

Uwagi na temat genezy mineralizacji rudnej na tle ewolucji skał zespołów ofiolitowych Ślęzy i Nowej Rudy: badania izotopowe tlenu

Anna A. Szyrkiewicz*, Anita Weber-Weller*, Mariusz O. Jędrysek*

Remarks on the origin of ore mineralization and evolution of rocks of Ślęza and Nowa Ruda ophiolites: oxygen isotope studies (SW Poland). Prz. Geol., 50: 33–41.

Summary. The oxygen isotope analyses of oxide (ilmenite, ilmeno-magnetite, magnetite), silicate (plagioclases) and whole rock samples from Ślęza and Nowa Ruda ophiolites were carried out. The laser fluorination technique for oxygen isotope preparation of silicates and oxides was applied (Laboratory of Isotope Geology and Geoecology). The temperatures of crystallization in the Ślęza gabbro, derived from oxygen isotope analysis in ilmenite, magnetite and plagioclase show higher values than those generally accepted. The authors believe that the processes of albitization and saussuritization of plagioclase, caused by ocean floor metamorphism resulted in ^{18}O -depletion of plagioclase (hence shifted the $\delta^{18}\text{O}_{\text{pl}}$ by about 1,5–2‰ toward lower values). The crystallization temperatures of the Nowa Ruda ophiolite rocks, determined from the $\delta^{18}\text{O}$ values of ore minerals and bulk rock, varied from 418 to 930°C. These results are in agreement with the ophiolitic sequence, i.e. the temperature crystallization of the Nowa Ruda rocks decreased toward the ophiolite roof. The ore mineralization in both ophiolites is mainly of primary igneous origin. Nevertheless, the substantial differences in the $\delta^{18}\text{O}$ and $\Delta^{18}\text{O}$ variations in both ophiolites indicate that the very different processes were active during the formation and evolution of these two types of ophiolites. Thus, the authors suggest that in any new geotectonic model, the early evolution and emplacement of these ophiolites should be considered in separate terms.

Key words: oxygen isotopes, silicates, oxides, isotope microanalysis, ophiolites, Nowa Ruda, Ślęza

Skład izotopowy tlenu każdego minerału zależy od warunków fizykochemicznych w jakich on powstawał. Są to temperatura, skład chemiczny, stopień utlenienia pierwiastków, struktura krystaliczna oraz wyjściowy skład izotopowy całego układu, w którym badany minerał krystalizował. Stąd, analiza składu izotopowego tlenu pozwala na zdobycie informacji o parametrach fizykochemicznych w jakich badany

minerał powstawał, co równocześnie daje wiedzę o charakterystyce genetyczno-dynamicznej środowiska, w którym ten minerał krystalizował.

Analizy izotopowe tlenu w krzemianach i tlenkach były dotychczas wykonywane metodami klasycznymi polegającymi na redukcji tlenu w obecności grafitu (Baertschi & Schwander, 1952; Clayton & Epstein, 1958; Dontsova, 1959) lub spalaniu w atmosferze fluoru (Silverman, 1951; Baertschi & Silverman, 1951; Clayton & Mayeda, 1963). Wiązały się one z długim czasem przygotowania próbek do badań oraz trudną pod względem technicznym eks-

*Instytut Nauk Geologicznych, Uniwersytet Wrocławski, ul. Cybulskiego 30, 50-205 Wrocław

trakcją tlenu silnie związanego w strukturach tetraedrycznych krzemianów lub tlenków (Taylor & Epstein, 1962; Clayton & Mayeda, 1963; Borthwick & Harmon, 1982). Duże ilości próbek (10–20 mg) wymagane w standardowych technikach uniemożliwiały badanie pojedynczych ziaren mineralnych oraz określenie przestrzennego rozkładu izotopowego w mikroskopowej skali w obrębie jednego minerału, co wpływało na uśrednienie odczytu izotopowego.

Nowoczesne metody analizy izotopowej tlenu opierają się na technikach laserowych, które sprowadzają się do odparowania badanego minerału przez ogrzanie wiązki laserową. Wymagana jest znacznie mniejsza ilość próbki: poniżej 1–5 mg w metodach wykorzystujących laser gazowy CO₂ (Sharp, 1990; Jędrysek & Weber-Weller, 2000) lub ok. 0,1 mg przy użyciu lasera ekscymerowego (Wiechert & Hoefs, 1995).

