cu; zabarwienia tego typu zazwyczaj łagodnie przecinają granice stratygraficzne pod małymi kątami rzędu 1–2°; ta cecha uważana jest za najważniejszy dyskryminator między zabarwieniem typu sedymentacyjnego a Rote Fäule (Vaughan *et al.* 1989).

Niestety, zależności pomiędzy synsedymentacyjnym zabarwieniem czerwonym a Rote Fäule mogą być bardziej skomplikowane i RF może być nałożone na czerwone zabarwienie typu synsedymentacyjnego. Czasem granica pomiędzy RF i mineralizacją siarczkową przebiega po spągu czarnych łupków/stropie piaskowca z czerwonymi plamami. W takich przypadkach obserwuje się 0.5–1-metrowy horyzont bogaty w metale szlachetne (Kucha *et al.* 1993a).

W złóżach Lubina facja RF przebiega po stronie SW strefy Cu. Na styku RF i strefy siarczków Cu stwierdza się podwyższoną zawartość metali szlachetnych. Kontakt RF/siarczki przebiega w sposób złożony, przekraczając wielokrotnie granice stratygraficzne (Fig. 2, 3). Strefy z metalami szlachetnymi nie tworzą ekstensywnych ciągłych horyzontów. Są to raczej lokalnie występujące, soczewkowate horyzonty o miąższości 0.5–1.5 m około 1 m poniżej horyzontu Cu.

W złóżach Lubina można wyróżnić dwa typy przebarwień hematytem (Kucha 1995):

- 1) Syngenetyczne:
 - a) Obwódki hematytowe na ziarnach detrytycznych budujących czerwony spagowiec. Identyczne cementy obwódkowe są zachowane wewnątrz zrekrystalizowanego kwarcu na detrytycznym jądrze w zmineralizowanym białym piaskowcu (Kucha & Pawlikowski 1986).
 - b) Zonalne fosforany w węglanach, gdzie niektóre zony zabarwione są przez Fe^{3+} w ilości 8.3–8.6% wag. (Kucha & Pocheć 1983).
 - c) Drobnro rozproszony pigment hematytowy zastępujący Fe-kalcyt zawierający 2–4% wag. Fe.
 - d) Synsedymentacyjne i/lub wczesnodiagenetyczne czerwone laminy hematytowe w piaskowcu (Kucha & Pawlikowski 1986).

Syngenetyczne czerwone plamy nie zawierają siarczków Cu, a zawartość Au nie przekracza 12 ppb.

- 2) Epigenetyczne czerwone plamy reprezentujące Rote Fäule. Są one najpospolitsze w części SW obszaru Lubina. Jednakże mniej intensywne czerwone plamy są obserwowane w całym dystrykcie Cu, nawet w odległości 25 km od kontaktu RF/siarczki ku wschodowi.
- a) Hematyt pospolicie tworzący zrosty myrmekitowe z bornitem, chalkopirytom, chalkozynem, digenitem, stroncjaniem i gipsem. Zrosty myrmekitowe hematyt + siarczki Cu wskazują na równoczesną precypitację tych minerałów w warunkach zbliżonych do Eh około -0.2 oraz pH około 8.5 (Kucha 1980). Hematyt paragenetyczny z siarczkami zawiera do 0.82% wag. Cu. Jest to najpospolitszy typ hematytu związanego z głównym etapem mineralizacji Cu. Wiek resztkowej magnetyzacji ww. hematytu szacowany jest na $240\text{--}230$ Ma (Jowett *et al.* 1987). Zawartość Au związana z tym hematytem nie przekracza 1 ppm.
 - b) Zastępowanie żelazawych minerałów skałotwórczych (Fe-kalcyt, Fe-dolomit, Fe-miki, glaukonit, Fe-fosforany) przez siarczki z równoczesnym wydzieleniem drobnego hematytu (Kucha, 1985). Ten rodzaj hematytu występuje w całym złożu i mógł powstać w trakcie dowolnego stadium tworzenia się złoża.
 - c) Hematyt przecinający wertykalne żyłki chalkopiryty, które przecinają siarczki głównego etapu mineralizacji Cu. Siarczki Fe-Cu są zastępowane przez hematyt i goethyt z równoczesnym tworzeniem się kowelinu. Część Cu jest utleniana i wymywana. Równocześnie następuje precypitacja clauthalitu, metalicznego złota, arsenków i arsenianów palladu. Zawartość metali szlachetnych osiąga kilkadziesiąt ppm.
 - d) Zespół kalcyt-gips-hematyt-nikielin-amalgamaty Ag wypełniający spękania w piaskowcu, dolomicie granicznym i łupku. Hematyt tworzy rozległe halo wokół takich spękań (Kucha 1986). Żyłki te przecinają wszystkie wcześniejsze siarczki. Z rzadka zawartość Au może osiągnąć poziom kilku ppm.

Relacje pomiędzy siarczkami a minerałami skałotwórczymi

Minerały skałotwórcze często wykazują znaczne domieszki metali ciężkich. Skalenie potasowe mogą zawierać duże ilości Cu, Pb, Zn, As, Ni, Co, a także Mo (Kucha 1985). Zawartość Pb może sięgać w skałeniach nawet do 20.53% wag. Skalenie metalonośne zastępowane są przez chalkozyn, galenę, sfaleryt, arsenki Ni-Co bądź castaingit. Produkty zastępowania zawierają także kwarc, illit, dolomit i Cu-fengit.

Nadmiar Si uwalniany przy zastępowaniu skałeni przez illit jest strącany *in situ* w postaci rekryształizacji detrytycznego kwarcu. Opiswany proces obserwuje się pospolicie w stropowej części białego piaskowca, gdzie często pierwotną obecność detrytycznych skałeni rozpoznaje się tylko dzięki ich reliktom i zachowaniu się ilastego spoiwa błonkowego w masywnym chalkozynie (Kucha 1985). Metale ciężkie zostały wprowadzone w strukturę skałeni detrytycznych przez wymianę jonów z metalonośną solanką wolną od zredukowanej siarki. Z chwilą ustalenia się warunków redukcyjnych metalonośne skałenie zostało w znacznym stopniu zastąpione przez siarczki Cu, Pb, Zn etc. (Kucha 1985). Obserwowane procesy zastępowania sugerują istnienie dwu różnych solanek – jednej metalonośnej i drugiej zawierającej zredukowaną siarkę.

