

## WIEK IZOTOPOWY Re-Os SIARCZKOWEJ MINERALIZACJI Cu-Ag ORAZ JEJ CHARAKTERYSTYKA MINERALOGICZNA I GEOCHEMICZNA Z OBSZARU ZŁOŻOWEGO LUBIN–POLKOWICE (SW POLSKA)

### Re-Os ISOTOPIC AGE OF THE Cu-Ag SULPHIDE ORE AND ITS MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL CHARACTERISTIC FROM THE LUBIN–POLKOWICE MINING AREA (SW POLAND)

STANISŁAW Z. MIKULSKI<sup>1</sup>, HOLLY J. STEIN<sup>2,3</sup>

**Abstrakt.** W artykule przedstawiono wyniki badań izotopowych Re-Os oraz charakterystykę mineralogiczno-geochemiczną mineralizacji bornitowej i chalkopirytowej występujących w postaci żyłkowo-impregnacyjnej w czarnych łupkach miedzionośnych formacji cechsztyńskiej z obszaru złożowego Lubin i Polkowice. Zbadane próbki reprezentują rudę siarczkową Cu-Ag o zawartościach miedzi od ok. 2,5 do 14,2% ze zróżnicowaną domieszką Ag (40–900 ppm) oraz zawartością substancji organicznej na poziomie ok. 6%. Wartości stosunków chemicznych, takich jak: Co/Ni = 0,1–0,7, V/Cr = 4–17 czy  $Fe_2O_3/Corg.$  = 0,6–1,9 i in., są w zakresach typowych dla czarnych łupków miedzionośnych z formacji cechsztyńskiej. Oprócz siarczków miedzi, które zawierają stałą domieszkę Ag (np. chalkozyn – 0,44–5,03% wag., bornit – 0,33–0,77% wag., chalkopiryt 0,09–0,20% wag.), obecne są również podrzędnie galena, sfaleryt, minerały Ag oraz powszechnie piryt framboidalny. W zbadanych izotopowo próbkach bornitu i chalkopiryty, występujących w postaci żyłek zgodnych z laminacją w łupku, zmierzone zawartości renu wahają się od 5,7 do 12 ppb, a całkowita zawartość osmu – od 27 do 50 ppt. W siarczkach tych jest wysoki udział zwykłego osmu. Stosunki izotopowe:  $^{187}Re/^{188}Os$  są bardzo wysokie, w zakresie od 2269 do 2942, a  $^{187}Os/^{188}Os$  – od ok. 9,8 do ok. 12,4. Obliczony dla tych wartości wiek modelowy Re-Os krystalizacji siarczków miedzi mieści się w zakresie od 268 do 256 mln lat oraz dla jednej próbki żyłki chalkopirytowej –  $217 \pm 2$  mln lat. Biorąc pod uwagę wartości stosunków izotopowych  $^{187}Re/^{188}Os$ , możliwe było wyliczenie czteropunktowej izochrony wieku modelowego Re-Os (wiek modelowy 1), który wyniósł  $212 \pm 7$  mln lat przy założeniu stosunku inicjalnego  $^{187}Os/^{188}Os = 2,13 \pm 0,31$  (MSWD = 1,3; n = 4). Uzyskany wiek modelowy 1 wskazuje na krystalizację bornitu i chalkopiryty, występujących w czarnych łupkach cechsztyńskich w postaci żyłek równoległych do laminacji, w późnym triasie (noryku).

**Słowa kluczowe:** geochronologia Re-Os, bornit, chalkopiryt, łupek miedzionośny.

**Abstract.** In the paper we present the results of Re-Os isotopic studies as well as the mineralogical and geochemical characteristic of bornite veinlets with chalcopyrite ± chalcocite margins and chalcopyrite veinlets that are parallel to sub-parallel to bedding in the Kupferschiefer from the underground workings of the Lubin and Polkowice mines in SW Poland. Kupferschiefer samples are of grade from 2.5 to 14.2% Cu and with silver admixtures from 40 to 900 ppm and organic matter contents *ca.* 6%. The ratios of Co/Ni = 0.1–0.7, V/Cr = 4–17 and  $Fe_2O_3/Corg.$  = 0.6–1.9 are in the range of values typical for the Kupferschiefer. Besides, copper sulphides, which commonly contain silver admixtures (*e.g.*, chalcocite – 0.44–5.03 wt.%, bornite – 0.33–0.77 wt.%, chalcopyrite 0.09–0.20 wt.%) are associated with minor galena, sphalerite, Ag-minerals and common pyrite framboids. In the isotopically analysed bornite and chalcopyrite samples Re concentrations ranging from 5.7 to 12 ppb, and total Os concentrations ranging from 27 to 52 ppt. Significant common Os is present in all of the analysed sulphides. The isotopic ratios of  $^{187}Re/^{188}Os$  are very high (range: 2269–2942), and of  $^{187}Os/^{188}Os$  from 9.8 to *ca.* 12.4. Re-Os model ages calculated for these isotopic ratios are in the range from 256 to 268 Ma and for one of the chalcopyrite veinlet was  $217 \pm 2$  Ma. Taking into the account the values of the isotopic ratios of  $^{187}Re/^{188}Os$ , it was possible to construct the Re-Os isochrone age for A Model 1

<sup>1</sup> Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00–975 Warszawa; e-mail: stanislaw.mikulski@pgi.gov.pl.

<sup>2</sup> AIRIE Program, Department of Earth Resources, Colorado State University, Fort Collins, CO 80523-1482.

<sup>3</sup> Centre for Earth Evolution and Dynamics (CEED), University of Oslo, Sem Sælands vei 24, P.O. Box 1048, Blindern, NO-0316 Oslo, Norway.

regression based on four different samples. They yields age of  $212 \pm 7$  Ma, with an initial  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  ratio of  $2.13 \pm 0.31$  (MSWD = 1.3). Re-Os isochrone age indicates for bornite and chalcopyrite crystallization event of the Ag-bearing Cu sulphide mineralization within the Kupferschiefer in the Late Triassic (Norian), ca.  $212 \pm 7$  Ma.

**Key words:** Re-Os geochronology, bornite, chalcopyrite, Kupferschiefer.

## WSTĘP

Wiek stratoidalnej mineralizacji kruszcowej związanej z cechsztyńską formacją miedzionośną występującą w południowej, brzeżnej części basenu cechsztyńskiego w Polsce i w Niemczech był przedmiotem badań geochronologicznych z wykorzystaniem różnych metod analitycznych. Uzyskane w ciągu ostatnich 30 lat rezultaty wskazują na możliwość formowania się siarczkowej mineralizacji redukcyjnej Cu-Ag oraz utlenionej mineralizacji Fe-Au-Pd w szerokim interwale czasowym – od cechsztynu do kredy. Zweryfikowane pierwotne wyniki badań paleomagnetycznych wg Jowetta i in. (1987) wskazały na rozwój procesów hematyzacji w górnym permie (Nawrocki, 2000, 2017). Aplikacje metody K-Ar do neogenicznego illitu wskazują na wiek w zakresie od wczesnego triasu do jury środkowej (Bechtel i in., 1999; Michalik, 2001). Jednak odnosiły się one do prób określenia krystalizacji różnych minerałów towarzyszących mineralizacji kruszcowej, a nie bezpośrednio do precipitacji siarczków miedzi, czyli tych partii złóż,

które mają największe znaczenie pod względem gospodarczym. Dlatego też wiek mineralizacji siarczkowej określany był pośrednio. Przełomem w bezpośrednim oznaczeniu wieku mineralizacji siarczkami miedzi było zastosowanie metodyki Re-Os. Dotychczasowe datowania wieku izotopowego Re-Os wskazują na możliwość precipitacji siarczków Cu w czasie górnego permu (Brauns i in., 2003; Mikulski, Stein, 2015; Alderton i in., 2016), w dolnym triasie (Pašava i in., 2007a, b, 2010), triasie górnym (Pätzold i in., 2002; Mikulski, Stein, 2010, 2015) oraz w jurze środkowej (Alderton i in., 2016). Uzyskane wyniki dowodzą pewnej etapowości w mineralizacji siarczkami w jej złożowych nagromadzeniach. W niniejszym artykule przedstawiamy wyniki wcześniejszych prac (Mikulski, Stein, 2010, 2015) oraz nowe dane izotopowe zawartości renu i osmu, jak również charakterystykę geochemiczną i mineralogiczną siarczków będących przedmiotem badań izotopowych Re-Os.

## ZAKRES PRAC I METODY BADAŃ

Pierwsze prace analityczne Re-Os w zakresie badań izotopowych mineralizacji cechsztyńskiej z obszaru złożowego Lubin–Polkowice przeprowadzono w Pracowni AIRIE na Uniwersytecie Stanowym Kolorado w Fort Collins (USA) w okresie 2009–2013 (Mikulski, 2010, 2015) oraz są aktualnie kontynuowane w ramach realizowanego projektu badawczego. Datowanie metodą Re-Os polega na wyznaczeniu izochrony opartej na stosunkach izotopowych zawartości renu i osmu pomierzonych w kilku próbkach za pomocą spektrometru masowego z ujemną jonizacją N-TIMS (*Negative – Thermal Ionization Mass Spectrometry*). Wykres izochrony Re-Os wyznaczają zawartości izotopowe  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  w stosunku do  $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ . Metoda datowania wieku Re-Os oparta jest na naturalnym rozpadzie  $\beta$  izotopu renu  $^{187}\text{Re}$  do osmu  $^{187}\text{Os}$  (Smoliar i in., 1996). Przełom w aplikacji tej metody nastąpił w 1998 r., gdy podczas badań wieku meteorytów żelaznych z zastosowaniem różnych metod izotopowych dokładnie wyliczono stałą rozpadu izotopu renu ( $^{187}\text{Re}$ ), wynoszącą  $\lambda = 1,66 \cdot 10^{-11}$  rok $^{-1}$ . Ren i osm są silnie syderofilne, a ren dodatkowo jest również chalkofilny. Dlatego najłatwiej było zastosować metodę izotopową Re-Os do nośników izotopów tych metali, którymi są głównie siarczki metali. Wśród siarczków najlepszym minerałem do badań wieku izotopowego metodą Re-Os jest molibdenit (Stein i in., 2001; Stein, 2014). Głównie ze względu na zbliżone rozmiary promieni

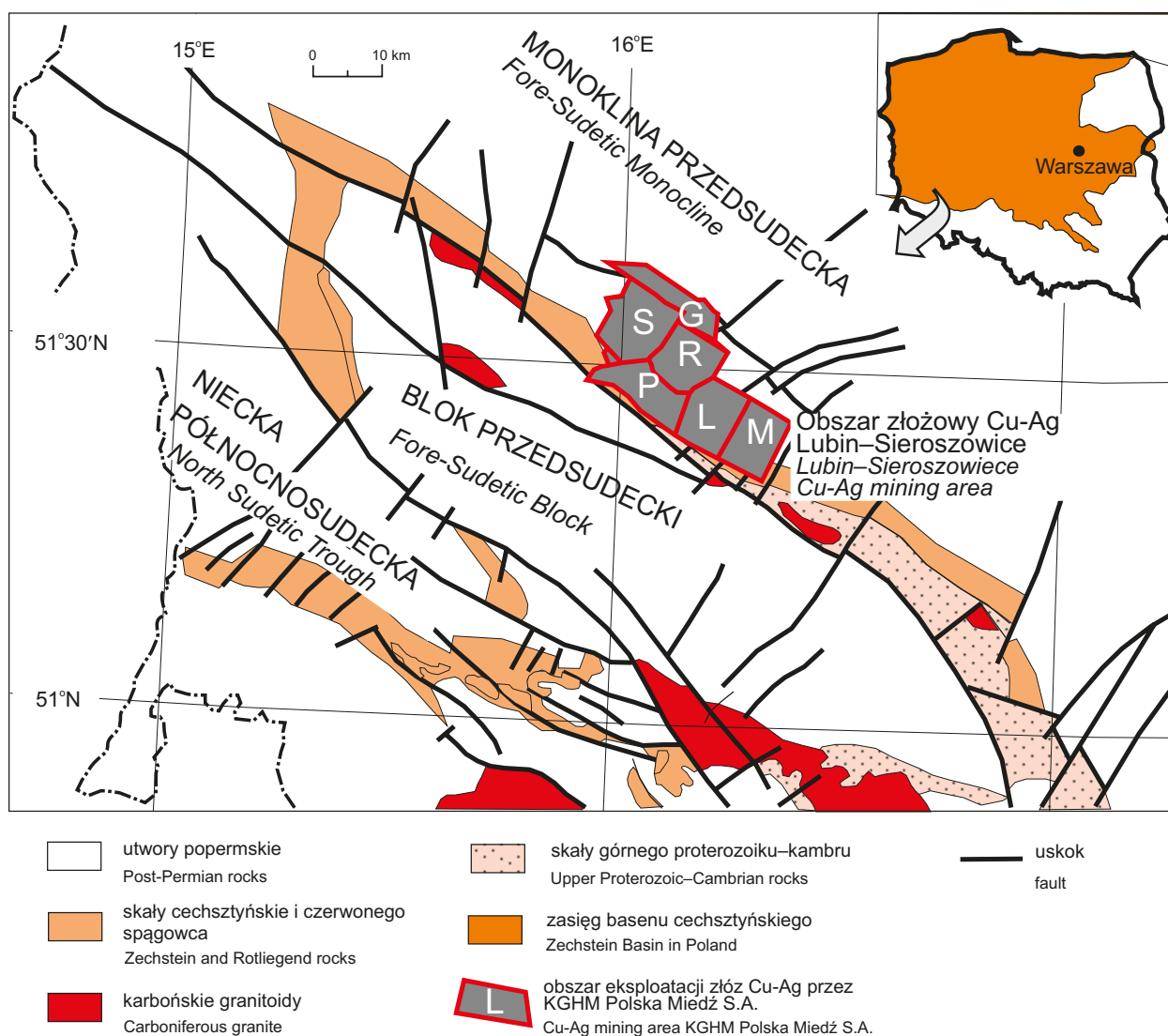
atomowych oraz identyczny stopień utlenienia możliwy jest podstawienie  $\text{Mo}^{4+}$  przez  $\text{Re}^{4+}$  w molibdenicie ( $\text{MoS}_2$ ). W Polsce badania geochronologiczne molibdenitów z bardzo różnych waryscyjskich mineralizacji kruszcowych szczegółowo przedstawiono w pracy Mikulskiego i Stein (2012 z literaturą). Początkowe zastosowanie metody Re-Os głównie do geochronologii molibdenitu z czasem zostało rozszerzone do innych siarczków zawierających jednak z reguły znacznie niższe koncentracje renu i osmu. Wśród tych siarczków przydatne do badań są głównie te, w których jest wysoki stosunek zawartości izotopów renu do osmu. Siarczki mające wysoką wartość stosunku Re/Os nazwano silnie radiogenicznymi na niskim poziomie zawartości (*Low Level Highly Radiogenic Sulphide* – LLHR, Stein i in., 2000). W siarczkach tych obecność izotopu  $^{187}\text{Os}$  jest zdecydowanie dominująca w całkowitej zawartości osmu. Tego typu siarczki są spotykane w złożach rud metali genetycznie związanych ze środowiskiem hydrotermalnym o skorupowym pochodzeniu roztworów (Stein i in., 2000). Pierwsze w Europie oznaczenia wieku Re-Os silnie radiogenicznych siarczków związanych z mineralizacją złotośną wykonano dla obszarów złożowych Radzimowic oraz Kleczy-Radomic w Sudetach (Mikulski i in., 2005; Mikulski, 2007). Analiza próbek z ekstremalnie niską zawartością osmu jest wyjątkowo trudna i wymaga czasochłonnych prac analitycznych ze względu

