

Geochemiczno-analityczne wzorce (materiały odniesienia) rud Au–Pt–Pd w cechsztyńskiej serii miedzionośnej

Sławomir Oszczepalski*, Piotr Paślawski*, Andrzej Rydzewski*

Rozpoznanie bogatej mineralizacji Au–Pt–Pd, w utworach utlenionych Rote Fäule dolnego cechsztynu (bezpośrednio poniżej miedziowo-srebrzej serii złożowej) w SW części złoża Lubin–Sierszowice (kopalnia Polkowice Zachodnie), umożliwiło pobranie próbek wzorcowych. Pobrano dwie próbki utlenionego łupku miedzionośnego: POLK 1 (szare łupki ilaste) i POLK 2 (czerwone łupki dolomityczne). Oznaczeń dokonano metodą GF-AAS. Próbki wzorcowe cechują następujące średnie zawartości: POLK 1 — 738 ppb Au, 381 ppb Pt, 209 ppb Pd; POLK 2 — 623 ppb Au, 291 ppb Pt i 237 ppb Pd. Przewidziane są dalsze badania zawartości Au, Pt i Pd w celu uzyskania atestu zawartości.

Słowa kluczowe: złoto, platyna, pallad, próbki wzorcowe, facja utleniona Rote Fäule, cechsztyńska seria miedzionośna, złożo Lubin–Sierszowice, monoklina przedsudecka

Sławomir Oszczepalski, Piotr Paślawski & Andrzej Rydzewski — **Reference material of the Au–Pt–Pd ores from the Zechstein Copper-bearing Series.** *Prz. Geol.*, 48: 1019–1022.

Summary. Recognition of the rich Au–Pt–Pd mineralization in Lower Zechstein oxidised Rote Fäule sediments (immediately below Cu–Ag ore series) in SW part of the Lubin–Sierszowice deposit (Polkowice West mine) allowed a sampling of reference material. Two samples of the oxidised Kupferschiefer shales were collected: POLK 1 (grey clayshales) and POLK 2 (red dolomitic shales). Au, Pt and Pd abundances were determined by GF-AAS analysis. These reference samples have the following average values: POLK 1 — 738 ppb Au, 381 ppb Pt, 209 ppb Pd; POLK 2 — 623 ppb Au, 291 ppb Pt, and 237 ppb Pd. More analyses are needed before certificated contents of Au, Pt, and Pd can be obtained.

Key words: gold, platinum, palladium, reference samples, oxidised Rote Fäule facies, Zechstein Copper-bearing Series, Lubin–Sierszowice deposit, Fore-Sudetic Monocline

Do początku lat dziewięćdziesiątych, obecność złota i platynowców rejestrowano w rejonie złoża Lubin–Sierszowice niemal wyłącznie w redukcyjnych próbkach łupku miedzionośnego (Wojciechowska & Serkies, 1967; Kucha, 1973, 1982, 1983; Salamon, 1976; Banaś & Kijewski, 1987), a wysoką zawartość złota, platyny i palladu stwierdzono lokalnie w obszarach górniczych Lubina, Polkowic i Sierszowic jedynie w spągu redukcyjnego łupku miedzionośnego, zalegającego bezpośrednio na czerwonych piaskowcach (Kucha, 1982, 1983; Kucha i in., 1993). Poza terytorium Polski nie wykazano dotychczas istnienia rejonów występowania utworów cechsztynu wzbogaconych w złoto i platynowce (por. np. Vaughan i in., 1989).

Utwory utlenione (niem. *Rote Fäule*), płonne ze względu na miedź i srebro, nie były wcześniej przedmiotem gospodarczego zainteresowania. Po raz pierwszy złoto i platynowce w asocjacji z tlenkami żelaza i glaukonitem ujawniono w utworach wapienia organogenicznego z rejonu Lubina Zachodniego (Kucha, 1982; Kucha & Pocheć, 1983). Sygnalizowano wzrost zawartości Au, Pt i Pd w stronę występowania facji utlenionej (Banaś & Kijewski, 1987; Hammer i in., 1990; Kucha i in., 1993). Badacze niemieccy nie przystąpili jednak do weryfikacji tych danych na swoim obszarze. Pierwsze wzmianki o występowaniu złota i platynowców w utlenionych utworach łupku miedzionośnego na obszarze Polski pochodzą z pracy Sawłowicza (1993), a w 1993 r. doszło do znalezienia złota rodzimego w utworach utlenionych kopalni Polkowice Zachodnie (Piestrzyński i in., 1996).