W łupkach z kopalni „Lubin” występuje Cu-glaukonit zawierający do 17.58% wag. CuO (Tab. 2). Glaukonity takie zastępowane są przez chalkopiryt, bornit, pirit i digenit. Glaukonit miedziowy powstał w wyniku wymiany jonowej pomiędzy metalonośną, utlenioną

solanką a glaukonitem osadowym obecnym w łupkach oraz w efekcie podobnej wymiany jonowej z plagioklazami wapniowymi w piaskowcu (Kucha 1985). W etapie późniejszym miedzionośne minerały ilaste zostały zastąpione przez siarczki metali w reakcji ze zredukowanym roztworem bogatym w H_2S .

Kalcyt zawiera do 2.69% wag. Cu (Tab. 2). Jest on zastępowany przez chalkozyn z równoczesnym wydzieleniem Fe^{2+} ze struktury kalcytu w postaci drobnych, rozproszonych kryształów hematytu (Kucha 1985). Sugeruje to, iż Fe^{2+} wprowadzone w strukturę minerałów skałotwórczych (węglany, minerały ilaste) w czasie diagenetyzacji służyło do redukcji siarki siarczanowej w toku późniejszej mineralizacji.

Procesom zastępowania przez siarczki podlegał również dolomit Zn-Pb (Kucha 1985).

Materia organiczna wzbogacona jest w szereg metali. W czasie jej zastępowania przez węglany na kontakcie tych dwu substancji wydzielają się rodzimki Au, Au-Pt, Pd-Bi, a także arsenki palladu, clauszthalit, arsenki Ni-Co etc. (Kucha 1981). Ten zespół mineralny jest rezultatem katalizacyjnego utleniania substancji organicznej. Katalizatorami utleniania są metale przejściowe, zaś proces katalizy był wzmocniany promieniowaniem γ uranu. W procesie tym katalizatory metaliczne po zredukowaniu przechodzą w formę nierozpuszczalną i ulegają precypitacji, zaś utleniona substancja organiczna tworzy węglany (Kucha 1981). Warto dodać, że metale szlachetne, a zwłaszcza platyna, są jednymi z najlepszych katalizatorów procesów utleniania substancji organicznych.

Ilościowa ocena produktów zastępowania skałeni, glaukonitu i węglanów przez siarczki w porównaniu z całkowitą ilością siarczków prowadzi do wniosku, że 10–30% miedzi siarczkowej mogło być przejściowo wprowadzone w strukturę minerałów skałotwórczych (Kucha 1985). Opisane procesy zastępowania minerałów skałotwórczych sugerują również obecność dwu roztworów: jednego utlenionego bogatego w K, Mg i metale ciężkie (lecz wolnego od siarki siarczkowej) oraz drugiego wolnego od metali ciężkich, lecz bogatego w H_2S i Na (Kucha 1985).

Procesy redukcji siarki siarczanowej zachodziły również kosztem żelaza dwuwartościowego obecnego w strukturze minerałów skałotwórczych. Zjawiska takie są na tyle częste, że upoważnia to do postawienia tezy, iż strefa złożowa została „przygotowana” w czasie sedymentacji i wczesnej diagenetyzacji na przyjęcie późniejszej mineralizacji kruszcowej. Przygotowanie to polegało na wprowadzeniu Fe^{2+} w strukturę minerałów skałotwórczych. Żelazo dwuwartościowe, obok substancji organicznej, służyło w toku późniejszych etapów mineralizacji kruszcowej jako reduktor siarki siarczanowej i jonów miedziowych.

Etapy mineralizacji

Vaughan *et al.* (1989) wyróżnili cztery typy mineralizacji w złożach Kupferschiefer:

- 1) synsedymentacyjna mineralizacja złożona z pirytu framboidalnego i około 100 ppm metali;
- 2) wczesnodiagenetyczny typ średniej mineralizacji około 2000 ppm metali podstawowych pochodzących z utworów bezpośrednio podścielających;
- 3) późnodiagenetyczna mineralizacja rudna około 3% wag. metali podstawowych występująca na obrzeżach basenu czerwonego spągowca pochodząca z utlenionych roztworów solankowych basenu sedymentacyjnego;
- 4) postdiagenetyczne, strukturalnie kontrolowane żyły bez praktycznego znaczenia złożowego.

Pięciostadialny model przedstawili Wodzicki & Piestrzyński (1994), rozszerzając model Vaughana *et al.* (1989) o etap epigenetyczny, który wprowadził wokół piaskowców anhydrotowych i pod nimi bogatą rudę Cu. Ten ostatni etap związany jest prawdopodobnie z tektoniką fazy laramijskiej, która miała miejsce pomiędzy późną kredą a wczesnym oligoceniem i przejawiała się w postaci licznych, choć drobnych przemieszczeń horyzontalnych i wertykalnych. Ta wcześniejsza tektonika miała miejsce na kontakcie Kupferschiefer/biały piaskowiec, powodując intensywną foliację łupków, ta druga wytworzyła szereg wielokrotnych pionowych, drobnych uskoków o przemieszczeniu rzędu kilku – kilkudziesięciu centymetrów w obrębie łupków i stropowej części piaskowca, prowadząc do lokalnie silnego przemieszczenia i wzbogacenia już istniejących siarczków. Rudy przypuszczalnie obecne na bloku przedsudeckim po jego wypiętrzeniu uległy redepozycji po stronie zrzucanej, podnosząc zawartość Cu (Markiewicz 2007).

