

German jako wskaźnik warunków hydrogeochemicznych w jeleniogórskim systemie geotermalnym

Dariusz Dobrzyński¹, Tomasz Gruszczyński¹, Łukasz Birski²

Germanium as an indicator of hydrogeochemical conditions in the Jelenia Góra Geothermal System. *Prz. Geol.*, 65: 946–950.

Abstract. Geochemical studies on trace elements in thermal waters from Cieplice, Karpniki and Staniszków (Jelenia Góra Geothermal System, Sudetes, Poland) revealed a presumably regional relation between germanium and silicon. The Ge:Si ratios in waters of Cieplice are likely controlled by the chemical equilibrium process of silicate minerals transformation in granite aquifer-rocks. Geochemical inverse mass balance modelling using main rock-forming minerals of actual composition shows that incongruent dissolution of primary silicate minerals with forming secondary (clay minerals, silica forms) phases is responsible for thermal water chemistry in Cieplice. Available data on germanium in silicate minerals combined with the results of geochemical modelling give Ge:Si ratios close to real values. A chemical non-equilibrium, and a gradual decrease of both the germanium content and the Ge:Si ratio have been identified in the thermal waters from two new intakes (Karpniki, Staniszków).

Keywords: germanium, silicon, thermal water, Jelenia Góra Geothermal System, Sudetes, Poland

W Kotlinie Jeleniogórskiej wody termalne od wieków są wykorzystywane w Cieplicach Śląskich-Zdroju. Do niedawna dane o chemizmie wód termalnych jeleniogórskiego systemu geotermalnego (JSG) pochodziły jedynie z Cieplic. W latach 2013–2014 wody termalne ujęto w Karpnikach i Staniszkowie (ryc. 1). Na podstawie własnych badań autorów składu chemicznego wód z Karpnik, Staniszkowa i Cieplic, obejmujących liczny zespół pierwiastków śladowych, ujawniono korelację między germanem a krzemem.

Przedmiotem niniejszej pracy jest próba wyjaśnienia tej zależności oraz ocena możliwości jej wykorzystania do ilościowego opisu procesów odpowiedzialnych za tworzenie składu chemicznego wód termalnych JSG.

OBSZAR I METODY BADAŃ

Środowiskiem występowania wód termalnych JSG są karbońskie granitoidy pocięte magmowymi skałami żyłowymi (hybrydy, lamprofiry, aplity). Skały te charakteryzują się małą porowatością pierwotną (<2%), a o ich wodoprzepuszczalności decyduje przede wszystkim system spękań. Najwyższą wodoprzepuszczalność obserwuje się w strefie przypowierzchniowej. W głębszych partiach systemu korzystne warunki krążenia wód występują w otoczeniu stref dyslokacyjnych, których przebieg może być zidentyfikowany z fotolineamentami wyznaczonymi przez Mroczkowskiego i Ostaficzuka (1985) na podstawie analizy obrazów satelitarnych (ryc. 1). Dzięki temu można wyróżnić dwa główne systemy uskoku przecinających obszar Kotliny Jeleniogórskiej – pierwszy o przebiegu NNE–SSW, zorientowany prostopadle do linii głównych grzbietów Karkonoszy i Gór Kaczawskich, oraz drugi o przebiegu WNW–ESE, ukierunkowany prostopadle do linii grzbietowej Rudaw Janowickich.

Strefy zasilania są przede wszystkim związane z obszarami wyniesionymi morfologicznie (Karkonosze, Rudawy Janowickie). Główną oś drenażu stanowi rzeka Bóbr z dolnymi odcinkami jej lewych dopływów (Łomnicy i Kamiennej). System wodonośny Kotliny Jeleniogórskiej

można traktować jako zamkniętą, a jego boczną powierzchnię brzegową wyznaczają główne strefy wododziałowe w pasmach otaczających kotlinę (ryc. 1). W zestawieniu z budową geologiczną obszaru oznacza to, że wody systemu pozostają w kontakcie głównie ze skałami karkonoskiego masywu granitowego, a ich skład chemiczny jest wynikiem interakcji roztworów z granitoidami i skałami żyłowymi. Przegląd badań nad wodami termalnymi Cieplic można znaleźć m.in. w pracach Fistek, Dowgiałło, 2003; Fistek, Fistek, 2005; Ciężkowski i in., 2011.

W Cieplicach wody termalne są ujęte dwoma głębokimi otworami (C-1 – 2002 m, C-2 – 750 m) i sześcioma płytkimi ujęciami (źródła, studnie) o głębokości 5,2–52,3 m. Nowo wykonane otwory, KT-1 w Karpnikach i ST-1 w Staniszkowie, mają odpowiednio 1997 i 1501 m głębokości i ujmują wody w strefie poniżej 1792 m p.p.t. (KT-1, otwór bosy) i w strefie zafiltrowanej na 1360–1405 m p.p.t. (ST-1).