W latach 1995–1998, Państwowy Instytut Geologiczny wraz z Akademią Górniczo-Hutniczą wykonał badania, w wyniku których rozpoznane zostało występowanie bogatego okruszcowania Au–Pt–Pd w rejonie Polkowic, Radwa-

nic i Sierszowic (ryc. 1), które jest związane z utworami spagowymi cechsztynu wykształconymi w facji utlenionej (Oszczepalski i in., 1997; Piestrzyński i in., 1997; Speczik i in., 1997; Oszczepalski & Rydzewski, 1998; Pieczonka i in., 1998; Oszczepalski i in., 1999). Podobny typ mineralizacji stwierdzono ponadto we wschodniej części niecki północnosudeckiej (Speczik & Wojciechowski, 1997). Ogółem zgromadzono wyniki analiz chemicznych ponad 1000 próbek pochodzących z przeszło 150 otworów wiertniczych i profili kopalnianych. Większość zbadanych próbek utlenionych białego spagowca i łupku miedzionośnego zawiera 1–10 ppm Au oraz 0,5–2 ppm Pt i Pd (Oszczepalski & Rydzewski, 1998). Wykazano, że mineralizacja Au–Pt–Pd występuje bezpośrednio poniżej miedziowo-srebrzej serii złożowej, przede wszystkim w obrębie strefy przejściowej (ryc. 2). Obecność strefy przejściowej pomiędzy utworami utlenionymi i redukcyjnymi stwierdzono po raz pierwszy w wyniku szczegółowych badań mikroskopowych (Oszczepalski & Rydzewski, 1991).

Badania zawartości złota i platynowców w utworach cechsztynu były do niedawna ograniczone z powodu kosztów ich oznaczeń. Stosowane tradycyjne metody analityczne były stosunkowo mało czułe, dawały wyniki niejednoznaczne, a często wręcz rozbieżne. Problemy te były przedmiotem szerokiej dyskusji (por. Banaś & Kijewski, 1987; Piestrzyński i in., 1996). Dzięki finansowaniu przez KGHM Polska Miedź SA badań zleconych do Zakładu Geologii Surowców Mineralnych PIG, pojawiła się możliwość zakupu pieca kupelacyjnego i przeprowadzania analityki w Centralnym Laboratorium Chemicznym PIG (CLCh) w Warszawie metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej ze wzbudzeniem w piecu grafitowym (GF-AAS).

Wobec dużego zainteresowania problematyką mineralizacji złota i platynowców w utworach cechsztyńskiej serii miedzionośnej, wyrażającego się znaczną liczbą zleceń ze strony KGHM Polska Miedź SA oraz zapytań ze strony firm poszukiwawczych, ośrodków naukowych i

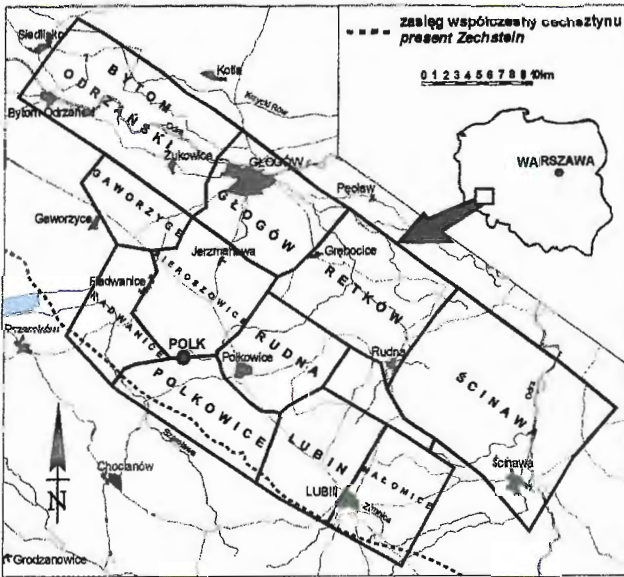
*Państwowy Instytut Geologiczny, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa

