



TÍTULO

**GEOQUÍMICA DEL KUPFERSCHIEFER DE TURINGIA Y ALTA
SAJONIA, ALEMANIA**

AUTOR

Javier Ignacio Martínez Concha

	Esta edición electrónica ha sido realizada en 2022
Tutor	Dr. D. Reinaldo Sáez Ramos
Instituciones	Universidad Internacional de Andalucía ; Universidad de Huelva
Curso	<i>Máster en Geología y Gestión Ambiental de los Recursos Minerales(2020/21)</i>
©	Javier Ignacio Martínez Concha
©	De esta edición: Universidad Internacional de Andalucía
Fecha documento	2021



**Atribución-NoComercial-SinDerivadas
4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0)**

Para más información:

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.en>



Universidad
de Huelva

Geoquímica del Kupferschiefer de Turingia y Alta Sajonia, Alemania

Javier Martínez Concha

Tutor: Reinaldo Sáez Ramos

Trabajo entregado para la obtención del grado de **MÁSTER EN
GEOLOGÍA Y GESTIÓN AMBIENTAL DE RECURSOS MINERALES**

Resumen

Los depósitos de tipo Kupferschiefer en el centro norte de Europa (suroeste de Polonia y Alemania central) representan uno de los distritos con mayor historia minera documentada desde tiempos medievales y una de las mayores acumulaciones de cobre hospedado en sedimentos a nivel mundial. Sus características han sido materia de estudio para los investigadores a lo largo del tiempo, logrando varias interpretaciones genéticas al respecto de su formación y mineralización. Estos yacimientos consisten en secuencias de pizarras negras ricas en materia orgánica y potencia métrica, que además de cobre albergan contenidos importantes de plata, plomo y zinc en una mineralogía que consiste esencialmente en sulfuros y sulfosales.

El presente estudio contempla 42 muestras recolectadas en las regiones de Turingia y Alta Sajonia, Alemania, las cuales han sido extraídas desde tres sondeos (Fe Motzelbach 2/1961, Fe Motzelbach 6/1963 y Kal Kieselbach 4E/1960), dos afloramientos (Lange Wand y Stollenmundloch 2) y dos sitios de muestreo al interior de la mina de Wettelrode (B y C), por lo que han sido clasificadas en 4 zonas diferentes de acuerdo a su proximidad geográfica.

Las litologías muestreadas y analizadas consisten principalmente en pizarras negras, pizarras margosas y areniscas de grano fino, lo que indica al menos diferencias en sus condiciones de formación y, por lo tanto, reflejan diferencias composicionales que radican en las cantidades de materia orgánica, y otros elementos, los cuales pueden representar un factor limitante en la mineralización epigenética de cobre, plomo y zinc.

Así, ha logrado establecerse una relación genética entre las cantidades de materia orgánica y los porcentajes de cobre en algunas zonas, como también se deduce en otros casos que los procesos de sulfato-reducción no han sido suficientes para consumir la totalidad de la materia orgánica disponible. Finalmente, se cree que las rocas que dieron lugar a las Kupferschiefer estudiadas en el presente trabajo se han formado en cuencas cerradas o parcialmente restringidas, las cuales presentan variaciones leves en las tasas de sedimentación y condiciones redox propicias para la formación y conservación de los sulfuros metálicos.

Abstract

The Kupferschiefer-type deposits in north-central Europe (southwest Poland and central Germany) represent one of the districts with the longest documented mining history since medieval times and one of the largest accumulations of sediment-hosted copper in the world, whose characteristics have been studied by researchers over time, achieving various genetic interpretations of their formation and mineralisation. These deposits consist of metric-sized stratigraphic sequences of organic-rich black shales, which in addition to copper host important contents of silver, lead and zinc in a mineralogy consisting essentially of sulphides and sulphosalts.

The present study includes 42 samples collected in the regions of Thuringia and Upper Saxony, Germany, which have been extracted from three drill holes (Fe Motzelbach 2/1961, Fe Motzelbach 6/1963 and Kal Kieselbach 4E/1960), two outcrops (Lange Wand and Stollenmundloch 2) and two sampling sites within the Wettelrode mine (B and C), and have therefore been classified into 4 different zones according to their geographical proximity.

The sampled and analyzed lithologies consist mainly of black shales, marly shales and fine-grained sandstones, which exhibit differences in their formation conditions and therefore reflect compositional differences in the amounts of organic matter, among other elements, which may represent a limiting factor in the epigenetic mineralisation of copper, lead and zinc.

The genetic between the amounts of organic matter and the percentages of copper has been established in some areas. The geochemical results let also to invoke local limitations to sulphate-reduction processes which have not been efficient enough to consume all the available organic matter. Finally, the combination of sedimentologic and geochemical tools in the study of the Kupferschiefer sequences included in the present work suggest the formation in closed or partially restricted basins, which show slight variations in sedimentation rates and redox conditions conducive to the formation and preservation of metallic sulphides.

Objetivo general

- Establecer las condiciones de formación que dieron lugar a las mineralizaciones en las Kupferschiefer de Turingia y Alta Sajonia (Alemania), y su relación genética con la materia orgánica.

Objetivos específicos

- Establecer relaciones químicas mediante diagramas binarios y ternarios.
- Interpretar la geoquímica orgánica e inorgánica de los depósitos.
- Interpretar la evolución estratigráfica de los elementos de interés para evaluar las condiciones de formación que primaron en las cuencas sedimentarias.

ÍNDICE

1) Introducción	1
• Estratigrafía	1
• Ambientes de formación de pizarras negras	3
• Mineralización en las Kupferschiefer	4
2) Metodología	8
3) Resultados	10
• Litofacies	10
• Geoquímica	11
• Elementos mayores	12
• Elementos menores y trazas	14
• Diagramas ternarios	15
• Diagramas binarios	17
• Relaciones entre elementos y la profundidad	27
4) Discusión	33
• Zona 1: Sondeos Fe Motzelbach 2/1961 y Fe Motzelbach 6/1963	34
• Zona 2: Sondeo Kal Kieselbach 4E/1960	35
• Zona 3: Afloramientos de Lange Wand y Stollenmundloch 2	36
• Zona 4: Mina Wettelrode (B y C)	37
5) Conclusiones.....	38
Referencias	39
Anexos	44

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

Figura 1. Ubicación geográfica de la cuenca Zechstein donde se encuentran los depósitos de tipo Kupferschiefer y “marl slate”. Extraído de Vaughan <i>et al</i> (1989) ...	1
Figura 2. Columna estratigráfica que comprende el techo del grupo Rotliegend y el muro del grupo Zechstein (ciclo 1), en cuyo contacto se ubican los depósitos de tipo Kupferschiefer. Extraído de Keith <i>et al.</i> (2018)	3
Figura 3. Tipos y secuencia de mineralización de Kupferschiefer. Extraído desde Keith <i>et al.</i> (2018)	6
Figura 4. Modelo geológico esquemático de la mineralización del grupo Zechstein-Kupferschiefer, distrito de Lubin, Polonia. Extraído de Keith <i>et al.</i> (2018)	7
Figura 5. Mapa de ubicación de las cuatro zonas de recolección de muestras. Turingia y Alta Sajonia, Alemania	8
Tabla 1. Listado de muestras de Kupferschiefer y su distribución por zonas, cantidad y potencia en cm	9
Tabla 2. Rango de datos, promedio y desviación estándar de la composición de las muestras de Kupferschiefer “no mineralizadas”	12
Figura 6. Gráfico de composición de elementos mayores en las muestras de pizarras negras normalizadas al estándar PAAS (Post Archean Australian Shale)	13
Figura 7. Gráfico de composición de elementos menores en las muestras de pizarras negras normalizadas al PAAS (Post Archean Australian Shale)	14
Figura 8. Diagrama ternario A-CN-K (adaptado de Nesbitt, 2003) con las muestras de Kupferschiefer divididas en las 4 zonas de estudio	16
Figura 9. Diagrama ternario A-CNK-FM (adaptado de Nesbitt, 2003) con todas las muestras de Kupferschiefer divididas en las 4 zonas de estudio	16
Figura 10. Diagrama ternario Th-Sc-Zr (Adaptado de Bhatia & Crook, 1986) con las muestras de Kupferschiefer agrupadas por zonas	17
Figura 11. Diagrama bivariable C_{org} vs C_{tot} con las muestras de Kupferschiefer de todas las zonas de estudio	18
Figura 12. Diagrama bivariable S_{tot} vs C_{tot} con las muestras de Kupferschiefer de todas las zonas de estudio	19
Figura 13. Diagrama bivariable C_{org} vs S_{tot} con las muestras de Kupferschiefer de todas las zonas de estudio	20

Figura 14. Diagrama bivariable $V/(V+Ni)$ vs V/Cr con las muestras de Kupferschiefer de todas las zonas de estudio	22
Figura 15. Diagrama bivariable Fe vs S_{tot} con las muestras de Kupferschiefer de todas las zonas de estudio	23
Figura 16. Diagrama bivariable C_{org} vs U_{auth} con las muestras de Kupferschiefer de todas las zonas de estudio	25
Figura 17. Diagrama bivariable Mo_{EF} vs U_{EF} propuesto por Algeo & Tribouillard (2009) con las muestras de Kupferschiefer de todas las zonas de estudio	26
Figura 18. Gráfico comparativo en escala logarítmica de elementos con respecto a la estratigrafía del sondeo Fe Motzelbach 2/1961	28
Figura 19. Gráfico comparativo en escala logarítmica de elementos con respecto a la estratigrafía del sondeo Fe Motzelbach 6/1963	29
Figura 20. Gráfico comparativo en escala logarítmica de elementos con respecto a la estratigrafía del sondeo Kal Kieselbach 4E/1960	30
Figura 21. Gráfico comparativo en escala logarítmica de elementos con respecto a la estratigrafía del afloramiento Lange Wand	31
Figura 22. Gráfico comparativo en escala logarítmica de elementos con respecto a la estratigrafía del afloramiento Stollenmundloch 2	31
Figura 23. Gráfico comparativo en escala logarítmica de elementos con respecto a la estratigrafía de Wettelrode B	32
Figura 24. Gráfico comparativo en escala logarítmica de elementos con respecto a la estratigrafía de Wettelrode C	33

1. Introducción

- **Estratigrafía**

Los yacimientos de tipo Kupferschiefer consisten en secuencias estratigráficas poco potentes (0.3 – 4 m aproximadamente, 1 m en promedio) de pizarras negras ricas en materia orgánica, que albergan mineralizaciones polimetálicas de alta ley principalmente de Cu-Ag, y en algunos casos de Pb y Zn (Jowett, 1986; Vaughan *et al*, 1989; Speczik, 1995; Oszczepalski, 1999; Borg *et al*, 2012; Keith *et al*, 2018). Estos depósitos se ubican en la región centro norte de Europa, específicamente desde Bielorrusia en el este hasta la región noreste de Inglaterra, donde es conocida como “Marl Slate”, lo que comprende una distancia de unos 1500 km de largo y un área estimada de 600.000 km² (Vaughan *et al*, 1989). Sin embargo, los yacimientos de este tipo que se han explotado se concentran en la región central de Alemania y el suroeste de Polonia (Fig. 1) (Jowett, 1986; Speczik & Puttmann, 1987; Vaughan *et al*, 1989; Kucha, 1990). La mineralización del tipo Kupferschiefer se ubica en el miembro basal del grupo Zechstein de edad permo-triásica, que sobreyace al grupo Rotliegend de edad Pérmico inferior (Keith *et al*, 2018; Oszczepalski, 1999).

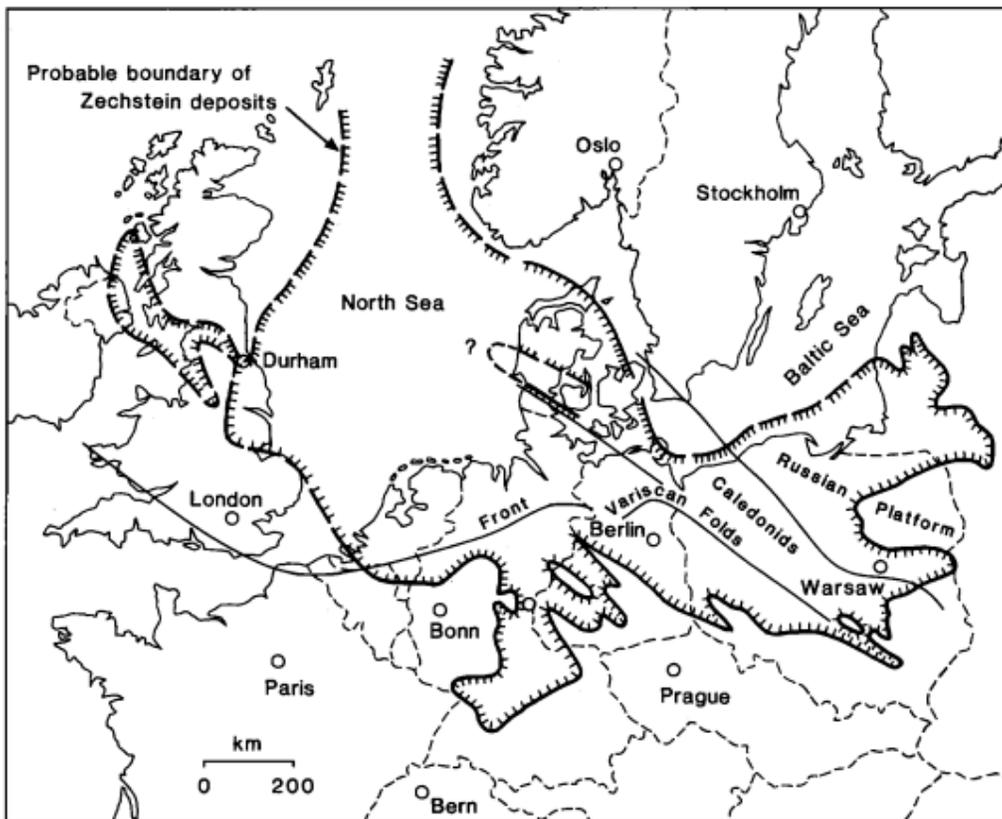


Figura 1. Ubicación geográfica de la cuenca Zechstein donde se encuentran los depósitos de tipo Kupferschiefer y “marl slate”. Extraído desde Vaughan *et al* (1989).

El grupo Zechstein se compone de cuatro ciclos de formación, cada uno de los cuales consiste en margas y calizas en la base, seguidos por capas de rocas evaporíticas con anhidrita y halita o sulfatos y cloruros de magnesio y potasio (Keith *et al*, 2018).

En lo que respecta a la litología de las Kupferschiefer (“copper slate” o “pizarra de cobre” por su traducción literal), consiste principalmente en pizarras y margas negras, bituminosas y finamente laminadas, además de rocas carbonatadas de origen marino que sobreyacen las rocas clásticas del grupo Rotliegend y conforman la base del primer ciclo del grupo Zechstein (Fig. 2) (Vaughan *et al*, 1989; Keith *et al*, 2018). A su vez, las Kupferschiefer pueden subdividirse en dos subgrupos: En primer lugar, la Kupferschiefer basal (Mutterflöz) que consiste en calizas oncolíticas y biomicritas (Keith *et al*, 2018), y las cuales contienen facies oxidadas con hematites singenética en la parte este de la depresión Nor-sudética, mientras que en sus facies reducidas raramente contiene mineralizaciones intensas (Oszczepalski, 1999). En segundo lugar, se encuentran las Kupferschiefer en sentido estricto que, en sus facies oxidadas, están representadas por pizarras grises con concentraciones locales de óxidos de hierro que aparecen como pequeños granos de hematites alineados con la laminación, mientras que sus facies reducidas se caracterizan por pizarras negras o de tonalidad gris oscuro ricas en sulfuros. El contenido de cobre entre las diferentes facies varía considerablemente. En las facies oxidadas el porcentaje de cobre varía entre 0.1-0.01%, mientras que, en las facies reducidas el contenido de cobre puede alcanzar hasta un 12%, por lo que los sulfuros son comúnmente abundantes en esta última (Oszczepalski, 1999).

Por otro lado, el grupo Rotliegend que subyace las Kupferschiefer, consiste en rocas volcánicas y sedimentos lacustres intercalados con sedimentos fluviales del Pérmico inferior, que varían a litofacies clásticas tales como areniscas rojas de edad Pérmico medio a superior (Jowett, 1986) o arenas blancas conocidas como Weissliend (Keith *et al*, 2018). Al igual que en las Kupferschiefer, las Weissliend contienen tanto facies oxidadas como reducidas en las que varían los contenidos de cobre, siendo generalmente menor a 0.001% para las facies oxidadas y muy variable para las facies reducidas, las cuales forman conjuntos irregulares de sulfuros metálicos que rellenan espacios producto del reemplazamiento de carbonatos, cuarzo, feldespatos y fragmentos líticos (Oszczepalski, 1999). Además, el grupo rotliegend posee una importancia económica por su contenido en petróleo y gas natural (Keith *et al*, 2018).

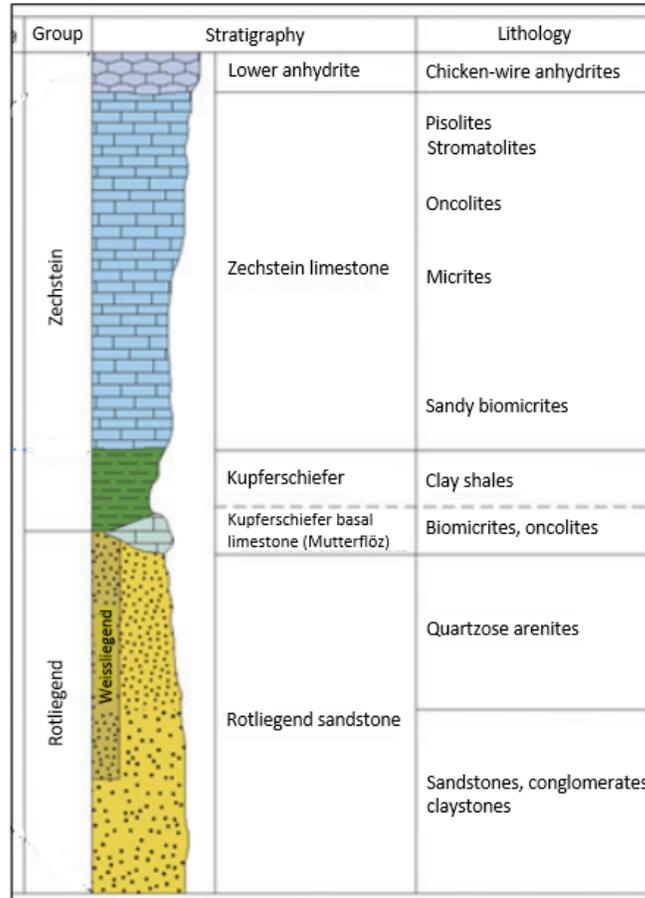


Figura 2. Columna estratigráfica que comprende el techo del grupo Rotliegend y el muro del grupo Zechstein (ciclo 1), en cuyo contacto se ubican los depósitos de tipo Kupferschiefer. Extraído de Keith *et al.* (2018)

- **Ambientes de formación de pizarras negras**

Existen diversas condiciones de formación de pizarras negras (“black shales”) (Wignall, 1994), las cuales se distribuyen globalmente dada su asociación frecuente con eventos globales, que incluyen separaciones continentales o superplumas (Condie, 2004) y que, además, han variado su composición (Condie, 1993; Taylor & McLennan, 1995) y texturas (Arthur & Sageman, 1994) a lo largo de las eras geológicas, lo que implica suma importancia a la hora de estudiar su potencial como fuente de metales e hidrocarburos (Ross & Bustin, 2009). De esta manera, es necesario conocer tanto las condiciones sedimentarias, como las características físico-químicas del medio para una correcta interpretación. Si bien, el debate principal se ha centrado en la profundidad del agua que origina estas litologías (Stow *et al.*, 2001), la mayoría de los investigadores asumen que las condiciones propicias de formación de “black shales” sólo requieren un suministro mínimo de materia orgánica y condiciones que conducen a su preservación tales como una alta tasa de sedimentación (Demaison & Moore, 1980; Canfield, 1994),

incluyendo el empobrecimiento en el oxígeno disuelto sobre la interface agua/sedimento para generar las condiciones anóxicas como factor común entre todas las interpretaciones (Arthur & Sageman, 1994). Adicionalmente, existen otros modelos que dominaron las interpretaciones para la formación de “black shales” antiguas, tales como las cuencas con restricción de movilidad de sedimentos y nutrientes también conocidas como “barred (silled) basins” (Arthur & Sageman, 1994), como también aquellos modelos que apuntan a una alta productividad primaria de materia orgánica in-situ y bajas tasas de sedimentación (Tourtelot, 1979; Haq *et al*, 1987; Pedersen & Calvert, 1990). Sin embargo, el consenso general de los investigadores en la actualidad apunta a que una alta bioproductividad y altas tasas de enterramiento son factores determinantes en su formación. La actividad biológica en los procesos de degradación de la materia orgánica y el medio sedimentario determinan la geoquímica peculiar de estos sedimentos (Sageman *et al*, 2003).

Otra de las interpretaciones generalmente aceptadas es que ciertas “black shales” distribuidas globalmente fueron depositadas sincrónicamente en un corto lapso de tiempo (menos de 1 millón de años), durante condiciones oceánicas globales propicias para la depositación de sedimentos ricos en materia orgánica conocidos como “eventos anóxicos oceánicos” por lo que se utilizan como marcadores estratigráficos. Cabe destacar que tales eventos anóxicos no implican necesariamente una anoxia total de las masas de agua profundas (Arthur & Sageman, 1994). Por otro lado, las condiciones Redox deben ser las adecuadas para la formación y conservación de sulfuros en la cuenca. Si bien un ambiente euxínico puede resultar propicio para la formación de yacimientos de tipo Kupferschiefer, no es estrictamente necesaria su ocurrencia. Sin embargo, sí se hace necesario contar al menos con condiciones dixóxicas que faciliten la formación de pirita por reducción bacteriana de sulfatos y, por consiguiente, azufre reducido disponible en los sedimentos lutíticos previo a los procesos de mineralización (Byers, 1977; Berner, 1982; Vaughan *et al*, 1989; Eastoe & Gustin, 1996; Dean & Arthur, 1998; Werne *et al*, 2002; Algeo *et al*, 2004; Sáez *et al*, 2011). Adicionalmente, deben existir otros procesos que contribuyan al desarrollo y mantenimiento de estas condiciones en la cuenca, tales como un aumento en la productividad primaria de materia orgánica, sedimentación casi ausente y una realimentación de nutrientes durante el ciclo biogeoquímico de fondo marino (Werne *et al*, 2002). De esta manera, las características físico-químicas y sedimentarias descritas pueden explicar su concurrencia en común dentro del registro geológico que da lugar a este tipo de pizarras negras.