na wielokrotną konieczność stosowania różnych znaczników osmu (Markey i in., 2003). W tego typu procedurach wpływ znacznika na śladowe koncentracje osmu w próbkach może być wysoki, co w konsekwencji uniemożliwia prawidłowe określenie stosunku izotopowego  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  oraz koncentrację izotopów osmu w analizowanej próbce. Wiek siarczku określony metodą Re-Os jest bezpośrednim wiekiem krystalizacji tego minerału, stąd przewaga tej metody nad innymi metodami geochronologicznymi, które dają wieki pośrednie, odnoszące się do wieku krystalizacji innych faz mineralnych, a nie rudonośnych kruszców.

Prace mineralogiczne i geochemiczne przeprowadzono na próbkach z cechsztyńskiej serii miedzionośnej pochodzą-

cych z obszaru złożowego Lubin–Polkowice, obejmujących łupek miedzionośny. Z kolei badania izotopowe za pomocą metodyki Re-Os dotyczyły wyłącznie siarczków Cu – bornitu, chalkopiryty i chalkozynu pochodzących z próbek zebranych w kopalniach KGHM Polska Miedź S.A. w Lubinie oraz Polkowicach podczas pokonferencyjnej wycieczki w ramach *Society for Geology Applied to Mineral Deposits* (SGA) w 2011 r. (fig. 1)

W celu przeprowadzenia badań mineralogicznych wykonano kilkadziesiąt uniwersalnych preparatów mikroskopowych do światła przechodzącego i odbitego oraz do badań w mikroobszarze. Badania wykonano w Państwowym Instytucie Geologicznym – Państwowym Instytucie Badawczym



**Fig. 1. Lokalizacja obszaru złożowego Lubin–Sieroszowice w SW Polsce na tle uproszczonego podziału geologicznego**

Obszar eksploatacji górniczej KGHM Polska Miedź S.A.: L – Lubin, P – Polkowice, R – Rudna, S – Sieroszowice, M – Małomice, G – Głogów Głęboki Przemysłowy

Location and geological setting of the Lubin–Sieroszowice Cu-Ag mining district in SW Poland

Mining areas: L – Lubin, P – Polkowice, R – Rudna, S – Sieroszowice, M – Małomice, G – Głogów Głęboki Przemysłowy

(PIG-PIB) w świetle odbitym oraz przechodzącym z wykorzystaniem mikroskopu NIKON ECLIPSE LV100 POL. Identyfikację minerałów kruszcowych potwierdzono pracami analitycznymi przy użyciu mikroskopy CAMECA SX-100 połączonej z mikroskopem elektronowym (BSE). Składy chemiczne wybranych minerałów oznaczono za pomocą spektrometrów WDS. Dane techniczne analiz były następujące: napięcie przyspieszające – 15 i 20 kV, prąd wiązki – 10 nA, wiązka skupiona. Czasy akwizycji: w pozycji piksu – 20 s, w pozycji tła – 10 s, napylenie węglem. Użyte wzorce – z zestawu SPI-53 firmy SPI i/lub z zestawu sulph-16 firmy P&H: Cu, S, Fe – chalkopiryt; Au – Au metal.; Co, As – skuterrudyt; Sb – antymonit  $Sb_2S_3$ ; Ni – Ni metal.; Zn – ZnS synt.; Pb – galena; Hg – cynober HgS; Cd – CdS synt.

Analizy geochemiczne próbek łupków miedzionośnych wykonano w laboratorium PIG-PIB metodą XRF z wykorzystaniem spektrometru PW 2400 Philips (WD-XRF Sekwencyjny), oznaczono składniki główne (w próbkach

stapianych, masa próbki – 1g) oraz pierwiastki śladowe (w próbkach prasowanych; masa próbki – 6 g), zgodnie z odpowiednimi procedurami badawczymi. Niektóre parametry techniczne spektrometru: lampa rentgenowska -Rh moc 3kW, kryształy – LiF 200, Ge 111, PE 002, PX-1, LiF 220. Wykorzystano oprogramowanie X40. Oznaczenia złota oraz platyny i palladu wykonano za pomocą metody GF-AAS (bezpłomieniowa absorpcyjna spektrometria atomowa) z wykorzystaniem spektrometru Perkin Elmer model 4100 ZL z dolną granicą oznaczalności 1 ppb oraz z pełnym roztwarzaniem wodą królewską do kompleksu chlorkowego ekstrahowanego później do postaci ketonu metylowoizobutylowego (MIBK). Analizy parametru TOC wykonano metodą miareczkowania kulometrycznego, zgodnie z procedurą badawczą PB-23. Oznaczenia parametru TC wykonano również za pomocą metodyki miareczkowania kulometrycznego.

## CHARAKTERYSTYKA GEOCHEMICZNA SKAŁ ZAWIERAJĄCYCH SIARCZKI DO BADAŃ IZOTOPOWYCH Re-Os

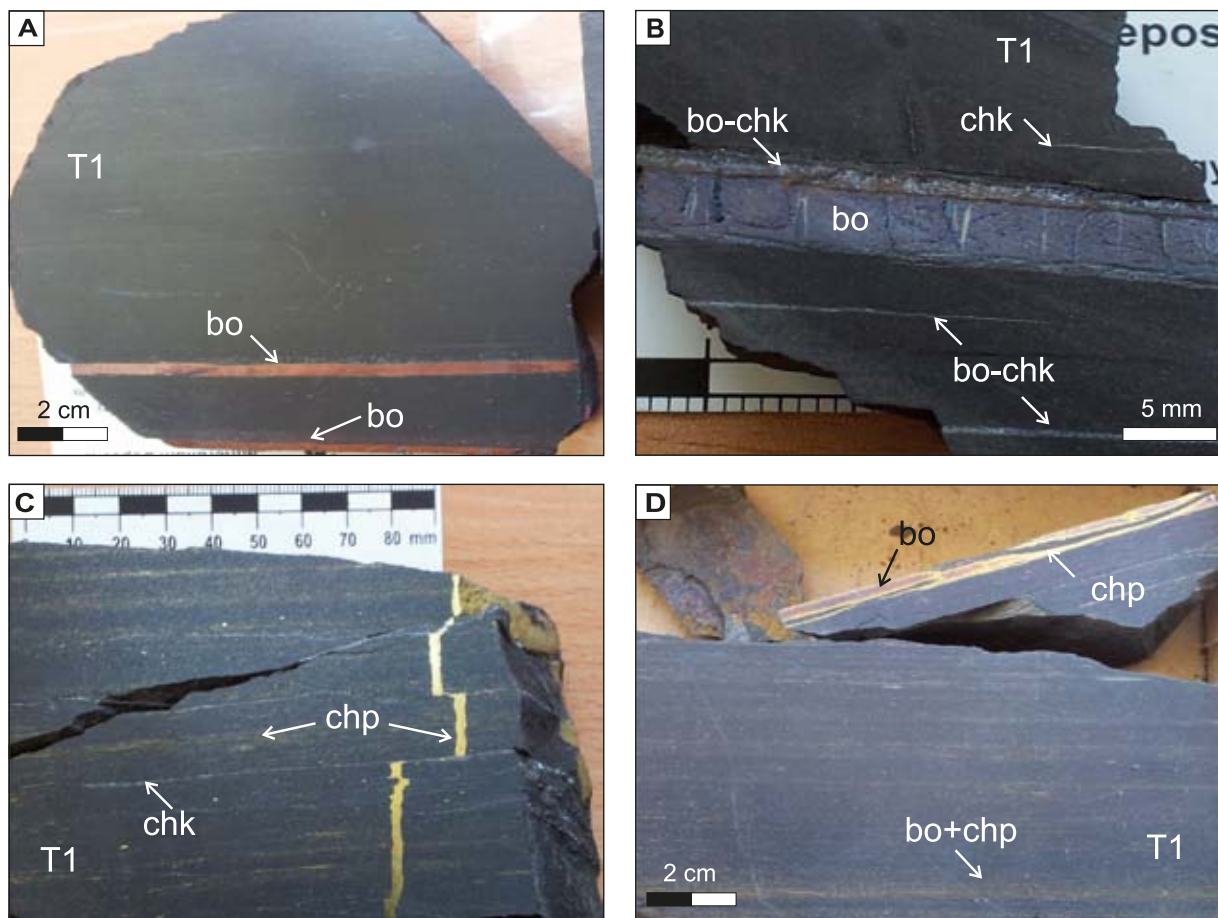
Przedmiotem badań geochemicznych było kilka reprezentatywnych próbek dolnoczesztyńskich czarnych łupków miedzionośnych zawierających żyłkowo-impregnacyjną i/lub laminacyjną mineralizację bornitowo-chalkopirytowo-chalkozynową (fig. 2A–D). Próbki pobrano w kopalni Lubin z poziomu –610 m p.p.t oraz z kopalni Polkowice Wschód z poziomu –740 m p.p.t. (Mikulski, Stein, 2015). Cechsztyńska seria miedzionośna obejmuje tu biały spągowiec (Bs), łupek miedzionośny (T1), wapień cechsztyński (Ca1) oraz anhydryt dolny (A1d) (np. Wyżykowski, 1964, 1971; Rydzewski, 1969; Oszczepalski, 1999; Rydzewski, Śliwiński, 2007). W miejscach opróbowania miąższość czarnych łupków cechsztyńskich wynosiła od ok. 20 do 45 cm. W obrębie czarnych łupków położonych bezpośrednio na piaskowcach lub dolomitach granicznych w spągu obecny jest łupek ilasty bogaty w substancję organiczną (tzw. łupek smolisty), a powyżej łupek ilasty i łupek dolomityczny (lub marglisty) przechodzące w stropie w dolomit ilasty, dolomit smugowany, wapień dolomityczny lub dolomit wapnisty. W wyrobiskach badanych kopalń najczęstsze są sekwencje łupku smolistego w spągu z łupkiem dolomitycznym w stropie i o zmiennej miąższości najczęściej ok. 0,3 m (zakres 0,0–1,7 m; Sokalska, 2017 z literaturą).

Łupki miedzionośne mają strukturę pelitową oraz teksturę laminowaną z naprzemianległymi laminami minerałów ilastych (głównie illit, podrzędnie kaolinit i montmorylonit), dolomitu, kalcytu, detrytycznego kwarcu, substancji organicznej i bitumicznej. W łupkach obecne są poboczne minerały takie jak: muskowitz, gips oraz minerały kruszcowe (głównie siarczki) (Tomaszewski, 1978; Nowak, 2007). Zbadane geochemicznie próbki czarnych łupków ilastych (o miąższości 5–15 cm) wykazują zbliżoną i typową dla cechsztyńskich łupków miedzionośnych zawartość substancji organicznej (Corg., tab. 1), na poziomie ok. 5–6%, zróżnicowaną zawartość węglanów (MgO + CaO) od ok. 13

do 25%, krzemionki (18–24%) i żelaza (4–9%), występujących w minerałach ilastych. Zróżnicowana zawartość siarki w łupkach (od kilku do kilkunastu procent), obecnej głównie w siarczkach i siarczanach, dowodzi intensywności mineralizacji rudnej. Próbki o numerach ORG-583/L1 i LL-488/L5 mają wyższy udział procentowy węglanów, wskazujący na przejście łupku ilasto-organicznego w łupek ilasto-dolomityczny z naprzemianległymi laminami ilastymi i węglanowymi. Węglany występują w postaci lamin i soczew wydłużonych zgodnie z uławiczeniem. Wartości stosunków dla poszczególnych związków chemicznych [ $K_2O/Na_2O$  (14–18),  $Fe_2O_3/Corg.$  (0,6–1,9) oraz  $MgO/CaO$  (0,2–0,3)] są w zakresach typowych dla czarnych łupków miedzionośnych formacji cechsztyńskiej (np. Oszczepalski i in., 2002).