laboratoriów zagranicznych, powstała konieczność opracowania wzorców (nazywanych obecnie materiałami odniesienia, zgodnie z wytycznymi ISO/REMCO 184 z 1989 r.) w Centralnym Laboratorium Chemicznym PiG. Ich opracowanie jest konieczne także w celu porównania wyników uzyskanych w latach ubiegłych, a opartych również na analizie realizowanej w laboratoriach zagranicznych (Activation Laboratories Ltd., Kanada; Ekologiczne Laboratoria, Słowacja; Geoanalytical Laboratory, Finlandia). Podczas dotychczasowych badań do kontroli analitycznej wykorzystywano wzorec SARM-7 z Południowej Afryki (stosowany najczęściej na świecie) o bardzo dobrze atestowanej zawartości złota i platynowców, znacznie jednak różniący się składem od badanych próbek.

Pomimo uzyskania porównywalnych na ogół wyników w różnych laboratoriach, chociaż stosowano odmienne procedury analityczne, istnieją wciąż trudności z uzyska-

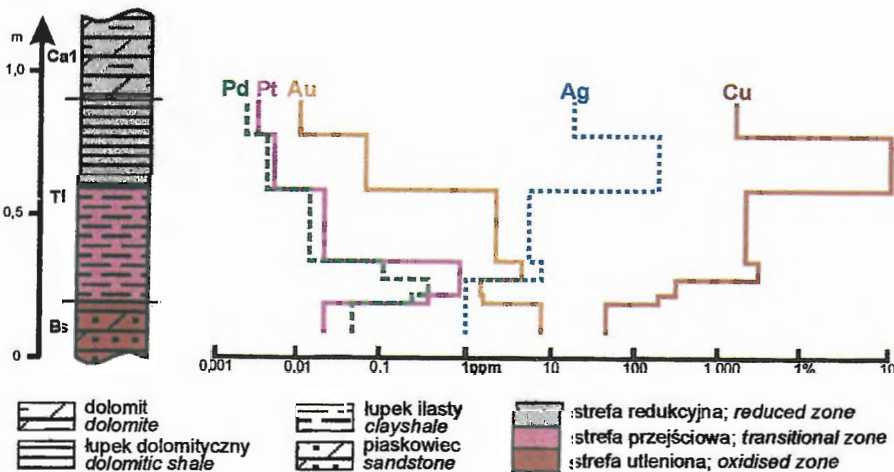
niem pełnej powtarzalności wyników. Jej brak w wyżej wymienionych laboratoriach wynika z istnienia tzw. „efektu samorodka” oraz z ogromnej różnorodności form występowania metali szlachetnych. Wysokie koncentracje złota w utlenionych utworach najniższego cechsztynu są związane z występowaniem asocjacji złoto rodzime-hematyt-kowelin i spowodowane obecnością złota rodzimego (o wielkości średnio 10–30 mm, maksymalnie do 400 mm) w formie zrostów z hematytem i kowelinem oraz wrostków w hematycie, kowelinie, bornicie i chalkozynie (Piestrzyński i in., 1996, 1997; Piestrzyński & Pieczonka, 1997). Strefa przejściowa zawiera głównie elektrum w parogenezie ze złotem rodzimym, chalkozynem, digenitem, bornitem, chalkopirytem i clausthalitem (Piestrzyński i in., 1997; Pieczonka i in., 1998). Złoto rodzime, hematyt i siarczki miedzi zawierają podwyższone koncentracje Pt i Pd (Piestrzyński & Pieczonka, 1997). Możliwe jest także występowanie metali szlachetnych w formie związków organometalicznych (por. Kucha, 1983).