- **Mineralización en las Kupferschiefer**

Las investigaciones realizadas al respecto de los mecanismos de mineralización que originan los depósitos de tipo Kupferschiefer han sido muy variadas a lo largo de los años y materia de discusión hasta estos días, dando lugar a teorías del tipo

corrientes de convección en la cuenca sedimentaria (Jowett, 1986), como también del tipo volcanismo ultraprofundo de alta energía y temperatura (Keith *et al*, 2018), entre otras, por lo que se han postulado orígenes tanto syn-sedimentarios, durante la diagénesis temprana, tardía y hasta post-diagenéticas (Vaughan *et al*, 1989; Sun & Puttmann, 1997).

A pesar del nombre de este tipo de yacimientos y a modo general, las Kupferschiefer concentran alrededor de diez veces más contenidos de Pb y Zn que de Cu (Wedepohl, 1971). En adición, las leyes de cobre y otros metales también varían considerablemente, contemplando algunas áreas con porcentajes económicamente viables para el cobre como elemento principal, mientras que otras áreas exhiben valores de metales que no se alejan de los promedios normales para las litofacies presentes (Vaughan *et al*, 1989).

En cuanto a la mineralogía presente, los sulfuros predominan en prácticamente la totalidad de las Kupferschiefer. El cobre se puede encontrar en sulfuros de tipo “calcosina” (fases minerales del tipo Cu-S como calcosina, covellina, digenita, djurleita o anilita), bornita, calcopirita o idaita con abundancias que varían según el yacimiento. En menores cantidades, se ha documentado también la presencia de sulfosales de cobre tales como tennantita o enargita. En cuanto al Pb y Zn, las fases minerales presentes de manera general son galena y esfalerita, respectivamente. Cabe destacar que los sulfuros más abundantes en este tipo de depósitos son pirita y marcasita (Jowett, 1986; Vaughan *et al*, 1989; Oszczepalski, 1999; Keith *et al*, 2018). Por otro lado, el Au y Ag se encuentran normalmente como electrum incluido en bornita y digenita, aunque también en sus formas nativas (Keith *et al*, 2018). En adición a los metales ya mencionados, existen otros elementos que se encuentran en concentraciones considerablemente altas, tales como V, Mo, U, As, Sb, Se, Cd, Tl, Re y elementos del grupo del platino (PGE por su sigla en inglés; Vaughan *et al*, 1989). Finalmente, también se han descrito otros minerales en cantidades muy menores, tales como pirrotina, arsenopirita, stromeyerita, linnaeita, millerita y bravoíta (Vaughan *et al*, 1989; Keith *et al*, 2018).

Toda la mineralogía nombrada hasta ahora se agrupa en distintas paragénesis dentro de las facies reducidas (Vaughan *et al*, 1989; Oszczepalski, 1999; Bechtel, 2001; Keith *et al*, 2018), sin embargo, dentro de las Kupferschiefer también existen facies oxidadas conocidas como “Rote Fäule”, las cuales consisten en cuerpos rojizos con forma de cuña que atraviesan las secuencias estratigráficas de la base del grupo Zechstein, y que se componen casi en su totalidad por hematites. Estas facies oxidadas han sido descritas como estériles, aunque normalmente se encuentran cercanas a las zonas de alta ley de cobre, por lo que aquellas que se relacionan espacialmente con las litologías del grupo Zechstein son útiles como guías de exploración (Vaughan *et al*, 1989). Según Keith *et al* (2018), esta mineralización hematítica se produjo de manera temprana y la describe como “oxidación diagenética”, la cual es cortada por una segunda fase de oxidación que en algunos casos precipita metales nobles como Au, Pt, Pd o U. De esta manera, se han llegado a diferenciar 10 paragénesis distintas a nivel

general (Fig. 3), las cuales reflejan los estados redox durante la mineralogénesis. Así, las facies hematíticas de Rote Fäule se forman bajo condiciones fuertemente oxidantes (1), las que varían hacia condiciones levemente oxidantes que son las propicias para la formación de sulfuros de cobre como covelina o idaíta, con cantidades algo menores de calcopirita (2 y 3), mientras que las mayores leyes de cobre (y plata) se encuentran a partir de condiciones débilmente reductoras (3, 4, 5 y 6), por lo tanto, estas leyes se encuentran siempre cercanas al límite redox (Oszczepalski, 1999). Por otro lado, las condiciones fuertemente reductoras (7, 8, 9 y 10) favorecen la formación de sulfosales de cobre como enargita y tennantita, pero sobre todo de galena y esfalerita, las que se asocian tanto espacial como genéticamente a menores leyes de cobre (Vaughan *et al*, 1989; Keith *et al*, 2018).

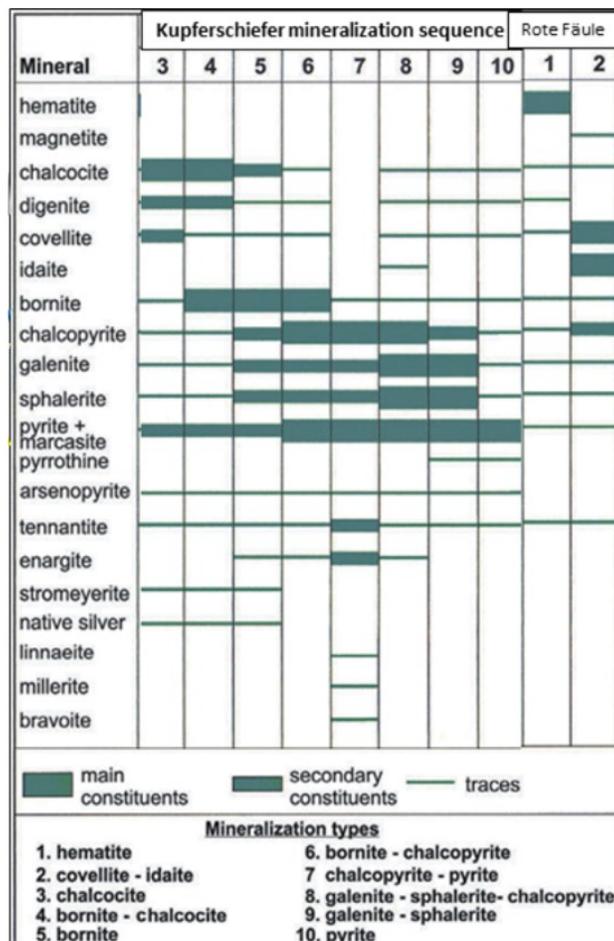


Figura 3. Tipos y secuencia de mineralización de Kupferschiefer. Extraído de Keith *et al* (2018)

Todas estas características físico-químicas descritas anteriormente radican en la zonación de los metales y, por lo tanto, en la morfología de los cuerpos mineralizados. Esta zonación ocurre tanto vertical como horizontalmente y no depende del tamaño del depósito (Keith *et al*, 2018), lo cual ayuda a evidenciar los cambios de las condiciones

redox del sistema durante su formación. De esta manera, los depósitos de tipo Kupferschiefer consisten en mantos de poca potencia con gran extensión lateral, concentrando las mayores leyes de cobre y plata en las capas inferiores, migrando hacia leyes más bajas de cobre y más altas de plomo y zinc en las capas superiores. De igual manera, las leyes de cobre disminuyen en zonas más lejanas al núcleo de la mineralización dado el cambio de la fase mineral estable, siendo la calcopirita el mineral que predomina en las fases más tardías y distales del centro del cuerpo mineral, mientras que la calcosina en las fases más tempranas y centrales (Jowett, 1986; Vaughan *et al*, 1989; Oszczepalski, 1999; Keith *et al*, 2018). Adicionalmente, los contactos tanto de la zona de Rote Fäule como los contactos de las mineralizaciones económicas transgreden la estratificación desde el techo del Rotliegend (Weissliegend), a través del Kupferschiefer propiamente tal, y hasta las calizas del grupo Zechstein (Jowett, 1986), concentrando los metales hacia el centro de la cuenca (Fig. 4) (Keith *et al*, 2018).

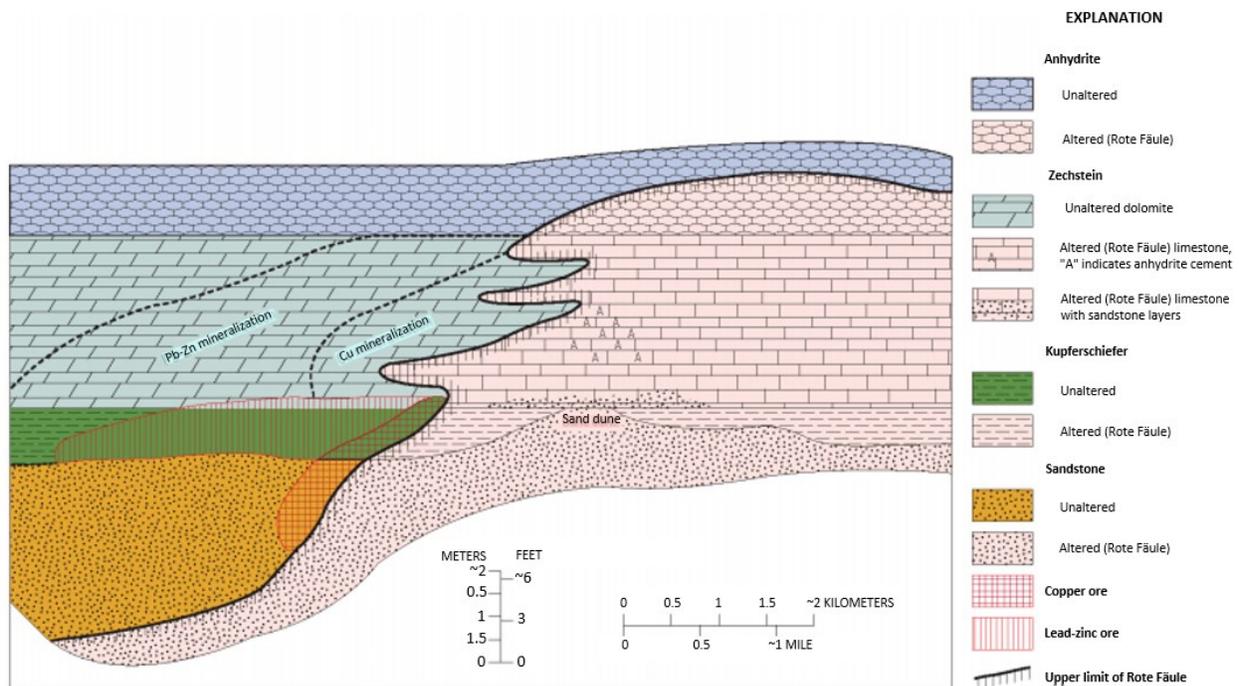


Figura 4. Modelo geológico esquemático de la mineralización del grupo Zechstein-Kupferschiefer, distrito de Lubin, Polonia. Extraído de Keith *et al*. (2018)

Como consenso general, la alta distribución de pirita se debe a que ésta comienza a formarse desde el momento en que se alcanzan las condiciones reductoras, por lo que al haber disponibilidad de H_2S en el sistema se genera el escenario ideal para su precipitación. Es por ello que la pirita puede formarse bajo dos mecanismos principales: 1) En ambientes marinos normales, el H_2S sólo se forma debajo de la interface agua-sedimento mediante reducción bacteriana, lo que hace

necesario un enterramiento de materia orgánica que contribuya a la reducción de sulfato para generar H₂S in-situ y, por consiguiente, pirita diagenética.; 2) En ambientes marinos euxínicos, el H₂S se encuentra presente tanto dentro como sobre la interface agua-sedimento, por lo que la formación de pirita, en este caso singenética, puede ocurrir antes del enterramiento de materia orgánica. Por lo tanto, en el primer caso los factores limitantes para formar pirita diagenética son la cantidad de materia orgánica que se deposita, la presencia de sulfato disponible para reducir y bacterias sulfato-reductoras, mientras que, en el segundo ejemplo el principal factor limitante para la formación de pirita singenética es tanto la cantidad de H₂S disponible como la disponibilidad de Fe reactivo en la cuenca. (Berner, 1982; Leventhal, 1983; Berner, 1984; Raiswell & Berner, 1985; Raiswell & Berner, 1986, Borg *et al*, 2012).

2. Metodología

El presente trabajo se basa en el análisis de geoquímica orgánica e inorgánica de yacimientos del tipo Kupferschiefer ubicados en los estados de Turingia y Alta Sajonia, Alemania.

Para este estudio, se cuenta con un total de 42 muestras que fueron recolectadas desde varios sondeos y afloramientos distribuidos en 4 zonas (Tabla 1) en el marco del proyecto MOS. La zona 1 consiste en 15 muestras extraídas desde dos sondeos, Fe Mötzelbach 2/1961 (10 muestras) y Fe Mötzelbach 6/1963 (5 muestras). Ubicada a unos 88 km hacia el oeste, se encuentra la zona 2 que consiste en el sondeo Kal Kieselbach 4E/1960, desde el cual se tomaron 9 muestras. Finalmente, las zonas 3 y 4 se ubican a unos 98 y 84 km al noroeste de los sondeos Fe Mötzelbach, respectivamente, los que consisten para la zona 3 en 11 muestras tomadas desde dos afloramientos muy próximos (Lange Wand y Stollenmundloch 2) y para la zona 4, en 7 muestras tomadas en el interior de la mina Wettelrode distribuidas en dos puntos (B y C) (Fig. 5).

Tabla 1. Listado de muestras de Kupferschiefer y su distribución por zonas, cantidad y potencia en cm.

Zona	Ubicación	Total muestras	Potencia Kupferschiefer
1	Fe Mötzelbach 2/1961	10	80 cm
	Fe Mötzelbach 6/1963	5	80 cm
2	Kal Kieselbach 4E/1960	9	4.5 m
3	Lange Wand	6	55 cm
	Stollenmundloch 2	5	40 cm
4	Wettelrode B	3	20 cm
	Wettelrode C	4	40 cm

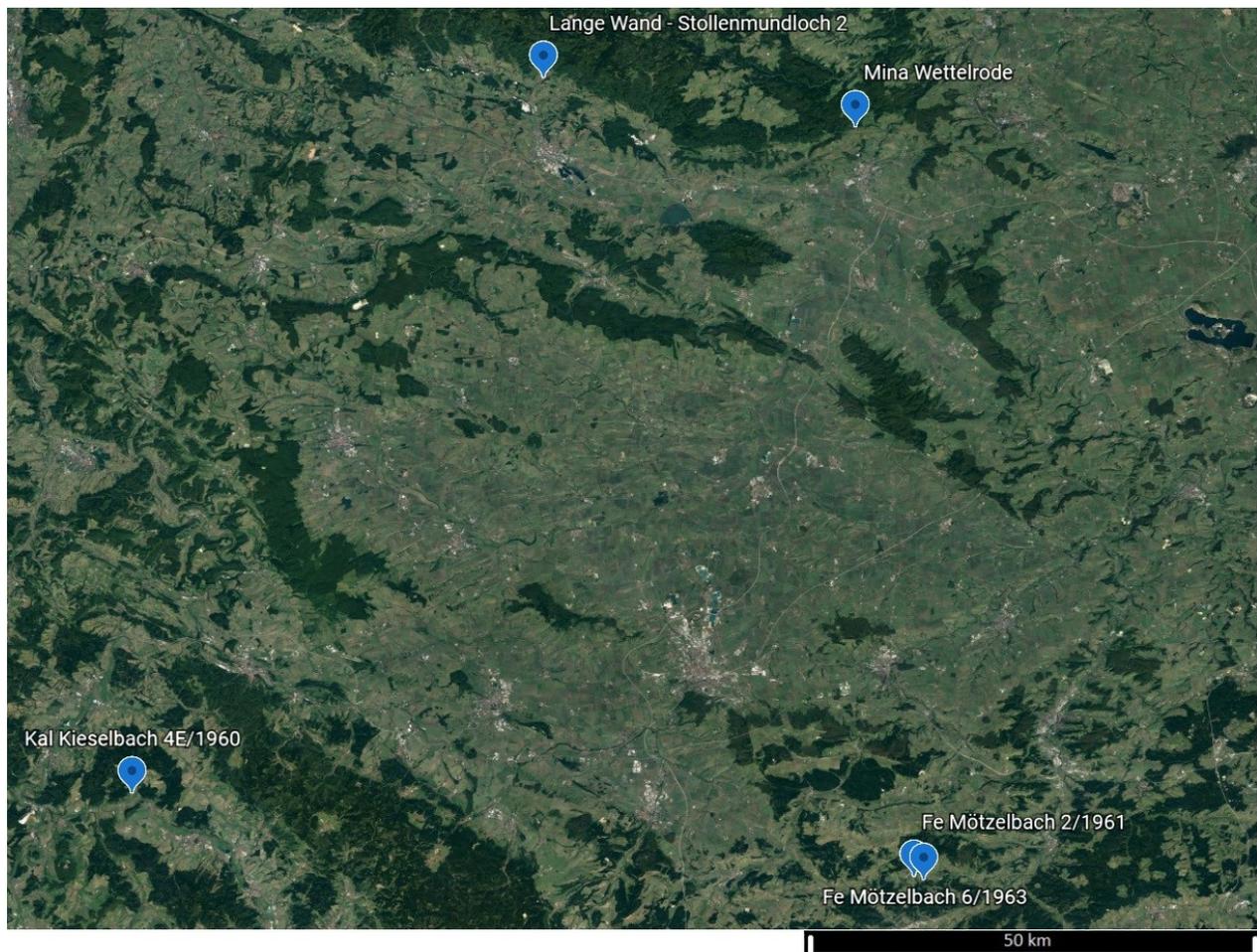


Figura 5. Mapa de ubicación de las cuatro zonas de recolección de muestras. Turingia y Alta Sajonia, Alemania.

Las muestras obtenidas han sido recolectadas sólo dentro del horizonte de Kupferschiefer, manteniendo su posición en la columna estratigráfica desde muro a techo en todas las zonas y cuyo muestreo abarca la potencia total de este. En el caso de la zona 1, el muestreo del sondeo Fe Mötzelbach 2/1961 se concentró entre los 592.2 a los 593 m, mientras que para el sondeo Fe Mötzelbach 6/1963, las muestras se tomaron entre los 548.5 y 549.3 m de profundidad, representando 80 cm de potencia de Kupferschiefer en ambos sondeos. Para la zona 2, el muestreo del sondeo Kal Kieselbach 4E/1960 se realizó entre los 422.8 a los 427.3 m, lo cual representa 4.5 m de potencia. En la zona 3, las muestras representan 55 cm de potencia para el afloramiento de Lange Wand, y 40 cm en el afloramiento de Stollenmundloch 2. Finalmente, las muestras de la mina Wettelrode representan 20 cm de Kupferschiefer en el punto B, mientras que constituyen 40 cm de potencia en el punto C.

Todas las muestras han sido pulverizadas y luego analizadas mediante diferentes métodos para determinar las abundancias totales de elementos mayores y elementos trazas en un laboratorio comercial certificado (SGS Huelva). Para establecer las proporciones de elementos mayores se realizó un estudio de fluorescencia de rayos X mediante fusión de Borato. Los elementos menores y trazas se analizaron mediante digestión de agua regia, combinando ICP de emisión e ICP masa. Para complementar los resultados de algunos elementos traza refractarios, también se realizaron análisis de fusión con peróxido de sodio. En lo que respecta al azufre, carbono orgánico y carbono total, se realizaron análisis de combustión infrarroja o “Leco”.

Para una correcta interpretación de los datos obtenidos es necesario normalizar los resultados a un estándar que se ajuste tanto al tipo de roca como al conjunto de elementos analizados, de manera que se pueda reducir el efecto de procesos sedimentarios como la meteorización, transporte, enterramiento, selección y sedimentación (McLennan *et al*, 1993), por lo que el estándar elegido es la Post Archean Australian Shale (PAAS) (Taylor & McLennan, 1985; Rollinson, 1993; McLennan, 2001). De manera adicional, los datos analíticos también se han normalizado con respecto al Ti al tratarse de un elemento relativamente inmóvil, lo que disminuye los efectos de pérdida de masas durante los procesos sedimentarios y post-sedimentarios, incluyendo posibles alteraciones hidrotermales (Sáez *et al*, 2001) y para lo cual, se han utilizado las relaciones molares de cada elemento según corresponda. Por otro lado, se excluyen de los análisis generales a todas las muestras con más de 4000 ppm de Cu, Zn y Pb para disminuir los efectos de la mineralización, sin embargo, se realiza una comparación gráfica con muestras mineralizadas para evaluar las variaciones en los contenidos de elementos trazas no metálicos que puedan resultar de interés como vectores de exploración.