GENEZA DOLNYCH GORĄCYCH SOLANEK (DGS) I GÓRNYCH ZIMNYCH SOLANEK (GZS)

W najgłębszych częściach basenu cechsztyńskiego utwory solne poddawane były wzrastającemu naciskowi skał nadległych. Równocześnie temperatury na tych głębokościach przekraczały 200°C (Majorowicz *et al.* 1983), a podścielający czerwony spągowiec i dolny paleozoik stanowić mogły bogate źródło metali, ponieważ gorące solanki znakomicie ługują metale (Bischoff *et al.* 1981). Solanki pod ciśnieniem mogły zostać wciśnięte w horyzont wodonośny czerwonego spągowca przez ruchy halokinetyczne i migrować w kierunku wychodni cechsztynu. Stwierdzone solanki pod wysokim ciśnieniem w obszarze wykładów solnych i w obrębie czerwonego spągowca (Fig. 5, 7) sugerują, że taki przepływ solanek istotnie mógł mieć miejsce (Bojarski *et al.* 1976, Bojarska & Bojarski 1981).

Solanki migrujące poprzez piaskowce i konglomeraty czerwonego spągowca zawierające detrytus skał wulkanicznych i magmowych powodowały alterację tych skał i w rezultacie uległy wzbogaceniu w metale ciężkie, K i Mg.

Ruchy halokinetyczne powodowały zmiany w systemie hydrologicznym i wspomagały wyrzucania solanek ku wychodniom poprzez przepuszczalne piaskowce i konglomeraty czerwonego spągowca (Fig. 5), ponieważ migracja solanek DGS bezpośrednio ku górze była blokowana przez nieprzepuszczalne łupki. Podobny skutek mógł spowodować efekt pompowania sejsmicznego związany dynamicznym formowaniem stref sieci spękań (Sibson 1996). W miarę ucieczki ku wychodniom solanka ulegała ochładzaniu, ciśnienie się zmniejszało i pojawiła się możliwość mieszania się z nadległą zimną solanką GZS, co w połączeniu z katalizą materii organicznej czarnych łupków dostarczyło zredukowanej siarki i wywołało precypitację siarczków metali. Dodatkowe gorące solanki w obszarze Lubina mogły być generowane przez nacisk wywołany przez lateralne naprężenia i ruchy bloku przedsudeckiego. W czasie trzęsienia ziemi otwarte i wypełnione solanką spękania były zamykane, a solanka wyciskana i przemieszczana na kontakcie czarny łupek/biały piaskowiec (Blundell *et al.* 2003). Szacowana objętość tak generowanej solanki w obszarze Lubina wynosi 6000 km³ przy założeniu 60 ppm Cu w roztworze. Obszar zmineralizowany Cu wokół Poznania i Ostrzeszowa (Fig. 7) jest znacznie większy niż ten w rejonie Lubina i znacznie

bliższy wysadów solnych. Wydaje się więc, że kombinacja roztworów generowanych tektonicznie i halokinetycznie może się wzajemnie uzupełniać. Możliwość taką sugeruje również występowanie ołowiu metalicznego i amalgamatów ołowiu w obrębie złóż gazu w czerwonym spagowcu na północ od Lubina, które wykazują dwa różne datowania wiekowe przeprowadzone na podstawie izotopów Pb: 1) dolnej jury w złożach o wysokim stosunku Pb/Hg, zawierające Cu metaliczną i srebro oraz 2) dolnej kredy w złożach o niskim stosunku Pb/Hg (Kucha 1995, Kucha *et al.* 1993a, b).

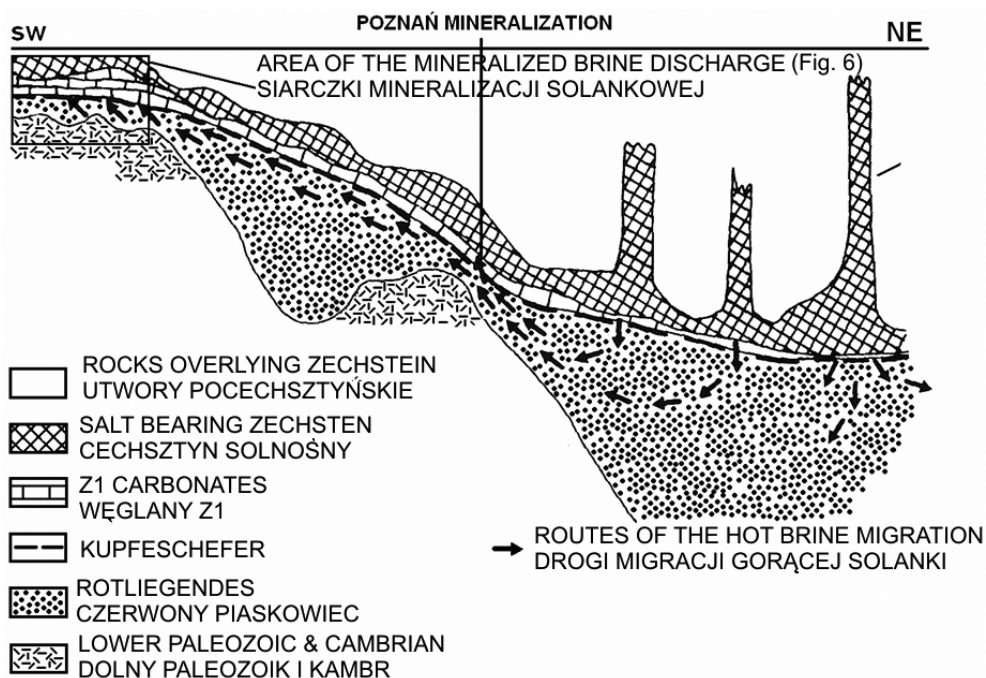


Fig. 5. Uproszczony przekrój NE-SW przez monoklinę przedsudecką od wysadów solnych do złoża Lubin (por. Fig. 1, 2)

Fig. 5. Simplified NE-SW cross-section showing idea of formation and migration of the hot mineralised brine (section location in Fig. 1, 2)

Uwzględniając alteracje w obrębie strefy złoża spowodowane przez DGS, sugerować można następujące jej parametry: $\text{pH} \sim 7$, $\text{Mg} > \text{Ca}$ (dolomityzacja plagioklazów), $\text{K} > \text{Na}$ (korozja albitu, ortoklaz nienaruszony), $\text{Cl} > \text{SO}_4$ (strącanie chlorargirytu zamiast siarczków, strącanie KCl zamiast NaCl) oraz CO_3 (Kucha 1985). Alteracja powodowana przez GZS w górnej części horyzontu zmineralizowanego i ponad nim sugeruje następujące parametry nadległych solanek: $\text{Na} > \text{K}$ (albit zachowany, ortoklaz zastępowany), $\text{Ca} > \text{Mg}$ (kalcyt), $\text{SO}_4 > \text{Cl}$ (gips) oraz $\text{pH} > 7$ (Kucha 1985). Wiek tych wystąpień został określony na podstawie izotopów Pb.