Z tych badań wynika, że gdy w danej próbce (nawet o doskonałej homogenizacji) występuje zaledwie kilka ziarn złota rodzimego, to w trakcie jej podziału na próbki analityczne lub nawet ich przenoszenia może dojść do nierównomiernego rozdziału samorodków do poszczególnych analizowanych próbek cząstkowych. W rezultacie, próbki pochodzące z tego samego materiału wyjściowego mogą dać różniące się wyniki. Pomimo stosowania systemu kontroli oznaczeń, pozostał problem pełnej powtarzalności wyników (por. Paślawski, 1996, 1998). Chociaż jest ona trudno osiągalna ze względu na specyfikę form występowania metali szlachetnych i w związku z tym niemożliwą do usunięcia niejednorodność próbek, zaistniała potrzeba wszechstronnego zbadania typowej próbki łupku miedziowego z metalami szlachetnymi. Stosowanie właściwego materiału odniesienia podczas oznaczeń chemicznych w znacznym stopniu przeciwdziała uzyskiwaniu rozbieżnych wyników powodowanych niejednorodnością próbek, odmiennymi procedurami przygotowania próbek i stosowaniem różnych metod analitycznych.



Ryc. 1. Miejsce pobrania próbek wzorcowych POLK w rejonie złoża Lubin–Sieroszowice

Fig. 1. Location of the POLK reference samples in Lubin–Sieroszowice deposit



Ryc. 2. Zmienność zawartości Au, Pt, Pd, Cu i Ag w cechsztyńskiej serii miedziowej z rejonu kopalni Polkowice Zachodnie. Ca1 — wapień cechsztyński, T1 — łupek miedziowości, Bs — biały spągowiec

Fig. 2. Distribution of Au, Pt, Pd, Cu, and Ag within the Zechstein Copper-bearing Series, Polkowice West mine. Ca1 — Zechstein Limestone, T1 — Kupferschiefer, Bs — Weissliegend

Próbki wzorcowe (materiały odniesienia)

Próbkę o nazwie „POLK” pobrano w oddziale eksploatacyjnym kopalni Polkowice Zachodnie (ryc. 1), gdzie stwierdzono największe wzbogacenia w metale szlachetne (Oszczepalski & Rydzewski, 1998; Pieczonka i in., 1998). W spągu utworów cechsztynu tego rejonu występują utwory utlenione — ubogie w materiał organiczny i siarczki metali, lecz zawierające tlenki żelaza i wysokie koncentracje złota i platynowców. Górna część utlenionej sekwencji łupku miedziowego reprezentowana jest przez łupki szare (strefa przejściowa), a dolna przez łupki czerwone (strefa utleniona).

Do badań pobrano dwie próbki utlenionego łupku miedziowego: POLK 1 i POLK 2. Próbką POLK 1 jest reprezentowana przez szare łupki ilaste, a próbka POLK 2 jest wykształcona jako czerwone łupki dolomityczne. Obie pobrane

próbki są okruszczowane złotem i platynowcami i nie zawierają bogatej mineralizacji miedziowej. W niewielkich ilościach występuje w nich chalkozyn, któremu towarzyszy kowelin, bornit i hematytowe pseudomorfozy po framboidalnym pirycie. Zawartość węgla organicznego oznaczona w CLCh metodą kulometryczną (POLK 1–1,35%; POLK 2–0,31% C_{org}) jest niewielka, typowa dla utworów facji utlenionej. Wyniki informacyjne oznaczeń zawartości Au, Pt i Pd w tych próbkach przedstawia tab. 1.

Przygotowanie mechaniczne próbek odniesienia. Próbki POLK 1 i POLK 2, o wadze wyjściowej 6 kg, poddane zostały łamaniu (łamacz szczękowy firmy Fritsch), kruszeniu i ucieraniu (do ziarna o średnicy poniżej 0,063 mm) przy pomocy agatowych młynów kulowych typu Pulverisette 5 firmy Fritsch. Zmielone próbki były homogenizowane w całości w mieszalnikach i dzielone przy użyciu splitera, a są przechowywane w butlach teflonowych.