3. Resultados

- **Litofacies**

Las litologías encontradas en las cuatro zonas de estudio se correlacionan estratigráficamente con el nivel de Kupferschiefer exhibiendo variaciones texturales que dependen de las condiciones sedimentarias del medio en que se depositaron. Las muestras del sondeo Fe Mötzelbach 2/1961 consisten, de muro a techo, en una alternancia centimétrica de pizarras negras y pizarras arenosas, que varía hacia una alternancia milimétrica de pizarra a arenisca fina en el medio de la secuencia, y que finaliza con una alternancia centimétrica de arenisca fina con pizarras negras. Por otro lado, las muestras del sondeo Fe Mötzelbach 6/1963 consisten en pizarras arenosas en

el muro y areniscas finas en el techo. Para la zona 2, las muestras del sondeo Kal Kieselbach 4E/1960 consisten en pizarras negras en el muro, que varían hacia areniscas finas con intercalaciones milimétricas de pizarras negras. En el caso de los afloramientos de la zona 3, la secuencia en Lange Wand consiste en pizarras negras con textura masiva en muro que varían hacia una textura bandeada, finalizando con pizarras margosas en el techo, mientras que en Stollenmundloch 2, la secuencia consiste sólo en pizarras negras masivas silicificadas con evidencias de hardground en el techo y estructuras del tipo slumping. Finalmente, las muestras recolectadas en la mina de Wettelrode exhiben algunas diferencias entre los dos puntos de muestreo. Para el punto B, las muestras consisten sólo en pizarras negras, mientras que en el punto C, la secuencia estratigráfica consiste en una alternancia milimétrica de pizarras y arenisca fina en el muro, la cual varía hacia pizarras negras, arenisca fina con intercalaciones de pizarra y arenisca muy fina en el techo.

- **Geoquímica**

Los análisis geoquímicos realizados permiten la evaluación del medio marino en que se formaron las pizarras negras del Kupferschiefer, identificando los factores y condiciones físico-químicas que han influenciado en la composición y mineralización de las mismas. Se resume en la tabla 2 los resultados de los análisis químicos de las muestras consideradas con menor mineralización y “no mineralizadas”, la cual muestra el rango de valores, el valor promedio y la desviación estándar de los análisis. Los resultados analíticos completos de cada una de las muestras se encuentran en el apartado de anexos. Para evaluar las anomalías de cada uno de los elementos mayores y elementos trazas, se ha realizado un gráfico que compara las composiciones con respecto al estándar seleccionado PAAS (Post Archean Australian Shale) (Figs. 6 y 7). Adicionalmente, se realizan diagramas ternarios del tipo A-CN-K (Fig. 8) y A-CNK-FM (Fig. 9) (Nesbitt, 2003) para evaluar las tendencias hacia valores teóricos conocidos de minerales como filosilicatos y distintos tipos de rocas, como también del tipo Th-Sc-Zr (Fig. 10) (Bhatia & Crook, 1986) para evaluar el origen de los sedimentos. Por otro lado, el estudio e interpretación geoquímica se completa con varios diagramas bivariantes del tipo C_{org} vs C_{tot} (Fig. 11), S_{tot} vs C_{tot} (Fig. 12), C_{org} vs S_{tot} (Fig. 13; Berner, 1982; Dean & Arthur, 1989; Leventhal, 1995), $V/(V+Ni)$ vs V/Cr (Fig. 14; Hoffman *et al*, 1998; Jones & Manning, 1994; Rimmer *et al*, 2004) Fe vs S_{tot} (Fig. 15; Leventhal, 1979), C_{org} vs U_{auth} (Fig. 16; Wignall & Myers, 1988; McManus *et al*, 2005; Morford *et al*; 2009), Mo_{EF} vs U_{EF} (Fig. 17; Algeo & Tribovillard, 2009) y, para finalizar, se grafica la variación del contenido de metales y de C_{org} con respecto a la profundidad (Figs. 18 a 24), acompañado de algunos elementos sensibles a las condiciones redox tales como V, Mo, Ni, Co y As (Morford & Emerson, 1999; Tribovillard *et al*, 2006).

Tabla 2. Rango de datos, promedio y desviación estándar de la composición de las muestras de Kupferschiefer “no mineralizadas”.

n = 13 Muestras "no mineralizadas"			
	Rango (min – max)	Media	Desv Est
SiO ₂ (wt %)	11.9 - 49.2	28.68	13.11
Al ₂ O ₃	3.06 - 14.7	8.04	3.83
Fe ₂ O ₃	2.4 - 10.4	4.25	2.17
MgO	1.97 - 13.1	8.35	4.57
CaO	5.31 - 25.9	16.57	6.89
Na ₂ O	0.21 - 1.29	0.70	0.41
K ₂ O	0.38 - 3.48	1.57	0.95
P ₂ O ₅	0.05 - 0.24	0.10	0.05
MnO	0.09 - 0.72	0.39	0.21
LOI	12.2 - 34.7	26.65	8.29
C _{tot}	3.41 - 12.5	7.73	2.98
S _{tot}	0.17 - 6.01	1.90	1.53
C _{org}	0.28 - 11.1	2.11	2.81
Rb (ppm)	30 - 189	98.58	47.98
Ba	119 - >10000	1013.77	2703.05
Cs	8.9 - 48.3	25.56	11.18
V	76 - 1259	356.15	302.97
Sr	135 - 1039	261.92	245.29
Mo	3 - 327	50.46	86.47
Co	9 - 404	59.71	107.36
Ni	41 - 396	111.54	89.74
Sc	<5 - 11	7.08	2.47
Y	10.4 - 34.4	19.11	5.92
Th	3.3 - 15.5	8.42	3.97
U	3.28 - 57.39	9.60	14.44
Pb	49 - 3829	1592.23	1390.51
Zr	42.6 - 263	130.24	71.29
Hf	1 - 7	3.62	1.85
Nb	3 - 18	9.62	5.06
Sn	1 - 5	3.00	1.29
Cu	21 - 1793	235.85	478.50
Zn	39 - 3992	1133.00	1335.37

- **Elementos mayores**

Se puede observar en la figura 6 que a nivel general las muestras recolectadas en las cuatro zonas estudiadas exhiben un comportamiento similar en sus variaciones de enriquecimiento o empobrecimiento relativo al estándar. En este trabajo, los elementos considerados como conservativos (Si, Al y K) se mantienen ligeramente

sobre el valor de referencia en casi todos los casos, exceptuando el K en la zona 1 (sondeos Fe Mötzelbach) que demuestra valores sutilmente negativos, mientras que los demás elementos muestran comportamientos desde medianamente enriquecidos (Fe, Na y P) hasta fuertemente enriquecidos (Mg, Ca y Mn) con respecto a PAAS.

Esto se debe a que los elementos más móviles están normalmente afectados por los procesos comunes en ambientes sedimentarios tales como la selección de partículas detríticas, como también la mezcla con sedimentos autógenicos como carbonatos, fosfatos, sílice biogénica y materia orgánica (Sáez *et al*, 2011). Cabe destacar que, a pesar de las tendencias similares, las muestras de la zona 1 exhiben anomalías de casi el doble de enriquecimiento en Mg, Ca y Mn con respecto a las demás zonas.

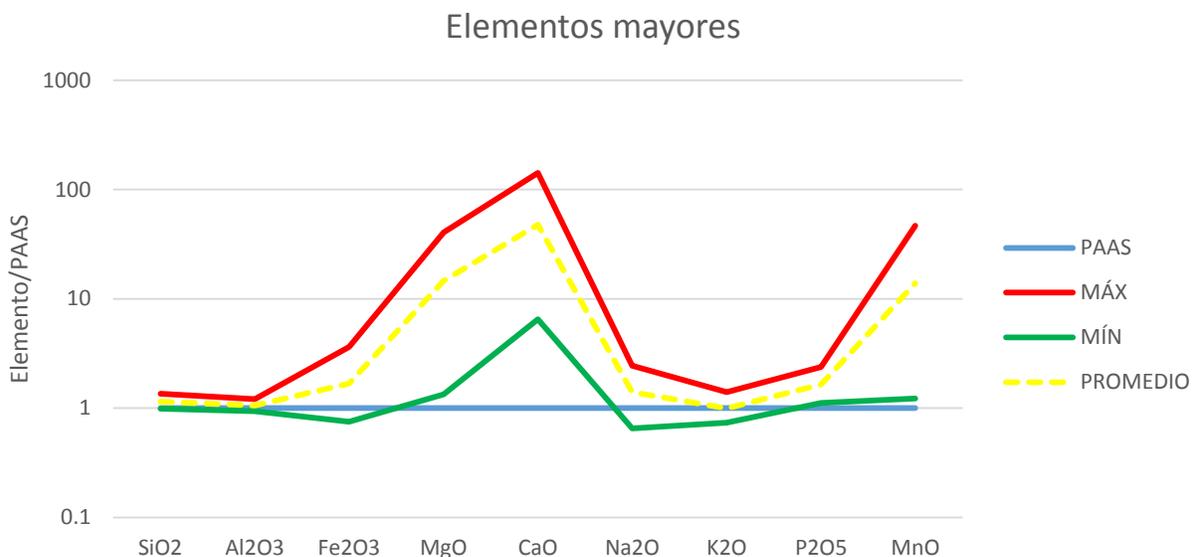


Figura 6. Gráfico de composición de elementos mayores en las muestras de pizarras negras normalizadas al estándar PAAS (Post Archean Australian Shale). La línea roja representa los valores máximos, la línea verde los valores mínimos, la línea amarilla punteada los valores promedios. La línea azul representa al estándar PAAS.

Por otro lado, los contenidos de Fe exhiben anomalías positivas ligeramente superiores al estándar y cuyos contenidos promedio en la zona de Kal Kieselbach (zona 2), duplica a las demás áreas de estudio. En lo que respecta al Na, el promedio general se encuentra levemente sobre el estándar, encontrando los valores máximos en Kal Kieselbach y los valores mínimos en las zonas 3 (Lange Wand y Stollenmundloch 2) y 4 (Wettelrode), estos últimos con una anomalía ligeramente negativa. Finalmente, el P exhibe valores anómalos positivos en todas las muestras, dentro de los mismos órdenes de magnitud. Las anomalías positivas más importantes anteriormente descritas, ocurre en los elementos que normalmente ingresan en la estructura cristalina de carbonatos tales como el Fe, Mg, Mn y sobre todo Ca, por lo que las litologías

recolectadas en todas las zonas de estudio, debiesen tener cantidades importantes de minerales carbonatados. De manera adicional, no se observan anomalías negativas de importancia en todo el conjunto de datos, lo cual indica que no existen procesos fuertes de alteración hidrotermal que produzcan la fuga de elementos como el Na u otros.

- **Elementos menores y trazas**

Por otro lado, se han analizado 48 elementos trazas (incluyendo tierras raras) por medio de los métodos ya descritos. Elementos como el Be, In y Ta muestran valores debajo del límite de detección en casi todas las muestras, mientras que el Ba muestra valores superiores al límite de detección (>10000 ppm) en 3 muestras provenientes de la mina de Wettelrode. Adicionalmente, hay 6 muestras en que el Sc no supera el límite de detección (3 de Fe Mötzelbach, una muestra de Kal Kieselbach y 2 muestras de Lange Wand), por lo que, tanto en el caso del Ba como en el Sc, no se han contemplado esas muestras para el gráfico normalizado al estándar PAAS (Fig. 7).

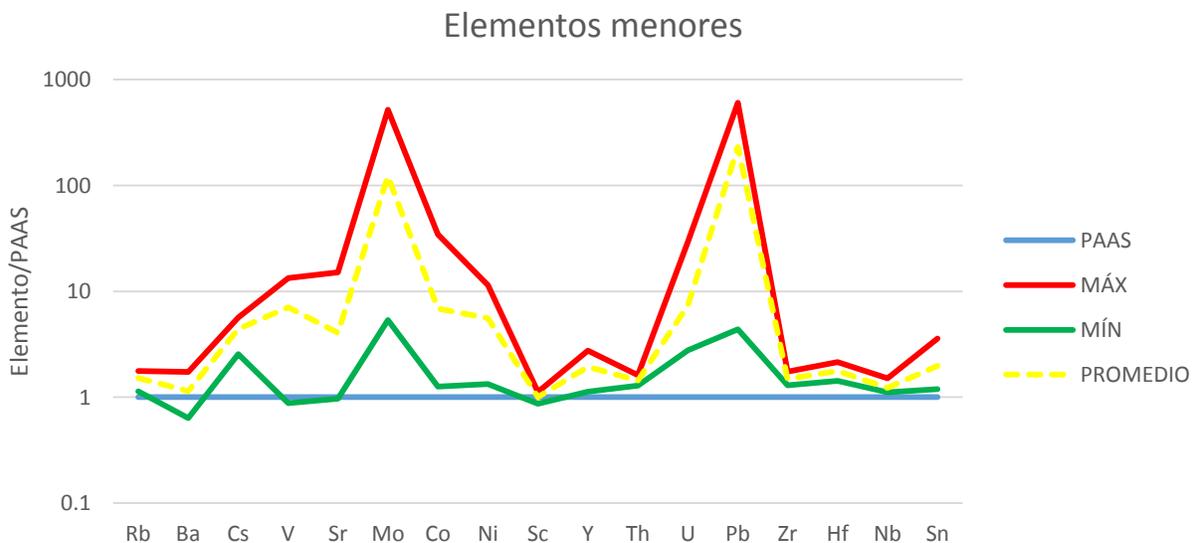


Figura 7. Gráfico de composición de elementos menores en las muestras de pizarras negras normalizadas al estándar PAAS (Post Archean Australian Shale). La línea roja representa los valores máximos, la línea verde los valores mínimos, la línea amarilla punteada los valores promedios. La línea azul representa al estándar PAAS.

Al igual que en los elementos mayores, las tendencias anómalas son muy similares entre todas las áreas de estudio y notablemente diferentes a los valores de referencia. A nivel general, todos los elementos exhiben anomalías positivas en su promedio con respecto al estándar, siendo el Rb, Zr, Nb y Sc los elementos más conservativos en este estudio, aunque los primeros tres muestran anomalías levemente positivas. La concentración de los elementos sensibles a las condiciones redox del

ambiente de formación (V, Mo, Co, Ni, U y Sn) está caracterizada por valores anómalos fuertemente positivos y escasos valores mínimos dada la cercanía de la curva de los valores promedio a la curva de los valores máximos, y entre la que destacan los contenidos de Mo que alcanzan anomalías dos órdenes de magnitud mayores al resto de los datos. En el caso de los elementos de gran radio iónico y comportamiento litófilo (LILE por su sigla en inglés; Rb, Ba, Cs, Sr, Pb), se encuentran anomalías positivas importantes en el Cs, Sr y sobre todo en el Pb, con gran cantidad de valores cercanos al máximo, probablemente asociado a los procesos de mineralización. Si bien el Ba muestra una anomalía positiva, ésta es cercana al valor de referencia y exhibe valores por debajo del mismo en alguna de las muestras. Finalmente, el Y, Th y Hf exhiben anomalías ligeramente positivas con rangos de valores muy acotados en los dos últimos.

- **Diagramas ternarios**

Tal como se indica al comienzo de esta sección, todas las muestras han sido graficadas en diagramas ternarios del tipo A-CN-K (Fig. 8) y A-CNK-FM (Fig. 9) (Nesbitt, 2003) con el fin de determinar enriquecimientos y tendencias hacia algunos elementos que indiquen la presencia de filosilicatos y cercanía con valores teóricos de algunos tipos de roca y minerales. En ese caso, el diagrama A-CN-K (Fig. 8) exhibe una tendencia lineal muy notoria desde valores cercanos al estándar PAAS, hacia valores con altos contenidos de Ca y Na, y cuyas intensidades varían según la zona de estudio y las diferentes litologías encontradas, alejándose en todos los casos de las composiciones teóricas de filosilicatos como illita, moscovita, kaolinita o clorita. Los contenidos más altos de Ca y Na se observan en las muestras de los sondeos de las zonas 1 y 2, especialmente en las rocas de Fe Mötzelbach 6/1963, mientras que los valores más bajos y por lo tanto muy cercanos al valor teórico del estándar PAAS, pertenecen a las muestras extraídas de las zonas 3 y 4. El factor determinante para estas diferencias composicionales es la litología de cada sector, dado que los sondeos de las zonas 1 y 2 contienen areniscas y pizarras arenosas con presencia de carbonatos y que en general se encuentran intercaladas con niveles de pizarras negras, mientras que en las zonas 3 y 4, las pizarras negras son la litología predominante. Por otro lado, todos los datos demuestran contenidos muy bajos o despreciables de K.

En cuanto al diagrama A-CNK-FM (Fig. 9) se puede observar una mayor dispersión de los datos, con algunas tendencias un tanto más difusas que en el diagrama anterior y contenidos bajos de Al a nivel general. Las muestras de la zona 1 y 3 denotan valores similares, con una leve tendencia hacia el borde CNK, mientras que las rocas de la zona 2 son las que demuestran mayor dispersión de sus datos y mayores contenidos de Ca y Na, alejándose del borde FM. Finalmente, las muestras de la zona 4 se concentran en el centro del diagrama, cercanas a las composiciones teóricas de PAAS.

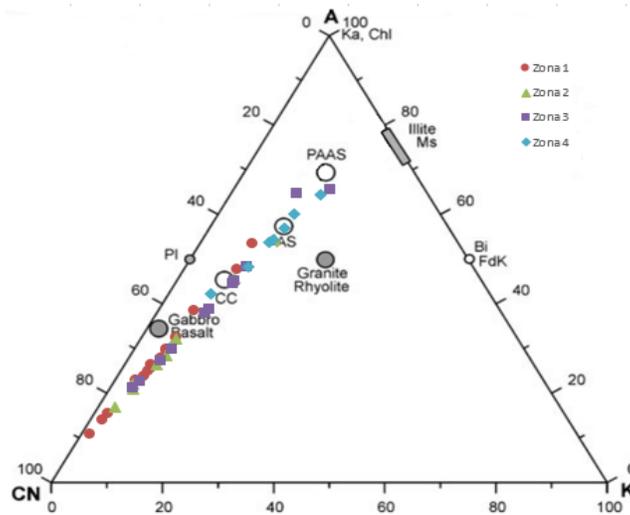


Figura 8. Diagrama ternario A-CN-K (adaptado de Nesbitt, 2003) con todas las muestras de Kupferschiefer divididas en las 4 zonas de estudio. Los ápices son A (Al_2O_3), CN ($\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}$) y K (K_2O). Zona 1 (sondeos Fe Mötzelbach), zona 2 (sondeo Kal Kieselbach), zona 3 (afloramientos Lange Wand y Stollenmundloch 2), zona 4 (puntos B y C de mina Wettelrode), CC (corteza continental promedio), AS (pizarra promedio), PAAS (Post Archean Australian Shale), Pl (plagioclasa), Ka (Kaolinita), Chl, (clorita), Ms (moscovita), Bi (biotita), FdK (feldespato potásico).

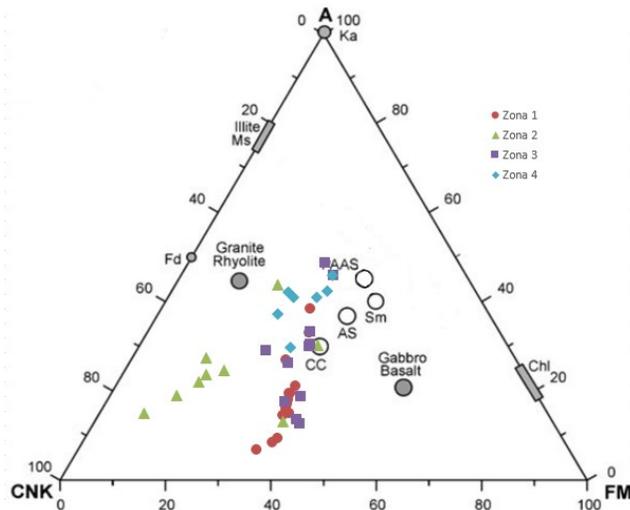


Figura 9. Diagrama ternario A-CN-K-FM (adaptado de Nesbitt, 2003) con todas las muestras de Kupferschiefer divididas en las 4 zonas de estudio. Los ápices son A (Al_2O_3), CNK ($\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) y FM ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$). Zona 1 (sondeos Fe Mötzelbach), zona 2 (sondeo Kal Kieselbach), zona 3 (afloramientos Lange Wand y Stollenmundloch 2), zona 4 (puntos B y C de mina Wettelrode), CC (corteza continental promedio), AS (pizarra promedio), PAAS (Post Archean Australian Shale), Fd (feldespatos), Ka (caolinita), Chl, (clorita), Ms (moscovita), Sm (esmeclita).

Por otro lado, se construyó un diagrama ternario del tipo Th-Sc-Zr (Fig. 10) (Bhatia & Crook, 1986) para analizar el posible origen de los sedimentos que conforman las pizarras negras y demás litologías de las Kupferschiefer estudiadas.

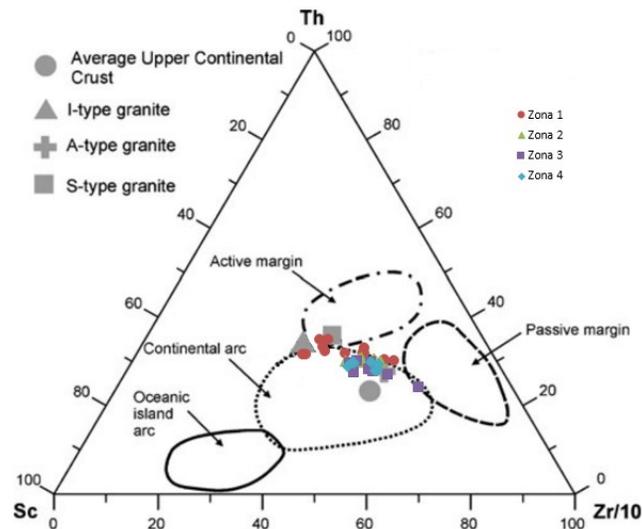


Figura 10. Diagrama ternario Th-Sc-Zr (Adaptado de Bhatia & Crook, 1986) con las muestras de Kupferschiefer graficadas y divididas por zonas. *Zona 1* (sondeos Fe Mötzelbach), *zona 2* (sondeo Kal Kieselbach), *zona 3* (afloramientos Lange Wand y Stollenmundloch 2), *zona 4* (puntos B y C de mina Wettelrode). Las composiciones promedio de corteza continental superior y de los tipos de granito tipo I, A y S son extraídas desde Sáez *et al*, 2011.

Todas las muestras exhiben un comportamiento similar y muy acotado, con casi la totalidad de las muestras en el límite superior del campo del arco magmático continental, exceptuando algunas muestras de la zona 1 que se encuentran dentro del campo del margen continental activo y una única muestra de la zona 3 (techo de Stollenmundloch 2) en el límite compartido entre el campo del arco magmático continental y el campo de margen pasivo. Esto evidencia que los sedimentos que dieron origen a las Kupferschiefer estudiadas provienen desde fuentes similares entre sí.