GZS na monoklinie przedsudeckiej mogła powstawać wskutek subrozji lub/oraz diagenetycznej transformacji gipsu w anhydryt $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, co obserwowane jest w szlifach jako pseudomorfozy drugiego po pierwszym. Subrozja mogła wystąpić (Wagner *et al.* 1981): 1) na początku cyklotermu Z2 wskutek regresji, 2) w rezultacie transgresji na początku cyklotermu Z3, 3) w efekcie regresji w czasie cyklotermu Z4 i erozji ewaporatów, 4) w wyniku infiltracji wód kenozoicznych, która kontynuuje się do dziś.

Dyskutowany model dwusolankowy wymaga, aby obie solanki generowane były w tym samym czasie. Zgodnie z założeniem, że solanki były generowane zarówno przez zjawiska tektoniczne (Blundel *et al.* 2003), jak też halokinezę, złoża mogły powstawać bardzo wcześnie. Jeśli ograniczymy się tylko do halokinezy jako mechanizmu napędzającego dyskutowany model, stwierdzimy, że najkorzystniejsze warunki dla tego modelu występowały w czasie pstrego piaskowca (Kucha & Pawlikowski 1986).

Obszar mieszania się dwóch solanek na monoklinie przedsudeckiej znajduje się nad wychodniami czerwonego spągowca. Takie struktury mogą skupiać wypływ solanek na stosunkowo ograniczonym obszarze, tworząc ekonomiczną mineralizację (Cathles & Smith 1983). Mieszanie się tych solanek miało miejsce w obrębie węglanów Z1 powstałych w środowisku płytkiego basenu. Węglany te charakteryzowały się wysoką przepuszczalnością i porowatością (Wagner *et al.* 1981), a więc były dobrym środowiskiem dla efektywnego mieszania się ww. solanek, włączając w to stropową część białego piaskowca (Fig. 3, 4 i 6).

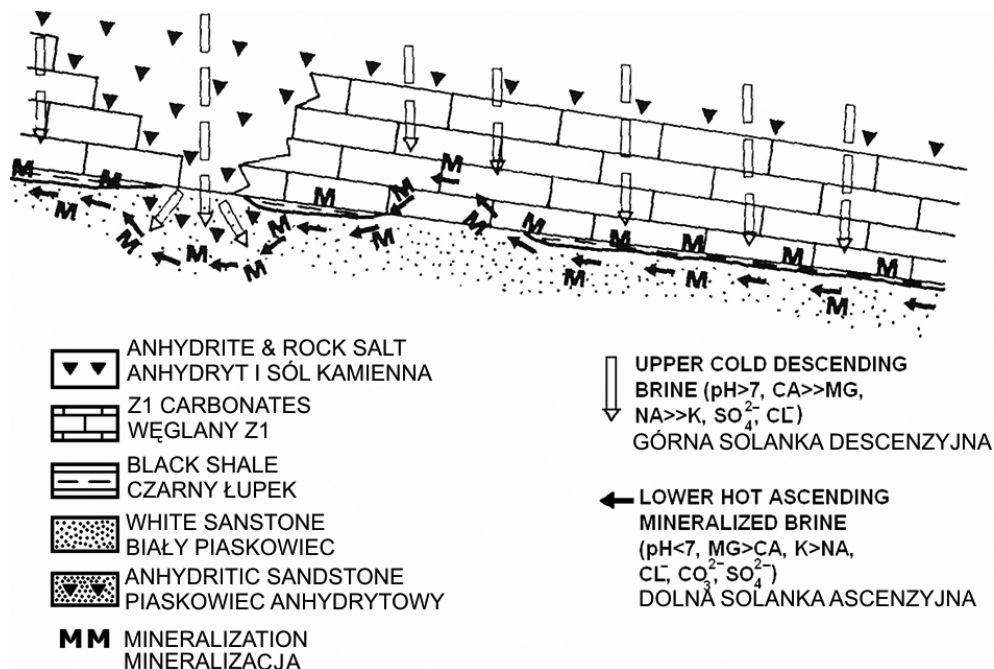


Fig. 6. Ogólna idea złożotwórczego mechanizmu dwusolankowego

Fig. 6. A general idea of the ore zone mineralization as a result of physico-chemical properties of rocks and hydrochemical equilibrium between two brines