Metodyka oznaczania zawartości złota. Pobrane próbki o wadze 10 g poddano prażeniu w temp. 550°C. Próbki były trawione stężonym HCl (z całkowitym odparowaniem), a następnie roztwarzane wodą królewską (z całkowitym odparowaniem). Próbkę analityczną (o obj. 100 ml) w roztworze HCl (1+9) poddano dalszej procedurze, przeprowadzając ekstrakcję chlorkowego kompleksu Au (stosunek faz 10:1) do MIBK (metyloizobutyloketon). Oznaczeń dokonano metodą GF-AAS (tab. 1, 2), zgodnie z metodyką opracowaną w CLCh (Jaklewicz i in., 1995). Stosowano spektrometr PE 4100 ZL firmy Perkin-Elmer (granica wykrywalności — 1 ppb). Przy każdej serii oznaczeń, równolegle analizowany był certyfikowany materiał odniesienia — ruda Pe-1. Przy zawartości Au zgodnie z atestem równej 2,89 ppm, otrzymano wynik 2,86 ppm, potwierdzając prawidłowość analizy.

Metodyka oznaczania zawartości platyny i palladu. Stosowano metodę kupelacyjną oraz metodę strąceniową dla większych zawartości platyny i palladu.

Metoda kupelacyjna. Próbki przygotowane metodą kupelacji NiS (40 g próbki + 134,5 g topnika), rozkładano

Tab. 1. Wyniki oznaczenia Au, Pt, Pd metodą absorpcji atomowej ze wzbudzeniem elektrotermicznym (GF-AAS)

Próbka	Au (ppb)	Pt (ppb)	Pd (ppb)
POLK 1	738	381	209
POLK 2	623	291	237

Tab. 2. Kontrola jakości oznaczenia Au, Pt, Pd w oparciu o analizę certyfikowanego materiału odniesienia SARM-7, wykonaną metodą absorpcji atomowej ze wzbudzeniem elektrotermicznym (GF-AAS), po przygotowaniu metodą strąceniową

Próbka SARM -7	Au (ppb)	Pt (ppb)	Pd (ppb)
Zawartość atestowana	310±15	3710±45	1530±32
Zawartość otrzymana w CLCh	340	3255	1268

Tab. 3. Wyniki oznaczeń składników głównych (w %) metodą XRF (po stopianiu próbki); LOI strata prażenia

Próbka	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	F	LOI	Σ
POLK 1	43,64	0,85	15,73	2,52	0,228	4,26	10,32	0,33	4,64	0,232	0,13	0,025	0,20	16,45	99,555
POLK 2	19,13	0,32	6,82	8,59	0,422	10,38	21,25	0,28	2,01	0,120	0,24	0,040	0,01	29,61	99,212

Tab. 4. Wyniki oznaczenia składników śladowych (w ppm) metodą XRF (po pastylkowaniu próbek)

Próbka	Ba	Ce	Co	Cr	Cu	La	Mo	Nb	Ni	Pb	Rb	Se	Sr	Th	U	V	Y	Zn	Zr
POLK 1	256	102	9	218	779	44	6	14	47	56	208	25	123	23	16	1115	66	33	211
POLK2	98	80	3	69	1370	27	17	4	24	19	96	4	159	16	17	450	51	17	82

w HCl i po przesączeniu, rozpuszczano w HCl + H₂O₂. Oznaczeń dokonano metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej ze wzbudzeniem elektrotermicznym, spektrometrem Solaar 939 QZ firmy ATI Unicam (granica wykrywalności: Pd — 2 ppb, Pt — 10 ppb). Stosowano metodykę opracowaną w CLCh (Górecka & Karmasz, 1996, 1998). Kontrolę dokładności analiz przeprowadzono analizując południowo-afrykańską próbkę odniesienia (SARM-7) o certyfikowanych zawartościach Pd i Pt. Błąd dokładności oznaczenia wyniósł ok. 15%, jednak próbka ta odbiega składem od innych próbek z terenu Polski.