Skład wód termalnych z Karpnik i Staniszkowa analizowano na etapie prac dokumentacyjnych w latach 2013–2014 – wykonano po cztery analizy z każdego z dwóch nowych otworów (Łukaczyński, Polaczek, 2014a, b), a następnie był badany przez autorów w latach 2015–2016 – po trzy analizy z każdego otworu.

W niniejszej pracy, w dyskusji nad geochemią germanu, wykorzystano jedynie wyniki własnych analiz chemicznych wód z Karpnik, Staniszkowa i Cieplic, gdyż jako jedyne obejmowały oznaczenia Ge.

Zakres badań wykonywanych przez autorów obejmował pomiary terenowe (pH, E_H , temperatury, PEW, O_2 , siarki siarczkowej) i analizy laboratoryjne. Pomiarów dokonywano w komorze przepływowej. Siarkę siarczkową (S^{2-}) oznaczano kolorymetrycznie (HACH) metodą błękitu metylenowego. Aniony (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , F^- , PO_4^{3-}) oznaczano spektrofotometrycznie lub wolumentrycznie, a pozostałe składniki (w tym Si i Ge) metodą ICP-MS (Acmelabs, Kanada). Próbkę wód filtrowano przez nylonowe filtry membranowe (o porach 0,45 μm), utrwalano HNO_3 (Ultrapure, Merck) do pH poniżej 2, przechowywano

¹ Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 92, 02-089 Warszawa; d.r.dobrzyński@uw.edu.pl.

² Instytut Nauk Geologicznych PAN, ul. Twarda 51/55, 00-818 Warszawa.

je w pojemnikach LDPE (Nalgene). Modelowanie geochemiczne wód przeprowadzono przy użyciu programu PHREEQC (ver. 3.3) (Parkhurst, Appelo, 2013).

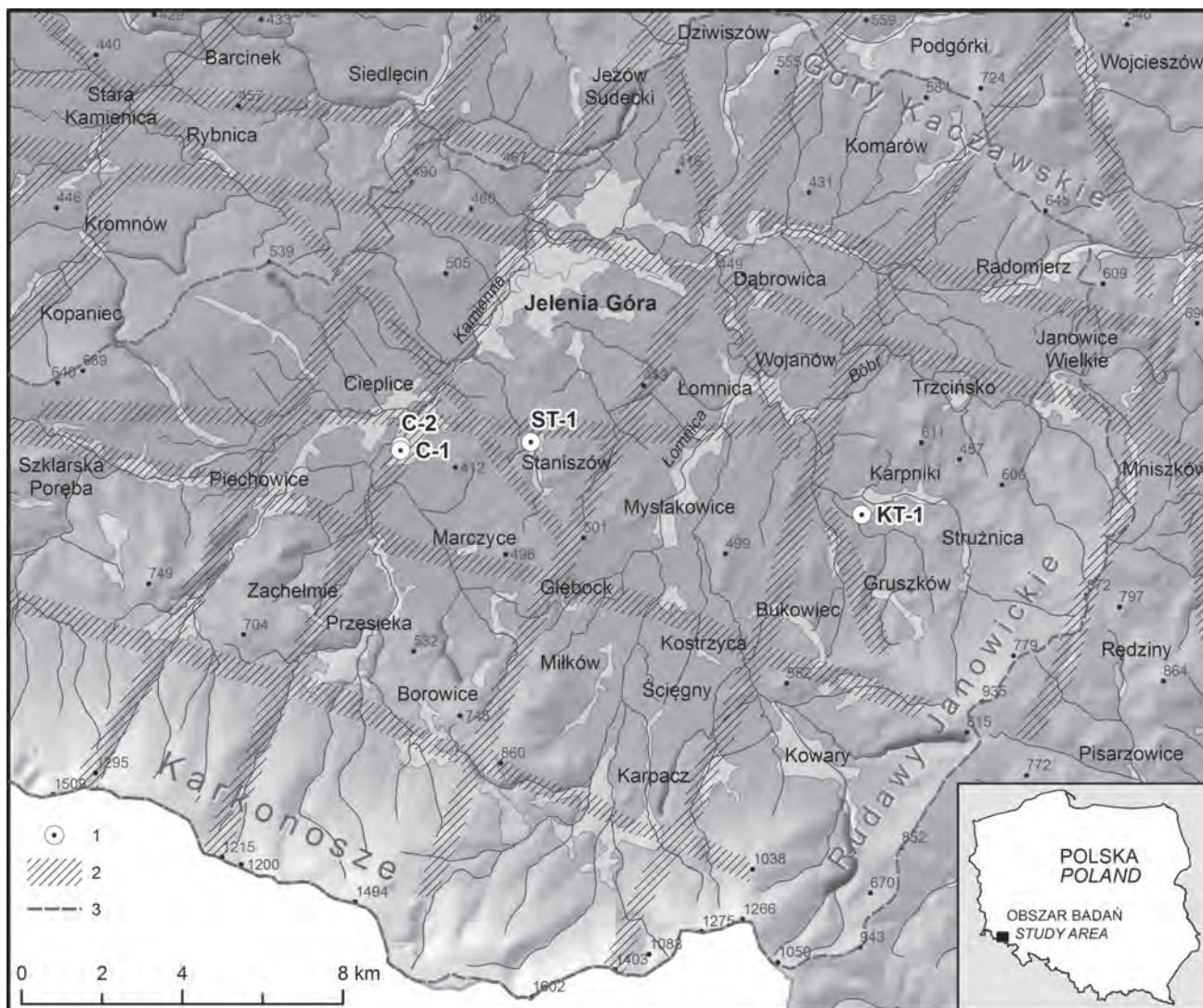
WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Wody termalne z Cieplic (z wyjątkiem wody z ujęcia Sobieski) charakteryzują się: mineralizacją ok. 0,6–0,8 g/dm³, typem SO₄–HCO₃–Na (uwzględniając udział w wodzie dominujących jonów powyżej 20% mval), temperaturą na wypływie 20–87°C, pH między 7,6 a 8,7, E_H między –140 a 550 mV. Ich cechami specyficznymi są podwyższone stężenia fluorków (8–13 mg/dm³) i krzemu (26–50 mg/dm³ jako Si – tab. 1). Woda Sobieski ma mineralizację ok. 0,85 g/dm³, typ HCO₃–SO₄–Cl–Na–Ca, temperaturę ok. 21–23°C, pH między 6,6 a 7,0, E_H między 340 a 540 mV. Wody z Karpnik i Stanisławowa mają mineralizację 0,42–0,46 g/dm³ i są typu HCO₃–SO₄–Na. Ich temperatura wynosi 48–56°C (Karpniki) i 25–37°C (Stanisławów), pH – ok. 8,4 (Karpniki) i 8,0–8,1 (Stanisławów), E_H natomiast między –105 a –120 mV (Karpniki) i –110 a –70 mV (Stanisławów). W wodzie z Karpnik stężenia fluorków (11,4–