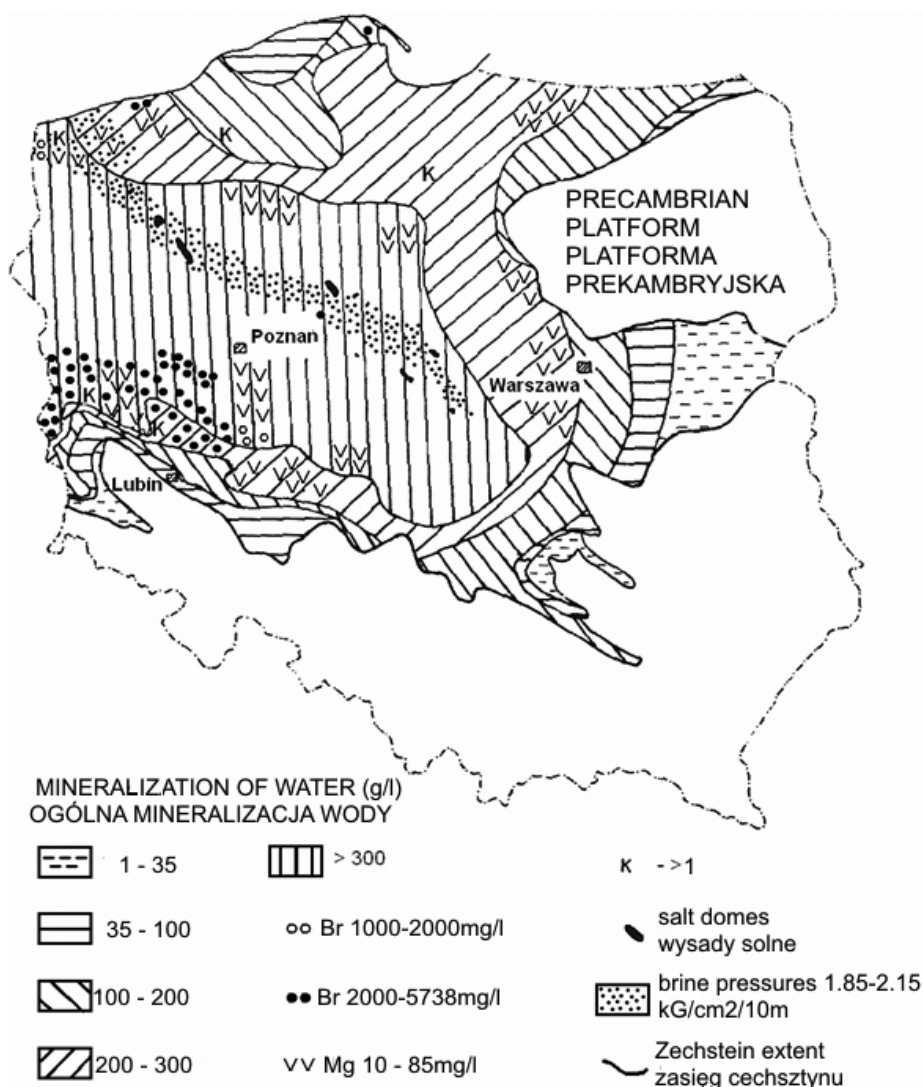


Fig. 7. Hydrochemiczna mapa cechsztynu (za Bojarska & Bojarski 1981)

Fig. 7. Hydrochemical map of the Zechstein (after Bojarska & Bojarski 1981)

Dwusolankowy model mineralizacji

W obszarze monokliny przedsudeckiej metale w czarnych łupkach były koncentrowane w rezultacie mieszania dwu solanek; lokalnej zimnej zstępującej solanki (GZS) z nadległych ewaporatów oraz gorącej (DGS) migrującej pod łupkiem (Fig. 6). Miąższość strefy mieszania dwu solanek zależała od miąższości i litologii węglanów Z1, ich porowatości i przepuszczalności. W obrębie łupków i w stropie piaskowca precypitowały głównie: Cu,

Ni, Co, V, Mo, As i Fe jako katalizatory utleniania substancji organicznej (Waters 1963) oraz katalitycznej desulfuryzacji tej materii (Kucha 1982, 1983). Wyżej w obrębie węglanów metale ulegały precypitacji proporcjonalnie do zmniejszającej się ilości Mg i CO₂ wskutek postępującej dolomitizacji oraz wskutek stopniowego wzrostu pH w miarę zbliżania się do nadległych ewaporatów i w efekcie rosnącego stężenia GZS.

Ołów precypitował ponad granicą DDGS/GZS, podczas gdy Zn koncentrował się wyżej w obrębie GZS bogatej w Na, Ca, i SO₄ oraz pH >> 7. W rezultacie powstała trójwarstwowa precypitacja od dołu ku górze Cu-Pb-Zn (Fig. 3, 4).

Powyższe rozważania sugerują, że niskie pH związane z procesami oksydacji materii organicznej w czarnych łupkach i stropowej części piaskowca powodowało precypitację siarczków Cu i innych metali przejściowych w postaci dolnego horyzontu rudnego tripletu Cu-Pb-Zn. Ponad łupkiem występował horyzont wzbogacony w H₂S promujący akumulację PbS. Najwyższy horyzont tworzył się przy wysokim pH GZS w warunkach sprzyjających akumulacji ZnS. Podobne rozumowanie można również odnieść do przyczyn lateralnej zonalności Cu-Pb-Zn, poczynając od RF. W obszarach bliskich RF akumulowały Cu i metale przejściowe przy niskim pH powodowanym procesami autooksydacji. W strefach coraz bardziej odległych wskutek progresywnie rosnącego pH najpierw precypitował Pb, a potem Zn.

W profilach z wysokimi zawartościami Pb i Zn miedź występuje jako katalizator utlenienia i desulfuryzacji materii organicznej i jest obecna samotnie na granicy dwu środowisk – redukcyjnego (czarny łupek) i utleniającego (piaskowiec z czerwonymi plamami) (Fig. 3, 4). Rtęć i srebro wykazują podobny typ rozmieszczenia (Fig. 4).

Istotnym argumentem przemawiającym za znaczącym wpływem mieszania dwu solanek w czasie tworzenia złóż Kupferschiefer jest bogata mineralizacja w piaskowcu w obszarach bez łupków poniżej piaskowców anhydrytowych (Fig. 4D). W przypadku takiej stratygrafii następowało przemieszczenie w dół granicy pomiędzy dwoma solankami. Mimo to i w tym przypadku trójdzielne wykształcenie pionowe Cu-Pb-Zn jest znakomicie widoczne.

Solanki powiązane z ruchami halokinetycznymi (Kucha & Pawlikowski 1986), a także ze zjawiskami tektonicznymi w obrębie monokliny (Blundel *et al.* 2003) mogły być głównymi siłami napędzającymi cechsztyński system geotermalny. Generalnie obserwuje się ogólną pozytywną zależność pomiędzy mineralizacją a gradientem geotermalnym, który jest wyższy po południowej stronie wysadów solnych (Majorowicz *et al.* 1983). Zatem wodonośny czerwony spągowiec, gorętszy po południowej stronie wysadów solnych, powodował wyższy ładunek metali po stronie południowej niż po północnej. W konsekwencji strona południowa jest bardziej atrakcyjna przy poszukiwaniach geologicznych złóż niż północna.

LITERATURA

Alexandrowicz W.S., Barwicz-Piskorz W. & Bilan W., 1983. Fauna and the environment of deposition of Lower Zechstein sediments in the Lubin-Polkowice vicinity. *Kwartalnik Geologiczny*, 8(4), 5–47.