Wszystkie zbadane próbki reprezentują rudę siarczkową Cu-Ag o zawartościach miedzi od ok. 2,5 do 14,2% ze zróżnicowaną domieszką srebra od 40 do 900 ppm (średnia dla złoża wynosi ok. 0,01% wag.; Kijewski, 1998). Obecne są również ołów (0,1–3,6%) i cynk (do ok. 2%). W zbadanych łupkach koncentracje niklu są na poziomie 200–300 ppm, kobaltu – 20–223 ppm. Zwracają uwagę wysokie koncentracje molibdenu (253–533 ppm) oraz wanadu (ok. 0,09–1,1%) i chromu (ok. 100–200 ppm). Najwyższe zawartości metali stwierdzono w spągowych partiach łupku smolistego i ich stopniowe zmniejszanie się ku stropowi łupków dolomitycznych.

Wartości stosunków dla poszczególnych pierwiastków [ $Co/Ni$  (0,1–0,7) i  $V/Cr$  (4–17)] są zbliżone do znanych z literatury (np. Konstantynowicz-Zielińska, 1990; Kucha, 1990, 2007; Oszczepalski i in., 2002). Potwierdzono charakterystyczną dla łupków cechsztyńskich obecność niektórych pierwiastków śladowych. Oprócz opisanych powyżej: molibdenu, chromu, wanadu i niklu, stwierdzono również podwyższone koncentracje Hg, Se i Sn oraz śladowe ilości złota (1–2 ppb Au), platyny (10 ppb) i palladu (<5 ppb).



**Fig. 2. Próbkę cechsztyńskiego łupku miedzionośnego z widocznymi siarczkami miedzi będącymi przedmiotem badań izotopowych, mineralogicznych i geochemicznych. Kopalnia Lubin (–610 m p.p.t.)**

**A** – żyłki i impregnacje bornitu w próbce nr ORG-583/L1; **B** – żyłka bornitowa (grubsza) oraz cienkie żyłki i impregnacje chalkozynu, próbka nr LL-577/#2; **C** – impregnacje drobnokrystalicznym chalkopirytom i chalkozynem oraz spękana i poprzesuwana żyłka chalkopiryty, próbka nr LL-488/#8; **D** – mineralizacja bornitowo-chalkopirytowa w formie żyłkowej i intensywnej drobnokrystalicznej laminacji, próbka nr ORG-584/L4. Objasnienia symboli: bo – bornit, chp – chalkopiryt, chk – chalcocyt, T1 – cechsztyński łupek miedzionośny

Kupferschiefer samples with visible copper sulphides which were the subject of isotopic, mineralogical and geochemical studies. The Lubin mine (–610 m b.s.l.)

**A** – bornite veinlets and fine-crystalline impregnation in the Kupferschiefer, sample # ORG-583/L1; **B** – bornite veinlet (thicker) and thin veinlets and impregnation of chalcocite, sample # LL-577/#2; **C** – fine-crystalline impregnation of chalcopyrite and chalcocite and sheared chalcopyrite veinlet, sample # LL-488/#8; **D** – bornite-chalcopyrite veinlet type mineralization and with intensive fine-crystalline lamination, sample # ORG-584/L4. Explanation of symbols: bo – bornite, chp – chalcopyrite, chk – chalcocite, T1 – Kupferschiefer

## BADANIA MINERALOGICZNE SIARCZKÓW

Próbki siarczków, które były przedmiotem analiz izotopowych Re-Os, poddano szczegółowym badaniom mineralogicznym w świetle odbitym i w mikroobszarze. Siarczki te są reprezentowane przez bornit, chalkopiryt oraz zrosty bornitowo-chalkopirytowe. Mineralizacja tymi siarczkami ma charakter żyłkowo-impregacyjny przechodzący w laminację w obrębie czarnych łupków ilastych z substancją organiczną (łupki smoliste) oraz łupków dolomitycznych. Żyłki siarczków miedzi (bornit ± chalkopiryt) mają grubość od 1 do 10 mm (fig. 2A–D). Żyłki bornitowe i/lub chalkopirytowe mogą być polimineralne z różną obecnością obydwu tych siarczków. Powszechnie siarczki z żyłek

penetrują wzdłuż laminacji łupku w postaci drobnokrystalicznych (1–30  $\mu\text{m}$  średnicy) impregnacji i drobnych agregatów ziarnistych (<50  $\mu\text{m}$ ). Wokół grubszych żyłek bornitowych (>5 mm) chalkopiryt może tworzyć charakterystyczne obwódki. Żyłki bornitowe, bornitowo-chalkopirytowe i/lub chalkopirytowe mogą przecinać łupki pod różnym kątem lub być równoległe do ich laminacji. Łupki zawierają bardzo drobnokrystaliczne impregnacje bornitu i chalkopiryty oraz liczne relikty mineralizacji pirytowej w formie framboidów. Poniżej szczegółowo zostały opisane mineralizacje kruszcowe występujące w reprezentatywnych próbkach.

Tabela 1

**Wyniki analiz geochemicznych próbek z łupku miedzionośnego z kopalni Lubin zawierającego bogatą mineralizację bornitowo-chalkopirytową będącą przedmiotem badań izotopowych Re-Os**

The results of the geochemical analyses of the Kupferschiefer samples from the Lubin mine containing rich bornite-chalcopyrite mineralization, which was the subject of Re-Os isotopic research

Związek chemiczny lub pierwiastek	Jednostka	Próbka nr			
		ORG-583/L1	ORG-584/L4	LL577/#2	LL-488/L5/#8
SiO <sub>2</sub>	%	17,77	24,22	24,07	23,63
TiO <sub>2</sub>	%	0,382	0,521	0,408	0,503
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	6,67	10,24	10,42	9,86
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	3,48	7,63	7,26	8,88
MnO	%	0,334	0,352	0,188	0,328
MgO	%	4,77	3,3	1,82	3,7
CaO	%	19,74	11,82	10,59	13,25
Na <sub>2</sub> O	%	<0,01	0,38	0,26	0,37
K <sub>2</sub> O	%	3,91	5,56	4,88	5,27
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	0,108	0,091	0,076	0,093
SO <sub>3</sub>	%	4,43	6,26	8,34	7,13
Cl	%	0,067	0,065	0,049	0,049
LOI	%	22,72	19,88	12,93	19,83
<b>SUMA</b>	<b>%</b>	<b>84,38</b>	<b>90,32</b>	<b>81,29</b>	<b>92,89</b>
As	ppm	<3	<3	159	3
Ba	ppm	189	202	264	177
Br	ppm	<1	<1	5	3
Co	ppm	20	178	223	137
Cr	ppm	217	106	99	62
Cu	ppm	*52852	*37018	*141872	*24299
Ga	ppm	<3	<3	<3	<3
Hf	ppm	<3	<3	<3	<3
Mo	ppm	*533	*467	*253	*460
Nb	ppm	<2	<2	<2	<2
Ni	ppm	270	363	350	340
Pb	ppm	*36231	*8907	732	917
Rb	ppm	150	156	137	131
Sr	ppm	117	67	158	106
Bi	ppm	<3	<3	<3	<3
U	ppm	26	20	16	17
V	ppm	925	*1088	927	*1027
Zn	ppm	*20160	112	<2	64
Zr	ppm	207	120	796	197
Ag**	ppm	162	223	906	39
Cd**	ppm	48	8	16	6
Hg**	ppm	<5	<5	96	13
Se**	ppm	34	31	26	29
Sn**	ppm	15	22	80	6
Corg.	%	5,62 ±1,52	5,65 ±1,53	4,13 ±1,12	4,77 ±1,29
Suma węglanów	%	12,6	10,8	8,13	10,2
Au	ppb	1	1	2	<1
Pt	ppb	<10	10	<10	<10
Pd	ppb	<5	<5	<5	<5
Co/Ni	–	0,07	0,49	0,64	0,40
K <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	–		14,63	18,77	14,24
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Corg.	–	0,62	1,35	1,76	1,86
MgO/CaO	–	0,24	0,28	0,17	0,28
V/Cr	–	4,3	10,3	9,4	16,6

\* Poza zakresem oznaczalności metody

\*\* Pierwiastki poza procedurą [PB-29 edycja 5 (11.11.2009)]

**PRÓBKĄ ŻYŁKI  
BORNITOWO-CHALKOPIRYTOWEJ**

Próbkę nr LL-577/#2 pobrano w kopalni Lubin z poziomu –610 m p.p.t. W próbce zdecydowanie dominuje ilościowo bornit, który stanowi rudę miedzi o zawartości ok. 14,1% (tab. 1). Pod względem ilościowym bornit jest drugim minerałem kruszcowym w złożu po chalkozynie (Piestrzyński, 2007). W centralnej części obszaru złożowego KGHM Polska Miedź S.A. dominuje chalkozynowe ciało rudne, po którego obydwu stronach występują strefy bornitowe i bornitowo-chalkopirytowe, szczególnie dobrze rozwinięte w piaskowcach (Pieczonka, 2011). W przypadku cienkiego (<2 m miąższości) złoża rud Cu-Ag, występujących głównie w łupku miedzionośnym, objętościowy udział bornitu w rudach miedzi wzrasta. Szczególnie bogate nagromadzenia bornitu (>75%) w rudzie są m.in. w kopalni Lubin, gdzie rozciągają się wzdłuż kierunku NW–SE (Pieczonka, 2007). Bornit występuje we wszystkich odmianach litologicznych rudy. W profilu pionowym w miejscu zaniku okruszcowania chalkozynowego stopniowo w większych ilościach pojawia się bornit. Wydzielonych zostało sześć odmian tego minerału o składzie chemicznym zbliżonym do formuły

$Cu_5FeS_4$  (Kucha, 1990, 2007; Piestrzyński, 2007). Najbardziej rozpowszechniona w złożu jest odmiana różowo-fioletowa, która w czarnym łupku tworzy drobnoziarniste impregnacje lub żyłki zgodne z laminacją skały. Ta najczęstsza odmiana bornitu była przedmiotem badań Re-Os na siarczках. Charakteryzuje ją często domieszka srebra, szczególnie wysoka (maks. do 15,5% wag.) na obszarze złóż Lubin–Małomice i Polkowice (Salamon, 1976, 1979).

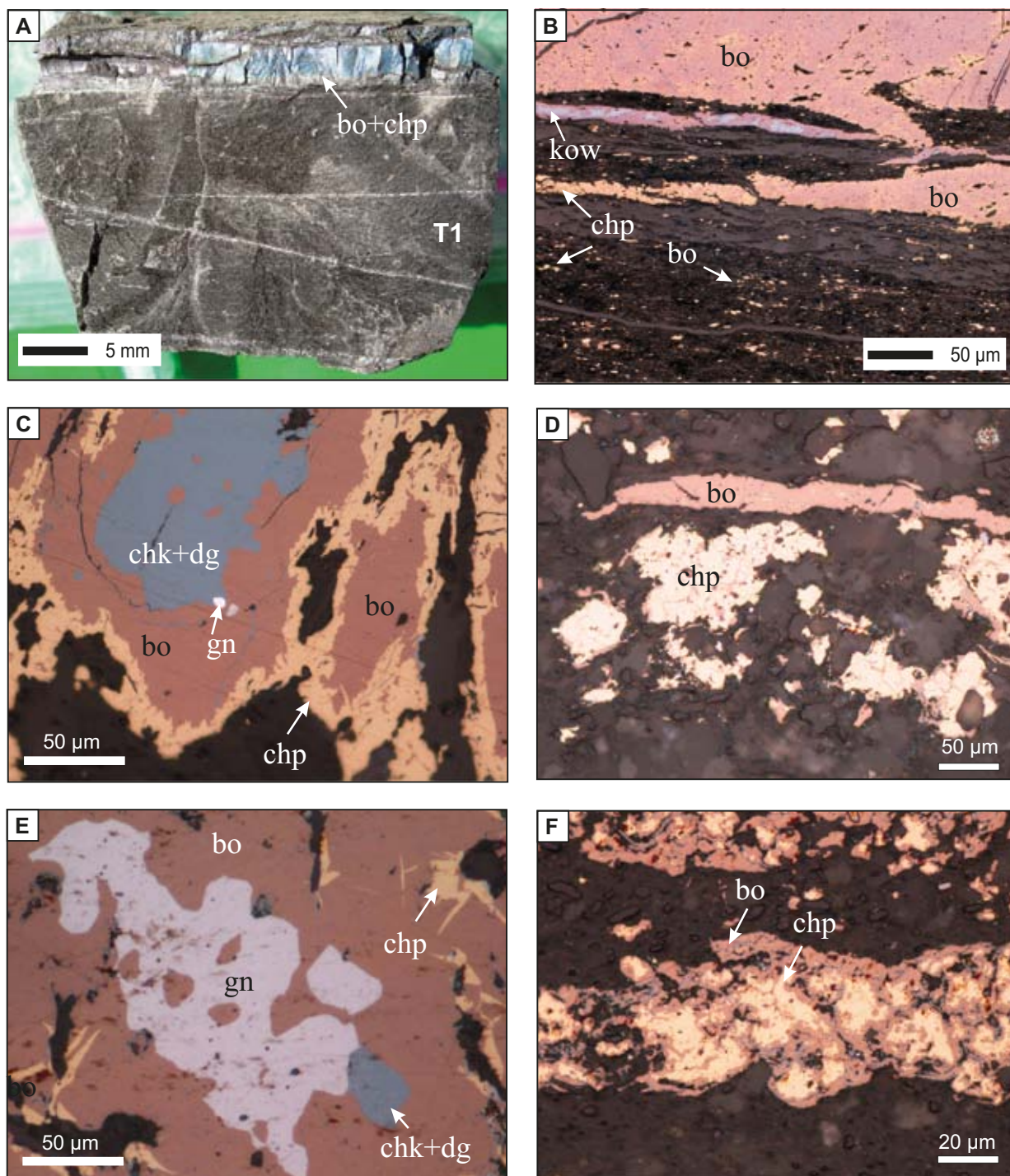
W zbadanej próbce bornit występuje w postaci żyłek i impregnacji często zgodnej z laminacją w łupku (fig. 3A, B). Bornit wykazuje charakterystyczny różowo-fioletowy kolor w świetle odbitym, zawiera domieszki srebra w ilościach od 0,33 do 0,44% wag (fig. 3C–F, tab. 2). Typowe jest zastępowanie bornitu przez chalkopiryt. Chalkopiryt z próbki nr LL-488/L5#8 w odróżnieniu od innych próbek zawiera stałą domieszkę srebra na poziomie ok. 0,1% wag. (zakres 0,09–0,20% wag. Ag) (fig. 4A). W preparacie mikroskopowym stwierdzono również w niewielkiej ilości chalkozyn, digenit oraz galenę. Minerale te mają zazwyczaj wydłużone nieregularne wydzielenia w bornicie. Digenit, chalkozyn oraz galena zawierają stałą domieszkę Ag. Digenit przerasta się z chalkozynem. Najwyższe zawartości srebra stwierdzono w chalkozynie występującym w bornicie (fig. 4A).