- **Diagramas binarios**

Las relaciones gráficas bivariantes entre el azufre total (S_{tot}), el carbono total (C_{tot}) y carbono orgánico (C_{org}) entregan información variada tanto sobre las condiciones redox del medio en que se formaron las pizarras negras y las otras litologías, como también de los procesos secundarios que pudieron haber afectado su composición final tales como la ocurrencia de alteración hidrotermal de baja temperatura y meteorización (Sageman & Lyons, 2004).

Las muestras analizadas exhiben notorias diferencias en los contenidos de C_{org} entre las distintas zonas de estudio. En general, las zonas 1 y 2 concentran los valores más bajos con un 3 wt% en promedio, alcanzando los 6.34 wt% como valor máximo, mientras que las muestras provenientes de los afloramientos de la zona 3 y aquellas recolectadas en el interior de la mina Wettelrode (zona 4) exhiben contenidos en un

amplio rango de porcentajes, desde valores muy cercanos al 1 wt% hasta un poco más de 17 wt%, superando el 10 wt% en 9 muestras. En cuanto al carbono inorgánico, se observan contenidos importantes en las zonas 1 y 2, lo cual indica presencia de carbonatos como cemento principal en las rocas observadas y considerando que las secuencias muestreadas contemplan diversas litologías.

En el diagrama C_{org} vs C_{tot} (Fig. 11) se observan diferencias en la dispersión de los datos, mostrando tendencias lineales medianamente definidas en las zonas 3 y 4, mientras que en las zonas 1 y 2 se aprecia que los datos se agrupan en una nube acotada de valores. Ambas tendencias lineales se acercan al origen del sistema de coordenadas, lo que indica que casi la totalidad del contenido de carbono proviene de una fuente orgánica, sobre todo aquellas muestras provenientes de la mina de Wettelrode, pero con un contenido no despreciable de C inorgánico, el cual puede ser atribuido a carbonatos. Por otro lado, existen tres muestras de la zona 3 que se ubican sobre la tendencia lineal general, una corresponde al muro del afloramiento Stollenmundloch 2 y las otras dos corresponden al muro del afloramiento Lange Wand. Esto evidencia un origen distinto del carbono al comienzo de la sedimentación tanto en Stollenmundloch 2 como en Lange Wand.

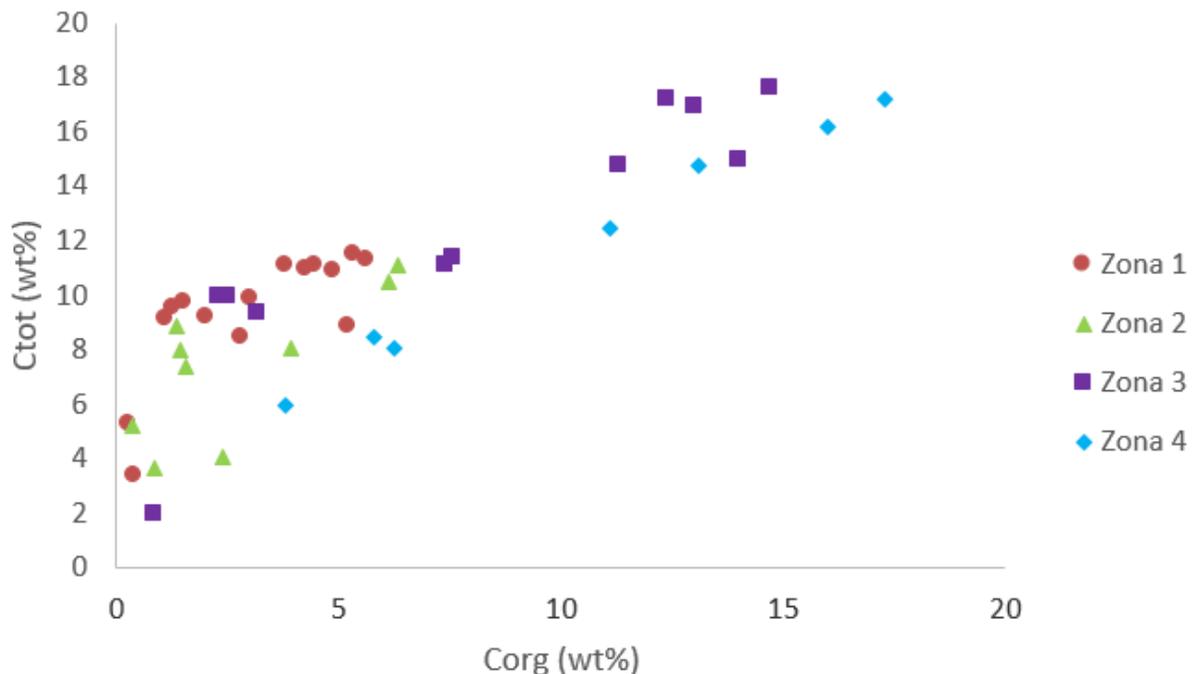


Figura 11. Diagrama bivariante C_{org} vs C_{tot} con las muestras de Kupferschiefer de todas las zonas de estudio.

A modo general, los contenidos de azufre total (S_{tot}) son relativamente bajos, alcanzando un promedio de 1,89 wt% y un máximo de 6.01 wt% en una muestra proveniente de Kal Kieselbach (zona 2). En el caso del diagrama S_{tot} vs C_{tot} (Fig. 12),

las muestras de todas las zonas exhiben una dispersión sin tendencias claras. Sin embargo, prácticamente la totalidad de las rocas se encuentran sobre la curva de tendencia lineal normal para las pizarras marinas del Pérmico definida por Raiswell & Berner (1986), lo cual indica que los altos contenidos de carbono total no se relacionan con una mayor presencia de azufre total. Esto puede deberse a una baja disponibilidad de azufre producto de procesos de sulfato-reducción insuficientes, como también a una escasez de materia orgánica en muestras de techo de algunas zonas con cuencas parcialmente cerradas o en algunos casos, la posibilidad de que la materia orgánica sea de origen continental (lignina) lo cual no favorece una mayor actividad bacteriana para los procesos de sulfato-reducción.

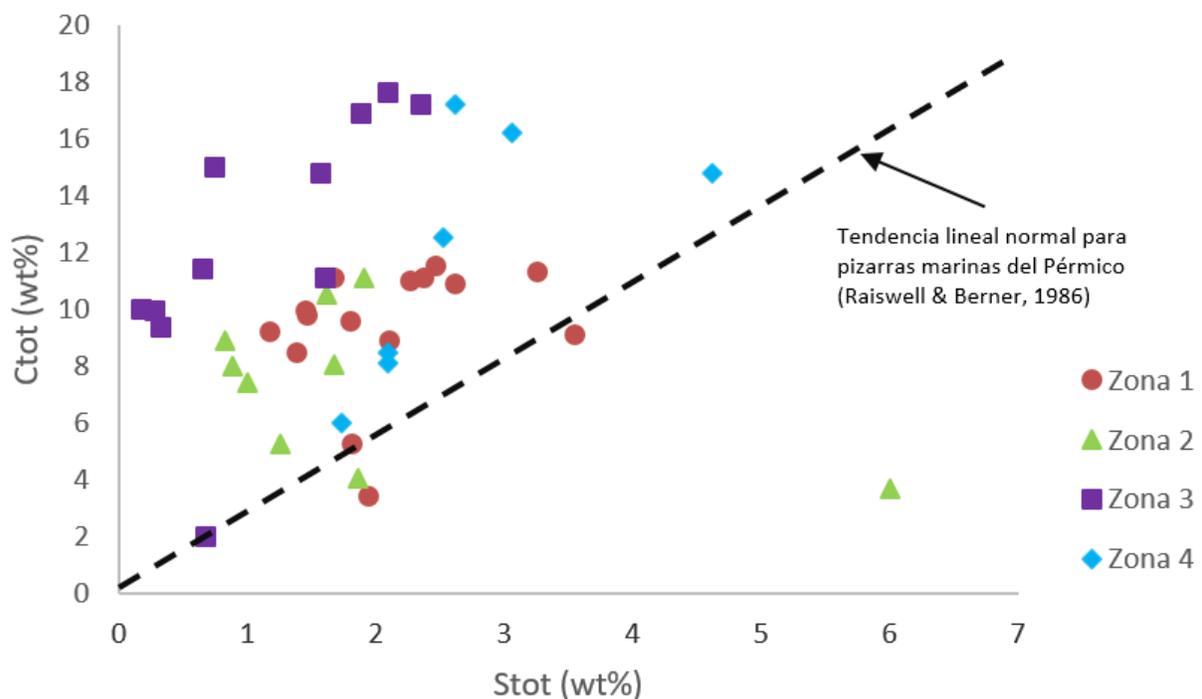


Figura 12. Diagrama bivariable S_{tot} vs C_{tot} con las muestras de Kupferschiefer de todas las zonas de estudio. La línea punteada representa la regresión lineal normal definida por Raiswell & Berner (1986) para las pizarras marinas del Pérmico.

Por otro lado, la relación bivariable que existe entre el S_{tot} y el C_{org} (Figs. 13 A-G) difiere de la observada en la figura 12. En este caso se aprecia que las muestras de muro del sondeo Kal Kieselbach 4E/1960 (Fig. 13 C) y todas las muestras de Wettelrode C (Fig. 13 G) son las que se asemejan más a la tendencia normal definida por Raiswell & Berner (1986) para pizarras del Pérmico, mientras que el resto de las muestras se encuentran sobre la curva (Figs. 13 A-B) o debajo de la misma (Figs. 13 D-F). Según Sageman & Lyons (2004) estas relaciones indican los controles ambientales principales, tanto primarios como secundarios, de las distribuciones de C_{org} y S_{tot} en sedimentos siliciclásticos de grano fino u otras rocas sedimentarias.

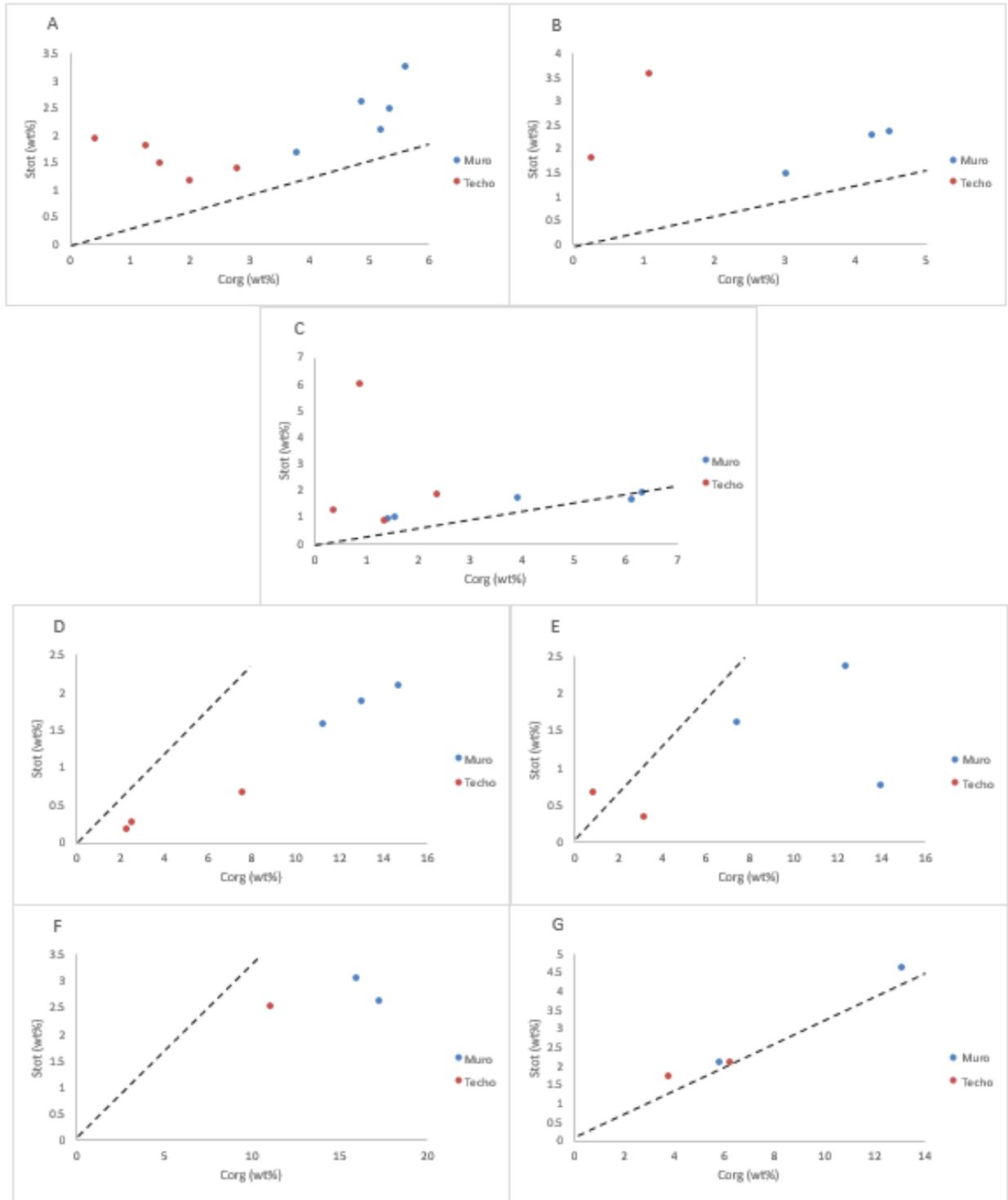


Figura 13. Diagrama bivariable C_{org} vs S_{tot} con las muestras de Kupferschiefer de todas las zonas de estudio separadas en **A** Fe Motzelbach 2/1961, **B** Fe Motzelbach 6/1963, **C** Kal Kieselbach 4E/1960, **D** Lange Wand, **E** Stollenmundloch 2, **F** Wettelrode B y **G** Wettelrode C. La línea punteada representa la regresión lineal normal definida por Raiswell & Berner (1986) para las pizarras marinas del triásico.

De esta manera, las muestras de la zona 1 (Figs. 13 A-B) reflejan un progresivo agotamiento de C_{org} manteniendo los contenidos de S_{tot} , con lo que se puede entender que, a pesar de los bajos porcentajes de materia orgánica en esta zona desde el principio, no ha sido éste un factor limitante para la formación de sulfuros, con lo que debe haber existido suficiente azufre libre en el sistema desde el principio de la sedimentación. Por otro lado, en los afloramientos de la zona 3 (Figs. 13 D-E) se observa que la cantidad de S_{tot} en el sistema es menor al comienzo de la sedimentación, con lo que los procesos de sulfato reducción no fueron suficientes para consumir la cantidad disponible de C_{org} en el sistema, por lo que probablemente la formación de Lange Wand y Stollenmundloch 2 ocurrió en una cuenca cerrada o parcialmente restringida. A su vez, las muestras de techo exhiben bajos porcentajes de ambos elementos, lo que podría evidenciar nuevos cambios en las condiciones del medio.

Para complementar la información sobre las condiciones ambientales del medio en que se formaron las litologías de los Kupferschiefer, se realizó un diagrama bivariable con elementos que exhiben comportamientos dispares durante los procesos redox en ambientes marinos caracterizados por sedimentación detrítica de grano fino (Calvert & Pedersen, 1993; Jones & Manning, 1994; Hoffman *et al*, 1998; Algeo & Maynard, 2004; Rimmer *et al*, 2004).

Así, el diagrama $V/(V+Ni)$ vs V/Cr (Fig. 14) exhibe prácticamente la totalidad de las muestras en condiciones anóxicas y muchas de ellas muy cercanas a un ambiente euxínico, según los límites definidos por Hoffman *et al* (1998) para la relación $V/(V+Ni)$. Sin embargo, la mayoría de las muestras tiene una relación de $V/Cr > 5$, lo que demuestra una muy baja cantidad de Cr con respecto al V a nivel general y, por lo tanto, casi todas las muestras se ubican sobre los límites de condiciones anóxicas establecidos para éste parámetro. En cuanto al análisis por zonas, se observa que en general las muestras exhiben una disminución progresiva en ambas relaciones, desde condiciones muy cercanas a las euxínicas al comienzo de la sedimentación, especialmente en Lange Wand (muro D), Stollenmundloch 2 (muro E) y Wettelrode B (muro F), migrando luego hacia condiciones anóxicas. Finalmente, las 3 muestras que se ubican en el rango de condiciones óxicas definido por Jones and Manning (1994), corresponden a las muestras de techo de los sondeos Fe Motzelbach 2/1961 (techo A), Fe Motzelbach 6/1963 (techo B) y Kal Kieselbach 4E/1960 (techo C), evidenciando un cambio completo en las condiciones redox del sistema hacia el término de la sedimentación en las zonas 1 y 2.

Las relaciones entre el S de roca total y los contenidos de Fe se muestran en las figuras 15 A-G, la cual contiene graficadas las tendencias estequiométricas de pirita y pirrotita. La correlación en general de los datos varía según el área de muestreo, así se puede observar que exceptuando la zona 2 (Fig. 15 C), todas las muestras evidencian una disminución relativa en sus contenidos de Fe hacia techo de la secuencia

correspondiente, y, además, exhibiendo cambios en las condiciones redox del sistema durante la diagénesis.

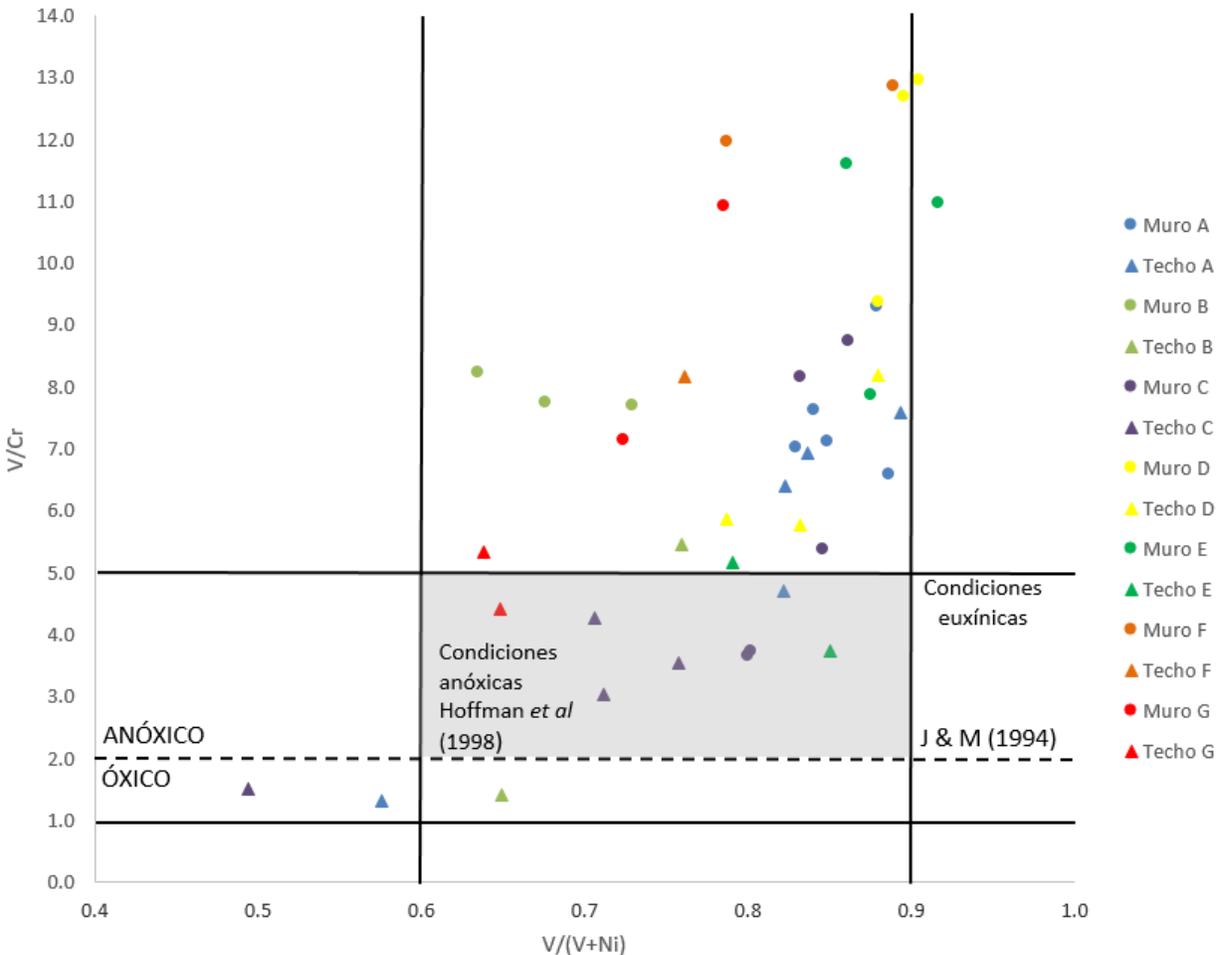


Figura 14. Diagrama bivariable $V/(V+Ni)$ vs V/Cr con las muestras de Kupferschiefer de todas las zonas de estudio separadas en **A** Fe Motzelbach 2/1961, **B** Fe Motzelbach 6/1963, **C** Kal Kieselbach 4E/1960, **D** Lange Wand, **E** Stollenmundloch 2, **F** Wettelrode B y **G** Wettelrode C. Los límites exhibidos se extraen desde Jones and Manning (1994) y Hoffman *et al* (1998).

A modo general, se aprecia que la totalidad de las litologías de muro se han formado bajo condiciones anóxicas o incluso bajo condiciones muy cercanas a las euxínicas como en el caso del sondeo Fe Motzelbach 2/1961 (Fig. 15 A) y ligeramente en el sondeo de Kal Kieselbach 4E/1960 (Fig. 15 C), mientras que las muestras de techo de las secuencias varían en sus condiciones redox al momento de su formación, manteniéndose dentro de los rangos anóxicos en Fe Motzelbach 2/1961 (Fig. 15 A), Fe Motzelbach 6/1963 (Fig. 15 B) y en ambos puntos de Wettelrode (Figs. 15 F-G). Las muestras de techo del afloramiento de Lange Wand (Fig. 15 D) evidencian una disminución muy notoria en sus porcentajes de S_{tot} , lo que puede significar que el azufre disponible no fue suficiente para consumir la totalidad de Fe para formar los sulfuros.