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie wyników analiz izotopowych tlenu jakie wykonano w minerałach rudnych (ilmenit, ilmeno-magnetyt, magnetyt) i krzemianach występujących w skałach ofiolitu Ślęży i Nowej Rudy. Badania wykonano w Pracowni Geologii Izotopowej i Geoekologii (Uniw. Wrocławski) z zastosowaniem metody laserowej ekstrakcji tlenu w mikroobszarze (Jędrysek & Weber-Weller, 2000). W oparciu o uzyskane wyniki obliczono temperatury krystalizacji minerałów rudnych oraz wyjaśniono genezę mineralizacji rudnej w obu masywach. Ze względu na fakt, że referowana metodyka badawcza ma podstawowe znaczenie w tej pracy, oraz że zaistniała konieczność ograniczenia objętości tej pracy, problematyka dotycząca pozycji geologicznej badanych zespołów skalnych została tutaj pominięta. Niniejszym nadmieniamy jedynie, że zespół ofiolitowy Ślęży jest położony na północnym obrzeżeniu bloku sowiogórskiego, a masyw Nowej Rudy znajduje się w południowo-zachodniej części obrzeżenia tego bloku. Wyniki badań geologicznych, petrologicznych i geochemicznych zostały zreferowane przez wielu innych autorów, m.in. (Majerowicz, 1979a, b, 1981, 1984, 1988, 1989; Majerowicz & Pin, 1994; Białowolska, 1979; Borkowska, 1985; Pin i in., 1988; Oliver, 1993; Jędrysek, 1989, 1992; Jędrysek & Weber-Weller, 1997; Jędrysek i in., 1997; Sachanbiński, 1993; Jamrozik i in., 1995; Białowolska & Sałaciński, 1981; Niśkiewicz, 1993; Znosko, 1981 i literatura tam cytowana).

Metodyka badań

Przygotowanie minerałów rudnych i krzemianów do badań. Badaniom poddano minerały rudne (ilmenit i ilmeno-magnetyt) z ofiolitu Nowej Rudy. Pochodziły one z trzech typów skał: 1) zdeformowanych gabr — strefa kataklastyczna Słupca; 2) diabazów (metaamfibolitów) — strefa podwyższonej mineralizacji Ti-V-Fe Nagórzan; 3) metabazaltów (lawy poduszkowe) — ze wsi Czerwieńczyc.

Próbki diabazów i metabazaltów kruszono na kruszarce szczękowej i przesiewano na sitach w celu uzyskania frakcji od 0,056 do 0,09 mm, bowiem praktycznie tylko w tej frakcji występowały minerały rudne. Ostatnie z wymienionych separowano ręcznie pod binokulem, uzyskując porcje czystego ilmenitu lub ilmeno-magnetytu w ilościach od 4 do 10 mg. Minerały te rozcierano w moździerzu agatowym. Uzyskany w ten sposób materiał był przedmiotem badań dyfrakcji RTG oraz preparatyki izotopowej tlenu.

W zdeformowanych gabrach ilmenit występował głównie w postaci kryształów śrenicy ok. 0,5 cm. Z tych skał wykonano zglądy polerowane o wymiarach 3x3x0,5

cm. Zglądy te posłużyły do wykonania preparatyki izotopowej tlenu *in situ*. Identyczne zglądy wykonano dla gabr z ofiolitu Ślęży (strefa podwyższonej mineralizacji Ti-Fe-V Strzegomiany–Kunów), w których ilmenit i magnetyt występowały w postaci kryształów wielkości ok. 1 cm.

Z każdej próbki skały, z której przygotowano preparaty do analizy minerałów rudnych, wykonano także sproszkowane preparaty całej skały. W tym celu skałę kruszono, mielono, homogenizowano, a wybraną część (ok. 3 g) rozcierano w moździerzu agatowym. Zamierzeniem tych czynności było aby każdy wynik analizy izotopowej tlenu minerałów rudnych miał swój odpowiednik w formie wyniku analizy izotopowej tlenu całej skały, z której ten minerał rudny pochodził. Dlatego, uzyskany w ten sposób materiał skalny był przedmiotem analizy dyfrakcji RTG oraz preparatyki izotopowej tlenu.