**Tabela 2**

**Skład chemiczny (% wag.) mineralów w próbce nr LL-577 (fig. 4A)  
na podstawie badań przy użyciu mikrosondy elektronowej (EPMA)**

WDS composition (wt.%) of minerals in the LL-577 sample (Fig. 4A)

Punkt	S	Fe	Ni	Pb	Ag	Cd	Sb	As	Si	Cu	Al	Zn	Suma	Minerał
1	13,38	0,37	0,03	80,72	0,07	0,01	0,01	0,03	0,11	3,40	0,00	0,05	98,13	galena
2	13,77	0,61	0,00	81,27	0,34	0,05	0,00	0,00	0,03	4,55	0,01	0,00	100,61	
3	13,35	0,32	0,02	81,26	0,04	0,05	0,00	0,02	0,00	2,96	0,00	0,04	97,98	
4	13,09	0,38	0,02	79,12	0,00	0,08	0,00	0,00	0,02	2,47	0,00	0,00	95,10	
5	13,39	0,39	0,01	81,77	0,09	0,03	0,00	0,00	0,00	2,54	0,00	0,07	98,19	
6	21,69	0,86	0,03	0,31	0,82	0,00	0,01	0,00	0,02	76,80	0,01	0,03	100,45	chalkozyn
7	21,44	0,95	0,00	0,26	1,17	0,00	0,00	0,01	0,03	76,78	0,02	0,02	100,61	
8	22,19	0,32	0,00	0,30	0,44	0,02	0,00	0,07	0,02	77,07	0,03	0,06	100,48	
9	22,06	0,42	0,01	0,32	0,64	0,01	0,00	0,07	0,03	77,46	0,02	0,01	101,04	
10	21,36	0,32	0,00	0,30	1,04	0,00	0,03	0,07	0,02	77,77	0,02	0,09	100,96	
11	21,34	0,80	0,02	0,25	1,85	0,00	0,01	0,02	0,02	76,32	0,01	0,08	100,65	bornit
12	24,84	10,93	0,02	0,49	0,38	0,01	0,01	0,00	0,01	63,42	0,00	0,06	100,09	
13	25,20	11,18	0,01	0,19	0,39	0,00	0,01	0,06	0,02	63,00	0,02	0,08	100,12	
14	25,18	11,47	0,00	0,26	0,39	0,01	0,01	0,07	0,01	62,67	0,01	0,07	100,15	
15	24,78	11,45	0,04	0,36	0,34	0,00	0,02	0,02	0,03	62,87	0,01	0,05	99,95	
16	25,11	11,53	0,00	0,37	0,39	0,00	0,02	0,03	0,02	62,96	0,02	0,06	100,40	
17	25,11	11,64	0,04	0,36	0,41	0,00	0,00	0,00	0,02	63,07	0,01	0,03	100,61	
18	25,38	11,78	0,00	0,39	0,32	0,00	0,00	0,07	0,01	62,67	0,02	0,05	100,59	
19	24,94	11,60	0,02	0,35	0,35	0,00	0,01	0,03	0,02	62,71	0,00	0,04	100,04	
20	25,24	11,52	0,02	0,39	0,33	0,01	0,00	0,09	0,02	63,23	0,01	0,01	100,86	
21	25,17	11,71	0,03	0,33	0,38	0,02	0,00	0,07	0,01	62,94	0,01	0,07	100,74	
22	25,00	10,99	0,04	0,26	0,44	0,03	0,01	0,00	0,06	63,34	0,01	0,05	100,22	
25	33,43	29,32	0,03	0,46	0,20	0,00	0,01	0,06	0,04	36,27	0,01	0,06	99,90	
26	32,91	29,33	0,02	0,41	0,11	0,01	0,02	0,06	0,13	35,96	0,01	0,02	98,98	
27	33,33	29,70	0,03	0,36	0,09	0,00	0,00	0,05	0,11	35,56	0,00	0,04	99,22	
28	31,87	26,30	0,00	0,45	0,12	0,00	0,01	0,05	0,08	39,72	0,01	0,01	98,50	



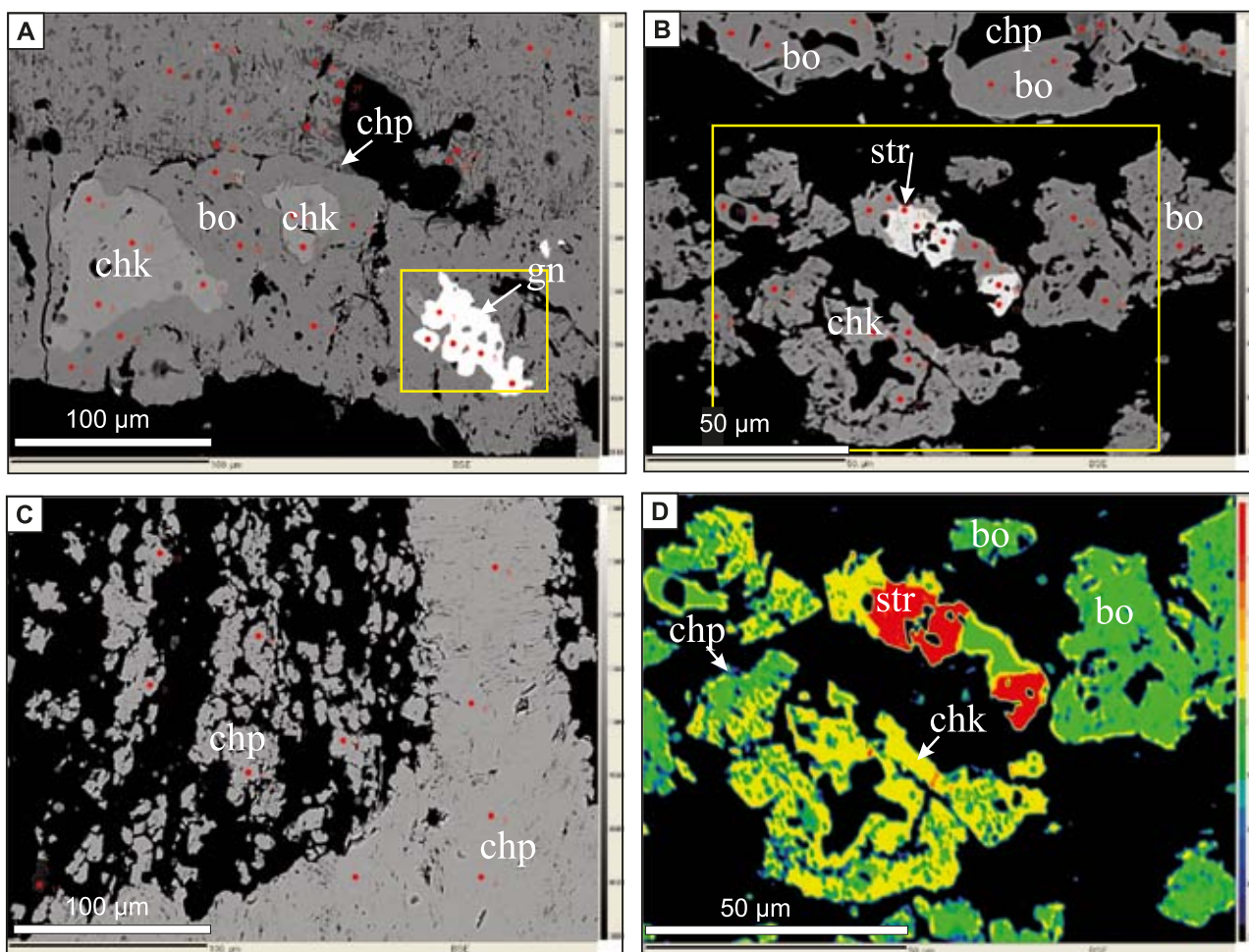
**Fig. 3. Mineralizacja bornitowo-chalkopirytowa w postaci żyłkowo-impregnacyjnej w czarnym łupku cechsztyńskim z kopalni Lubin**

**A** – żyłka bornitowo-chalkopirytowa, która była przedmiotem badań izotopowych Re-Os, próbka nr LL-577/#2; **B** – spągowy fragment żyłki bornitowej wraz z drobnokrystaliczną impregnacją chalkopirytom i bornitem (bo); **C** – bornit zastępowany od krawędzi przez chalkopiryt, w centralnej części występuje przerost chalkozynu z digenitem; **D** – mikrożyłka bornitu zgodna z laminacją oraz agregaty drobnokrystalicznego chalkopirytu i bornitu; **E** – galena wraz z chalkozynem i digenitem w bornicie od brzegu zastępowanego przez chalkopiryt; **F** – wydłużone zgodnie z laminacją w łupku agregaty chalkopirytowo-bornitowe. Objaśnienia symboli: dg – digenit, gn – galena; pozostałe symbole jak na [figurze 2](#)

Bornite-chalcopyrite mineralization in the veinlet-impregnation form hosts by the Kupferschiefer from the Lubin mine

**A** – bornite-chalcopyrite veinlet, which has been the subject of Re-Os isotopic studies, sample # LL-577/#2; **B** – bottom-part of the bornite veinlet with fine-crystalline impregnation by chalcopyrite and bornite; **C** – bornite replaced from the edge by chalcopyrite, in the core there is intergrowth of chalcocite with digenite; **D** – bornite micro-veinlet compatible with the Kupferschiefer lamination and fine-crystalline aggregates of chalcopyrite and bornite; **E** – galena with chalcocite and digenite in bornite being replaced by chalcopyrite from the edges; **F** – chalcopyrite-bornite aggregates elongated within the shale lamination. Explanation of symbols: dg – digenit, gn – galena; other symbols as in [Figure 2](#)





**Fig. 4. Fotografie BSE z mineralizacją siarczkową będącą przedmiotem badań izotopowych Re-Os**

**A** – galena z chalkozynem i digenitem w bornicie od brzegu zastępowanym przez chalkopiryt, fragment w ramce patrz figura 3E, próbka nr LL-577/#2; **B** – stromeyerit z chalkozynem w paragenizie z bornitem zastępowanym przez chalkopiryt, próbka nr ORG-583w/L1; **C** – chalkopiryt w postaci żyłki i impregnacji wzdłuż lamin w łupku, próbka nr LL-488/#8; **D** – fragment figury 4B w powiększeniu i sztucznych kolorach. Objasnienia symboli: str – stromeyerit; pozostałe symbole jak na figurach 2 i 3

BSE photographs with sulphide mineralization being subject of Re-Os isotopic studies

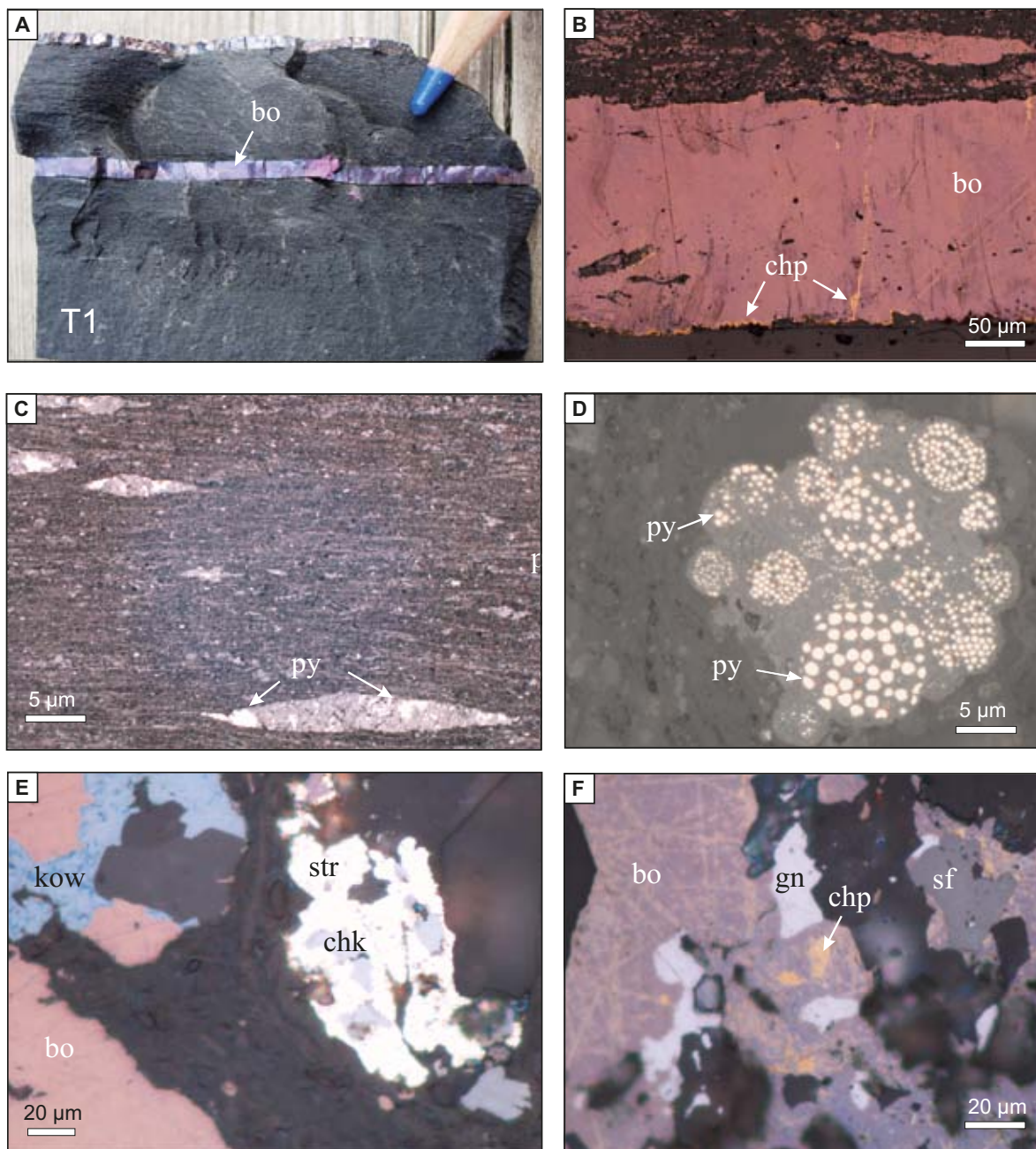
**A** – galena with chalcocite and digenite in bornite from edges replaced by chalcopyrite, fragment of the frame see enlarge on Figure 3E, sample # LL-577/#2; **B** – stromeyerite with chalcocite in association with bornite being replaced by chalcopyrite, sample # ORG-583w/L1; **C** – chalcopyrite in the form of veinlets and fine-crystalline impregnation along laminae in the Kupferschiefer, sample # LL-488/#8; **D** – figure 4B in enlargement and in artificial colors. Explanation of symbols: str – stromeyerite; other symbols as in Figures 2 and 3