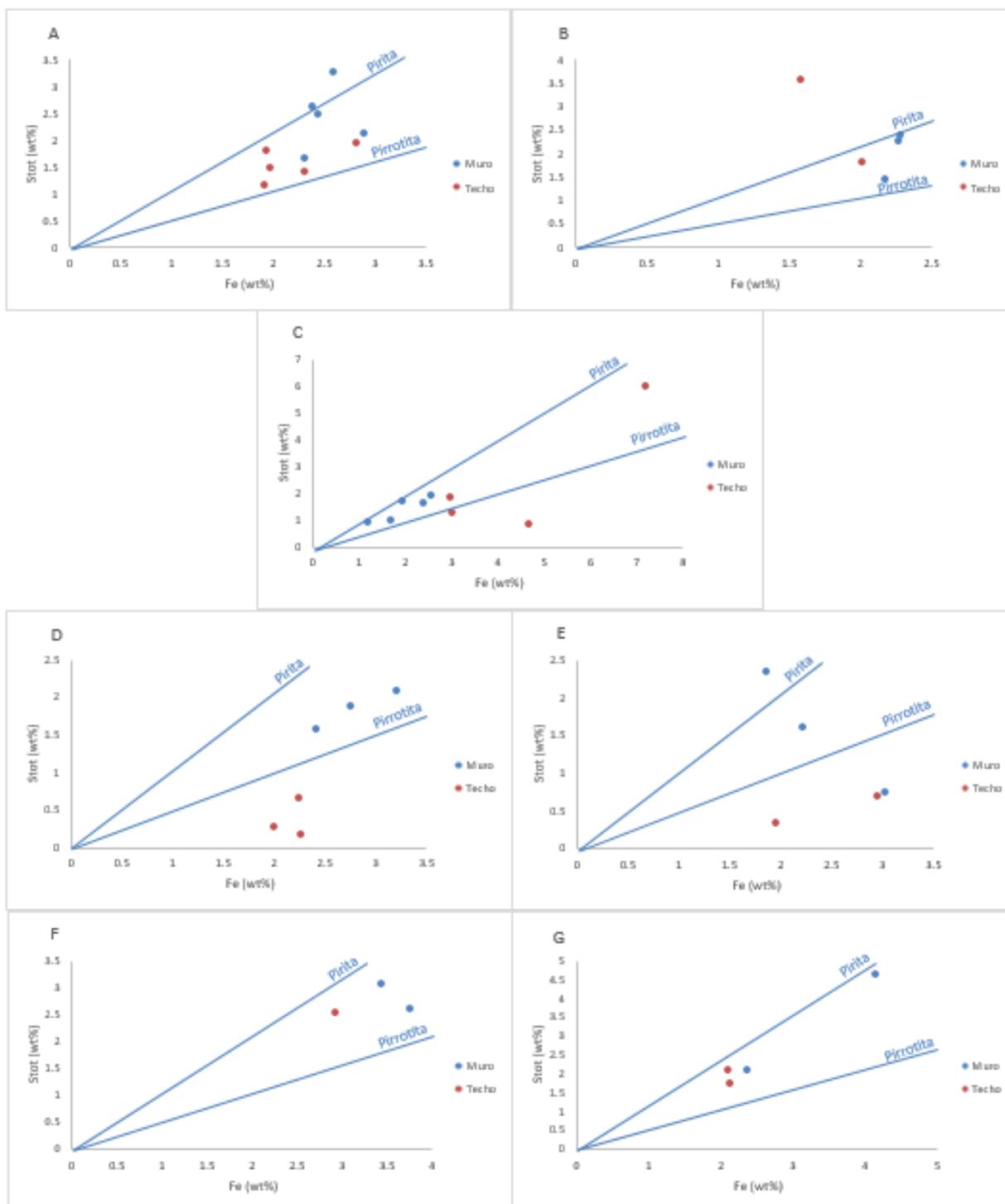


Figura 15. Diagrama bivariable Fe vs S_{tot} con las muestras de Kupferschiefer de todas las zonas de estudio separadas en **A** Fe Motzelbach 2/1961, **B** Fe Motzelbach 6/1963, **C** Kal Kieselbach 4E/1960, **D** Lange Wand, **E** Stollenmundloch 2, **F** Wettelrode B y **G** Wettelrode C. Las líneas azules representan las tendencias estequiométricas de pirita y pirrotita.

El caso de Stollenmundloch 2 (Fig. 15 E) es similar al de Lange Wand, ya que las muestras de muro exhiben una gran variación en la cantidad de S_{tot} , mientras que ambas muestras de techo contienen bajos porcentajes de S_{tot} , sin variar mayormente sus contenidos de Fe. Esto indica que en Stollenmundloch 2, el factor limitante para la formación de sulfuros sería la cantidad de azufre libre en el sistema durante la diagénesis.

La figura 16 muestra la relación bivalente entre el C_{org} y el U_{auth} , el cual consiste en el exceso de uranio respectivo a los valores normales para rocas sedimentarias de grano fino (Wignall & Myers, 1988; McManus, 2005; Morford *et al*, 2009). Las muestras recolectadas del Kupferschiefer en estudio exhiben valores positivos y altos en prácticamente la totalidad de las muestras de muro, exceptuando un par de muestras del sondeo de Kal Kieselbach 4E/1960 (Fig. 16 C), lo cual es un indicador de condiciones anóxicas al comienzo de la sedimentación en todas las áreas de estudio. Por otro lado, la mayoría de las muestras de techo exhiben valores cercanos a 0, mientras que un par de muestras provenientes de la zona 1 (Figs. 16 A-B) y tres ejemplares del mismo sondeo de Kal Kieselbach 4E/1960 muestran valores negativos. Esta ausencia casi general de parámetros <0 puede ser interpretada como un sistema con tasas de sedimentación muy bajas o casi nulas en estas muestras, por lo que demuestran excesos de uranio en su composición y, por lo tanto, condiciones anóxicas.

La relación covariante de Mo-U ha sido propuesta por Algeo & Tribovillard (2009) como un parámetro para interpretar las condiciones redox de ambientes sedimentarios. La figura 17 ilustra los “factores de enriquecimiento” (EF por su sigla en inglés) de ambos elementos, lo que consiste en una doble normalización con respecto a un elemento inmóvil y luego a un estándar. En el presente estudio y al igual que en el procedimiento de las figuras 6 y 7, se realizó en primer lugar una normalización de las relaciones molares con respecto al Ti para minimizar los efectos de la selección sedimentaria tal como se explica en el apartado 2. A continuación, el procedimiento para obtener los factores de enriquecimiento consiste en establecer la relación del elemento con respecto al Al, para luego dividirlo por la misma relación utilizando el estándar PAAS (Algeo & Tribovillard, 2009). De esta manera, se observa que las muestras se distinguen por muy altos factores de enriquecimiento para el Mo, contemplando varios órdenes de magnitud entre las distintas áreas de estudio y en las que se pueden identificar varias tendencias. Los sondeos de las zonas 1, Fe Motzelbach 2/1961 (Fig. 17 A), Fe Motzelbach 6/1963 (Fig. 17 B) muestran que la acumulación de Mo_{EF} disminuye de manera progresiva y manteniendo relativamente los contenidos de U_{EF} , los cuales disminuyen luego hacia el techo de la secuencia. Según Algeo & Tribovillard (2009), el sistema tiende a acumular más Mo que U cuando las condiciones redox son euxínicas, mientras que la acumulación de U es mayor cuando las condiciones redox en la interface agua/sedimento son mayormente anóxicas.

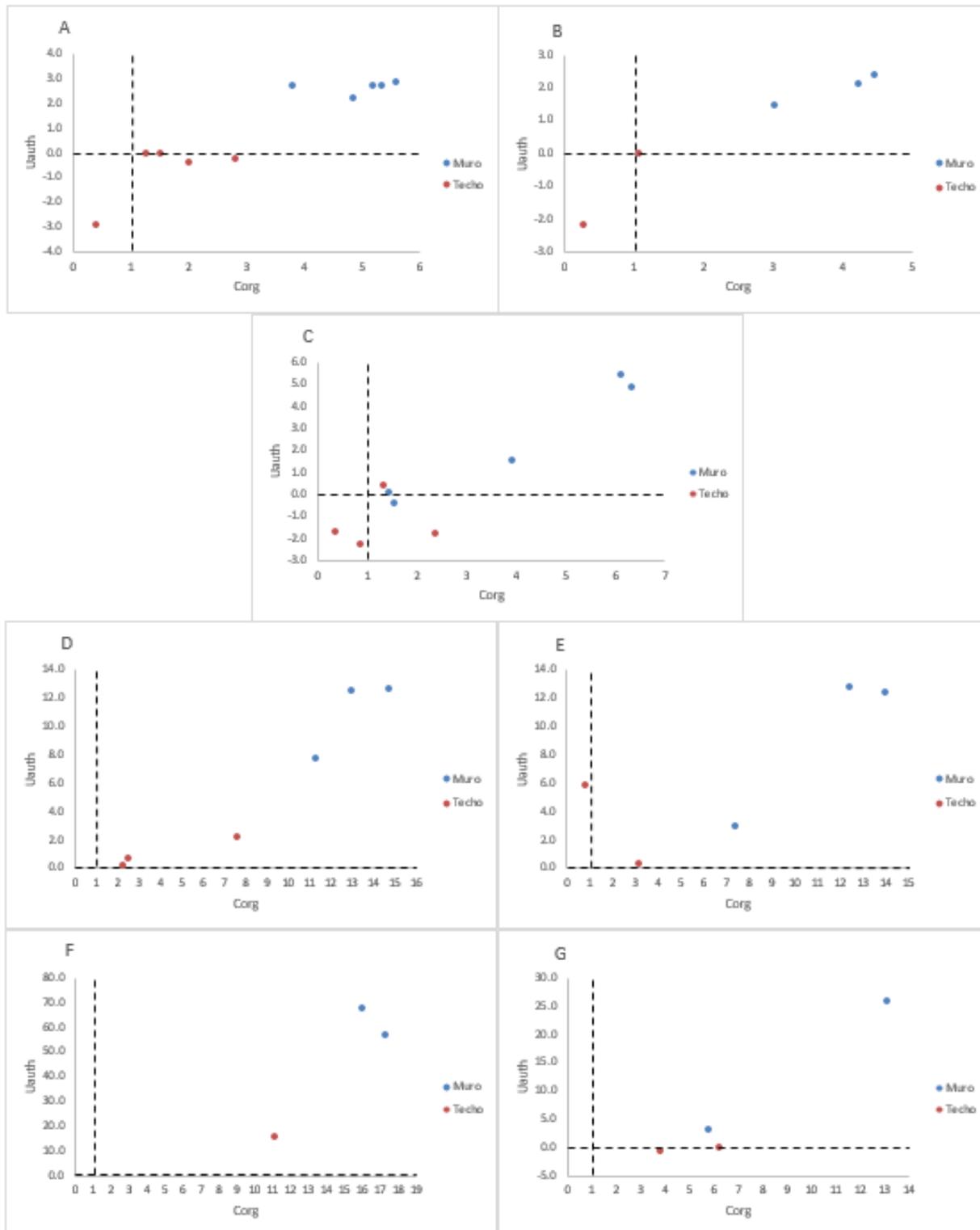


Figura 16. Diagrama bivariable C_{org} vs U_{auth} con las muestras de Kupferschiefer de todas las zonas de estudio separadas en **A** Fe Motzelbach 2/1961, **B** Fe Motzelbach 6/1963, **C** Kal Kieselbach 4E/1960, **D** Lange Wand, **E** Stollenmundloch 2, **F** Wettelrode B y **G** Wettelrode C.

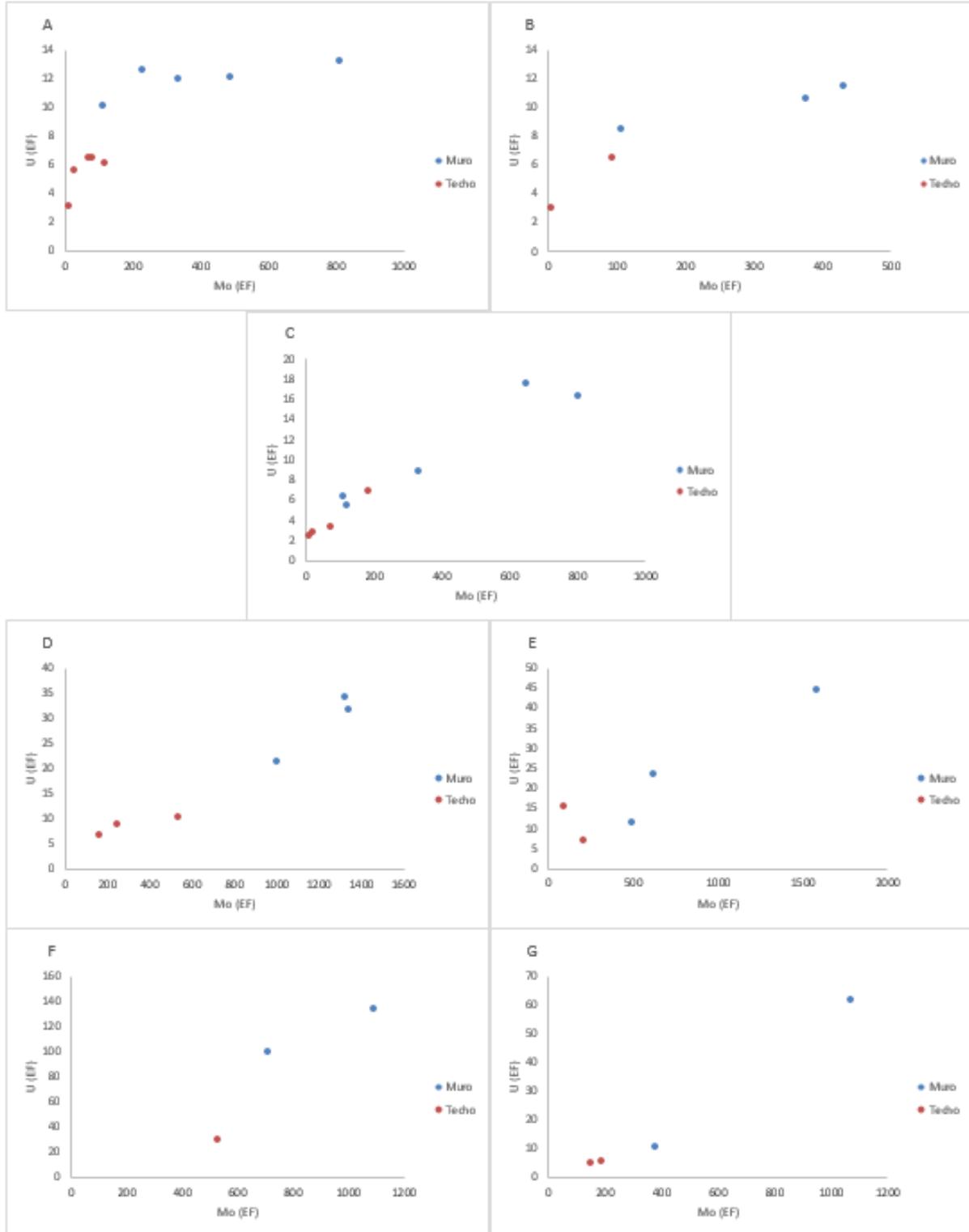


Figura 17. Diagrama bivariable Mo_{EF} vs U_{EF} propuesto por Algeo & Tribouillard (2009) con las muestras de Kupferschiefer de todas las zonas de estudio separadas en **A** Fe Motzelbach 2/1961, **B** Fe Motzelbach 6/1963, **C** Kal Kieselbach 4E/1960, **D** Lange Wand, **E** Stollenmundloch 2, **F** Wettelrode B y **G** Wettelrode C.

Por otro lado, las muestras provenientes de las zonas 2, 3 y 4 (Figs. 17 C-G), exhiben una variación relativamente lineal de ambos parámetros y las acumulaciones más altas de Mo_{EF} en todas las muestras de muro, disminuyendo considerablemente ambos contenidos en las muestras de techo. De acuerdo al modelo propuesto por Algeo & Tribovillard (2009), los valores de Mo (EF) y U (EF) en la zona 1 sugiere, por lo tanto, condiciones que evolucionaron desde euxínicas a anóxicas, mientras que en las zonas 2, 3 y 4, la covariación conjunta puede indicar la ocurrencia de una cuenca pequeña restringida o cerrada con condiciones esencialmente anóxicas.

- **Relaciones entre elementos y la profundidad**

El presente estudio geoquímico se complementa con un análisis comparativo de algunos elementos de interés y sus variaciones con respecto a la ubicación de la muestra en la secuencia estratigráfica. Así, se establecen relaciones entre el porcentaje de C_{org} , la cantidad de elementos metálicos como Cu, Pb o Zn en ppm, y elementos sensibles a las condiciones redox tales como V, Mo, Ni, Co y As. Cabe destacar que, en la mayoría de los casos, el muestreo está concentrado en algunos centímetros, lo que permite un análisis detallado de la estratigrafía y sus variaciones litogeoquímicas.

El sondeo Fe Motzelbach 2/1961 (Fig. 18) exhibe contenidos de Cu relativamente bajos en todas sus muestras, mientras que los valores de Zn y Pb son notoriamente más altos, superando en 4 muestras el límite de detección de Zn de 10000 ppm. La tendencia general muestra que disminuye el contenido de Cu y Zn hacia techo, mientras que el Pb exhibe un ligero aumento. Adicionalmente, el C_{org} demuestra una disminución progresiva hacia las muestras de techo, evidenciando una pérdida casi total en la última litología. En cuanto a los elementos trazas, se puede observar que, a excepción del Mo, la tendencia general acompaña la evolución de los elementos metálicos, por lo que en general disminuyen hacia techo de la secuencia. Adicionalmente, se aprecia que el As evidencia una tendencia casi idéntica al Cu, demostrando una afinidad en común para este sondeo.

El otro sondeo de la zona 1, Fe Motzelbach 6/1963 (Fig. 19) muestra al Cu como el elemento metálico con mayor concentración en la secuencia, superando el límite de detección en las tres muestras de muro, mientras que el contenido de Pb y Zn no supera los 100 ppm e ilustra tendencias casi idénticas entre sí. El porcentaje de C_{org} acompaña la tendencia del Cu, por lo que en sus dos muestras de techo disminuye considerablemente, al igual que los elementos trazas que se muestran con un leve enriquecimiento en las muestras de muro y empobrecimiento progresivo hacia el techo de la serie.

En el caso de la zona 2, el sondeo de Kal Kieselbach 4E/1960 (Fig. 20) es el que exhibe tendencias más aleatorias de todas las zonas de estudio. El Cu alcanza los 6500 ppm en la muestra de muro, disminuyendo considerablemente hacia techo. Por otro

lado, el Zn alcanza el límite de detección en una de las muestras de muro y luego disminuye de manera progresiva hacia techo, cuya tendencia es acompañada de manera similar a la del Pb, que evidencia contenidos un tanto menores al Zn a nivel general.

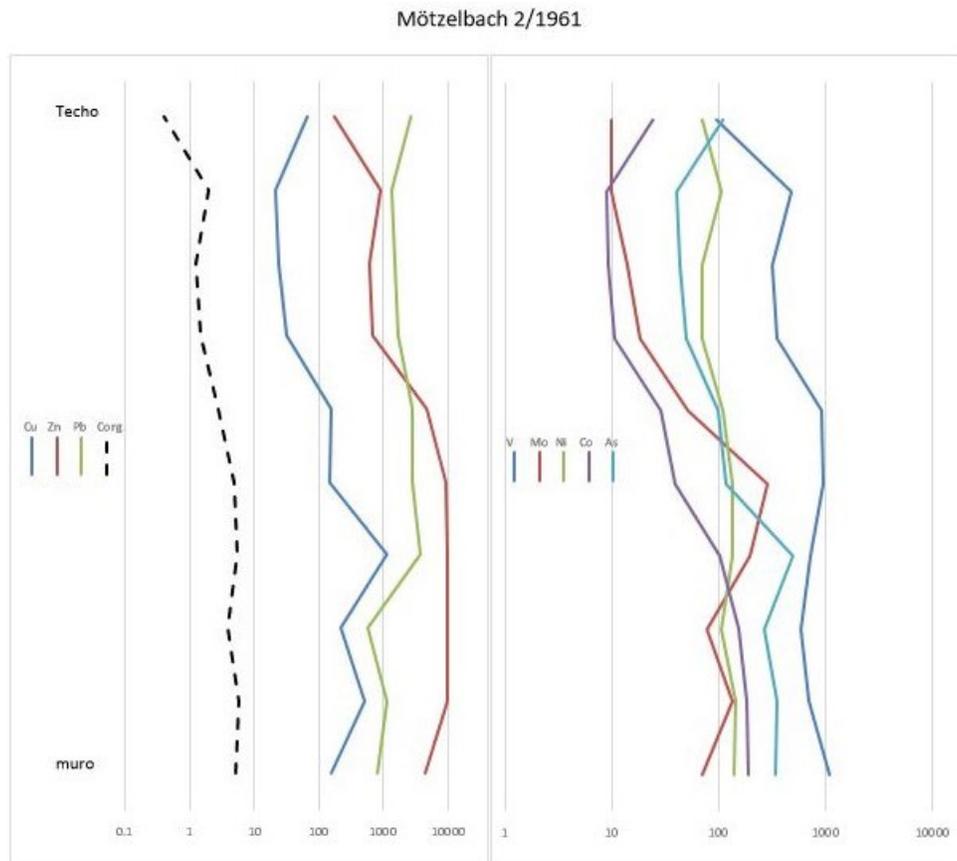


Figura 18. Gráfico comparativo en escala logarítmica de elementos con respecto a la estratigrafía del sondeo Fe Motzelbach 2/1961. Los elementos se representan en ppm, exceptuando el C_{org} (%).