Analizy RTG. Analizy RTG wykonano w celu identyfikacji minerałów rudnych i sprawdzenia czystości uzyskanych koncentratów ilmenitowych lub ilmeno-magnetytowych ze skał ofiolitu Nowej Rudy. Wyniki tych analiz potwierdziły obecność ilmenitu w próbkach z Nagórzan oraz ilmeno-magnetytu w lawach poduszkowych z Czerwieńczyc. Wyseparowane próbki stanowiły niemal czyste preparaty wyżej wymienionych minerałów rudnych. Jedynie w próbce z rejonu Nagórzan uzyskano dwa wierzchołki dyfrakcyjne świadczące o obecności, na granicy wykrywalności, innych minerałów. Były to albit (wierzchołek 3,178Å) i sanidyn (wierzchołek 3,237Å). Z bilansu izotopowego mas wynika, że przesunięcie wartości $\delta^{18}\text{O}$ uzyskanych dla minerałów rudnych, wynikające z obecności w nich wrostków wspomnianych minerałów krzemianowych, nie mogły być większe niż 0,050% przy błędzie analizy 0,10%, Stąd też mała zawartość (kilka procent) nie mogła znacząco wpłynąć na wynik analizy izotopowej tlenu w minerałach rudnych.

Preparatyka i analiza izotopowa tlenu. Celem preparatyki było przeprowadzenie tlenu z tlenków i krzemianów do gazowej postaci CO₂. We wszystkich próbkach wykonano preparatykę izotopową przy użyciu metody ablacji laserowych (Jędrysek & Weber-Weller, 2000). Badaniom poddano sproszkowane preparaty lub pojedyncze minerały (analiza *in situ* w kryształach ilmenitu, magnetytu i krzemianów), występujące w przygotowanych wcześniej zglądach. Do oczyszczania i rozdzielania substancji gazowych wykorzystano ciekły azot, a preparatykę przeprowadzano w warunkach próżni rzędu 10⁻⁵ Tr. Szczegółowy opis zastosowanej techniki znajduje się we wcześniej opublikowanej pracy (Jędrysek & Weber-Weller, 2000). Analizę izotopową wykonano na spektrometrze mas Finnigan-Mat CH7. Uzyskane wyniki przedstawiono jako wartość $\delta^{18}\text{O}$ wyrażoną w promilach, w odniesieniu do międzynarodowego wzorca SMOW.

Wyniki

Wyniki analiz izotopowych tlenu zestawiono w tabelach 1 i 2. Przy każdej próbce podano także wynik analizy izotopowej tlenu z całej skały. Wartości $\delta^{18}\text{O}$ w gabrach ofiolitu Ślęży charakteryzują się na ogół małą zmiennością zarówno dla pojedynczych minerałów, jak i całej skały (tab. 1). Wartości $\delta^{18}\text{O}$ ilmenitu, magnetytu i plagioklazów mieszczą się w wąskim przedziale, odpowiednio od 3,89 do 4,31‰, od 3,87 do 4,44‰ i od 5,01 do 5,55‰. Wartość $\delta^{18}\text{O}$ z całej skały ($\delta^{18}\text{O}_{\text{w}}$) dla tych samych próbek wahają

się od 4,55 do 5,46‰. Wartości $\delta^{18}\text{O}$ minerałów rudnych ofiolitu Nowej Rudy wahają się w zakresie od $-0,77$ do $2,23$ ‰. Ze względu na duży stopień późniejszych przeobrażeń, jakim podlegały skały masywu Nowej Rudy i trudności uzyskania czystych koncentratów głównych minerałów skałotwórczych (np. plagioklazów i piroksenów), analizy izotopowe tlenu w krzemianach i glinokrzemianach wykonano jedynie dla całej skały. Otrzymane wartości mieszczą się w szerokim przedziale od $3,36$ do $7,88$ ‰ (tab. 2).