16,0 mg/dm³ F) i krzemu (21,4–30,3 mg/dm³ Si) są większe niż w wodzie ze Stanisławowa (10,0–13,0 mg/dm³ F; 14,3–16,5 mg/dm³ Si), w której jest obecna siarka siarczkowa (0,64–3,85 mg/dm³ jako S²⁻) i radon (116–174 Bq/dm³) (odpowiednio, na podstawie badań własnych oraz Łukaczyńskiego i Polaczka, 2014b).

Stężenie germanu w wodach termalnych JSG wynosi 2,66–6,29 µg/dm³ (tab. 1) i wykazuje związek ze wzrostem stężenia krzemu (ryc. 2). W wodach z Cieplic stosunek Ge:Si (µM/M) nie wykazuje istotnej korelacji z temperaturą (ryc. 3), pH (ryc. 4), jak również ze stężeniami Si i Ge (ryc. 2). Quasi-stały stosunek Ge:Si w wodach cieplickich (45,5–54,9 µM/M) wskazuje na działanie procesu kontrolującego równocześnie stężenia Ge i Si w wodach stref zasilania ujęć cieplickich. W wodzie Sobieski stosunek Ge:Si jest nieco większy i wynosi 57,8–62,0 µM/M (tab. 1).

W wodach z Karpnik i Stanisławowa zanotowano stopniowe obniżanie się stężeń Ge, odpowiednio z 5,70 do 4,79 µg/dm³ i z 5,89 do 2,66 µg/dm³. Spadek wartości Ge:Si w tych wodach wynika ze spadku stężeń Ge (ryc. 2). Jak



Ryc. 1. Szkic sytuacyjny: 1 – głębokie otwory ujmujące wody termalne, 2 – fotolineamenty wg Mroczkowskiego i Ostaficzuka (1985), 3 – główne wododziały