Los porcentajes de C_{org} tienden a disminuir hacia techo, sin embargo, en tres muestras se observa un ligero enriquecimiento con respecto a la muestra anterior en la secuencia. Estas muestras ligeramente enriquecidas corresponden a cambios litológicos relativamente importantes en la secuencia, así, en el caso del sondeo de Kal Kieselbach 4E/1960 los porcentajes más altos de C_{org} se asocian a pizarras negras y pizarras arenosas, mientras que los porcentajes menores se asocian a areniscas de grano muy fino. El comportamiento de los elementos trazas indica varios cambios a lo largo de la secuencia, ilustrando como en el caso del Mo, tendencias que no siguen la tónica general del resto de los elementos. Por ejemplo, en la sexta muestra de la secuencia se observa que todos los elementos trazas se enriquecen excepto el Mo, mientras que, por el lado de los metales de interés, el Pb y el Zn disminuyen considerablemente. Cabe destacar que la muestra en cuestión corresponde a una

arenisca de grano fino, la cual exhibe en la figura 15 C los contenidos más altos de Fe y S de todas las zonas de estudio, por lo que se puede interpretar como un evento de mayor sedimentación que aportó los contenidos de Fe necesarios para consumir la cantidad de S libre en el sistema. Tal evento puede haber ocurrido en un corto lapso de tiempo, lo cual no dio lugar a una acumulación o enriquecimiento para el Mo. Más adelante, el Mo exhibe un comportamiento distinto a los demás elementos, acompañado de un ligero aumento en el contenido de C_{org} y cuya pérdida casi total en la última muestra coincide con la misma tendencia de todos los elementos.

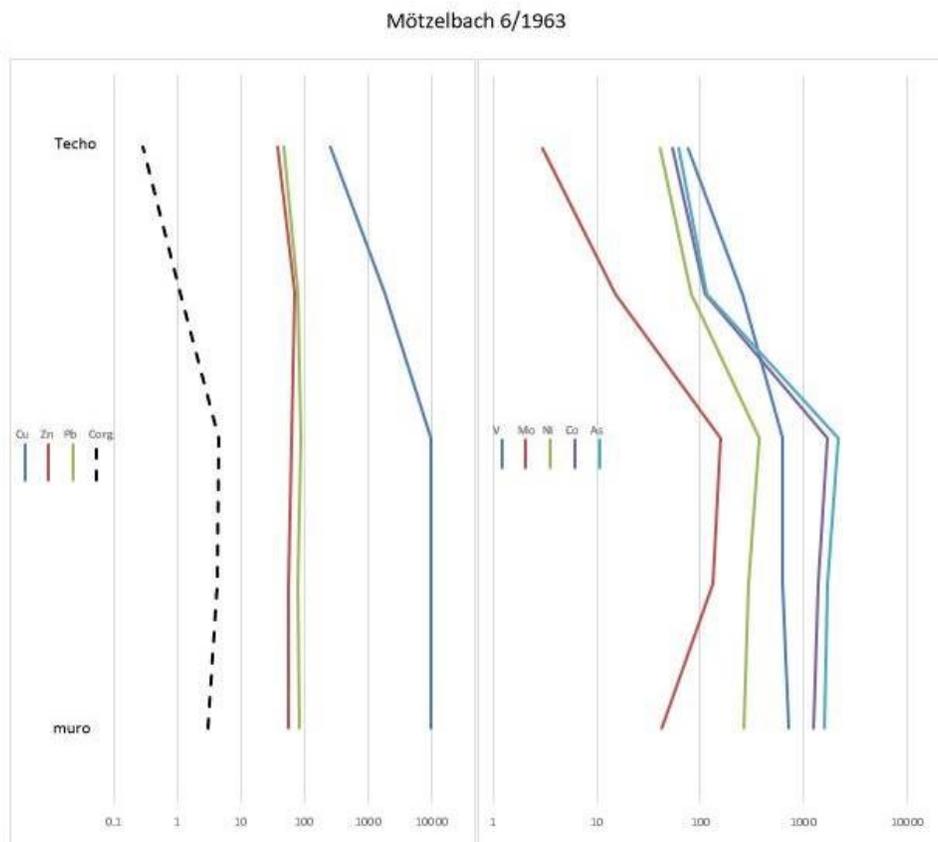


Figura 19. Gráfico comparativo en escala logarítmica de elementos con respecto a la estratigrafía del sondeo Fe Motzelbach 6/1963. Los elementos se representan en ppm, exceptuando el C_{org} (%).

La figura 21 ilustra las variaciones en el afloramiento de Lange Wand, donde se observa que tanto el Zn como el Pb superan en límite de detección de 10000 ppm en las primeras cuatro muestras, mientras que los contenidos de Cu superan los 700 ppm sólo en la primera muestra, descendiendo progresivamente hasta el techo de la serie. De igual manera, el C_{org} exhibe un descenso significativo en las últimas dos muestras de techo. Finalmente, los elementos trazas siguen la misma tendencia que los metales y C_{org} , exceptuando la última muestra que en todos los casos evidencian una leve recuperación en sus contenidos, exceptuando el Mo que desciende hasta casi 50 ppm.

El descenso en los porcentajes y contenidos que se observa en el afloramiento de Lange Wand está respaldado por cambios litológicos al final de la secuencia, con lo que los elementos tienden a concentrarse en pizarras negras, mientras que la ocurrencia de pizarras margosas en el techo de la serie radica en un descenso de cada elemento.

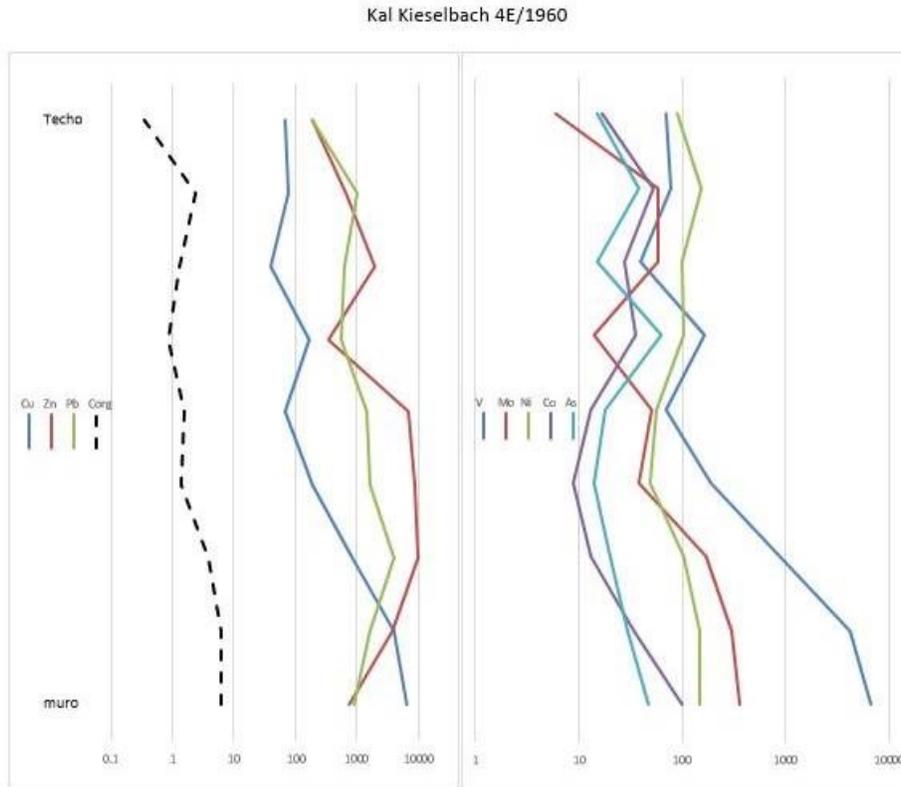


Figura 20. Gráfico comparativo en escala logarítmica de elementos con respecto a la estratigrafía del sondeo Kal Kieselbach 4E/1960. Los elementos se representan en ppm, exceptuando el C_{org} (%).

Las variaciones composicionales del afloramiento de Stollenmundloch 2 se grafican en la figura 22, demostrando altos contenidos de Pb y Zn en casi todas las muestras, mientras que el Cu sólo supera los 1000 ppm en la muestra de techo. En lo que respecta al C_{org} , éste muestra un descenso progresivo en sus porcentajes sin enriquecimientos que demuestren cambios en las condiciones del medio. Sin embargo, los elementos trazas exhiben algunos cambios a lo largo de la secuencia estratigráfica. Por ejemplo, Tanto el Co como el As muestran una tendencia lineal similar a la vista en el Cu, con un aumento importante en su contenido en la muestra techo, alcanzando los 454 y 899 ppm, respectivamente; mientras que el resto de los elementos acompaña las tendencias del C_{org} disminuyendo la cantidad progresivamente. Cabe recordar que la secuencia estratigráfica del afloramiento de Stollenmundloch 2 está conformada sólo por pizarras negras con variaciones texturales y por la ocurrencia de silicificación con distintas intensidades en dos muestras, por lo que los cambios en los elementos de

interés no están relacionados con variaciones litológicas como en las demás zonas, si no que probablemente con cambios en las condiciones del medio en que se formaron.

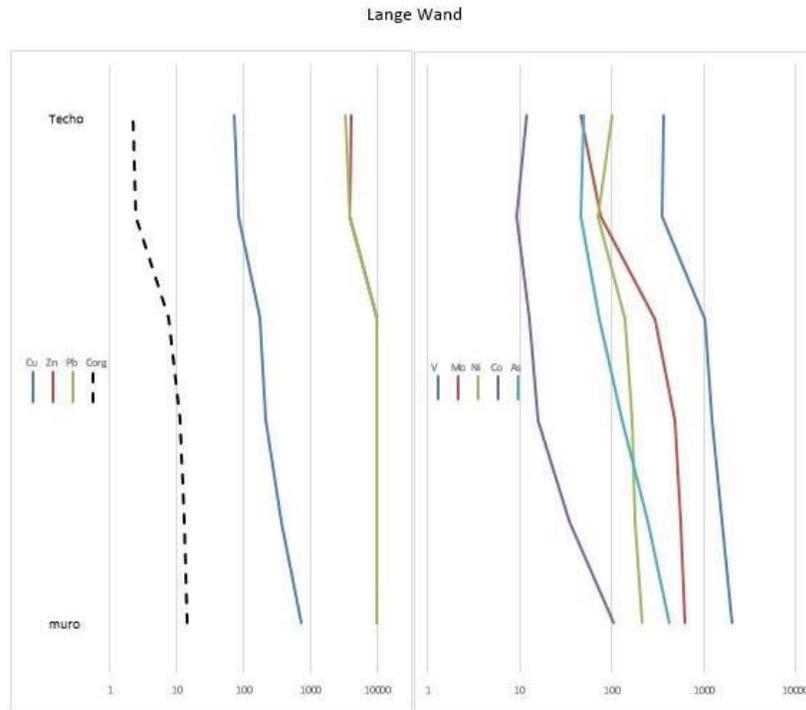


Figura 21. Gráfico comparativo en escala logarítmica de elementos con respecto a la estratigrafía del afloramiento Lange Wand. Los elementos se representan en ppm, exceptuando el C_{org} (%).

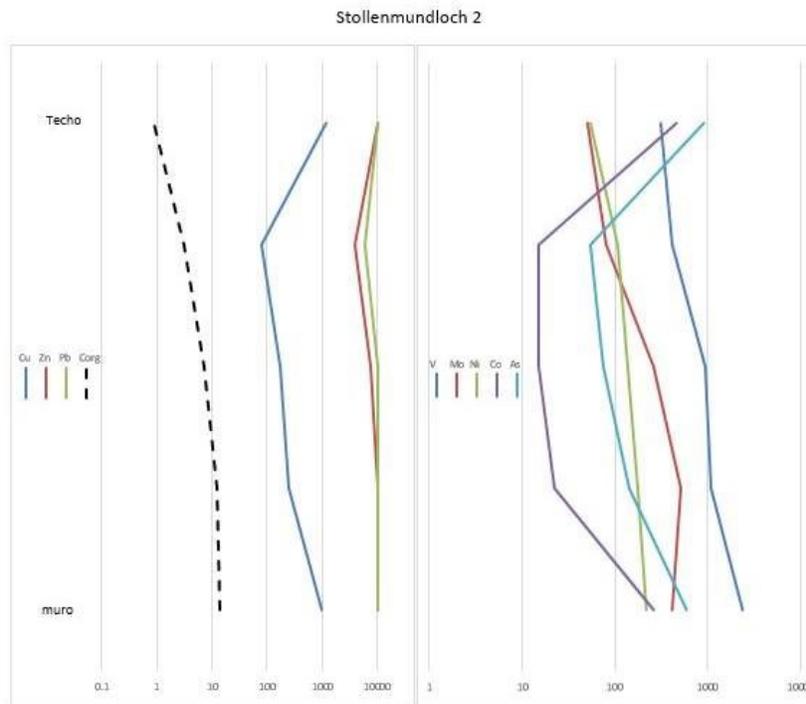


Figura 22. Gráfico comparativo en escala logarítmica de elementos con respecto a la estratigrafía del afloramiento Stollenmundloch 2. Los elementos se representan en ppm, exceptuando el C_{org} (%).

Finalmente, las muestras recolectadas en los puntos B y C de la mina Wettelrode (zona 4), muestran variaciones en los elementos con mayores y menores contenidos. Así, en Wettelrode B (Fig. 23) ambas muestras de muro alcanzan el límite de detección para el Cu, mientras que en la muestra ubicada en el medio de la secuencia supera el límite en su contenido de Pb. Por otro lado, el Zn sólo aumenta en su muestra de techo llegando a los 1200 ppm como valor máximo. El C_{org} exhibe diferencias muy leves entre las tres muestras, ilustrando un leve enriquecimiento y posterior descenso en la muestra de techo. En cuanto a los elementos trazas, el As es el que demuestra mayores variaciones, mientras que el resto de los elementos no evidencian grandes cambios.

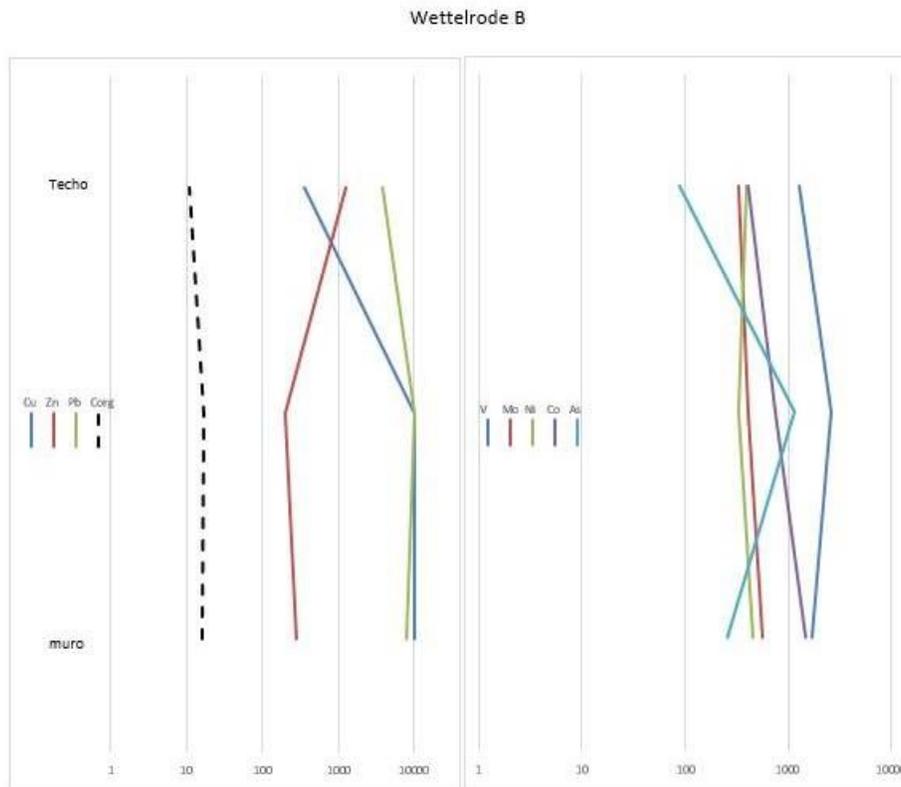


Figura 23. Gráfico comparativo en escala logarítmica de elementos con respecto a la estratigrafía de Wettelrode B. Los elementos se representan en ppm, exceptuando el C_{org} (%).

Por último, la figura 24 compara las cuatro muestras del punto Wettelrode C, donde en su muestra de muro exhibe los contenidos más altos de Cu superando el límite de detección, mientras que, en el techo de la serie ocurre lo mismo con el Zn, acompañado del contenido más alto de Pb. El C_{org} acompaña en general la tendencia del Cu, por lo que evidencia un ligero aumento en su muestra de techo, al igual que lo mostrado por los elementos trazas, exceptuando el As en este caso.

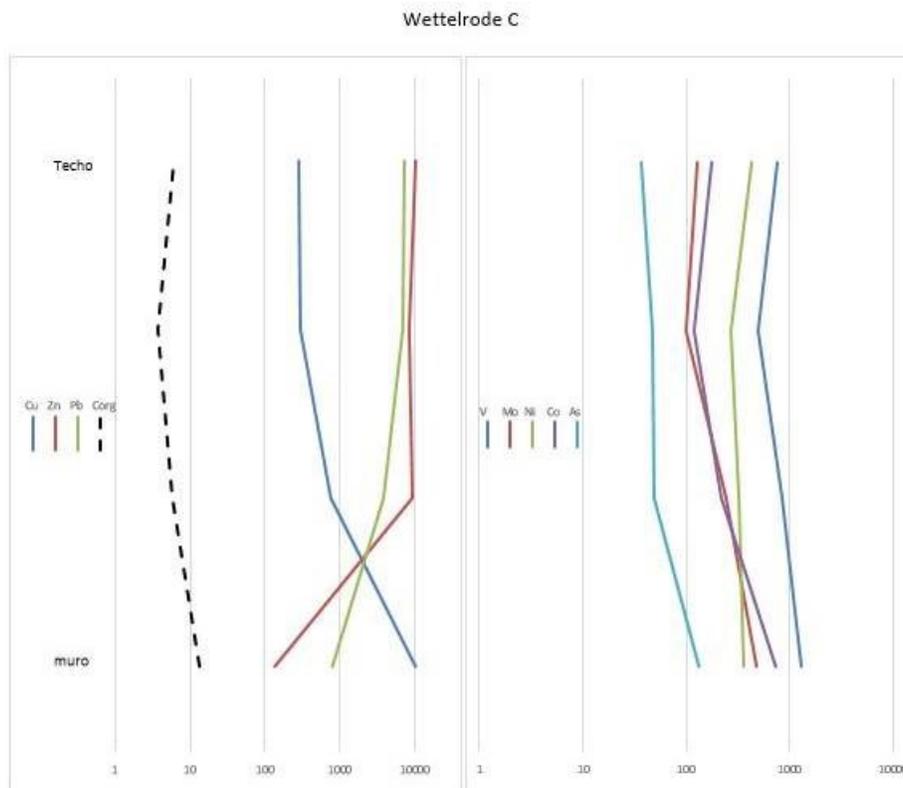


Figura 24. Gráfico comparativo en escala logarítmica de elementos con respecto a la estratigrafía de Wettelrode C. Los elementos se representan en ppm, exceptuando el C_{org} (%).

4. Discusión

La información geoquímica de las secuencias de Kupferschiefer aportada en este estudio, en conjunto con las características litológicas de todas las áreas, permiten una evaluación de las condiciones redox bajo las cuales se formaron cada una de las zonas muestreadas. De esta manera y tal como se explica en el apartado de metodología, se han separado los análisis acordes a su posición geográfica y tipo de muestra, por lo que las interpretaciones litogeoquímicas se adaptan tanto al contexto sedimentario al momento de formación como a los procesos que dieron lugar a la mineralización en cada una de ellas.

De modo general y según lo observado en las figuras 6 y 7, las muestras de todas las zonas exhiben anomalías positivas en elementos como Ca, Fe, Mn, Mg y Sr; esto sumado a lo que ilustra la figura 11, se puede decir que las litologías de algunas zonas de estudio se componen en una parte importante por carbonatos, mientras que

otras por una parte importante de materia orgánica. Por otro lado, y tal como se graficó en la figura 10, los sedimentos que dieron lugar a las Kupferschiefer estudiadas provienen desde fuentes similares. La mayoría de los sedimentos tienen su origen en rocas formadas en un arco magmático continental, mientras que algunas muestras provienen de un margen activo. Es por ello que se puede entender que los sedimentos son de carácter detrítico fino a muy fino según indican las litologías descritas, mientras que la presencia de los carbonatos correspondería al cemento de éstas. No obstante, las zonas de estudio presentan diferencias en las condiciones del medio en que se formaron, las cuales se describen a continuación:

- **Zona 1: Sondeos Fe Motzelbach 2/1961 y Fe Motzelbach 6/1963**

Las muestras recolectadas desde los sondeos de la zona 1 evidencian condiciones redox que varían sutilmente a lo largo de la secuencia, y con algunos matices que dependen en este caso de la litología presente. Acorde a lo ilustrado en las figuras 13 a 19, las condiciones redox han sido anóxicas en ambos sondeos de esta zona, con algunas evidencias de condiciones euxínicas para el sondeo Fe Motzelbach 2/1961 según los límites establecidos por Hoffmann *et al* (1998) en la figura 14, y las cuales cambian a condiciones oxidantes hacia el final de la secuencia analizada.

Según lo graficado en la figura 13 A-B, la disminución progresiva de C_{org} es independiente del porcentaje de S_{tot} , por lo que el primero no es el factor que limitó la formación de sulfuros, lo cual indicaría que al momento de la formación del Kupferschiefer existía la cantidad suficiente de azufre libre en el sistema, considerando incluso que los porcentajes de C_{org} han sido bajos en general acorde a lo ilustrado en la figura 11 (Berner, 1982; Leventhal, 1983; Berner, 1984; Raiswell & Berner, 1985; Raiswell & Berner, 1986). Adicionalmente, se puede observar en la figura 15 que los contenidos de Fe son suficientes para la formación de sulfuros, a pesar de las bajas tasas de sedimentación evidenciadas por la figura 16 donde la acumulación de U_{auth} es relativamente alta. Por lo tanto, es probable que la cuenca en que se formaron los Kupferschiefer de la zona 1 haya estado parcialmente cerrada y con condiciones redox relativamente estables.