Domieszki te wynoszą od ok. 0,44 do 1,85% wag. W galenie stwierdzono niższe domieszki Ag w zakresie 0,07 do 0,34% wag. (tab. 2).

#### PRÓBKA ŻYŁKI BORNITOWEJ

Okruszcowanie w próbce nr ORG-583w/L1 jest zdominowane przez bornit (ok. 90%) i występuje w postaci impregnacyjno-żyłkowej (fig. 5A, B). Żyłki bornitu o grubości do 0,5 cm układają się zgodnie z laminacją w łupku. Impregnacje bornitu są drobnoziarniste o rozmiarach od 5 do 50 µm średnicy. Bornit tworzy również agregaty ziarniste wydłużone zgodnie z laminacją w skale. Dominują jego struktury rozproszone, gniazdowe, żyłkowe oraz wypełnienia pustych przestrzeni, np. form organogenicznych (fig. 5C). Bornit

wykazuje domieszki srebra na poziomie od 0,38 do 0,77% (fig. 4B, D). Skład chemiczny bornitu z lamin w porównaniu do bornitu występującego w żyłkach jest identyczny. Stwierdzono również liczne framboidy pirytu (fig. 5D). Z bornitem współwystępują minerały srebra – argentyt oraz stromeyerit (fig. 5E; tab. 3). Stwierdzono również srebro rodzime w postaci metasomatycznego zastępowania chalcocynu o rozmiarach ok. 100 µm długości. Żyłka bornitu o grubości ok. 0,5 cm zawiera cienką (ok. 5 µm grubości) nieregularną otoczkę chalkopirytu (fig. 5B). Niewielkie (ok. 100 µm średnicy) ksenomorficzne bornity wykazują zrosty z digenitem, chalkozynem, a rzadziej z galeną. W niektórych bornitach są widoczne struktury rozpadu roztworu stałego przejawiające się liniowymi wydzieleniami chalkopirytu w bornicie (fig. 5F). Chalkopiryt zawiera podobnie



**Fig. 5. Mineralizacja bornitowa w postaci żyłkowo-impregnacyjnej w czarnym łupku cechsztyńskim z kopalni Lubin**

**A** – żyłka bornitowa, która była przedmiotem badań izotopowych Re-Os, próbka nr ORG-583 /L1; **B** – obraz mikroskopowy żyłki bornitowej wraz z cienką otoczką i mikrożyłką chalkopirytu; **C** – drobnokrystaliczne impregnacje pirytu wzdłuż laminacji w łupku oraz zastąpienia przez piryt substancji organicznej; **D** – charakterystyczne wystąpienie framboidów pirytu w łupku cechsztyńskim; **E** – chalkocyn zastępowany przez stromeyeryt oraz bornit przez covellin; **F** – charakterystyczne liniowo ułożone wydzielenia chalkopirytu w bornicie zastępowanym przez galenę i sfaleryt. Objaśnienia symboli: kow – covellin, sf – sfaleryt; pozostałe objaśnienia symboli jak na [figurach 2–4](#)

**Bornite mineralization in the veinlet-impregnation form in the Kupferschiefer from the Lubin mine**

**A** – bornite veinlets, which has been the subject of isotopic Re-Os studies, sample # ORG-583 /L1; **B** – microscopic view of the bornite veinlet with a thin rim and chalcopyrite micro-veinlet; **C** – fine-crystalline impregnation of pyrite along lamination of shale and organic matter replacement by pyrite; **D** – specific instances of pyrite framboids in the Kupferschiefer; **E** – chalcocite replaced by stromeyerite and bornite by covellite; **F** – characteristic of linear inclusion of chalcopyrite in bornite which is replaced by galena and sphalerite. Explanation of symbols: kow – covellite, sf – sphalerite; other symbols as in [Figures 2–4](#)

Tabela 3

**Skład chemiczny (% wag.) minerałów w próbce nr ORG-583 (fig. 4B, D)  
na podstawie badań przy użyciu mikros sondy elektronicznej (EPMA)**

WDS composition (wt.%) of minerals in the ORG-583 sample (Fig. 4B, D)

Punkt	S	Fe	Ni	Pb	Ag	Cd	Sb	As	Si	Cu	Al	Zn	Suma	Minerał
1	25,63	11,21	0,04	0,32	0,17	0,00	0,02	0,00	0,04	61,91	0,02	0,03	98,22	bornit
2	25,40	11,22	0,05	0,22	0,16	0,05	0,00	0,04	0,04	62,49	0,00	0,00	99,58	
4	26,28	10,25	0,02	0,37	0,23	0,06	0,01	0,00	1,11	60,60	0,76	0,06	99,11	
5	25,39	11,11	0,00	0,31	0,27	0,00	0,01	0,05	0,11	61,91	0,03	0,08	99,22	
6	25,53	11,26	0,02	0,33	0,20	0,00	0,00	0,04	0,05	62,09	0,02	0,04	99,48	
8	33,56	28,82	0,04	0,33	0,07	0,02	0,02	0,00	0,22	34,32	0,03	0,04	97,40	chalkopiryt
9	32,55	28,23	0,00	0,48	0,11	0,04	0,01	0,04	0,20	35,78	0,07	0,05	97,52	
10	31,28	24,52	0,02	0,53	0,12	0,00	0,00	0,00	0,04	40,27	0,00	0,02	96,24	
11	15,62	0,27	0,01	0,23	50,75	0,50	0,00	0,00	0,02	33,85	0,08	0,01	101,23	stromeyeryt
12	15,28	0,21	0,07	0,27	52,44	0,53	0,00	0,00	0,11	32,48	0,09	0,03	101,27	
14	16,56	0,42	0,00	0,24	43,79	0,42	0,00	0,03	0,18	39,46	0,16	0,03	101,13	
15	15,46	0,39	0,01	0,15	52,78	0,55	0,00	0,00	0,02	32,36	0,06	0,04	101,66	
16	25,23	10,80	0,00	0,26	0,38	0,00	0,02	0,10	0,24	62,22	0,07	0,07	99,31	bornit
17	25,07	10,25	0,01	0,27	0,38	0,05	0,00	0,00	1,47	61,15	0,37	0,08	98,75	
18	21,46	0,27	0,03	0,30	3,10	0,02	0,02	0,04	0,07	74,64	0,05	0,11	100,11	chalkozyn
19	21,27	0,30	0,03	0,39	0,87	0,01	0,00	0,00	0,14	76,66	0,01	0,06	99,63	
20	25,04	10,60	0,01	0,32	0,77	0,00	0,00	0,07	0,19	61,54	0,01	0,04	98,58	bornit
21	24,91	10,60	0,00	0,29	0,76	0,01	0,01	0,09	0,10	62,16	0,01	0,04	98,98	
22	20,92	0,45	0,00	0,28	2,14	0,03	0,03	0,04	0,18	74,28	0,05	0,06	98,44	chalkozyn
23	21,38	0,28	0,03	0,11	0,69	0,00	0,01	0,01	0,11	77,19	0,01	0,08	99,87	
24	21,22	0,27	0,01	0,45	5,03	0,07	0,00	0,04	0,17	73,31	0,06	0,08	100,69	
25	21,23	0,31	0,01	0,30	0,75	0,05	0,01	0,00	0,22	76,32	0,02	0,04	99,22	
26	25,21	11,18	0,04	0,39	0,38	0,00	0,03	0,01	0,04	62,33	0,01	0,04	99,54	bornit
27	25,09	10,75	0,00	0,36	0,63	0,00	0,03	0,03	0,12	62,38	0,03	0,07	99,44	
28	25,88	11,20	0,04	0,28	0,35	0,00	0,00	0,04	0,09	61,40	0,04	0,07	99,32	
30	25,29	11,01	0,02	0,38	0,30	0,01	0,01	0,07	0,11	61,76	0,03	0,02	99,00	

jak we wcześniej opisanej próbce (nr LL-577/#2) stałą domieszkę srebra w ilości ok. 0,1% wag. (0,07–0,12% wag.). Digenit oraz chalkozyn występują podrzędnie (kilka procent kruszców) w postaci niewielkich przerostów do ok. 0,1 mm średnicy. Chalkozyn charakteryzuje stała, ale zróżnicowana domieszka srebra – od 0,69 do 5,03% wag. (tab. 3). W chalkozynie i digenicie stwierdzono niewielkie domieszki Pb (0,11–0,45% wag.), Fe (0,27–0,45% wag.), Zn (0,04–0,11% wag.) oraz śladowe (0,01–0,07% wag.) Ni, Cd i As. Najwyższe domieszki stwierdzono w chalkozynie przerastającym się ze stromeyerytem i bornitem (fig. 5E). Stromeyeryt wykazuje domieszki Cd (0,42–0,55% wag.), Pb (0,15–0,27% wag.) oraz Zn (0,01–0,04% wag.). Stromeyeryt jest najpospolitszym w złożu siarczkiem Cu i Ag występującym w złożu przede wszystkim w łupku miedzionośnym, w stropie piaskowca i gniazdowych rudach Cu w skałach węglanowych (Salamon, 1979; Pieczonka, 2011), a najwyższe jego koncentracje występują we wschodniej części złoża Lubin (Kucha, 2007). Gdy granica okruszczenia miedziowego i cynkowo-olowowego przebiega w łupku, to zawartości Ag są rzędu 3000 ppm (Mayer, Piestrzyński, 1985).