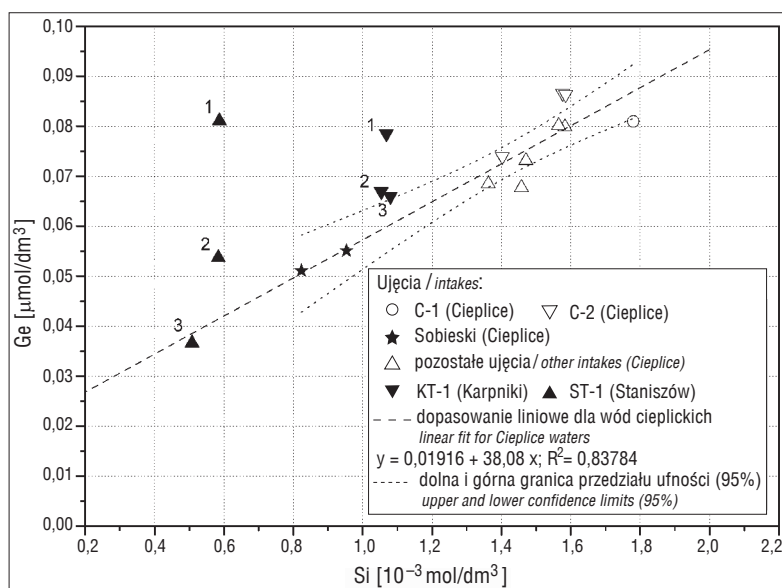
Fig. 1. Location sketch-map: 1 – deep thermal water wells, 2 – photo-lineaments after Mroczkowski and Ostaficzuk (1985), 3 – main watersheds

Tab. 1. Temperatura na wypływie, pH, stężenia Si i Ge oraz ich stosunek w wodach termalnych JSG (na podstawie badań autorów)
Table 1. Temperature at the outflow, pH, concentrations of Si and Ge, and their ratios in thermal waters of the Jelenia Góra Geothermal System (based on the studies of the authors)

Ujęcia Intakes	pH	T [°C]	Si [mg/dm ³]	Ge [µg/dm ³]	Ge:Si [µM/M]
C-1 (Cieplice)	7,96	77,8	50,00	5,88	45,48
C-2 (Cieplice)	8,08–8,66	56,5–58,8	39,39–44,51	5,37–6,29	52,72–54,93
Sobieski (Cieplice)	6,63–7,01	21,0–23,1	23,13–26,77	3,71–4,00	57,78–62,04
Pozostałe ujęcia cieplickie Other intakes in Cieplice	7,59–8,52	21,1–37,9	38,26–44,46	4,92–5,82	46,47–51,21
KT-1 (Karpniki)	8,37–8,41	48,2–51,2	29,58–30,33	4,79–5,70	61,07–73,46
ST-1 (Staniszów)	7,95–8,12	25,1–31,8	14,27–16,48	2,66–5,89	72,11–138,17

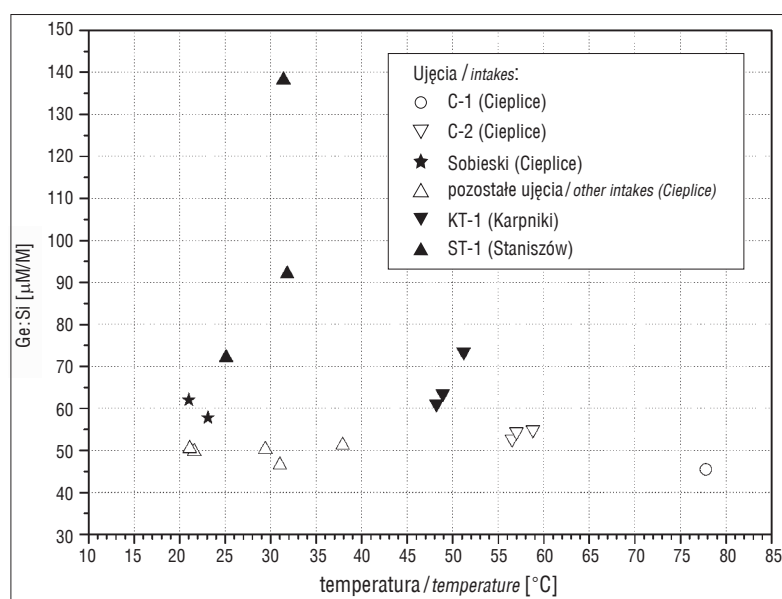
dotąd stosunek Ge:Si zmniejszył się z 73,5 do 61,1 (Karpniki) i z 138,2 do 72,1 (Staniszów) – jest bliski wartości w wodach cieplickich (tab. 1, ryc. 3).