Estas condiciones cambian notoriamente al final de la secuencia en ambos casos. Según ilustra la misma figura 16, la muestra de techo en ambos sondeos evidencia una falta de acumulación de U_{auth} , lo que según Wignall & Myers (1988) podría reflejar una tasa de sedimentación relativamente mayor a las demás muestras de la zona. Esto se traduce en un cambio de condiciones redox hacia un medio oxidante, graficado en la figura 14 (Calvert & Pedersen, 1993; Jones & Manning, 1994; Hoffman *et al*, 1998; Algeo & Maynard, 2004).

Este cambio en las condiciones redox del medio radica en un descenso notorio en los contenidos de C_{org} en el techo de la secuencia, tal como se puede observar en las figuras 18 y 19, lo cual influye en la precipitación del Cu, Zn y Pb. En ambos

sondeos de la zona 1, los ligeros aumentos de materia orgánica se traducen en una mayor precipitación de Cu, exceptuando la muestra de techo cuya relación es inversa, lo cual puede interpretarse que bajo condiciones anóxicas, la presencia de C_{org} está directamente relacionada a la formación de sulfuros de Cu. Cabe destacar que la relación directamente proporcional entre la materia orgánica y el Cu en la zona 1, no depende de la cantidad presente en el medio, dado que en el sondeo Fe Motzelbach 2/1961 las cantidades promedian los 250 ppm, mientras que en el sondeo de Fe Motzelbach 6/1963 el contenido de Cu supera el límite de detección de 10000 ppm en tres muestras, promediando cerca de 6500 ppm en su totalidad. Se puede agregar además que las variaciones de C_{org} descritas están relacionadas con la litología de la muestra, así, los mayores contenidos de materia orgánica se presentan en las pizarras negras y pizarras arenosas, mientras que estas descienden notoriamente en las areniscas en ambos sondeos. De esta manera, se puede decir que la característica principal que dio lugar al atrapamiento de los fluidos necesarios para la formación de los sulfuros ha sido de carácter litológico.

- **Zona 2: Sondeo Kal Kieselbach 4E/1960**

A pesar de que las condiciones redox del sistema en que se originó la secuencia estratigráfica de la zona 2 presenta similitudes con las condiciones observadas en la zona 1, éstas reflejan diferencias considerables entre sí en los porcentajes y concentraciones de los elementos de interés. Tal como se observa en la figura 14, las muestras de Kal Kieselbach 4E/1960 se formaron en condiciones anóxicas exceptuando la muestra de techo que según los límites establecidos por Jones & Manning (1994) y Hoffmann *et al* (1998), se originó bajo condiciones oxidantes. Por otro lado, según indica la figura 11, la mayoría del carbono presente es de tipo inorgánico, con lo cual las rocas de esta zona (en su mayoría areniscas) reflejan contenidos importantes de carbonatos como cemento principal y a su vez, bajos contenidos de C_{org} . Adicionalmente, se puede observar un aumento en las tasas de sedimentación hacia techo reflejado en la baja acumulación de U_{auth} (Fig. 16; Wignall & Myers, 1988) y en el aumento de los porcentajes de Fe como parte de los sedimentos depositados (Fig. 15 C), lo cual no acompaña una variación notoria en el porcentaje de S_{tot} (Fig. 13 C) que permanecen bajos a nivel general. Esto evidencia que la sedimentación no ayudó a generar un enterramiento importante de materia orgánica, con lo que los procesos de sulfato-reducción no fueron los suficientes para generar el azufre necesario que contribuyera más adelante a la formación de pirita diagenética utilizando los sedimentos ricos en Fe reactivo y posteriormente a la formación de sulfuros metálicos, con lo que las concentraciones tanto de Cu como de Zn y Pb permanecen relativamente bajas (Fig. 20).

La relación que existe entre la litología, la cantidad de materia orgánica y la precipitación de los metales también presenta algunas similitudes con respecto a la

zona 1. De esta manera, en el sondeo de Kal Kieselbach 4E/1960 los contenidos más altos de C_{org} se presentan en las pizarras negras del muro de la secuencia, coincidiendo con las mayores concentraciones de Cu, y cuyos contenidos descienden en conjunto hacia techo de la secuencia (Fig. 20). Sin embargo, la precipitación de Zn y Pb resulta de manera inversa al Cu, con lo que, bajo condiciones anóxicas, no puede establecerse una relación genética con el C_{org} en este caso.

- **Zona 3: Afloramientos Lange Wand y Stollenmundloch 2**

Las muestras recolectadas en la zona 3 reflejan similitudes genéticas dada la proximidad entre ambos puntos de muestreo. En ambos casos, la litología predominante consiste en pizarras negras con contenidos de C_{org} que en casi la mitad de las muestras supera el 10% en peso y promedian el 8%, por lo que la mayoría del carbono presente es de origen orgánico (Fig. 11) y con algunas muestras con presencia mayor de carbono inorgánico hacia el inicio de la secuencia en ambos afloramientos. Adicionalmente, la figura 14 exhibe a las muestras de muro en rangos euxínicos pero con una rápida variación hacia las condiciones anóxicas que se mantuvieron hasta casi el final de la sedimentación. Sin embargo, como se puede observar en la figura 13 D-E, los porcentajes de S_{tot} son considerablemente bajos, por lo que la cantidad de sulfato en el sistema no fue suficiente para consumir toda la materia orgánica disponible en el medio o incluso, que la materia orgánica disponible sea de origen continental (lignina) lo cual no favorece una mayor actividad bacteriana para los procesos de sulfato-reducción. A esto se le puede agregar los altísimos factores de enriquecimiento para el U, y sobre todo en el Mo (Figs. 17 D-E), como también los valores positivos en general visualizados en las figuras 16 D-E para las acumulaciones de U_{auth} , lo cual indica un ambiente anóxico general y unas bajas tasas de sedimentación sobre todo en las muestras de muro, con lo cual, se puede interpretar que tanto en Lange Wand como en Stollenmundloch 2, la cuenca en que se formaron las Kupferschiefer se encontraba cerrada o mayormente restringida. Dadas estas condiciones, las concentraciones de los elementos en la figura 21 demuestra que los cambios litológicos hacia techo en Lange Wand parecen haber gatillado un descenso en los contenidos de metales sin variar las condiciones redox del medio. Mientras que en el caso de Stollenmundloch 2, las variaciones se presentan en el final de la secuencia estratigráfica (Fig. 22), demostrando un enriquecimiento en los metales y elementos como Co, As y según indica la figura 15 E un ligero aumento en el contenido de azufre y Fe, alcanzando casi los valores de la muestra de muro; mientras que la materia orgánica y el resto de elementos continúa disminuyendo hacia el techo de la secuencia. Además, se puede observar en la figura 14 que la relación de $V/(V+Ni)$ aumenta, por lo que una interpretación posible es que se haya establecido una recuperación de las condiciones cercanas a las euxínicas que permitieron una entrada de reactivos al sistema, lo cual favoreció la precipitación de los metales hacia el techo de la secuencia.

- **Zona 4: Mina Wettelrode (B y C)**

Para finalizar, los análisis realizados a las muestras recolectadas en los puntos B y C del interior de la mina de Wettelrode, exhiben grandes similitudes con respecto a lo observado en la zona 3. La litología predominante consiste en pizarras negras, exceptuando en el techo del punto C que consiste en areniscas de grano fino con intercalaciones milimétricas de pizarra negra, lo cual evidencia un ligero aumento en las tasas de sedimentación hacia el final de la serie, respaldado además por las menores acumulaciones de U_{auth} según la figura 16 G. Los porcentajes de C_{org} en esta zona son los más altos, alcanzando el 17.3% en el muro del punto B, y en el cual se aprecia una muy baja cantidad de carbonatos debido a que el porcentaje de C_{tot} es muy similar (Fig. 11). A esto se puede agregar que la relación con el S_{tot} es un tanto distinta entre ambos puntos, ya que en B se ilustra una disminución del contenido en S_{tot} (Fig. 13 F) mientras que en el punto C se aprecia que los valores están ligeramente sobre la curva normal de Raiswell & Berner (1986), con lo que al igual que en los afloramientos de Lange Wand y Stollenmundloch 2, se puede decir que la actividad sulfato reductora no fue suficiente para consumir la totalidad de la materia orgánica, muy probablemente por el agotamiento del sulfato disponible, lo que sugiere la posibilidad de una cuenca cerrada o restringida parcialmente, aun cuando al comienzo de la sedimentación en el punto B evidencia condiciones cercanas a las euxínicas (Fig. 14), las cuales migran rápidamente a condiciones anóxicas. De esta manera, se puede entender que en el caso del punto B, las variaciones en los contenidos de los metales ocurrió debido a cambios en las condiciones del medio, favoreciendo la precipitación de Cu y Pb bajo condiciones cercanas a las euxínicas, mientras que en condiciones anóxicas, favoreció una mayor precipitación de Zn disminuyendo las dos anteriores de manera considerable. Por otro lado, en el punto C el factor determinante para la precipitación diferenciada de los metales pudo haber sido el cambio litológico, encontrando mayores contenidos de Pb y Zn en las litologías con mayor contenido detrítico, siempre bajo condiciones anóxicas.

5. Conclusiones

Los depósitos minerales de tipo Kupferschiefer consisten en secuencias estratigráficas de pizarras negras poco potentes que se caracterizan por albergar mineralización de tipo polimetalica y abundante contenido de materia orgánica, cuyos yacimientos explotados históricamente se concentran en las zonas de Alemania central y el oeste de Polonia, exhibiendo características muy similares a nivel general, pero con distintas interpretaciones genéticas a lo largo del tiempo.

El presente estudio contempla 42 muestras de tres sondeos (Fe Motzelbach 2/1961, Fe Motzelbach 6/1963 y Kal Kieselbach 4E/1960), dos afloramientos (Lange Wand y Stollenmundloch 2) y dos sitios de muestreo al interior de la mina de Wettelrode (B y C), clasificados en 4 zonas diferentes acordes a su proximidad geográfica. Las principales diferencias que presentan las zonas de estudio se observa tanto en la composición general de las rocas muestreadas, como también en las litologías descritas para cada ejemplo y también en las condiciones del medio en las cuales se formaron las secuencias estratigráficas. Así, las características redox de la cuenca o el tipo de esta se refleja en las cantidades presentes de C_{org} y S_{tot} , lo cual puede representar un factor limitante para la precipitación de elementos como el Cu, Pb y Zn.

De esta manera, se ha observado que tanto en la zona 1 como en la zona 2 el factor limitante del sistema es el porcentaje de C_{org} , el cual promedia alrededor del 3% en los tres sondeos y que disminuye notablemente hacia techo dadas las condiciones oxidantes que primaron al final de la sedimentación. Sin embargo, los contenidos de metales en la zona 1 es mayor que en la zona 2, lo cual puede deberse tanto a la mayor presencia de pizarras negras como a los ligeramente mayores contenidos de S_{tot} en el sistema. Además, en los tres sondeos ha logrado establecerse una relación directamente proporcional entre el C_{org} y el Cu bajo condiciones anóxicas, por lo que estarían genéticamente relacionados.

Por otro lado, el porcentaje de C_{org} en las zonas 3 y 4 es considerablemente mayor que en los casos anteriores, lo cual acompaña a la mayor presencia de pizarras negras en los afloramientos de Lange Wand, Stollenmundloch 2 y los puntos B y C de la mina Wettelrode. No obstante, el porcentaje de S_{tot} indica que los procesos de sulfato-reducción no fueron suficientes para consumir la totalidad de la materia orgánica disponible.

Por lo tanto, al establecer la ocurrencia de factores que actuarían como limitantes para la formación de los sulfuros, se cree que las rocas que dieron lugar a las

Kupferschiefer estudiadas se han formado en un régimen de cuenca cerrada o parcialmente restringida, con ligeras variaciones en las tasas de sedimentación que aportan sedimentos con contenidos suficientes de Fe reactivo, el cual en parte interactúa con los porcentajes disponibles de C_{org} y S_{tot} , aun cuando las condiciones redox han sido propicias durante las etapas de sedimentación y diagénesis.

Agradecimientos

Este trabajo se ha financiado en el marco del proyecto MOS referencia CGL2016-79204-R, por lo que agradezco la oportunidad de colaborar que se me ha brindado. Agradezco tremendamente y me encuentro en deuda con Dr. Reinaldo Sáez y Dra. Carmen Moreno por su tremenda paciencia pero sobre todo por su guía siempre acertada y valiosa, sin duda han contribuido a enriquecer y mejorar el presente trabajo. Finalmente, agradezco a la Universidad Internacional de Andalucía y Universidad de Huelva por brindar sus instalaciones y personal siempre dispuesto a colaborar con los estudiantes y profesorado.

Referencias

- Algeo, T. J., & Maynard, J. B. (2004). Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chemical Geology*, 206, 289-318.
- Algeo, T. J., & Tribouillard, N. (2009). Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation. *Chemical Geology*, 268, 211-225.
- Algeo, T. J., Schwark, L., & Hower, J. C. (2004). High-resolution geochemistry and sequence stratigraphy of the Hushpuckney Shale (Swope Formation, eastern Kansas): implications for climato-environmental dynamics of the Late Pennsylvanian Midcontinent Seaway. *Chemical Geology*, 206, 259-288.
- Arthur, M. A., & Sageman, B. B. (1994). Marine black shales: Depositional Mechanisms and Environments of Ancient Deposits. *Annual Reviews Earth Planet Sci.*, 22, 499-551.
- Bechtel, A., Sun, Y., Puttmann, W., Hoernes, S., & Hoefs, J. (2001). Isotopic evidence for multi-stage base metal enrichment in the Kupferschiefer from the Sangerhausen Basin, Germany. *Chemical Geology*, 176, 31-49.
- Berner, R. A. (1982). Burial of Organic Carbon and Pyrite Sulfur in the Modern Ocean: Its Geochemical and Environmental Significance. *American Journal of Science*, 282, 451-473.

- Berner, R. A. (1984). Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 605-615.
- Bhatia, M. R., & Crook, K. A. (1986). Trace elements characteristic of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins. *Contributions to mineralogy and petrology*, 92, 181-193.
- Borg, G., Piestrzynski, A., Bachmann, G. H., Puttmann, W., Walther, S., & Fiedler, M. (2012). An Overview of the European Kupferschiefer Deposits. *Special Publication*, 16, 455-486.
- Byers, C. W. (1977). Biofacies Patterns in Euxinic Basins: A General Model. *Special Publication*(25), 5-17.
- Calvert, S. E., & Pedersen, T. F. (1993). Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: Implications for the geological record. *Marine Geology*, 113, 67-88.
- Canfield, D. E. (1994). Factors influencing organic carbon preservation in marine sediments. *Chemical Geology*, 114, 315-329.
- Condie, K. (1993). Chemical composition and evolution of the upper continental crust: Contrasting results from surface samples and shales. *Chemical Geology*, 104, 1-37.
- Condie, K. (2004). Supercontinents and superplume events: distinguishing signals in the geologic record. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 146, 319-332.
- Dean, W. E., & Arthur, M. A. (1989). Iron-sulfur-carbon relationships in organic-carbon-rich sequences I: Cretaceous western interior seaway. *American Journal of Science*, 289, 708-743.
- Dean, W. E., & Arthur, M. A. (1998). Geochemical Expressions of Cyclicity in Cretaceous Pelagic Limestone Sequences: Niobrara Formation, Western Interior Seaway. *Special Publication*(6), 227-255.
- Demaison, G. J., & Moore, G. T. (1980). Anoxic Environments and Oil Source Bed Genesis. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 64(8), 1179-1209.
- Eastoe, C. J., & Gustin, M. M. (1996). Volcanogenic massive sulfide deposits and anoxia in the Phanerozoic oceans. *Ore Geology reviews*, 10, 179-197.
- Haq, B. U., Hardenbol, J., & Vail, P. R. (1987). Chronology of Fluctuating Sea Levels Since the Triassic. *Science*, 235, 1156-1167.
- Hoffman, D. L., Algeo, T. J., Maynard, J. B., Joachimski, M. M., Hower, J. C., & Jaminski, J. (1998). Regional and Stratigraphic Variation in Bottomwater Anoxia in Offshore Core Shales of Upper Pennsylvanian Cyclothems from the Eastern

- Midcontinent Shelf (Kansas), U.S.A. In J. Schieber, W. Zimmerle, & P. Sethi, *Shales and Mudstones I* (pp. 243-269). Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung.
- Jones, B., & Manning, D. A. (1994). Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chemical Geology*, *111*, 111-129.
- Jowett, E. C. (1986). Genesis of Kupferschiefer Cu-Ag Deposits by Convective Flow of Rotliegende Brines during Triassic Rifting. *Economic Geology*, *81*(8), 1823-1837.
- Keith, S. B., Spieth, V., & Rasmussen, J. C. (2018). Zechstein-Kupferschiefer Mineralization Reconsidered as a Product of Ultra-Deep Hydrothermal, Mud-Brine Volcanism. In A. Al-Juboury, *Contributions to Mineralization*. Intech. doi:10.5772/intechopen.72560
- Kettler, R. M. (2000). The interaction of organic matter and fluids during the genesis of some precious metal and volcanogenic massive sulfide deposits. In T. H. Giordano, R. M. Kettler, & S. A. Wood, *Ore genesis and exploration: the roles of organic matter* (pp. 301-313). Boulder, CO, USA: Economic Geology.
- Kucha, H. (1990). Geochemistry of the Kupferschiefer, Poland. *Geologische Rundschau*, *79*(2), 387-399.
- Leventhal, J. S. (1979). The relationship between organic carbon and sulfide sulfur in recent and ancient marine and euxinic sediments. *American Geophysical Union*, *60*, 282.
- Leventhal, J. S. (1983). An interpretation of carbon and sulfur relationships in Black Sea sediments as indicators of environments of deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *47*, 133-137.
- Leventhal, J. S. (1995). Carbon-sulfur plots to show diagenetic and epigenetic sulfidation in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *59*(6), 1207-1211.
- McLennan, S. M. (2001). Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *2*.
- McLennan, S. M., Hemming, S., McDaniel, D. K., & Hanson, G. N. (1993). Geochemical approaches to sedimentation, provenance, and tectonics. *Special Paper*, *284*, 21-40.
- McManus, J., Berelson, W. M., Klinkhammer, G. P., Hammond, D. E., & Holm, C. (2005). Authigenic uranium: relationship to oxygen penetration depth and organic carbon rain. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *69*(1), 95-108.
- Morford, J. L., & Emerson, S. (1999). The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *63*(11), 1735-1750.

- Morford, J. L., Martin, W. R., & Carney, C. M. (2009). Uranium diagenesis in sediments underlying bottom waters with oxygen content. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 2920-2937.
- Nesbitt, H. W. (2003). Petrogenesis of siliciclastic sediments and sedimentary rocks. In J. W. Lydon, *Geochemistry of sediments and sedimentary rocks. Evolutionary considerations to mineral deposit-forming environments*. Ottawa: Geological Survey of Canada.
- Oszczepalski, S. (1999). Origin of the Kupferschiefer polymetallic mineralization in Poland. *Mineralium Deposita*, 34, 599-613.
- Pedersen, T. F., & Calvert, S. E. (1990). Anoxia vs. Productivity: What Controls the Formation of Organic-Carbon-Rich Sediments and Sedimentary Rocks? *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 74(4), 454-466.
- Raiswell, R., & Berner, R. (1985). Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. *American Journal of Science*, 285, 710-724.
- Raiswell, R., & Berner, R. (1986). Pyrite and organic matter in Phanerozoic normal marine shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 1967-1976.
- Rimmer, S. M., Thompson, J. A., Goodnight, S. A., & Robl, T. L. (2004). Multiple controls on the preservation of organic matter in Devonian-Mississippian marine black shales: geochemical and petrographic evidence. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 215, 125-154.
- Rollinson, H. R. (1993). *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. Harlow: Logman Scientific and technical.
- Ross, D. J., & Bustin, R. M. (2009). The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs. *Marine and Petroleum Geology*, 26, 916-927.
- Sáez, R., Moreno, C., González, F., & Ruíz de Almodóvar, G. (2011). Black shales and massive sulfide deposits: causal or casual relationships? Insights from Rammelsberg, Tharsis, and Draa Sfar. *Mineralium Deposita*, 46, 585-614.
- Sageman, B. B., & Lyons, T. W. (2004). Geochemistry of Fine-grained Sediments and Sedimentary Rocks. In F. MacKenzie, *Treatise on Geochemistry 7* (pp. 115-158). Amsterdam: Elsevier.
- Sageman, B. B., E., M. A., Werne, J. P., Ver Straeten, C. A., Hollander, D. J., & Lyons, T. W. (2003). A tale of shales: the relative roles of production, decomposition, and dilution in the accumulation of organic-rich strata, Middle-Upper Devonian, Appalachian basin. *Chemical Geology*, 195, 229-273.
- Speczik, S. (1995). The Kupferschiefer mineralization of Central Europe: New aspects and major areas of future research. *Ore Geology Reviews*, 9, 411-426.