Ogólnie istnieje tendencja dla wszystkich badanych próbek z obu masywów — spadku $\delta^{18}\text{O}$ badanych minerałów wraz ze spadkiem wartości $\delta^{18}\text{O}_{\text{wr}}$. Pozwala to sądzić, że badane minerały są pod względem izotopowym reprezentatywne dla skały i ujawniają brak istotnych domieszek nie badanych minerałów, które mogłyby wpływać na zmienność stosunków izotopowych tlenu całej skały. Porównując oba zespoły ofiolitowe widać, że w skałach ofiolitu Nowej Rudy wartości $\delta^{18}\text{O}$ minerałów rudnych są przeważnie niższe niż wartości $\delta^{18}\text{O}$ ich odpowiedników z ofiolitu Ślęży. Jednocześnie, rozrzut wartości $\delta^{18}\text{O}_{\text{wr}}$ skał ofiolitu Nowej Rudy reprezentuje szerszy przedział niż dla skał ofiolitu Ślęży.

Temperatury krystalizacji gabr ślęzańskich. Miarą wielkości efektów izotopowych jest współczynnik frakcjonowania izotopowego α (Urey, 1947; Nielsen, 1979; O'Neil, 1979, 1986):

$$\alpha = \frac{R_A}{R_B} = \frac{1000 + \delta_A}{1000 + \delta_B} \quad [1]$$

gdzie:

Tab. 1. Wyniki analiz izotopowych tlenu w minerałach rudnych, glinokrzemianach i całej skale w ofiolicie Ślęży

Table 1. The results of oxygen isotope determinations in ore minerals, aluminosilicates and whole rock from the Ślęża ophiolites complex

Nr próbki	Lokalizacja	Typ skały	$\delta^{18}\text{O}_{\text{wr}}$ [‰]	$\delta^{18}\text{O}_{\text{ilm}}$ [‰]	$\delta^{18}\text{O}_{\text{mt}}$ [‰]	$\delta^{18}\text{O}_{\text{pl}}$ [‰]
4A/4	E zbocze Ślęży	gabro	4,55	3,89	4,03	5,01
4A/5	E zbocze Ślęży	gabro	5,10	4,01	3,87	5,32
ST-1	E zbocze Ślęży	gabro	5,46	4,31	4,44	5,55
7A/1a	S-E zbocze Ślęży	gabro	5,08	4,19	n.a.	n.a.
7A/1b	S-E zbocze Ślęży	gabro	4,79	3,90	n.a.	n.a.

(n.a. — nie analizowano)

Tab. 2. Wyniki analiz izotopowych tlenu z całej skały i w minerałach rudnych w ofiolicie Nowej Rudy

Table 2. The results of oxygen isotope determinations in whole rock and ore minerals in the Nowa Ruda ophiolite

Numer próbki	Minerał	Lokalizacja	$\delta^{18}\text{O}_{\text{min.rudne}}$ [‰]	$\delta^{18}\text{O}_{\text{wr}}$ [‰]	$\Delta^{18}\text{O}$ [‰]
Cz/3	ilmeno-magnetyt	Czerwieńczyce	0,13	6,28	6,15
Cz/4	ilmeno-magnetyt	Czerwieńczyce	2,23	7,88	5,65
N/4	ilmenit	Nagórzany	-0,77	5,52	4,75
N/5	ilmenit	Nagórzany	2,53	7,02	4,49
Dz/8	ilmenit	Kamieniołom gabra w Słupcu, poziom 4	0,50	3,36	2,86
Dz/v/23	ilmenit	Kamieniołom gabra w Słupcu, poziom 4	2,23	4,42	2,19

R_A i R_B — stosunki izotopu ciężkiego do lekkiego dla pary minerałów A i B, δ_A i δ_B — skład izotopowy minerałów A i B podany w odniesieniu do wzorca.

Współczynnik frakcjonowania izotopowego α w układzie dwóch konkretnych faz zależy od temperatury (Urey, 1947; Friedman & O'Neil, 1977). Stąd, zależność ta jest wykorzystywana do wyznaczania temperatur krystalizacji minerałów. Liniowa zależność współczynnika frakcjonowania α od temperatury przedstawiana jest za pomocą równania krzywej frakcjonowania izotopowego, która przyjmuje ogólną postać (Bottinga & Javoy, 1973; Friedman & O'Neil, 1977):

$$1000 \ln \alpha = A(10^6/T^2) + B \quad [2]$$

gdzie:

α — współczynnik frakcjonowania izotopowego pomiędzy dwoma minerałami, A i B — współczynniki proporcjonalności charakterystyczne dla danej pary minerałów, T — temperatura w stopniach Kelwina.