Rozpoczęcie eksploatacji wód w nowych otworach spowodowało zaburzenie naturalnej równowagi hydrodynamicznej i hydrogeochemicznej w ich otoczeniu. Obniżanie się stężeń germanu i stosunku Ge:Si w wodach Karpnik i Staniszowa świadczy o: (a) braku równowagi chemicznej w strefach dopływu do ujęć lub w samych strefach przyotworowych, (b) zmniejszającym się ładunku germanu uwalnianego do roztworu i (c) prawdopodobnym ustalaniem się nowych warunków równowagi w reżimie eksploatacyjnym. Przyjąć można dwie robocze hipotezy dotyczące materiału źródłowego uruchamiającego Ge do wód: (1) germanonośne reaktywne minerały granitoidów występujące w bliskim sąsiedztwie otworów lub (2) materiał płuczki bentonitowo-polimerowej kontaminującej strefę przyotworową. Rozpoczęcie eksploatacji mogło spowodować lokalną/czasową intensyfikację rozkładu minerałów wodonośca i zwiększone uwalnianie Ge. Wraz z ustalaniem się nowych warunków równowagi należy liczyć się ze spadkiem i stabilizacją ładunku uwalnianego germanu. Iły charakteryzują się stężeniami Ge przeciętnie na poziomie ok. 2,0–2,2 ppm (Iwanow, 1996; Höll i in., 2007). Reaktywny, drobnodispersyjny ilasty materiał płuczki jest dodatkowym potencjalnym źródłem tego pierwiastka chemicznego w systemie. Materiał ten będzie stopniowo mechanicznie i chemicznie wynoszony z wodonośca, co powinno prowadzić do zaniku dostawy substancji, których jest on źródłem. Spadkiem stężenia Ge i stosunku Ge:Si towarzyszy obniżanie się mineralizacji wód. Jak dotąd, w obydwu nowych otworach obserwuje się wyraźny i stopniowy spadek mineralizacji. Od czasu pierwszej analizy w trakcie pompowania badawczych (w 2013 r.) (Łukaczyński, Polaczek, 2014a, b) do lipca 2016 r. mineralizacja wody w Staniszowie spadła z 610 do 460 mg/dm³, natomiast w Karpnikach – z 520 do 420 mg/dm³. Wydaje się, że tak znaczące obniżenie mineralizacji ma związek



Ryc. 2. Zależność między stężeniami Ge i Si w wodach termalnych JSG: 1, 2, 3 – kolejne analizy wykonywane przez autorów w latach 2015–2016 w wodach z ujęć KT-1 i ST-1

Fig. 2. Ge versus Si concentrations in thermal waters of the Jelenia Góra Geothermal System: 1, 2, 3 – subsequent analyses carried out in waters from the KT-1 and ST-1 intakes by the authors in 2015–2016



Ryc. 3. Stosunek Ge:Si w wodach termalnych w zależności od temperatury wód
Fig. 3. Ge:Si ratio versus temperature of thermal waters

z rozpuszczaniem materiału reaktywnego o względnie skończonej masie i świadczy bardziej na rzecz drugiej z hipotez, tj. uwalniania składników z materiału płuczki.

Wszystkie wody termalne JSG są wzbogacone w german względem krzemu, jeśli odnieść się do stosunku Ge:Si w skorupie kontynentalnej. German jest powszechnie rozproszony w minerałach krzemianowych. W skorupie kontynentalnej jego średnie stężenie to ok. 1,4 ppm (Rudnick, Gao, 2003), a stosunek Ge:Si wynosi ok. 1,7 $\mu\text{M}/\text{M}$. W niektórych środowiskach geochemicznych german wykazuje także powinowactwo do związków i faz syderofilnych, litofilnych, chalkofilnych i biolitofilnych.

W zwykłych wodach podziemnych german występuje najczęściej w stężeniach poniżej 0,1 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Jego podwyższone zawartości są głównie związane z wodami termalnymi

(poziom Ge zazwyczaj nie przekracza 50 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$), rzadziej z wodami silnie kwaśnymi lub zasadowymi, solankami (Rosenberg, 2009). Stwierdzano je zarówno w bogatych w CO_2 wodach termalnych, jak również alkalicznych (Iwanow, 1996).

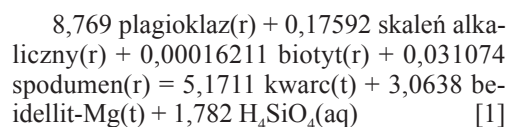
Wzbogacenie w german względem krzemu znane jest np. z wód termalnych Masywu Centralnego we Francji (Ge:Si = 3–185 $\mu\text{M}/\text{M}$; Criaud, Fouillac, 1986) i na Islandii (Ge:Si = 2–1000 $\mu\text{M}/\text{M}$; Arnorsson, 1984). W jeleniogórskim systemie geotermalnym stosunek ten wynosi 45,5–138,2 $\mu\text{M}/\text{M}$ (tab. 1).