- Speczik, S., & Puttmann, W. (1987). Origin of Kupferschiefer mineralization as suggested by coal petrology and organic geochemical studies. *Acta geologica polonica*, 37(3), 167-187.
- Stow, D. A., Huc, A. -Y., & Bertrand, P. (2001). Depositional processes of black shales in deep water. *Marine and Petroleum Geology*, 18, 491-498.
- Sun, Y., & Puttmann, W. (1997). Metal accumulation during and after deposition of the Kupferschiefer from the Sangerhausen Basin, Germany. *Applied Geochemistry*, 12, 577-592.
- Taylor, S. R., & McLennan, S. M. (1985). *The continental crust: its composition and evolution*. Oxford: Blackwell.
- Taylor, S. R., & McLennan, S. M. (1995). The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics*, 33(2), 241-265.
- Tourtelot, H. A. (1979). Black Shale - Its deposition and diagenesis. *Clays and Clay minerals*, 27(5), 313-321.
- Tribovillard, N., Algeo, T. J., Lyons, T., & Riboulleau, A. (2006). Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology*, 232, 12-32.
- Vaughan, D. J., Sweeney, M., Friedrich, G., Diedel, R., & Haranczyk, C. (1989). The Kupferschiefer: An Overview with an Appraisal of the Different Types of Mineralization. *Economic Geology*, 84, 1003-1027.
- Wedepohl, K. H. (1971). "Kupferschiefer" as a prototype of syngenetic sedimentary ore deposits. *International Association on Genesis of Ore Deposits*, 3, 268-273.
- Werne, J. P., Sageman, B. B., Lyons, T. W., & Hollander, D. J. (2002). An Integrated Assessment of a "Type Euxinic" Deposit: Evidence for Multiple Controls on Black Shale Deposition in the Middle Devonian Oatka Creek Formation. *American Journal of Science*, 302, 110-143.
- Wignall, P. B. (1994). *Black shales*. Oxford: Oxford Monographs on Geology and Geophysics Oxford University press.
- Wignall, P. B., & Myers, K. J. (1988). Interpreting benthic oxygen levels in mudrocks: A new approach. *Geology*, 16, 452-455.

Anexos

Anexo 1: Resultados de los análisis químicos realizados a las 42 muestras de Kupferschiefer de Turingia y Alta Sajonia, Alemania. Elementos mayores analizados con fluorescencia de rayos X.

Ubicación muestras	Elemento Método Unidades	SiO2 XRF %	Al2O3 XRF %	Fe2O3 XRF %	MgO XRF %	CaO XRF %	Na2O XRF %	K2O XRF %	P2O5 XRF %	MnO XRF %	TiO2 XRF %	Cr2O3 XRF %	LOI XRF %	SUM XRF
	PAAS	62.8	18.9	7.2	2.2	1.3	1.2	3.7	0.16	0.11	1	-	-	-
Fe Motzelbach 2/1961	CU-SH-001	36	11.8	4.36	6.58	9.86	0.88	2.4	0.12	0.2	0.58	0.03	23.5	96.5
Fe Motzelbach 2/1961	CU-SH-002	20.7	7.75	3.9	9.49	16	1.21	1.53	0.08	0.31	0.33	0.01	27.1	88.5
Fe Motzelbach 2/1961	CU-SH-003	17.6	6.47	3.52	11.8	19.3	0.68	1.23	0.07	0.38	0.27	<0.01	32.3	93.7
Fe Motzelbach 2/1961	CU-SH-004	22.2	7.71	3.72	9.64	16.3	0.79	1.48	0.09	0.32	0.35	0.02	29	91.8
Fe Motzelbach 2/1961	CU-SH-005	23.5	6.59	3.55	9.65	16.8	0.86	1.16	0.1	0.31	0.36	0.01	28.4	91.5
Fe Motzelbach 2/1961	CU-SH-006	29	8.24	3.53	9.58	15.1	0.83	1.54	0.1	0.31	0.42	0.03	26.3	95.2
Fe Motzelbach 2/1961	CU-SH-007	15.2	4.19	3.03	13.1	23.1	0.32	0.62	0.06	0.58	0.21	<0.01	34.7	95.2
Fe Motzelbach 2/1961	CU-SH-008	14.4	3.86	2.96	13	23.9	0.31	0.57	0.06	0.61	0.19	<0.01	34.5	94.4
Fe Motzelbach 2/1961	CU-SH-009	21.1	6.15	2.89	11.7	19.8	0.51	0.95	0.08	0.52	0.31	<0.01	31.7	95.8
Fe Motzelbach 2/1961	CU-SH-010	47	12.9	4.25	5.23	7.85	1.21	2.28	0.13	0.16	0.72	0.02	16.3	98
Kal Kieselbach 4E/1960	CU-SH-011	28.8	8.48	3.85	1.94	21.7	0.79	1.85	0.12	0.17	0.39	0.01	25.6	93.9
Kal Kieselbach 4E/1960	CU-SH-012	31.3	8.89	3.65	2.13	19.8	0.98	1.94	0.15	0.18	0.43	0.02	25.1	94.7
Kal Kieselbach 4E/1960	CU-SH-013	35.2	9.88	2.94	1.97	17.7	1.6	1.87	0.12	0.15	0.49	0.03	21.4	93.5
Kal Kieselbach 4E/1960	CU-SH-014	23.7	6.49	1.82	1.64	30.7	1.02	1.08	0.08	0.27	0.31	<0.01	28.6	95.7
Kal Kieselbach 4E/1960	CU-SH-015	28.7	7.74	2.55	2.5	25.6	1.14	1.26	0.09	0.25	0.38	0.01	25.8	96
Kal Kieselbach 4E/1960	CU-SH-016	42.3	11.3	10.4	2.18	9.91	1.24	2.51	0.1	0.15	0.56	0.02	12.2	93
Kal Kieselbach 4E/1960	CU-SH-017	20.1	5.95	6.79	9.02	21.1	0.76	1.16	0.07	0.3	0.26	<0.01	31	96.6
Kal Kieselbach 4E/1960	CU-SH-018	49.2	14.7	4.46	1.97	7.7	1.29	3.48	0.12	0.09	0.67	0.02	15.4	99.2
Kal Kieselbach 4E/1960	CU-SH-019	34.4	9.76	4.45	2.93	19.8	0.93	1.95	0.11	0.32	0.46	<0.01	21.3	96.4
Fe Motzelbach 6/1963	CU-SH-020	21.1	7.45	3.28	10.8	17.9	0.39	1.53	0.09	0.56	0.32	0.02	30.4	94
Fe Motzelbach 6/1963	CU-SH-021	18.2	6.67	3.45	10.9	18.9	0.33	1.33	0.07	0.57	0.27	<0.01	30.8	91.7
Fe Motzelbach 6/1963	CU-SH-022	19.1	6.9	3.44	10.6	18.4	0.36	1.38	0.06	0.52	0.3	0.02	29.8	91
Fe Motzelbach 6/1963	CU-SH-023	11.9	3.06	2.4	12.5	25.9	0.21	0.38	0.05	0.72	0.14	<0.01	32.6	90
Fe Motzelbach 6/1963	CU-SH-024	36.4	9.91	3.03	7.66	13.5	0.93	1.66	0.12	0.38	0.56	<0.01	20.9	95

Ubicación muestras	Elemento	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	MnO	TiO2	Cr2O3	LOI	SUM
	Método	XRF	XRF	XRF	XRF	XRF	XRF	XRF	XRF	XRF	XRF	XRF	XRF	XRF
	Unidades	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	-
Lange Wand	CU-SH-025	28.1	8.83	4.8	2.6	11.3	0.81	2.06	0.19	0.29	0.44	0.02	34.5	94.3
Lange Wand	CU-SH-026	26.6	8.1	4.2	4.96	10.7	0.91	1.88	0.2	0.37	0.42	0.01	34.8	93.4
Lange Wand	CU-SH-027	31.1	9.1	3.64	6.12	8.57	0.81	2.14	0.2	0.29	0.48	0.02	32.5	95.2
Lange Wand	CU-SH-028	36.6	10.4	3.34	6.2	8.39	0.5	2.37	0.15	0.3	0.56	0.02	27.8	96.9
Lange Wand	CU-SH-029	21.6	5.71	3.04	12.6	18.6	0.25	1.16	0.09	0.46	0.32	0.01	33.8	97.6
Lange Wand	CU-SH-030	20.2	5.31	3.39	12.9	19	0.27	1	0.08	0.64	0.28	<0.01	34.5	97.6
Stollenmundloch 2	CU-SH-031	37.3	12.5	4.52	2.09	1.95	1.33	3.35	0.21	0.2	0.65	0.03	29	93.6
Stollenmundloch 2	CU-SH-032	21	6.1	2.85	8.69	14.5	0.85	1.36	0.2	0.54	0.32	<0.01	33.8	90.4
Stollenmundloch 2	CU-SH-033	35.5	10	3.6	6.91	9.4	0.7	2.29	0.14	0.37	0.56	0.02	26.6	96.3
Stollenmundloch 2	CU-SH-034	26.7	7.31	2.85	11.1	15.4	0.42	1.63	0.1	0.46	0.39	0.01	30.3	96.8
Stollenmundloch 2	CU-SH-035	62.1	10.5	4.38	2.2	2.46	1.4	1.94	0.19	0.44	0.47	<0.01	10	96.2
Int Mina Wettelrode	CU-SH-036	39.1	11.7	4.21	3.81	5.31	0.89	2.74	0.24	0.14	0.63	0.03	27.5	96.5
Int Mina Wettelrode	CU-SH-037	31.9	11.1	5.43	1.47	2.19	1.23	2.8	0.24	0.02	0.58	0.03	38	95.6
Int Mina Wettelrode	CU-SH-038	31.1	9.69	5.03	1.69	3.2	1.08	2.21	0.47	0.2	0.52	0.02	36.2	91.7
Int Mina Wettelrode	CU-SH-039	27.9	8.45	6.06	2.05	9.36	0.9	1.54	0.32	0.24	0.46	0.03	30.4	87.9
Int Mina Wettelrode	CU-SH-040	41.7	11.9	3.55	3.6	9.02	1.1	2.78	0.15	0.23	0.66	0.01	20.9	95.7
Int Mina Wettelrode	CU-SH-041	44.1	12.7	3.16	4.13	7	1.14	2.9	0.13	0.2	0.68	0.02	18.9	95.2
Int Mina Wettelrode	CU-SH-042	42.2	12.8	3.13	3.57	6.56	1.36	3.02	0.13	0.15	0.67	0.02	22.7	96.4

Anexo 2: Resultados de los análisis químicos realizados a las 42 muestras de Kupferschiefer de Turingia y Alta Sajonia, Alemania. Elementos menores y trazas analizados mediante digestión de agua regia, ICP de emisión e ICP masa.

Ubicación	Elemento	Rb	Ba	Cs	V	Sr	Mo	Co	Ni	Cr	Sc	Y	Th	U	Pb	Zr	Hf	Nb	Sn
	Método	Fus	Fus	Fus	Fus	Fus	Fus	Fus	Fus	Fus	Fus	Fus	Fus	Fus	Fus	Fus	Fus	Fus	Fus
	Unidades	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
	PAAS	160	650	15	150	200	1	23	55	-	16	27	14.6	3.1	20	210	5	19	4
Fe Mot 2/1961	CU-SH-001	152	275	55.5	1096	135	70	193	141	166	10	20.5	11.4	19.52	795	146	4	13	4
Fe Mot 2/1961	CU-SH-002	107	129	44.9	703	150	137	185	145	100	6	13.4	6.7	15.3	1132	65.6	2	8	3
Fe Mot 2/1961	CU-SH-003	87.1	111	35.2	599	104	78	152	107	84	6	13	5.2	13.34	568	53.6	1	7	3
Fe Mot 2/1961	CU-SH-004	102	150	41.6	718	161	200	103	137	94	7	14.3	7.3	15.38	3672	78.6	2	8	3
Fe Mot 2/1961	CU-SH-005	81.2	229	28.9	967	210	283	39	133	104	6	16.7	7.8	14.32	2855	110	3	9	3
Fe Mot 2/1961	CU-SH-006	102	265	36.1	933	133	51	28.8	111	123	7	17.9	9.2	8.35	2817	127	4	10	3
Fe Mot 2/1961	CU-SH-007	49.2	197	17.2	353	202	18	10.7	69	51	<5	12	4.7	4.49	1693	56.9	2	5	1
Fe Mot 2/1961	CU-SH-008	45	200	15	320	246	14	9.3	69	50	<5	11.7	4.3	4.12	1485	56.4	2	4	2
Fe Mot 2/1961	CU-SH-009	74.6	208	26.3	485	176	10	9	105	103	5	15	7	5.73	1312	93	3	7	2
Fe Mot 2/1961	CU-SH-010	146	415	48.3	95	139	10	24	70	72	10	25.8	15.5	6.69	2655	263	7	17	5
Kal Kies 4E/1960	CU-SH-011	106	176	29.8	919	234	361	99.5	148	105	8	23	8.3	22.76	903	115	3	9	3
Kal Kies 4E/1960	CU-SH-012	109	176	30.3	719	228	305	34.6	145	88	8	26.6	9.4	25.58	1698	135	4	10	3
Kal Kies 4E/1960	CU-SH-013	121	184	31.7	565	195	173	13	103	105	8	25.3	9.7	14.38	4162	155	4	12	3
Kal Kies 4E/1960	CU-SH-014	78.6	120	18.7	194	249	38	8.9	48	52	5	19.2	6.6	6.78	1673	102	3	8	2
Kal Kies 4E/1960	CU-SH-015	93.2	149	22.1	227	211	50	13.1	57	62	6	19.4	8.1	6.91	1424	131	4	9	3
Kal Kies 4E/1960	CU-SH-016	137	599	30.4	257	206	14	35.1	104	85	10	21.1	11.9	5.1	556	200	6	13	4
Kal Kies 4E/1960	CU-SH-017	73.5	119	17.9	243	152	58	27.8	101	57	<5	17.3	5.7	6.79	627	80.8	2	6	3
Kal Kies 4E/1960	CU-SH-018	189	319	45.6	484	160	58	52.5	155	137	11	20.4	13.3	7.99	1049	192	5	15	5
Kal Kies 4E/1960	CU-SH-019	120	190	24.8	87	204	6	17	89	58	8	21.5	9.2	3.95	191	138	4	10	3
Fe Mot 6/1963	CU-SH-020	92.9	128	32	717	115	42	1244	267	93	6	14.6	6.1	10.46	84	69	2	8	4
Fe Mot 6/1963	CU-SH-021	82.6	110	28.9	620	163	133	1367	297	80	6	12.7	5.3	11.6	80	55.8	1	6	3
Fe Mot 6/1963	CU-SH-022	83.4	115	30.6	634	159	158	1714	365	77	5	13.4	5.9	13	90	60.7	2	7	3
Fe Mot 6/1963	CU-SH-023	30	158	8.9	256	422	15	111	81	47	<5	10.4	3.3	3.28	81	42.6	1	3	2

Fe Mot 6/1963	CU-SH-024	102	282	29.1	76	186	3	54.7	41	54	8	22.5	11.5	5.01	49	186	5	13	4
---------------	-----------	-----	-----	------	----	-----	---	------	----	----	---	------	------	------	----	-----	---	----	---

Ubicación	Elemento	Rb	Ba	Cs	V	Sr	Mo	Co	Ni	Cr	Sc	Y	Th	U	Pb	Zr	Hf	Nb	Sn
	Método	Fus	Fus	Fus	Fus	Fus	Fus	Fus	Fus	Fus	Fus	Fus	Fus	Fus	Fus	Fus	Fus	Fus	Fus
	Unidades	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Lange Wand	CU-SH-025	137	281	42.8	2048	112	628	104	216	158	8	25.7	8.3	46.1	>10000	120	3	11	3
Lange Wand	CU-SH-026	123	255	40.1	1560	109	566	35	182	123	7	23.4	7.9	45.46	>10000	115	3	10	2
Lange Wand	CU-SH-027	132	214	42.4	1210	104	482	15.9	166	129	8	23.2	8.9	32.09	>10000	148	4	13	3
Lange Wand	CU-SH-028	153	348	49.4	1025	109	294	12.6	140	125	9	23.4	11	17.38	>10000	209	5	18	4
Lange Wand	CU-SH-029	83.1	307	23.5	346	135	76	9.3	70	60	<5	19.3	6	8.2	3829	95	3	7	2
Lange Wand	CU-SH-030	76.2	185	21.2	369	138	47	11.8	100	63	<5	20	5.3	6	3374	83.4	2	7	2
Stollenmundloch 2	CU-SH-031	200	3757	60.8	2346	162	414	261	214	214	12	35.6	11.5	48.54	>10000	187	5	15	3
Stollenmundloch 2	CU-SH-032	97.9	165	30.3	1079	98	511	21.9	175	93	6	22.1	6.2	44.59	>10000	93.9	3	8	2
Stollenmundloch 2	CU-SH-033	164	378	55	944	109	260	15	135	120	9	23.9	10	18.69	>10000	174	5	15	3
Stollenmundloch 2	CU-SH-034	115	342	35.4	408	126	81	15.1	108	79	6	18.7	7.4	8.37	5828	116	3	9	2
Stollenmundloch 2	CU-SH-035	107	3834	25.3	307	152	51	454	54	82	7	21.9	9.5	27.12	>10000	233	6	8	3
Mina Wettelrode	CU-SH-036	156	>10000	24.1	1259	1039	327	404	396	154	10	31.4	11.8	57.39	3798	206	5	18	4
Mina Wettelrode	CU-SH-037	164	3238	26.8	2639	306	417	738	329	205	10	23.6	10.8	182	>10000	159	4	13	5
Mina Wettelrode	CU-SH-038	132	>10000	21.4	1698	306	560	1495	461	142	10	47.8	10	213	7850	147	4	11	3
Mina Wettelrode	CU-SH-039	113	>10000	18	1300	818	478	730	356	119	8	38.7	8.6	85.85	786	125	3	11	3
Mina Wettelrode	CU-SH-040	155	3070	20.9	857	326	238	218	327	120	10	28.2	11.5	21.01	3776	199	5	16	4
Mina Wettelrode	CU-SH-041	161	7826	20.8	500	834	101	118	271	113	10	23.6	12.7	10.8	6736	210	6	16	4
Mina Wettelrode	CU-SH-042	166	3748	23.1	746	458	127	178	423	140	10	23.3	12.3	12.62	7145	193	5	15	5

Anexo 3: Resultados de los análisis químicos realizados a las 42 muestras de Kupferschiefer de Turingia y Alta Sajonia, Alemania. C_{org} , S_{tot} y C_{tot} mediante combustión infrarroja o “Leco”.

Ubicación muestras	Elemento Método Unidades PAAS	C_{tot}	S_{tot}	C_{org}	Cu	Zn	Pb
		IR	IR	IR	Fus	Fus	Fus
		%	%	%	ppm	ppm	ppm
					50	85	20
Fe Mot 2/1961	CU-SH-001	8.91	2.11	5.21	152	4418	795
Fe Mot 2/1961	CU-SH-002	11.3	3.26	5.61	522	>10000	1132
Fe Mot 2/1961	CU-SH-003	11.1	1.67	3.8	224	>10000	568
Fe Mot 2/1961	CU-SH-004	11.5	2.47	5.34	1145	>10000	3672
Fe Mot 2/1961	CU-SH-005	10.9	2.62	4.87	147	9389	2855
Fe Mot 2/1961	CU-SH-006	8.46	1.39	2.81	154	4600	2817
Fe Mot 2/1961	CU-SH-007	9.77	1.47	1.51	31	698	1693
Fe Mot 2/1961	CU-SH-008	9.57	1.8	1.28	24	602	1485
Fe Mot 2/1961	CU-SH-009	9.19	1.17	2.01	21	905	1312
Fe Mot 2/1961	CU-SH-010	3.41	1.94	0.41	66	170	2655
Kal Kies 4E/1960	CU-SH-011	11.1	1.91	6.34	6574	756	903
Kal Kies 4E/1960	CU-SH-012	10.5	1.62	6.13	4140	3865	1698
Kal Kies 4E/1960	CU-SH-013	8.04	1.68	3.92	869	>10000	4162
Kal Kies 4E/1960	CU-SH-014	7.99	0.885	1.43	189	8677	1673
Kal Kies 4E/1960	CU-SH-015	7.39	1	1.57	69	7105	1424
Kal Kies 4E/1960	CU-SH-016	3.66	6.01	0.87	167	344	556
Kal Kies 4E/1960	CU-SH-017	8.86	0.824	1.34	40	1985	627
Kal Kies 4E/1960	CU-SH-018	4.05	1.86	2.37	78	683	1049
Kal Kies 4E/1960	CU-SH-019	5.24	1.26	0.36	69	187	191
Fe Mot 6/1963	CU-SH-020	9.92	1.46	3.03	>10000	57	84
Fe Mot 6/1963	CU-SH-021	11	2.27	4.25	>10000	58	80
Fe Mot 6/1963	CU-SH-022	11.1	2.37	4.48	>10000	62	90
Fe Mot 6/1963	CU-SH-023	9.12	3.55	1.09	1793	72	81
Fe Mot 6/1963	CU-SH-024	5.26	1.81	0.28	262	39	49

Ubicación muestras	Elemento Método Unidades	C_{tot}	S_{tot}	C_{org}	Cu	Zn	Pb
		IR %	IR %	IR %	Fus ppm	Fus ppm	Fus ppm
Lange Wand	CU-SH-025	17.6	2.09	14.7	731	>10000	>10000
Lange Wand	CU-SH-026	16.9	1.88	13	359	>10000	>10000
Lange Wand	CU-SH-027	14.8	1.57	11.3	217	>10000	>10000
Lange Wand	CU-SH-028	11.4	0.654	7.59	177	>10000	>10000
Lange Wand	CU-SH-029	9.93	0.28	2.53	83	3776	3829
Lange Wand	CU-SH-030	9.98	0.171	2.3	74	3992	3374
Stollenmundloch 2	CU-SH-031	15	0.749	14	964	>10000	>10000
Stollenmundloch 2	CU-SH-032	17.2	2.35	12.4	244	>10000	>10000
Stollenmundloch 2	CU-SH-033	11.1	1.61	7.4	177	7503	>10000
Stollenmundloch 2	CU-SH-034	9.34	0.331	3.16	80	3869	5828
Stollenmundloch 2	CU-SH-035	2.01	0.676	0.87	1205	>10000	>10000
Mina Wettelrode	CU-SH-036	12.5	2.52	11.1	358	1276	3798
Mina Wettelrode	CU-SH-037	17.2	2.62	17.3	>10000	202	>10000
Mina Wettelrode	CU-SH-038	16.2	3.06	16	>10000	282	7850
Mina Wettelrode	CU-SH-039	14.8	4.62	13.1	>10000	135	786
Mina Wettelrode	CU-SH-040	8.47	2.09	5.79	749	9294	3776
Mina Wettelrode	CU-SH-041	5.99	1.73	3.8	296	8124	6736
Mina Wettelrode	CU-SH-042	8.09	2.09	6.23	287	>10000	7145