Metoda strąceniowa (wg metodyki stosowanej przez Ekologiczne Laboratoria; Paślawski, 1996). Próbki po prażeniu w temperaturze 550°C trawiono stężonym HCl, roztwarzano wodą królewską, a następnie wydzielano platynowce na węglu aktywnym, stosując kwas mrówkowy jako reduktor. Wydzielony osad prażono w temp. 700°C, pozostałość rozpuszczano w HCl. Oznaczeń dokonano metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej ze wzbudzeniem elektrotermicznym, spektrometrem Solaar 939 QZ firmy ATI Unicam (granica wykrywalności: Pd — 25 ppb, Pt — 40 ppb). Błąd dokładności oznaczeń (kontrolowany przy pomocy próbki odniesienia SARM-7) wyniósł ok. 20% (tab. 2).

Kontrola jednorodności próbek odniesienia. Kontrolę jednorodności próbek przeprowadzono przy pomocy analizy metodą WD-XRF (rentgenowska spektrometria fluorescencyjna dyspersji długości fali) z użyciem próbek pastylkowanych. Wyniki analiz potwierdziły uzyskanie wystarczającej jednorodności.

Ustalenie składu chemicznego próbek odniesienia. W ramach ustalania składu próbek wykonano analizę składników głównych i pierwiastków śladowych (tab. 3, 4) metodą fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej (XRF), po wstępnym przygotowaniu próbek. Stosowano spektrometr WD-XRF PW 2400 firmy Philips zgodnie z procedurą stosowaną w CLCh (Iwasińska-Budzyk i in., 1998). Próbki do oznaczeń składników głównych stapiane były z LiBO₂ (stapiarka gazowa Labor-Schoeps), a do oznaczeń pierwiastków śladowych pastylkowane (po zmieszaniu z woskiem Hoechst Wax C) w prasie automatycznej firmy Testchem. Stratę prażenia (LOI) oznaczono przez prażenie próbki wysuszonej w suszarce (w temp. 105°C) w piecu muflowym w temp. 950°C i oznaczenie wagowe na wadze firmy Sartorius. Kontrolę jakości analizy wykonanej metodą WD-XRF przeprowadzono poprzez analizę międzynarodowej próbki odniesienia (tuf wulkaniczny). Wyniki przedstawione w tab. 5 potwierdzają prawidłowość analizy.

Wnioski

W wyniku przeprowadzonych badań próbek z kopalni Polkowice Zachodnie, przygotowano geochemiczno-analityczne próbki wzorcowe (materiały odniesienia) POLK dla badań chemicznych rud Au–Pt–Pd w cechużyńskiej serii miedzionośnej. Cechują je następujące koncentracje:

Tab. 5. Kontrola jakości wyników badań na podstawie analizy materiału referencyjnego tufu wulkanicznego OV-1 metodą XRF

Składnik	Wartość atestowana	XRF
	%	
Al ₂ O ₃	15,136	14,65*
CaO	6,488	6,58*
Fe ₂ O ₃	8,987	9,11*
K ₂ O	0,215	0,21*
MgO	4,727	4,79*
MnO	0,129	0,129*
Na ₂ O	2,463	2,56*
P ₂ O ₅	0,050	0,051*
SiO ₂	58,247	59,20*
TiO ₂	0,440	0,44*
	ppm	
As	8,2	7
Ba	131	114
Co	24,4	24
Cu	61,6	62
Ga	13,6	13
La	5,60	5
Nb	2,30	3
Ni	13,0	13
Sr	105	101
V	222	203
Y	21,6	20
Zn	74,4	84
Zr	55,0	54

*próbka stapiana

POLK 1 — 738 ppb Au, 381 ppb Pt, 209 ppb Pd; POLK 2 — 623 ppb Au, 291 ppb Pt i 237 ppb Pd.

Zbadane próbki posłużą przede wszystkim do prowadzenia kontroli analitycznej, ponieważ w dotychczasowej kontroli wykorzystywano bardzo drogie materiały zagraniczne, w dodatku odbiegające składem od próbek rzeczywistych. Próbki wzorcowe będą stosowane podczas dalszych prac analitycznych nad utworami złoto-nehstżyńskiej serii miedzionośnej, umożliwią prowadzenie częściej kontroli wyników badań, pozwolą na weryfikację wyników uzyskanych w latach ubiegłych w innych laboratoriach oraz umożliwią dokonywanie porównań międzylaboratoryjnych z użyciem identycznej próbki. Próbki te mogą być również udostępniane innym laboratoriom, prowadzącym badania mineralizacji Au-Pt-Pd w utworach cechsztynu lub w innych skałach osadowych. Przewiduje się wykonanie dalszych analiz próbek wzorcowych z udziałem laboratoriów zagranicznych w celu uzyskania atestu zawartości.