- Bischoff J.L., Radtke A.S., Rosenbauer R.J., 1981. Hydrothermal alteration for greywacke by brine and sea water: roles of alteration and chloride complexing on metal solubilisation at 200° and 350°C. *Economic Geology*, 76, 659–676.
- Błaszczyk J.K., 1981. Paleomorphology of Weissliegendes top as control on facies variability in ore bearing series of Lubin Copper Field. *Geologia Sudetica*, 16, 196–214 (j. pol.).
- 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.
- Bojarska J., Bojarski L. & Płochniewski Z., 1981. Groundwaters of the Polish Permian and possibilities of their utilization, W: Pakulska Z. & Kuna M. (Eds), *Proceedings of the International Symposium of Central European Permian*, Warszawa.
- Bojarski L., Płochniewski Z. & Stachowiak J., 1976. Well out of anomalously-high pressure brines from the Rotliegendes deposits. *Przegląd Geologiczny*, 284, 719–720 (j. pol.).
- Cathles L.M., Smith A.T. & 1983. Thermal constraints on the formation of Mississippi Valley-type lead-zinc deposits and their implications for episodic basin dewatering and deposits genesis. *Economic Geology*, 78, 983–1002.
- Harańczyk Cz., 1972. Ore mineralization of the Lower Zechstein reducing sediments of the Fore-Sudetic monocline. *Archiwum Mineralogiczne*, 30, 14–139 (j. pol.).
- Heflik W. & Krzyczkowska A., 1975. Magmatic rocks underlying the Lower Silesian Mining Area. *Sprawozdanie Komisji Naukowej PAN w Krakowie*, XIX/2.
- Jackowicz E., 1994. Permian volcanic rocks from the northern part of the Fore-Sudetic Monocline. *Transactions of the State Geological Institute*, 145, 1–47 (j. pol.).
- Jerzykiewicz T., Kijewski P., Mroczkowski J. & Teisseyre A.K., 1976. Origin of the Weissliegendes deposits in the Fore-Sudetic Monocline. *Geologia Sudetica*, 11, 57–59 (j. pol.).
- Jowett E.C., 1986. Genesis of Kupferschiefer Cu-Ag deposits by convective Flow of Rotliegendes brines during Triassic rifting. *Economic Geology*, 81, 1823–1837.
- Jowett E.C., Pearce G.W. & Rydzewski A., 1987. A mid-Triassic age of the Kupferschiefer mineralization in Poland, based on a revised apparent polar wander path for Europe and Russia. *Journal of Geophysical Research*, 92, 581–598.
- Jung W. & Knitzschke G., 1976. Kupferschiefer in the German Democratic Republic (GDR) with special reference to the Kupferschiefer deposits in the Southeastern Harz Foreland. W: Wolf K.H. (Ed.), *Handbook of Strata-bound and Stratiform Ore Deposits*, Elsevier, 6, 353–406.
- Karnkowski P.H., 1999. Origin and evolution of the Polish Rotliegend Basin. *Polish Geological Institute Special Papers*, 3, 1–93.
- Kłapcinski J., Konstantynowicz E., Salski W., Kienig E., Preidl M., Dubiński K. & Drozdowski S., 1984. *The Atlas of the copper bearing region*. Wydawnictwo Śląsk, Katowice, 1–27 (j. pol.).
- Konstantynowicz E., 1971. Geochemical-mineralogical characteristics of the deposit. W: Konstantynowicz E. (Ed.), *Geology of Copper Deposits in Poland, T 1*, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 178–196 (j. pol.).

- Kucha H., 1975. Preliminary report on the occurrence of palladium minerals in the Zechstein rocks of the Fore-Sudetic Monocline. *Mineralogia Polonica*, 6, 87–93.
- Kucha H., 1976b. Organic matter, Au, Ni and Co in Zechstein sediments of the Fore-Sudetic Monocline. *Annales Societatis Geologorum Poloniae*, 47, 369–417 (j. pol.).
- Kucha H., 1980. Myrmekitic structures of hematite in bornite and their genesis (Zechstein copper deposits, Poland). *Mineralogia Polonica*, 11, 27–31.
- Kucha H., 1981. Precious metal alloys and organic matter in the Zechstein copper deposits, Poland. *Tschermak's Mineralogisch Petrographisches Mitteilungen*, 28, 1–16.
- Kucha H., 1982. Platinum metals in the Zechstein copper deposits, Poland. *Economic Geology*, 77, 1578–1591.
- Kucha H., 1983. Precious metal bearing shale from Zechstein copper deposits, Lower Silesia, Poland. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy (Sect. B: Appl. Earth Sci.)*, 92, 72–79.
- Kucha H., 1984. Palladium minerals in the Zechstein copper deposits in Poland. *Chemie Erde*, 43, 27–43.
- Kucha H., 1985. Feldspar, clay, organic and carbonate receptors of heavy metals in the Zechstein deposits (Kupferschiefer-type), Poland. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy (Sect. B: Appl. Earth Sci.)*, 94, 133–146.
- Kucha H., 1990. Geochemistry of the Kupferschiefer, Poland. *Geologische Rundschau*, 79, 387–399.
- Kucha H., 1993. Noble metals associated with organic matter, Kupferschiefer, Poland. W: Parnell J., Kucha H. & Landais P. (Eds), Bitumens in ore deposits, *SGA Spec. Publ.*, 9, Springer, 153–170.
- Kucha H., 1995. Redefinition of Rote Fäule, Kupferschiefer, Poland. W: Pasava J., Kribek B. & Zak K. (Eds), Mineral Deposits: From their origins to their environmental impact, *Proceedings of the Third Biennial SGA Meeting, Prague, Czech Republic, 28–31 August 1995*, Balkema, Rotterdam, 953–956.
- Kucha H., 2007. Mineralogy and geochemistry of the Lubin-Sieroszowice orebody. *State Geological Institute Bulletin*, 423, 77–94 (j. pol.).
- Kucha H. & Pocheć J., 1983. Organogenic ankeritic limestone with glauconite and native Au, Pt, Pd and Pb alloys in the region of Lubin (Western Poland). *Annales Societatis Geologorum Poloniae*, 53, 169–176.
- Kucha H. & Głuszek A., 1985. Variations of Cu-Pb-Zn-Ag mineralization in the deposit of the Lubin Mine. *Annales Societatis Geologorum Poloniae*, 53, 143–168.
- Kucha H. & Pawlikowski M., 1986. Two-brine model of genesis of strata bound Zechstein deposits (Kupferschiefer-type), Poland. *Mineralium Deposita*, 21, 70–80.
- Kucha H., Przybyłowicz W., Lankosz M., Langevelde van F. & Traxel K., 1993a. EPMA, micro-PIXE, synchrotron microprobe and TEM study of visible and invisible accumulations of Au and PGE in black shale and organic matrix, Kupferschiefer, Poland. - *Mineralogical Magazine*, 57, 103–112.
- Kucha H., Stupczyński K. & Prochaska W., 1993b. Health risk and natural gas. *Nature*, 363/6431, 1–680.