W celu zdefiniowania i ilościowego opisu najważniejszych reakcji woda–skała odpowiedzialnych za formowanie składu chemicznego wód termalnych JSG, a w konsekwencji powiązania bilansu krzemu i germanu w wodach,

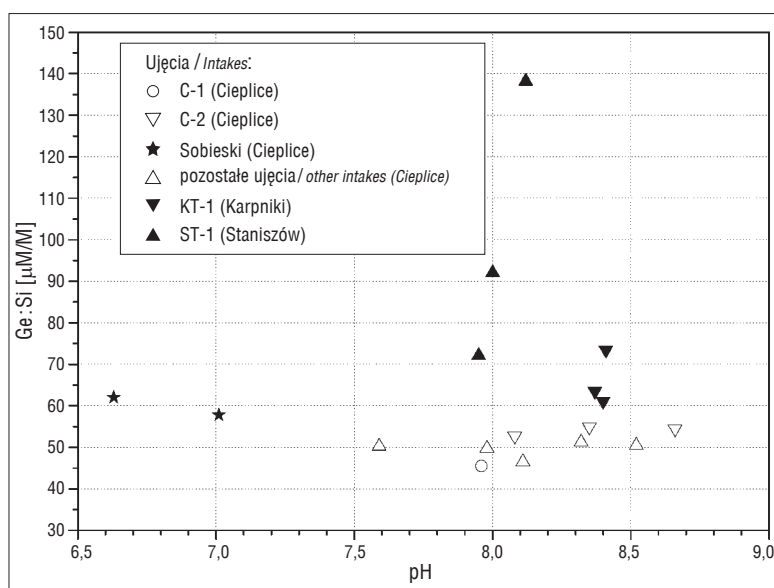
wykonano geochemiczne modelowanie odwrotne bilansu masy między czystą wodą opadową (w równowadze z atmosferycznym CO_2) a wodą termalną z otworu C-1. Zestaw faz mineralnych przyjętych do obliczeń wynikał ze składu mineralnego ośrodka skalnego. W modelu odwrotnym uwzględniono następujące fazy stałe i gazowe: plagioklaz, skałen alkaliczny, biotyt, spodumen, kalcyt (z domieszką Mg, Fe, Mn, Zn), smektyt (beidellit-Mg), formę SiO_2 , goethyt, manganit, rutil, halit, sylwin, gips (z domieszką Sr i Ba), hydroksyapatyt, fluoryt, $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$. Pozwoliło to na zbilansowanie następujących składników wód: Al, Ba, Ca, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Si, Sn, Sr, Ti, Zn, HCO_3 , SO_4 , Cl, F, PO_4 , S^{2-} . Średni skład chemiczny plagioklazu przyjęto jako $\text{Na}_{0,65}\text{Ca}_{0,35}\text{Al}_{1,35}\text{Si}_{2,65}\text{O}_8$ za dane z pracy Borkowskiej (1966). Na podstawie analiz chemicznych (Słaby, Martin, 2008) obliczono średni skład skałen alkalicznych i biotytów, w którym, poza podstawowymi składnikami, uwzględniono w skałeniu alkalicznym: Na, Ca, Sr, Ba, a w biotycie: Na, Li, Mn, Ca, Zn, Sr, Ba, Sn, F.

Z powodu braku danych o zawartości germanu w minerałach skałotwórczych granitów w modelu odwrotnym nie było możliwe zbilansowanie stężeń tego pierwiastka w wodach. Taką próbę w wodach termalnych przeprowadzono inną metodą. Założono, że german w badanym wodonościu jest związany głównie z fazami krzemianowymi.

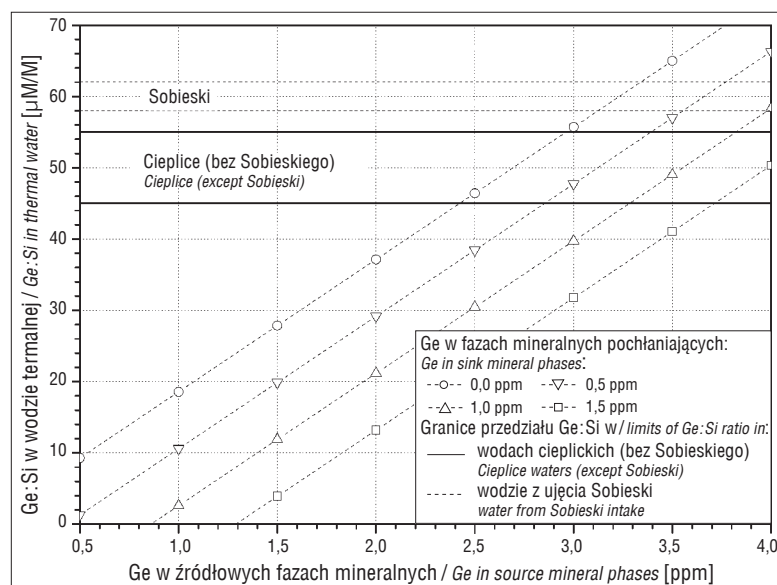
Na podstawie wyników modelowania można stwierdzić, że ilościowy bilans krzemu w wodzie termalnej z otworu C-1 zależy od rozpuszczania (r) lub tworzenia się (t) następujących faz mineralnych:



Współczynniki stechiometryczne podane w równaniu [1] wynikają z modelu bilansu masy i odpowiadają transferowi faz wyrażonemu w $\text{mmol}/\text{kg H}_2\text{O}$.