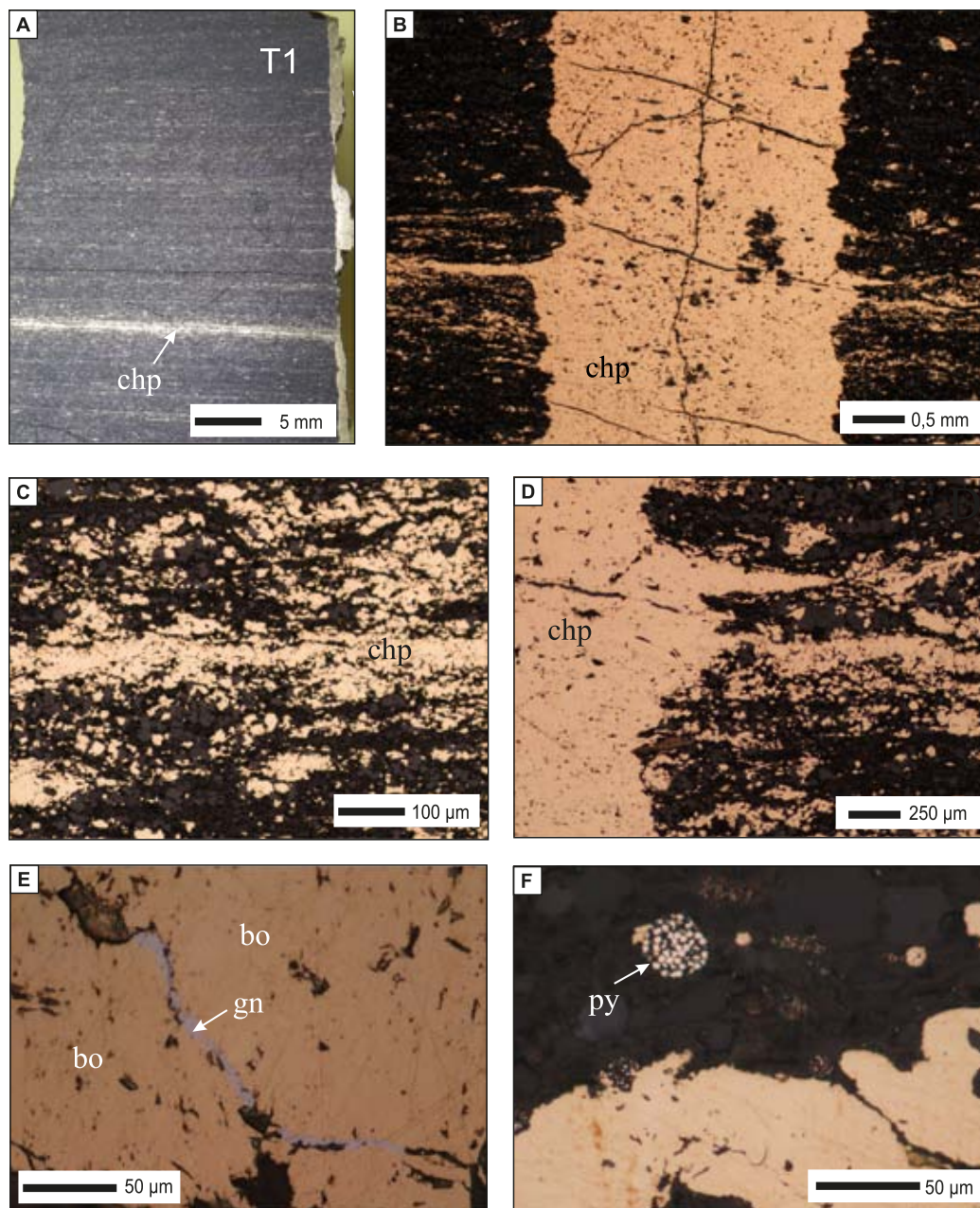
### PRÓBKA ŻYŁKI CHALKOPIRYTOWEJ

Koncentracje izotopów renu i osmu w rudzie chalkopirytowej z Lubina, z poziomu eksploatacyjnego –610 m p.p.t., zostały przedstawione w pracy Mikulskiego i Stein (2010) oraz posłużyły do wykreślenia izochrony wieku Re-Os (Mikulski, Stein, 2015). Chalkopiryt w rudzie Cu występuje w postaci impregnacyjno-żyłkowej i laminacji (fig. 6A–D). Zbadana nowa próbka nr LL-519/#8 rudy chalkopirytowej pochodzi także z tego samego poziomu kopalni Lubin. Chalkopiryt pospolicie występuje w złożu Lubin–Sieroszowice, maksymalne jego koncentracje stwierdzono w poziomie łupków, gdzie współwystępuje z bornitem (fig. 6E). Występuje również samodzielnie w postaci ksenomorficznych kryształów lub w zrostach i agregatach wielomineralnych z bornitem, galeną, pirytem, covellinem i digenitem (np. Kucha, 2007; Piestrzyński, 2007; Pieczonka, 2011).

W zbadanej próbce łupku dolomitycznego o miąższości ok. 5 cm chalkopiryt stanowi główny minerał w rudzie miedzi zawierającej ok. 4% Cu i śladowe zawartości złota oraz palladu i platyny. Chalkopiryt występuje w dwóch formach:

jako intensywna impregnacja wzdłuż laminacji w łupku oraz jako żyłki prawie prostopadłe do laminacji. Datowana żyłka chalkopirytu ma od 2 do 3 mm grubości i nieregularne brzegi. Drobnokrystaliczne chalkopiryty grupując się w agregaty tworzą cienkie wydłużone laminy w czarnym łupku.

Badania mikroskopowe wykazały, że chalkopiryt jest drobnokrystaliczny (2–30  $\mu\text{m}$  średnicy) oraz tworzy agregaty (20–200  $\mu\text{m}$  długości) wzdłuż laminacji w łupku. W próbce jest obecny licznie framboidalny piryt (fig. 6F) oraz rzadziej drobnokrystaliczny bornit, który jest zastępowany przez chanko-



**Fig. 6. Mineralizacja chalkopirytowa w postaci żyłkowo-impregnacyjnej w czarnym łupku cechsztyńskim z kopalni Lubin. Próbką nr LL 519/#8**

**A** – intensywna impregnacja chalkopirytowa tworząca laminację oraz monomineralne żyłki; **B–D** – charakterystyczne obrazy mikroskopowe dla rudy chalkopirytowej w postaci żyłek prostopadłych do laminacji oraz drobnokrystalicznych impregnacji chalkopirytem wzdłuż laminacji w łupku; **E** – mikrożyłka galeny w bornicie; **F** – charakterystyczne drobnokrystaliczne piryty framboidalne w łupku dolomitycznym w asocjacji z chalkopirytem. Objaśnienia symboli jak na figurach 2–5

Chalcopyrite mineralization of veinlet-impregnation type host by the Kupferschiefer from the Lubin mine.  
Sample # LL 519/#8

**A** – intensive chalcopyrite impregnation forming lamination and monomineral veinlets; **B–D** – the characteristic microscopic images for chalcopyrite ore in the form of veinlet perpendicular to the lamination and chalcopyrite fine-grained impregnation penetrating along the shale lamination; **E** – galena micro-veinlets within bornite; **F** – characteristic fine-crystalline pyrite framboids in dolomite black shale in association with chalcopyrite. Explanation of symbols as in Figures 2–5

piryt. Żyłki chalkopiryty mogą być poprzysuwane do kilku centymetrów wzdłuż laminacji oraz pocięte przez żyłki kalcytowe (do 1 mm grubości).

W kilku zbadanych podobnych próbkach rudy chalkopirytovej z łupku miedzionośnego chalkopiryt tworzy monomineralne impregnacyjno-żyłkowe okruszcowanie. Typowe są jego struktury rozproszone, gniazdowe, żyłkowe oraz wypełnienia pustych przestrzeni np. form organogenicznych. Skład chemiczny chalkopiryty żyłkowego oraz chalkopiryty

rozproszonego zgodnie z laminacją jest identyczny i charakteryzuje się obecnością domieszek srebra w zakresie od 0,01 do 0,06% wag., ołowiu w zakresie od 0,37 do 0,52% wag. oraz cynku od 0,02 do 0,12% wag. Śladowe są domieszki Ni, As i Cd (tab. 4). W spękaniach w chalkopirycie mogą występować mikrożyłki (do ok. 50  $\mu\text{m}$  długości i ok. 2–5  $\mu\text{m}$  grubości) lub wrostki galeny, w której nie stwierdzono domieszek Ag (fig. 6E).

## DYSKUSJA WYNIKÓW

W artykule przedstawiono dotychczasowe wyniki badań geochronologicznych przeprowadzonych przez autorów za pomocą metodyki izotopowej Re-Os (Mikulski, Stein, 2010, 2015) na bogatej mineralizacji siarczkowej występującej w czarnym łupku cechsztyńskim z obszaru złożowego KGHM Polska Miedź S.A. Zaprezentowano również szczegółową charakterystykę geochemiczno-mineralogiczną zbadanych wcześniej pod kątem występowania izotopów Re-Os siarczków. Przedmiotem badań izotopowych Re-Os były wyseparowane z bogatych rud siarczkowych minerały miedzi – bornit i chalkopiryt. Pochodziły one z żyłek siarczkowych reprezentujących żyłkowo-impregnacyjny typ mineralizacji kruszcowej w czarnych łupkach miedzionośnych pochodzących z kopalń w Lubinie oraz w Polkowicach. Zbadano pojedyncze żyłki bornitu i chalkopiryty o grubości od 3 do 10 mm, które przechodziły również w impregnację układającą się równolegle do laminacji w łupku. Bornit z żyłek występujący samodzielnie bez narostów czy otoczek chalkopiryty i/lub chalkozynu wykazuje bardzo niskie koncentracje renu. W zbadanych monomineralnych próbkach bornitu w postaci żyłek zgodnych z laminacją w łupku zmierzone zawartości renu wahają się od 5,7 do 10,2 ppb, a całkowita zawartość osmu jest na poziomie od 27 do 50 ppt (tab. 5; Mikulski, Stein, 2015). Zbliżone i na niskim poziomie zawartości izotopów Re i Os stwierdzono również w żyłkach bornitowo-chalkopirytowych (5,9–

9,5 ppb Re) oraz bornitowo-chalkozynowych (12,1 ppb Re i 5,2 ppt Os). Nieco wyższe okazały się zawartości tych izotopów w próbkach monomineralnych żyłek chalkopirytowych (11,4–15,9 ppb Re i 4,7–6,7 ppb Os). Stwierdzone przez autorów wyniki analityczne koncentracji renu i osmu w rudach z rejonu kopalń Lubin i Polkowice okazały się wielokrotnie niższe niż podawane z tego obszaru dane przez Pašava i in. (2007a, b). Wyniki badań całych próbek łupków miedzionośnych wykazały koncentracje renu i osmu o dwa rzędy wielkości wyższe (ok. 212–22 174 ppb Re i 0,48–1,6 ppb Os), co w konsekwencji zdeterminowało wiek modelowy Re-Os dla mineralizacji miedziowej i samych łupków na starszy (271,7–297,3 mln lat) niż wiek skał goszczących tę mineralizację (Pašava i in., 2007b).

We wszystkich zbadanych przez nas siarczkach charakterystyczna jest wysoka zawartość zwykłego osmu. Siarczki z tego typu charakterystyką izotopową renu i osmu są definiowane jako wysoko radiogeniczne na niskim poziomie zawartości renu i osmu (LLHR – Stein i in., 2000). Stosunki izotopowe  $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$  dla zbadanych żyłek bornitowych, chalkopirytowych i bornitowo-chalkopirytowych są bardzo wysokie i wahają się od ok. 2269 do ok. 2942. Z kolei stosunki  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  wynoszą od ok. 9,8 do ok. 12,4. Obliczony dla tych wartości stosunków izotopowych wiek modelowy krystalizacji poszczególnych siarczków miedzi mieści się w zakresie od 268 do 256 mln lat (Mikulski, Stein, 2015,

Tabela 4

Skład chemiczny (% wag.) minerałów w próbce nr LL-519/#8 (fig. 6B) na podstawie badań przy użyciu mikrosondy elektronowej (EPMA)  
WDS composition (wt.%) of minerals in the LL-519/#8 sample (Fig. 6B)

Punkt	S	Fe	Ni	Pb	Ag	Cd	Sb	As	Si	Cu	Al	Zn	Suma	Minerał
1	34,45	30,89	0,00	0,43	0,04	0,01	0,01	0,10	0,01	33,89	0,00	0,05	99,88	chalkopiryt
2	34,40	31,16	0,01	0,45	0,06	0,00	0,00	0,00	0,02	33,80	0,01	0,07	99,91	
3	34,37	31,27	0,02	0,37	0,03	0,00	0,00	0,02	0,00	33,77	0,00	0,05	99,80	
4	34,43	30,94	0,01	0,48	0,03	0,03	0,00	0,02	0,00	33,79	0,00	0,04	99,77	
5	33,98	30,77	0,00	0,52	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	33,51	0,00	0,02	98,80	
6	34,25	30,36	0,00	0,42	0,06	0,00	0,00	0,00	0,10	33,17	0,04	0,00	98,20	
7	33,96	30,60	0,01	0,41	0,00	0,02	0,02	0,04	0,16	33,29	0,05	0,05	98,61	
8	33,77	30,09	0,03	0,39	0,00	0,02	0,02	0,00	0,02	32,78	0,00	0,05	96,98	
9	34,34	30,67	0,01	0,48	0,02	0,00	0,00	0,10	0,04	33,60	0,02	0,12	99,39	
10	34,51	30,66	0,02	0,42	0,03	0,01	-0,02	0,01	0,04	33,64	0,02	0,05	99,39	

Tabela 5

**Wyniki badań zawartości izotopów renu i osmu w próbkach siarczków (bornit, chalkopiryty i chalkozyn) z łupków miedzionośnych obszaru złożowego Lubin–Polkowice (część danych wg Mikulskiego, Stein, 2015)**

The results of research on the contents of osmium and rhenium isotopes in sulphide samples (chalcopyrite, chalcocite and bornite) in the Kupferschiefer from the Lubin–Polkowice mining area (after Mikulski, Stein, 2015)

Nr próbki AIRIE / symbol próbki	Lokalizacja próbek	Minerał	Re [ppb]	Os [ppb]	$^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$	$^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$	Wiek modelowy [mln lat]
LL-577/#2	Lubin –610 m p.p.t.	bornit–chalkozyn	12,12(2)	0,052(4)	2896(9)	12,40(4)	256
LL-578/#4B	Polkowice Wschód –740 m p.p.t	bornit	10,17(2)	0,050(3)	2269(7)	10,14(4)	268
ORG-583/L1	Lubin –610 m p.p.t.	bornit	5,713(9)	0,027(2)	2483(6)	10,95(3)	259
ORG-584/L4A	jw.	bornit–chalkopiryty	9,48(2)	0,042(2)	2817(6)	12,08(2)	257
LL-558/L4B	jw.	bornit–chalkopiryty	5,93(1)	0,0275(5)	2565(5)	11,37(8)	261
LL-519/#8 /	jw.	chalkopiryty	11,42(2)	0,047(1)	2664(4)	9,85(7)	217 ±2