- Lubaś J.L., 1986. Investigation of polymetallic precipitation processes in well drill pipes. *Nafta Gaz*, 43, 133–138 (j. pol.).
- Majorowicz J., Marek S. & Znosko J., 1983. Paleothermics of the Central and SE Polish Lowlands, and its bearing on generation and behaviour of hydrocarbons. *Geological Quarterly*, 27, 1, 1–24.
- Markiewicz A., 2007. Surveying the tectonics of the Lubin – Sieroszowice deposits during its mining. *Bulletin of the State Geological Institute*, 423, 151–172 (j. pol.).
- Mayer W. & Piestrzyński A., 1985. Ore minerals from the Lower Zechstein sediments at the Rudna Mine, Fore-Sudetic Monocline, SW Poland. *Prace Mineralogiczne*, 75, 1–72.
- Nemec W. & Porębski S.J., 1981. Sedimentary environment of the Weissliegende sandstone in the Fore-Sudetic Monocline. *SCEP Proceedings*, Warsaw, 273–293.
- Oszczepalski S., 1989. Kupferschiefer in Southwestern Poland. Sedimentary environments, metal zoning, and ore controls. W: Boyle R.W., Brown A.C., Jowett E.C. & Kirkham R.V. (Eds), Sediment hosted stratiform copper deposits, *Geological Association of Canada, Special Paper* 36, Waterloo, Ontario, 571–600.
- Oszczepalski S., 1994. Oxidative alteration of the Kupferschiefer in Poland: oxide-sulfide parageneses and implications for ore-forming models. *Geological Quarterly*, 38, 651–672.
- Oszczepalski S. & Rydzewski A., 1987. Paleogeography and sedimentary model of the Kupferschiefer in Poland. *Lecture Notes in Earth Sciences*, 10, 189–205.
- Oszczepalski S. & Rydzewski A., 1991. The Kupferschiefer mineralization in Poland. *Zentralblatt für Geologie Paläontologie*, Teil I, 4, 975–999.
- Oszczepalski S. & Rydzewski A., 1997. *Metallogenic atlas of the Zechstein copper-bearing series in Poland*. Polish Geological Institute, Warszawa.
- Oszczepalski S. & Rydzewski A., 1998. Gold, platinum and palladium in the Lubin-Sieroszowice deposit based on data from drill cores. W: Wyszomirski P. (Ed.), *Copper deposits – geology, mineralogy, geochemistry, technology, current research state, perspectives, Lubin 17–18 Sept. 1998*, Mineral Transactions of Polish Mineralogical Association, 10, 240, 51–70 (j. pol.).
- Peryt T.M., 1978. Microfacial characteristic of the first and second cyclothem of the Zechstein carbonate sediments in the Fore-Sudetic Monocline. *Studia Geologica Polonica*, 54, 88 (j. pol.).
- Pieczonka J. & Piestrzyński A., 2006. Ore minerals and their significance for genesis of copper deposit, Fore-Sudetic monocline, SW Poland. *Mineral Resources Management Quarterly*, 22(3), 187–202 (j. pol.).
- Pieczonka J., Piestrzyński A., Głuszek A. & Michalik A., 1998. Occurrence of gold, platinum and palladium in the Polkowice–Sieroszowice area. W: Wyszomirski P. (Ed.), *Copper deposits – geology, mineralogy, geochemistry, technology, current research state, perspectives*, 10, 71–86 (j. pol.).

- Piestrzyński A. & Pieczonka J., 1997. Gold and PGE on an oxide-reducing interface in Lower Zechstein sediments of the Fore-Sudetic Monocline, SW Poland. W: Papunen H. (Ed.), *Mineral Deposits: Research and exploration. Where do they meet? Proceedings of Fourth Biennial SGA Meeting, Turku, Finland, 11–13 August 1997*, Balkema, Rotterdam, 99–102.
- Piestrzyński A., Pieczonka J. & Gluszek A. 1997. Redbed-type gold mineralization, Kupferschiefer, south-west Poland. *Mineralium Deposita*, 37, 512–528.
- Pokorski J., 1978. Outline of the development of the Rotliegendes basin in the Polish Lowlands. *Przegląd Geologiczny*, 12, 686–694 (j. pol.).
- Przybyłowicz W., Kucha H., Piestrzyński A., Traxel K. & Bajt S., 1990. MICRO-PIXE analyses of trace elements in black shales from the Lower Zechstein copper deposits, Poland. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B50, 231–237.
- Rentzsch J., 1974. The Kupferschiefer in comparison with the deposits of Zambian Copper Belt. W: Bartholome P. (Ed.), *Gisements Stratiformes et Provinces Cuprifere*, Societe Geologique Belgique, Liege, 395–418.
- Rentzsch J., 1995. Revision of the metal distribution controls in the Kupferschiefer of Germany. Mineral Deposits: from their origin to their environmental impacts. *Proceedings of Biennial SGA Symposium, Prague 28–29 August 1992*, Balkema, Rotterdam, 975–976.
- Rydzewski A., 1978. The origin of the Zechstein polymetallic mineralization. *Przegląd Geologiczny*, 4, 176–181 (j. pol.).
- Ryka W., 1981. Some problems of the Autunian volcanism in Poland. *Proceedings of the International Symposium on Central European Permian*, Geological Institute, Warsaw, Poland, 165–179.
- Ryka W. & Pokorski J., 1978. Map of the Autunian volcanic rocks, 1 : 1000 000. W: Depowski S. (Ed.), *Lithofacies – paleogeographical atlas of the Permian of the platform area of Poland*, State Geological Institute, Warsaw.
- Salamon W., 1979. Silver and molybdenum mineralization in the Zechstein copper deposits, Fore-Sudetic monocline, Poland. *Mineralogical Transactions of Polish Academy of Sciences*, 62, 59 (j. pol.).
- Sibson R.H., 1996. Structural permeability of fluid-driven fault-fracture meshes. *Journal of Structural Geology*, 18, 1031–1042.
- Tomaszewski J.B., 1978. The geological structure of the Lubin-Sieroszowice region (Lower Silesia). *Geologia Sudetica*, 13, 85–132 (j. pol.).
- Tomaszewski J.B., 1986. Comments on the genesis and structure of the copper polymetallic ore deposits of the Fore-Sudetic Monocline, SW Poland. *Geological Society Special Publication*, 22, Oxford/Boston, 183–194.
- Vaughan D.J., Sweeney M., Diedel G.F.R. & Harańczyk C., 1989. The Kupferschiefer: An overview with an appraisal of the different types of mineralization. *Economic Geology*, 84, 1003–1027.