Ryc. 4. Stosunek Ge:Si w wodach termalnych w zależności od pH wód
Fig. 4. Ge:Si ratio versus pH of thermal waters



Ryc. 5. Stosunek Ge:Si w wodach termalnych w zależności od zawartości Ge w źródłowych i pochłaniających fazach mineralnych
Fig. 5. Ge:Si ratio in thermal waters versus Ge concentration in source and sink mineral phases

Przyjmując powyższe transfery masy i różne warianty stężeń germanu w krzemianach pierwotnych (plagioklaz, skałen alkaliczny, biotyt, spodumen) i wtórnych (krzemionka, beidellit) oraz zakładając istnienie stanu równowagi reakcji rozpuszczania niestechiometrycznego (równanie [1]), obliczono teoretyczne stosunki molowe Ge:Si, jakich należałoby się spodziewać w wodzie termalnej. W obliczeniach przyjęto stężenia Ge w krzemianowych fazach pochłaniających (produktach reakcji wskazanych w równaniu [1]) w zakresie 0–1,5 ppm Ge (ryc. 5). Z symulacji tych wynika, że przy stężeniach Ge w fazach źródłowych w zakresie 2,5–3,0 ppm wartości Ge:Si [$\mu\text{M}/\text{M}$], takie jak w wodach cieplickich, wymagałyby wbudowywania ok. 0,5 ppm Ge w fazy wtórne (kwarc/chalcedon, smektyty), co jest założeniem prawdopodobnym w świetle literaturowych danych o przeciętnych stężeniach germanu w kwarcach i minerałach ilastych.

Pełna weryfikacja modelu bilansu masy i „wytarowanie” go germanem będzie wymagać zbadania stężeń tego pierwiastka w minerałach granitoidu karkonoskiego. Dotychczasowe dane w tym względzie są niepełne. W granicach z rejonu Szklarskiej Poręby (ogółem) i jego skaleniach alkalicznych stwierdzono odpowiednio 1,9 i 1,62 ppm (E. Słaby, dane niepublikowane). Wartości te odpowiadają przeciętnym stężeniom germanu w tego rodzaju materiałach. Stężenia Ge w mikach są zwykle większe niż w krzemianach szkieletowych (skaleniach, kwarcu). Wykonane ostatnio badania Ge w biotytach z różnych stanowisk granitu karkonoskiego (Ł. Birski – inf. osobista, 2017) wykazały średnie stężenie 5,25 ($\pm 1,93$) ppm, co jest zgodne z wartościami podawanymi w literaturze (Bernstein, 1985; Iwanow, 1996; Evans, Derry, 2002).

WNIOSKI

Bazując na wynikach badań składu chemicznego wód termalnych JSG z Karpnik, Stanisłowa i Cieplic, można sformułować następujące wnioski:

1. Quasi-stały stosunek Ge:Si w wodach z Cieplic świadczy o wpływie procesu równowagowego, kontrolującego stężenia obydwu pierwiastków w wodach. Na podstawie modelowania geochemicznego proponuje się uznać, że procesem tym jest reakcja niestechiometrycznego rozpuszczania pierwotnych minerałów krzemianowych z utworzeniem form SiO_2 i smektytów.

2. Zbliżanie się (obniżanie) wartości Ge:Si w wodach z Karpnik i Stanisłowa do wartości w wodach z Cieplic sugeruje, że proces ten może zachodzić w skali regionalnej, całego JSG.

3. Wyniki modelowania i prawdopodobne stężenia Ge w fazach mineralnych pozwalają uzyskać teoretyczne wartości Ge:Si w wodzie bardzo zbliżone do wartości rzeczywistych.

4. Spadek stężeń germanu i wartości stosunku Ge:Si w wodach z nowych ujęć (KT-1 w Karpnikach, ST-1 w Stanisławie) świadczy o braku równowagi geochemicznej. Wskazane wyżej robocze hipotezy dotyczące procesu odpowiedzialnego za ten spadek wymagają weryfikacji, w tym dalszych analiz wód i zbadania germanu w materia-

le użytej płuczki oraz próbkach granitu z rdzeni z obydwu nowych otworów.