1. Roztworzenie w tubie Cariusa z zastosowaniem pojedynczego znacznika  $^{185}\text{Re}$  i  $^{190}\text{Os}$ ; pomiary stosunków izotopowych wykonano na N-TIMS
2. Dokładność oznaczeń na poziomie  $1\sigma$  dla ostatniej wykazanej cyfry
3. Dla próbek LL-577–578 korekta wieku dla znacznika Re =  $16,3 \pm 0,03$  pg, całkowity Os =  $0,285 \pm 0,001$  pg,  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0,216 \pm 0,001$
4. Dla próbki LL-558 korekta wieku dla znacznika Re =  $20,5 \pm 0,6$  pg, całkowity Os =  $0,343 \pm 0,001$  pg,  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0,175 \pm 0,008$
5. Dla próbki LL-519 korekta wieku dla znacznika Re =  $3,66 \pm 0,06$  pg, całkowity Os =  $0,256 \pm 0,001$  pg,  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0,156 \pm 0,001$
6. Dla próbek ORG korekta wieku dla znacznika Re =  $18,5 \pm 0,7$  pg, całkowity Os =  $1,594 \pm 0,006$  pg,  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 0,160 \pm 0,001$
7. Wiek modelowy dla LLHR próbek na poziomie  $1\sigma$ . Przyjęto stosunek  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  dla obliczeń wieku modelowego =  $0,2 \pm 0,1$ . Stosunek izotopowy  $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os} > 2000$  przy  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} > 10$

tab. 1) oraz pojedynczy wiek krystalizacji chalkopiryty określono na  $217 \pm 2$  mln lat (Mikulski, Stein, 2010). Obliczone modelowe wieki Re-Os sugerują etapowość mineralizacji rudnej i jej precypitację w górnym permie i/lub triasie górnym. Biorąc pod uwagę wartość stosunków izotopowych  $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ , wyliczono czteropunktową izochronę wieku modelowego Re-Os (wiek modelowy 1). Na figurze 7 przedstawiono izochronę wieku Re-Os dla bornitu i chalkopiryty występujących w czarnych łupkach cechsztyńskich w postaci żyłek równoległych do laminacji. Uzyskany wiek modelowy wynosi  $212 \pm 7$  mln lat przy założeniu stosunku początkowego  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 2,13 \pm 0,31$  (MSWD = 1,3; n = 4). Wiek izochronowy wyznacza większy stosunek początkowy  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  niż założony początkowy stosunek izotopów osmu dla wcześniej określonego wieku modelowego Re-Os próbki żyłki chalkopiryty z tego samego poziomu (–610 m p.p.t) kopalni Lubin (Mikulski, Stein, 2010). Podsumowując obliczony wiek izochronowy Re-Os wskazuje na precypitację rud Cu-Ag z kopalni Lubin i Polkowice na późny trias (noryk). Dla wcześniejszego pomiaru wykonanego przez autorów przy założeniu stosunku początkowego  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os} = 1$  oznaczony wiek żyłki chalkopiryty byłby nieznacznie młodszy – trias (retyk). Z kolei wiek izochronowy Re-Os dla próbek typowego łupku miedzionośnego z obszaru Lubina podany w pracy Pašava i in., (2007a) został wyliczony na  $240 \pm 3,8$  mln lat, czyli na trias środkowy.

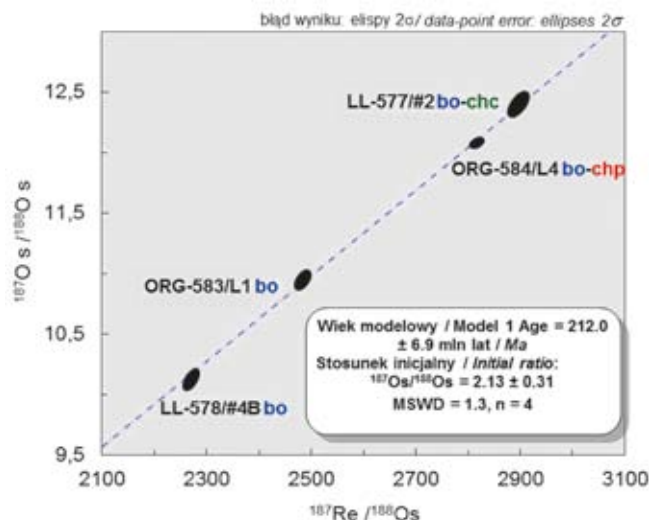
Wykres izochrony oparty jest zawsze na co najmniej kilku wynikach analitycznych próbek i przy założeniu, że źródło metali było wspólne, a czas ich precypitacji zbliżo-

ny. Wykazany podczas prac autorów bardzo wysoki stosunek izotopowy  $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$  w siarczkach miedzi z formacji cechsztyńskiej okazuje się charakterystyczną cechą izotopową ciemnych łupków z pogranicza permu i triasu (Georgiev i in., 2011).

Na figurze 8 przedstawiono podsumowanie wyników różnych prac geochronologicznych dotyczących mineralizacji kruszcowych związanych z formacją cechsztyńską w Polsce. Wyniki datowań paleomagnetycznych hematytu z facji utlenionej wykazały najpierw wieki w zakresie ok. 250–220 mln lat (Jowett i in., 1987), po uwzględnieniu nowych danych określono je na ok. 255–245 mln lat (Nawrocki, 2000), a ostatnio – ok. 258–250 mln lat (Nawrocki, 2017). Z kolei datowania neogenicznego illitu obecnego zarówno w utworach facji utlenionej, jak i redukcyjnej, wskazują pośrednio na triasowo-dolnojurajski wiek (250–160 mln lat) mineralizacji (Bechtel i in., 1999; Michalik, 2001). Wyniki bogatych w siarczki miedzi próbek łupku miedzionośnego z zarzuconej kopalni Sangerhausen w Niemczech wskazały wiek izochronowy całych próbek na  $257 \pm 1,6$  mln lat (Brauns i in., 2003). Z kolei próbki okruszcowanego łupku miedzionośnego z kopalni w Lubinie miały wiek izochronowy Re-Os  $240 \pm 3,8$  mln lat (Pašava i in., 2007a). Bogate w metale szlachetne silnie utlenione próbki z kopalni w Polkowicach wykazały wiek izochronowy Re-Os dla całych próbek  $279 \pm 14$  mln lat (Pašava i in., 2007b). Mikulski i Stein (2010) przedstawili wyniki datowań wieku Re-Os dla chalkopiryty wyseparowanego z bogatej łupkowej rudy siarczkowej z Lubina – wiek modelowy  $217 \pm 2$  mln lat. Wiek

izotopowy Re-Os okruszczowanej próbki łupku miedziowego z zarzuconej kopalni Mansfeld w Niemczech datowano na  $204,3 \pm 0,5$  mln lat (Pätzold i in., 2002). Próbkę płonnych czarnych łupków cechsztyńskich pochodzących z otworu zlokalizowanego w północnej Polsce wykazały wiek izochronowy Re-Os  $247 \pm 20$  mln lat (Pašava i in., 2010). Mikulski i Stein (2015) określili wiek izochronowy Re-Os ( $212 \pm 7$  mln lat) bogatej mineralizacji rudnej Cu-Ag z Lubina–Polkowic. Alderton i in. (2016) pomijając wyniki niektórych wcześniejszych prac w zakresie oznaczenia wieku Re-Os formacji cechsztyńskiej przedstawili etapy precypitacji metali od  $245,2 \pm 1,6$  do  $264,7 \pm 1,8$  mln lat oraz od  $162,3 \pm 0,8$  do  $184,3 \pm 2,2$  mln lat.

Dotychczasowe wyniki wieku izotopowego Re-Os wskazują na możliwość precypitacji siarczków Cu w wyniku etapowych procesów ich krystalizacji. O wieloetapowym procesie formowania się mineralizacji Cu-Ag typu stratoidalnego w utworach cechsztyńskich zarówno facji redukcyjnych, jak i utlenionych, zachodzących w dłuższym interwale czasowym postulowano również w pracach innych badaczy (np. Speczik, Püttmann, 1987; Oszczepalski, Rydzewski, 1991; Speczik, 1993; Wodzicki, Piestrzyński, 1994; Kucha, Przybyłowicz, 1999; Michalik, Sawłowicz, 2000). Procesy te należy łączyć najpierw z późną diagenезą oraz z późniejszą migracją niskotemperaturowych utlenionych roztworów hydrotermalnych, które ulegały redukcji na największą skalę na pograniczu z łupkiem cechsztyńskim (np. Oszczepalski, 1999; Piestrzyński, 2007).



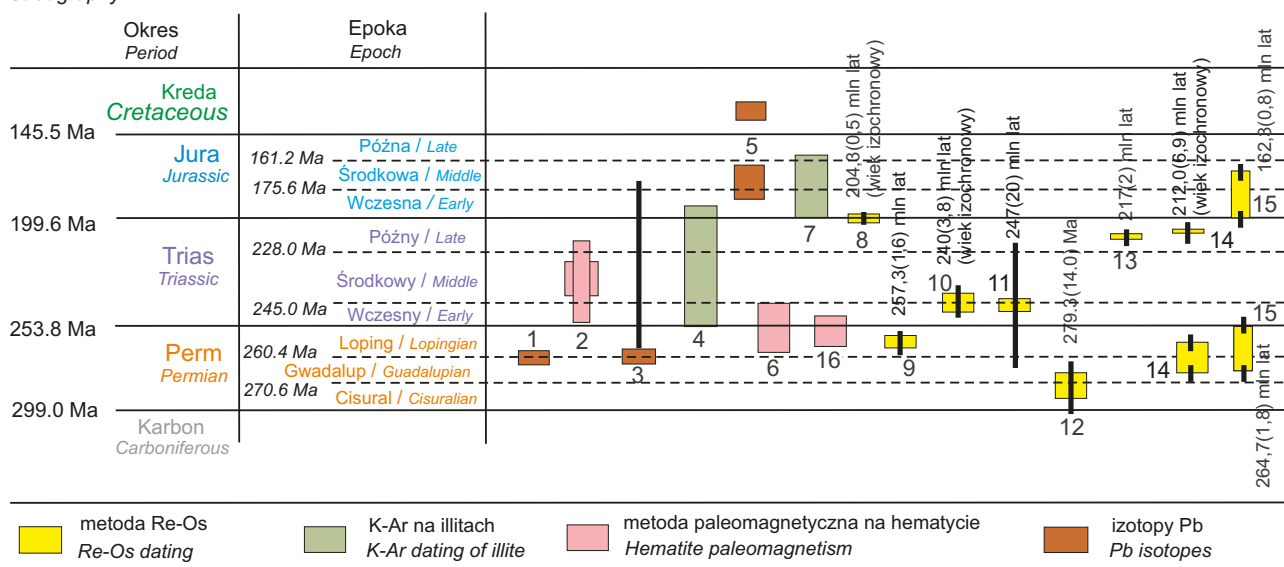
**Fig. 7. Czteropunktowy wykres izochronowy wieku Re-Os dla bogatej Cu-Ag mineralizacji siarczkowej z łupku miedziowego z kopalń w Lubinie i Polkowicach (Mikulski, Stein, 2015)**

Oznaczenia symboli: bo – bornit, chc – chalkozyn, chp – chalkopiryt

Isochron plot of four Ag-bearing copper rich samples of veinlet-lamination type hosted by the Kupferschiefer from the Lubin and Polkowice mines (after Mikulski, Stein, 2015)

Symbol abbreviation: bo – bornite, chc – chalcite, chp – chalcopyrite

**Stratygrafia**  
*Stratigraphy*



**Fig. 8. Porównanie wyników badań wieku mineralizacji w utworach formacji cechsztyńskiej i w czerwonym spągowcu wg różnych autorów i metod analitycznych**

Comparison of the results on the age mineralization studies in the Zechstein and Rotliegende formation according to different authors and analytical methods

Dane wg /data after the following authors: 1 – Wedepohl i in., 1978; 2 – Jowett i in., 1999; 3 – Wedepohl, 1994; 4 – Bechtel i in., 1999; 5 – Kucha i Przybyłowicz, 1999; 6 – Nawrocki, 2000; 7 – Michalik, 2001; 8 – Patzold i in., 2002; 9 – Brauns i in., 2003; 10 – Pašava i in., 2007a; 11 – Pašava i in., 2007b; 12 – Pašava i in., 2010; 13 – Mikulski, Stein, 2010; 14 – Mikulski, Stein, 2015; 15 – Alderton i in. 2016; 16 – Nawrocki, 2017

**Podziękowanie.** Autorzy dziękują Dyrekcji KGHM Polska Miedź S.A. za udzielenie zgody na realizację badań oraz pracownikom Centrali KGHM: A. Banaszakowi, W. Kaczmarkowi, R. Rożkowi i M. Twardowskiemu, a także

geologom górniczym: A. Kuczakowi, S. Karstowi, A. Ciesielczykowi oraz E. Dumiczowi za pomoc przy organizacji prac i poborze próbek.