Pobranie próbek wzorcowych do badań umożliwił zespół geologów z ZG Polkowice-Sieroszowice, KGHM Polska Miedź SA. Analizy chemiczne próbek odniesienia wykonano w Centralnym Laboratorium Chemicznym PIG: przygotowanie chemiczne próbek w Pracowni Metod Chemicznych pod nadzorem K. Hnатыszak, analiza metodą XRF — I. Iwasińska-Budzyk, analiza metodą GF-AAS — A. Jaklewicz i D. Karmasz, analiza metodą kulometryczną — A. Bellok.

Literatura

BANAŚ M. & KIJEWski P. 1987 — Metale szlachetne w cechsztyńskim złożu rud miedzi w obszarze LGOM. [W:] P. Kijewski (red.), Metale towarzyszące w złożu rud miedzi, stan badań i perspektywy dalszego ich wykorzystania. Wrocław: Cuprum: 49–63.
 GÓRECKA E. & KARMASZ D. 1996 — Determination of palladium and platinum in geological samples using ETA-AAS after preconcentration by nickel sulphide fire-assay. 2nd European Furnace Symposium, St. Petersburg, 26–30.05.96: 175.
 GÓRECKA E. & KARMASZ D. 1998 — Oznaczenie Pd i Pt w próbkach geologicznych techniką ETA-AAS po zateżeniu i wzdzieleniu platynowców metodą kupelacji niklowej. VII Konf. Analityka w służbie geologii i ochrony środowiska. Szelment 17–21.06.95: 32.
 HAMMER J., JUNGE F., RÖSLER S., NIESE S., GLEISBERG B. & STIEL G. 1990 — Element and isotope geochemical investigations of