- Wagner R., Peryt T.M. & Piątkowski S., 1981. The evolution of the Zechstein sedimentary basin in Poland. *Proceedings of the International Symposium on Central European Permian, Jablonna 1978*, Geological Institute, Warsaw, 69–83.
- Waters W.A., 1963. *Mechanisms of oxidation of organic compounds*. Methuen and Wiley, London.
- Wodzicki A. & Piestrzyński A., 1994. An ore genetic model for the Lubin–Sieroszowice mining district, Poland. *Mineralium Deposita*, 29, 30–43.
- Ziegler P.A., 1982. *Geological atlas of Western and Central Europe*. Elsevier, Amsterdam.
- Ziegler P.A., 1984. Caledonian and Hercinian crustal consolidation of Western and Central Europe – A working hypothesis. *Geologie en Mijnbouw*, 63, 93–108.
- Ziegler P.A., 1990. *Geological Atlas of Western and Central Europe*. 2nd ed. Geological Society Publishing House, UK. Shell Internationale Petroleum Maatschappij B. V. Den Haag.
- Zumberge J.E., Sigleo A.C. & Nagy B., 1978. Molecular and elemental analyses of the carbonaceous matter in the gold- and uranium-bearing Vaal Reef carbon seams, Witwatersrand sequence. *Minerals Science and Engineering*, 10, 223–246.

Summary

The Kupferschiefer Cu-Ag deposits are located in southwestern Poland (Figs 1, 2). Mining operations at three mines produce per annum about 450 000 t Cu, 12 000 t Pb, 1200 t Ag, 600 kg Au, and 150 kg of Pt + Pd. Economic-grade Cu-ore occurs in white sandstone (ca. 50% of Cu reserves), in black shale (ca. 20%), and in dark dolomite (ca. 30%). The average thickness of the mineralized horizon is about 4 m (Figs 3, 4). The lateral zonation is oriented radially outwards from Rote Fäule in the following order: hematite, chalcocite, bornite, chalcopyrite, galena, sphalerite, and pyrite (Fig. 2). The vertical zonation from the bottom upwards is: barren hematite, dispersed pyrite with minor chalcopyrite, copper sulfides-galena-sphalerite-pyrite (Fig. 3). In areas with direct contact between the Rote Fäule and black shale, a horizon enriched in noble metals occurs (Figs 2, 3). The mineralization is discordant to time lines. Intergrowths of hematite with Cu sulfides are found throughout the entire ore-district, up to 25 km from the Rote Fäule – sulfide boundary (Fig. 2).

Kupferschiefer Cu deposits were probably formed as a result of two brines mixing. The upper cold brine (UCB) was base metal-free but rich in Na, Ca, SO₄ and Cl with pH >> 7 and originating from evaporates overlying the Cu deposits. The lower hot brine (LHB) was rich in Mg, K, Cl, SO₄, CO₃ and pH < 7 formed in the central part of the Polish Zechstein Basin at a depth of 6–7 km (Figs 1, 5). The LHB was heated up to 200–250°C and was a subject of upward convection towards the Zechstein suboutcrops, mainly the Fore Sudetic Monocline, along the bottom of the Z1 carbonates (Fig. 5). The LHB during upward migration due to interaction with aquifer detritus has been enriched in heavy metals. The mineralization process was a result of the mixing of two brines, LHB and UCB,

and catalytic autooxidation of organic matter of the black shale which operated at shallow depth of the Fore-Sudetic Monocline. The boundary of these two brines generally overlapped the strike of the black shale (Fig. 6). The presence of nests and veinlets of silvite (KCl), AgCl (chloargirite) and K-castaingite in the black shale bottom speaks in favor of the LHB existence. Similar interpretation is suggested by a good preservation of detrital K-feldspars, while Na-feldspars are almost entirely replaced due to reactions with K-rich metalliferous brine (LHB). Na-feldspars in the upper section of the ore horizon are well preserved, while detrital K-feldspars are almost entirely replaced due to reactions with Na-rich brine (UCB). Proposed operation of the two UCB and LHB brines within the Lubin ore-field is in accordance with hydrochemical map of the Zechstein waters (Fig. 7).

Parts of shale-free Cu deposits suggest that the action of two brines alone was capable of accumulation of economic Cu, Pb and Zn ore horizons (Figs 3, 6). Where the boundary of two brines overlaps the autooxidation zone (the black shale bottom) and also coincides with α and γ radiation of thucholite concentrations of noble metals occur (Fig. 3).

The characteristic vertical distribution of the quadruplet hematite $\rightarrow$ Cu $\rightarrow$ Pb $\rightarrow$ Zn from the bottom upwards is universal in the Kupferschiefer deposits.