*Badania wykonane w ramach tematu nr 61.6106.1601.00.0.*

## LITERATURA

- ALDERTON D., SELBY D., KUCHA H., BLUNDELL D., 2016 — A multistage origin for Kupferschiefer mineralization. *Ore Geol. Rev.*, **79**: 535–543.
- BECHTEL A., ELLIOTT W.C., WAMPLER J.M., OSZCZEPALSKI S., 1999 — Clay mineralogy, crystallinity, and K-Ar ages of illites within the Polish Zechstein basin: implications for the age of Kupferschiefer mineralization. *Econ. Geol.*, **94**: 261–272.
- BRAUNS C.M., PÄTZOLD T., HAACK U., 2003 — A Re-Os study bearing on the age of the Kupferschiefer mineralization at Sangerhausen (Germany). *W: Abstracts, XVth International Congress of Carboniferous and Permian Stratigraphy, Utrecht.*
- GEORGIEV S., STEIN H.J., HANNAH J.L., BINGEN B., WEISS H.M., PIASECKI S., 2011 — Hot acidic Late Permian seas stifled life in record time. *Earth and Planetary Scientific Letters*, **310**: 389–400.
- JOWETT E.C., PEARCE G.W., RYDZEWSKI A., 1987 — A Mid-Triassic paleomagnetic age of the Kupferschiefer mineralization in Poland based on a revised apparent polar wander path for Europe and Russia. *J. Geoph. Res.*, **92**: 581–598.
- KIJEWSKI P., 1998 — Uwagi o strefowości w rozmieszczeniu głównych minerałów kruszcowych złoża rud miedzi. *Pr. Specjalne PTM*, **10**: 87–92.
- KONSTANTYNOWICZ-ZIELIŃSKA J., 1990 — Petrografia i geneza łupków miedziożnych monokliny przedsudeckiej. *Rudy Met. Nieżel.*, **35**: 128–138.
- KUCHA H., 1990 — Geochemistry of the Kupferschiefer, Poland. *Geologische Rundschau*, **79**: 387–399.
- KUCHA H., 2007 — Mineralogia kruszczowa i geochemia ciała rudnego złoża Lubin-Sieroszowice. *W: Geologiczne, gospodarcze i społeczne znaczenie odkrycia złoża rud miedzi. Biul. Państw. Inst. Geol.*, **423**: 77–94.
- KUCHA H., PRZYBYŁOWICZ W., 1999 — Noble metals in organic matter and clay-organic matrices, Kupferschiefer, Poland. *Econ. Geol.*, **94**: 1137–1162.
- MARKEY R., HANNAH J.L., MORGAN J.W., STEIN H.J., 2003 — A double spike for osmium analysis of highly radiogenic samples. *Chem. Geol.*, **200**: 395–406.
- MAYER W., PIESTRZYŃSKI A., 1985 — Ore minerals from Lower Zechstein sediments at Rudna mine, Fore-Sudetic Monocline, SW Poland. *Pr. Miner.*, **75**.
- MICHALIK M., 2001 — Diagenesis of the Weissliegend sandstones in the south-western margin of the Polish Rotliegend basin. *Pr. Miner.*, **91**.
- MICHALIK M., SAWŁOWICZ Z., 2000 — Długotrwałe i wielostadialny proces rozwoju złóż miedzi na monoklinie przedsudeckiej. *Pr. Specjalne PTM*, **16**: 259–270.
- MIKULSKI S.Z., 2007 — The late Variscan gold mineralization in the Kaczawa Mountains, Western Sudetes. *Pol. Geol. Inst. Sp. Papers*, **22**: 1–162.
- MIKULSKI S.Z., STEIN H.J., 2010 — Re-Os age of a chalcopyrite sample from the Lubin Cu-Ag mine, Kupferschiefer, SW Poland. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**(07S): A708, Suppl. S.
- MIKULSKI S.Z., STEIN H.J., 2012 — Wiek molibdenitów w Polsce w świetle badań izotopowych Re-Os. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **452**: 199–216.
- MIKULSKI S.Z., STEIN H.J., 2015 — Re-Os ages for Ag-bearing Cu sulphide ores from the Kupferschiefer in Poland. *W: Proceeding of the 13th Biennial SGA Meeting. Nancy, France, 24–27 August 2015: 607–610. Université de Lorraine.*
- MIKULSKI S.Z., MARKEY R.J., STEIN H.J., 2005 — Re-Os ages for auriferous sulfides from the gold deposits in the Kaczawa Mountains (SW Poland). *W: Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge (red. Jingwen Mao, Frank P. Bierlein): 793–796. Springer.*
- NOWAK G.J., 2007 — Comparative studies of organic matter petrography of the Late Palaeozoic black shales from the SW area of Poland. *Int. J. Coal Geol.*, **71**: 568–585.
- NAWROCKI J., 2000 — Clay mineralogy, crystallinity, and K-Ar ages of illites within the Polish Zechstein Basin: Implications for the age of Kupferschiefer mineralisation – A discussion. *Econ. Geol.*, **95**: 241–242.
- NAWROCKI J., 2017 — O wieku paleomagnetycznym mineralizacji miedziowej, uranowej i cynkowo-olowiowej w Polsce określanym metodą porównania charakterystycznych namagnesowań z krzywą referencyjną pozornej wędrówki bieguna paleomagnetycznego. *Prz. Geol.*, **2**: 105–108.
- OSZCZEPALSKI S., 1999 — Origin of the Kupferschiefer polymetallic mineralization in Poland. *Miner. Deposita*, **34**: 599–613.
- OSZCZEPALSKI S., RYDZEWSKI A., 1991 — The Kupferschiefer mineralization in Poland. *Zentralblatt für Geologie und Paläontologie*, **1**, **4**: 975–999.
- OSZCZEPALSKI S., NOWAK G.J., BECHTEL A., ŽÁK K., 2002 — Evidence of oxidation of the Kupferschiefer in the Lubin-Sieroszowice deposit: implications for Cu-Ag and Au-Pt-Pd mineralisation. *Geol. Quart.*, **46**, **1**: 1–23.
- PAŠAVA J., OSZCZEPALSKI S., DU A.D., 2010 — Re-Os age of non-mineralized black shale from the Kupferschiefer, Poland, and implications for metal enrichment. *Miner. Deposita*, **45**: 189–199.
- PAŠAVA J., VYMAZALOVÁ A., QU W., KORZEKWA W., 2007a — Re-Os study of the Polish Kupferschiefer: Implications for source and timing of metal enrichment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**(15S), A763.
- PAŠAVA J., VYMAZALOVÁ A., MAO J., DU A., QU W., KORZEKWA W., 2007b — Re-Os study of noble metal-rich black shales from the Polish Kupferschiefer. *W: Digging deeper. 9th Biennial SGA Meeting, Dublin, Ireland (red. C.J. Andrew): 221–224. Irish AEG.*
- PÄTZOLD T., BRAUNS C.M., HAACK U., 2002 — A Re-Os study bearing on the age of the Kupferschiefer mineralization at Mansfeld (Germany). *W: Abstracts to the Symposium “Highly siderophile elements in terrestrial and meteoritic samples: implications for planetary differentiation and igneous processes” Nancy, August 26–28, 2002.*



- PIECZONKA J., 2011 — Prawidłowości w rozmieszczeniu minerałów kruszcowych w złożu rud miedzi na monoklinie przed-sudeckiej. Wydaw. AGH, Kraków.
- PIESTRZYŃSKI A., 2007 — Okruszcowanie. *W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A. (red. A. Piestrzyński i in.): 167–197. Wyd. II. KGHM Cuprum Sp. z o.o., Lubin.*
- RYDZEWSKI A., 1969 — Petrografia łupków miedzionośnych cechsztynu na monoklinie przed-sudeckiej. *Biul. Inst. Geol., 217: 113–167.*
- RYDZEWSKI A., ŚLIWIŃSKI W., 2007 — Litologia skał złożowych. *W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A. (red. A. Piestrzyński i in.): 111–115. Wyd. II. KGHM Cuprum Sp. z o.o., Lubin.*
- SALAMON W., 1976 — Metale szlachetne w czarnych łupkach monokliny przed-sudeckiej. *Rudy Met. Nieżel., 21: 472–477.*
- SALAMON W., 1979 — Ag i Mo w cechsztyńskich osadach monokliny przed-sudeckiej. *Pr. Miner. PAN, 65.*
- SMOLIAR M.I., WALKER R.J., MORGAN J.W., 1996 — Re-Os ages of group III, IIIA, IVA and IVB iron meteorites. *Science, 271: 117–133.*
- SOKALSKA A., 2017 — Zmienność litologiczna łupku miedzionośnego w obniżeniach reliefu białego spągowca w rejonie złóż rud miedzi Rudna i Sieroszowice. *Biul. Państw. Inst. Geol., 468: 199–208.*
- SPECZIK S., 1993 — The origin of Kupferschiefer mineralization in the Variscan fold belt of southwestern Poland. *W: Rhenohercynian and Subvariscan Fold Belts (red. R.A. Gayer, i in.): 369–384. Vieweg Publishing, Braunschweig/Wiesbaden.*
- SPECZIK S., PÜTTMANN W., 1987 — Origin of Kupferschiefer mineralization as suggested by coal petrology and organic geochemical studies. *Acta Geol. Pol., 37, 3/4: 167–187.*
- STEIN H.J., 2014 — Dating and Tracing the History of Ore Formation. *W: Treatise on Geochemistry, v. 13 (red. H.D. Holland, K.K. Turekian): 87–118. 2nd Edition, Oxford Elsevier.*
- STEIN H.J., MORGAN J.W., SCHERESTEN A., 2000 — Re-Os of low level highly radiogenic (LLHR) sulfides: The Harnas gold deposit, southwest Sweden, records continental-scale tectonic events. *Econ. Geol., 95: 1657–1671.*
- STEIN H.J., MARKEY R.J., MORGAN J.W., HANNAH J.L., SCHERSTEN A., 2001 — The remarkable Re-Os chronometer in molybdenite: how and why it works. *Terra Nova, 13: 479–486.*
- TOMASZEWSKI J., 1978 — Budowa geologiczna okolic Lubina i Sieroszowic (Dolny Śląsk). *Geol. Sudetica, 20: 85–132.*
- WEDEPOHL K.H., 1994 — Composition and origin of the Kupferschiefer bed. *Geol. Quart., 38, 4: 623–638.*
- WEDEPOHL K.H., DELEVAUX M.H., DOE B.R., 1978 — The potential source of lead in the Permian Kupferschiefer bed of Europe and some selected palaeozoic mineral deposits in the Federal Republic of Germany. *Contr. Mineral. Petrol., 65: 273–281.*
- WODZICKI A., PIESTRZYŃSKI A., 1994 — An ore genetic model for the Lubin-Sieroszowice mining district, Poland. *Miner. Deposita, 29: 30–43.*
- WYŻYKOWSKI J., 1964 — Zagadnienie miedzionośności cechsztynu na tle budowy geologicznej strefy przed-sudeckiej. *W: Miedzionośność cechsztynu strefy przed-sudeckiej. Pr. Inst. Geol.: 5–57.*
- WYŻYKOWSKI J., 1971 — Cechsztyńska formacja miedzionośna w Polsce. *Prz. Geol., 19: 117–122.*

## SUMMARY

In the previously examined for isotopic Re-Os age sulphides from the Kupferschiefer stratiform copper deposits in Poland (Mikulski, Stein, 2010, 2015) additional isotopic and detailed mineralogical and geochemical study were performed. Geochemical and mineralogical studies were carried out at the PGI-NRI and the isotopic Re-Os work at the AIR-IE Program on Colorado State University. The XRF, GF-AAS and Culometric methods were applied to determined major, trace and noble elements, major oxides and organic matter within the Kupferschiefer samples (Fig. 2A–D) from the underground mining area in Lubin and Polkowice on the Fore-Sudetic Monocline in the southwestern Poland. Kupferschiefer samples represent the Cu-Ag ores of grade from 2.5 to 14.2% Cu and with admixtures of lead (0.07–0.36%), zinc (up to 2%), silver (from 39 to 906 ppm), molybdenum (253–533 ppm), selenium (26–34 ppm), tin (6–80 ppm) and trace amounts of Au, Pt and Pd (Table 1). The value of the relationship for the chemical elements and chemical compounds are within the range typical for black shale from the Zechstein copper formation [ $Co/Ni = 0.1–0.7$ ,  $V/Cr = 4–17$ ,  $K_2O/Na_2O = 14–18$ ,  $Fe_2O_3/C_{org} = 0.6–1.9$  and  $MgO/CaO = 0.2–0.3$ ]. Kupferschiefer samples have an average organic matter contents ca. 6%. Detailed ore microscopic work

under the reflected light (NIKON ECLIPSE LV100 POL) together with use of the electron microprobe (CAMECA SX-100) revealed ore mineral association and chemical compositions of minerals as well as trace elements admixtures in ore minerals. Bornite veinlets with chalcopyrite ± chalcocite margins and chalcopyrite veinlets are commonly parallel or sub-parallel to bedding in Kupferschiefer. Bornite and chalcopyrite veinlets are usually narrow with an average thickness from 2 to 5 mm. In any single veinlet, bornite and chalcopyrite may occur in variable proportion, and penetrate along shale laminations as fine-grained (1–30 µm in diameter) disseminations and small aggregates (<50 µm). Within the thick veinlets (at least a few mm thick) where chalcopyrite is present, it forms symmetrical margins to a bornite interior (Fig. 5B). In addition to the copper sulphides (bornite, chalcocite, chalcopyrite, digenite and covellite (Figs. 3 C, E and 5E) are also present, galena (Fig. 3E), sphalerite, Ag minerals (e.g., stromeyerite – Figs. 4B, D and 5E, argentite and native silver), tennantite and pyrite framboids (Figs. 5D and 6F). Strong correlation between Cu and Ag and high silver admixtures in copper sulphides are very characteristic for this mining area. For the example in our samples chalcocite is the richest one considering the Ag-admixtures. Chalcocite

contains from 0.44 to 5.03 wt.% Ag, bornite from 0.33 to 0.77 wt.% Ag and chalcopyrite from 0.09 to 0.20 wt.% Ag (Tables 2–4). In the richest parts of the ores the silver-enriched Cu sulphides, mainly chalcocite are often replaced by Ag-minerals such as stromeyerite (Fig. 5E).

Re-Os isotopic work were performed at CSU with an application of the N-TINS methods with sulphides referred as LLHR (low level highly radiogenic), due to low ppb concentrations of Re and ppt levels of Os, but very high  $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$  ratios (Stein *et al.*, 2000; Stein, 2014). In analysed bornite and chalcopyrite samples Re concentrations ranging from 5.7 to 12 ppb, and total Os concentrations ranging from 27 to 52 ppt. Significant common Os is present in all of the analysed sulphides. The isotopic ratios of  $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$  are very high (range:

2269–2942), and of  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  from 9.8 to *ca.* 12.4. Re-Os model ages calculated for these isotopic ratios are in the range from 256 to 268 Ma and for one of the chalcopyrite veinlet was  $217 \pm 2$  Ma. Re-Os model ages may suggest at least two stages of Cu ± Ag ore mineralizations in the Late Permian and Late Triassic (Fig. 8). However, taking into the account the values of the isotopic ratios of  $^{187}\text{Re}/^{188}\text{Os}$ , it was possible to construct the Re-Os isochrone age for A Model 1 regression based on four different samples (Fig. 7). They yields age of  $212 \pm 7$  Ma, with an initial  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  ratio of  $2.13 \pm 0.31$  (MSWD = 1.3). Re-Os isochrone age indicates for bornite and chalcopyrite crystallization event of the Ag-bearing Cu sulphide mineralization within the Kupferschiefer in the Late Triassic (Norian), *ca.*  $212 \pm 7$  Ma.