the Kupferschiefer in the vicinity of „Rote Fäule“, indicating copper mineralization (Sangerhausen basin, G.D.R.). Chem. Geol., 85: 345–360.
 IWASIŃSKA-BUDZYK I., LECH D. & PASŁAWSKI P. 1998 — Metoda WD-XRF w analizie próbek geologicznych i środowiskowych. VII Poznańskie Konwers. Analityczne, Poznań, 16–17.04.1998: 67.
 JAKLEWICZ A., GÓRECKA E. & PASŁAWSKI P. 1995 — Oznaczenie Au w próbkach geologicznych metodą AAS. V Polska Konf. Chemii Analitycznej, III, Gdańsk, 3–9.09.95: 218.
 KUCHAR H. 1973 — Organiczne związki złota w łupkach miedzionośnych monokliny przedsudeckiej. Rudy i Met. Nieżel., 18: 302–303.
 KUCHAR H. 1982 — Platinum-group metals in the Zechstein copper deposits, Poland. Economic Geol., 77: 1578–1591.
 KUCHAR H. 1983 — Precious metal bearing shale from Zechstein copper deposits, Lower Silesia, Poland. Trans. Instn. Min. Metall., 92, B72–B79.
 KUCHAR H. & POCHĘC J. 1983 — Organogeniczny wapień ankerytowy z glaukonitem i metalami rodzimymi Au, Pt, Pd i Pb z rejonu Lubina Zachodniego. Ann. Soc. Geol. Pol., 53: 169–176.
 KUCHAR H., PRZYBYŁOWICZ W., LANKOSZ M., VAN LANGVELDELDE F. & TRAXEL K. 1993 — 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. Mineral. Mag., 57: 103–112.
 OSZCZEPALSKI S., PIESTRZYŃSKI A., RYDZEWSKI A., SPECZIK S. & NICZYPORUK K. 1997 — Poszukiwania cechsztyńskiej mineralizacji Au-Pt-Pd w SW Polsce. [In:] A. Muszer (red.), Metale szlachetne w NE części masywu czeskiego i w obszarach przyległych - geneza, występowanie, perspektywy. Konf. Nauk. Jarosław 19–21 czerwiec 1997 r. Wrocław: 48–55.
 OSZCZEPALSKI S. & RYDZEWSKI A. 1991 — The Kupferschiefer mineralization in Poland. Zbl. Geol. Paläont., Teil I 4: 975–999.
 OSZCZEPALSKI S. & RYDZEWSKI A. 1998 — Złoto, platyna i pallad w złożu Lubin-Sieroszowice na podstawie danych z otworów wiertniczych. Pol. Tow. Miner. Pr. Spec., 10: 51–70.
 OSZCZEPALSKI S., RYDZEWSKI A. & SPECZIK S. 1999 — Rote Fäule—related Au-Pt-Pd mineralization in SW Poland: New data. [In:] Ch. Stanley et al. (eds), Mineral Deposits. Balkema, Rotterdam: 1423–1426.
 PASŁAWSKI P. 1996 — Porównanie analizy próbek geologicznych przeprowadzonych w CLCh PIG oraz „EL” Spiska Nova (Słowacja). VII Konf. Analityka w służbie geologii i ochrony środowiska. Szelment, 17–21.06.95: 43.
 PASŁAWSKI P. 1998 — Kontrola jakości analizy jako podstawa wiarygodności wyników. Prz. Geol., 46: 911–917.
 PIECZONKA J., PIESTRZYŃSKI A., GŁUSZEK A. & MICHALIK A. 1998 — Występowanie złota, platyny i palladu w obszarze złożu Polkowice-Sieroszowice. Pol. Tow. Miner. Pr. Spec., 10: 71–86.
 PIESTRZYŃSKI A. & PIECZONKA J. 1997 — Gold and PGE on an oxide-reducing interface in Lower Zechstein sediments of the Fore-Sudetic Monocline, SW Poland. [In:] H. Papunen (ed.), Mineral Deposits. Balkema, Rotterdam: 99–102.
 PIESTRZYŃSKI A., PIECZONKA J., SPECZIK S., OSZCZEPALSKI S. & BANASZAK A. 1997 — Noble metals from the Kupferschiefer-type deposits, Lubin-Sieroszowice, SW Poland. [In:] H. Papunen (ed.), Mineral Deposits. Balkema, Rotterdam: 563–566.
 PIESTRZYŃSKI A., WODZICKI A. & BANASZAK A. 1996 — Złoto w złożu rud miedzi na monoklinie przedsudeckiej. Prz. Geol., 44: 1098–1102.
 SALAMON W. 1976 — Metale szlachetne w czarnych łupkach monokliny przedsudeckiej. Rudy i Met. Nieżel., 21: 472–477.
 SAWŁOWICZ Z. 1993 — Iridium and other platinum-group elements as geochemical markers in sedimentary environments. Paleogeogr., Paleoclim., Paleocool., 104: 253–270.
 SPECZIK S., RYDZEWSKI A., OSZCZEPALSKI S. & PIESTRZYŃSKI A. 1997 — Exploration for Cu-Ag and Au-Pt-Pd Kupferschiefer-type deposits in SW Poland. [In:] H. Papunen (ed.), Mineral Deposits. Balkema, Rotterdam: 119–122.
 SPECZIK S. & WOJCIECHOWSKI A. 1997 — Złoto-nehstżyńskie utwory z pogranicza czerwonego spągowca i cechsztynu niecki północnosudeckiej w okolicach Nowego Kościoła. Prz. Geol., 45: 872–874.
 VAUGHAN D.J., SWEENEY M., FRIEDRICH G., DIEDEL R. & HARANČZYK C. 1989 — The Kupferschiefer: An overview with an appraisal of the different types of mineralization. Econ. Geol., 84: 1003–1027.
 WOJCIECHOWSKA J. & SERKIES J. 1967 — Traces of gold in the Fore-Sudetic copper deposit region of Lubin. Bull. Pol. Sc. Ser. Geol. Geogr., 15: 107–112.