5. Poznanie mechanizmu formowania chemizmu wód JSG może służyć do weryfikacji modeli hydrogeochemicznych, w tym modeli odwrotnych.

Autorzy serdecznie dziękują Panom Jackowi Masiorowi i Waldemarowi Tadjewskiemu za udostępnienie materiałów oraz pomoc w badaniach terenowych, a Pani prof. Ewie Słaby (ING PAN) za udostępnienie niepublikowanych danych dotyczących stężeń Ge w skaleniach alkalicznych i granicie. Podziękowania należą się również Panu prof. Stanisławowi Witzakowi za recenzję, która pozwoliła poprawić treść artykułu oraz anonimowemu Recenzentowi za uwagi.

LITERATURA

- ARNORSSON S. 1984 – Germanium in Icelandic geothermal systems. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 48: 2489–2502.
- BERNSTEIN L.R. 1985 – Germanium geochemistry and mineralogy. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 49: 2409–2422.
- BORKOWSKA M. 1966 – Petrografia granitu Karkonoszy. *Geol. Sudet.*, 2: 7–119.
- CIEŻKOWSKI W., MICHNIEWICZ M., PRZYLIBSKI T.A. 2011 – Wody termalne na Dolnym Śląsku. [W:] Żelaźniewicz A., Wojewoda J., Cieżkowski W. (red.), *Mezozoik i kenozoik Dolnego Śląska*. WIND, Wrocław: 107–120.
- CRIAUD A., FOUILLAC C. 1986 – Study of CO_2 -rich thermomineral waters from the central French massif. 2. Behavior of some trace-metals, arsenic, antimony and germanium. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 50: 1573–1582.
- EVANS M.J., DERRY L.A. 2002 – Quartz control of high germanium-silicon ratios in geothermal waters. *Geology*, 30 (11): 1019–1022.
- FISTEK J., DOWGIAŁŁO J. 2003 – Wody termalne Cieplic Śląskich w świetle badań geologiczno-poszukiwawczych wykonanych w latach 1969–1973 i 1997–1998. [W:] W. Cieżkowski, J. Wojewoda, A. Żelaźniewicz (red.), *Sudety Zachodnie od wendu do czwartorzędu*. WIND, Wrocław: 207–224.
- FISTEK J., FISTEK A. 2005 – Wody termalne polskiej części masywu Karkonoskiego. [W:] M.P. Mierzejewski (red.), *Karkonosze. Przyroda nieożywiona i człowiek*. Wyd. UWroc., Wrocław: 487–509.
- HÖLL R., KLING M., SCHROLL E. 2007 – Metallogenesis of germanium – A review. *Ore Geol. Rev.*, 30: 145–180.
- IWANOW W.W. 1996 – Riedkije p-elementy. T. 3. [W:] E.K. Burienkow (red.), *Ekologiceskaja geochimija elementow – kompl. 6 tomów*. Nedra, Moskwa, s. 352.
- ŁUKACZYŃSKI I., POLACZEK P. 2014a – Dokumentacja hydrogeologiczna ustalająca zasoby eksploatacyjne ujęcia wód termalnych otworem KT-1 w Karpnikach k. Jeleniej Góry. Wektor Inwestycje Sp. z o.o., Gliwice (niepubl.).
- ŁUKACZYŃSKI I., POLACZEK P. 2014b – Dokumentacja hydrogeologiczna ustalająca zasoby eksploatacyjne ujęcia wód termalnych otworem ST-1 w Stanisławie k. Jeleniej Góry. Termy Stanisław Sp. z o.o. (niepubl.).
- MROCZKOWSKI J., OSTAFICZUK S. 1985 – Konfrontacja zdjęcia satelitarne z mapą geologiczną Karkonoszy i Gór Izerskich; próba interpretacji tektoniki dysjunktywnej. *Geol. Sudet.*, 20 (2): 121–130.
- PARKHURST D.L., APPELO C.A.J. 2013 – Description of input and examples for PHREEQC version 3 – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, p. 497; <http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43> (stan na 10.07.2017).
- ROSENBERG E. 2009 – Germanium: environmental occurrence, importance and speciation. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 8: 29–57.
- RUDNICK R.L., GAO S. 2003 – Composition of the continental crust. [W:] R.L. Rudnick (red.), *Treatise on Geochemistry*, V. 3, The Crust. Elsevier: 1–64.
- SŁABY E., MARTIN H. 2008 – Mafic and felsic magma interaction in granites: the Hercynian Karkonosze Pluton (Sudetes, Bohemian Massif). *J. Petrol.*, 49 (2): 353–391.