Temperaturę krystalizacji dla pary minerałów można izotopowo wyznaczyć, jeśli rozpatrywane minerały były ze sobą w równowadze izotopowej podczas krystalizacji. W praktyce można przyjąć, że warunkiem równowagi izotopowej jest równowaga chemiczna. Taki warunek spełniają minerały syngenityczne, powstające w tym samym czasie obok siebie, które nie uległy reekwilibracji (wymianie) izotopowej w późniejszych procesach.

O równowadze izotopowej podczas krystalizacji badanych minerałów (ilmenit, magnetyt, plagioklasy i pirokseny) mogą świadczyć dobre korelacje pomiędzy wartościami $\delta^{18}\text{O}$ krzemianów i tlenków, a $\delta^{18}\text{O}_{\text{wr}}$. Z obserwacji mikroskopowych wynika, że minerałami syngenitycznymi w gabrach ślęzańskich są wszystkie główne minerały pierwotne, w tym właśnie ilmenit, magnetyt, plagioklasy i pirokseny. Na wykresie przedstawiającym zależność pomiędzy $\delta^{18}\text{O}$ tlenków i krzemianów (ilmenit, magnetyt i plagioklasy) względem $\delta^{18}\text{O}_{\text{wr}}$ (ryc. 1) widoczna jest bardzo dobra korelacja dla imenitu ($R^2 = 0,82$) i plagioklazów ($R^2 = 0,99$), gorsza dla magnetytu ($R^2 = 0,37$). Z drugiej strony mała liczba pomiarów (5 próbek dla ilmenitu, po 3 próbki dla magnetytu i plagioklazów) nie może być traktowana jako statystycznie znacząca.

Wiadomym jest, że w warunkach równowagi izotopowej i braku reekwilibracji izotopowej, stop wzbogaca się w lżejsze izotopy tlenu w czasie krystalizacji magmy. Jest to wynikiem frakcjonowania izotopowego, jakie zachodzi pomiędzy stopem, a krystalizującymi z niego minerałami. Proces ten może być zwykle opisany równaniem destylacji Rayleigha, co zostało także stwierdzone w przypadku mineralizacji siarczkowej w ofiolicie Ślęży (Jędrysek & Weber-Weller, 1998). Stąd, zaobserwowana w tych badaniach wyraźna tendencja spadku wartości $\delta^{18}\text{O}$ krzemianów i tlenków wraz ze spadkiem wartości $\delta^{18}\text{O}_{\text{wr}}$ może być dowodem

na brak reekwilibracji izotopowej krystalizujących minerałów. Zatem można przyjąć, że najwyższe wartości $\delta^{18}\text{O}$ (ilmenit 4,31‰, magnetyt 4,44‰, plagioklasy 5,55‰) reprezentują początkowe etapy krystalizacji tych minerałów, natomiast najniższe (ilmenit 3,89‰, magnetyt 3,87‰, plagioklasy 5,01‰) — późniejsze etapy tego procesu.

Dla wielu par minerałów są znane równania krzywych frakcjonowania, które wykalibrowano na podstawie badań eksperymentalnych i obliczeń teoretycznych (patrz Friedman & O'Neil 1977). Dla układów: plagioklaz-ilmenit (pl-ilm) oraz plagioklaz-magnetyt (pl-mt) przyjmują one postać (Bottinga & Javoy 1973, 1975):

$$1000\ln\alpha_{\text{pl-ilm}} = (4,32 - 1,04 \cdot \beta)10^6 T^2 \quad [3]$$

$$1000\ln\alpha_{\text{pl-mt}} = (4,60 - 1,04 \cdot \beta)10^6 T^2 \quad [4]$$

gdzie:

β oznacza ilość molową cząsteczki anortytowej zawartej w plagioklazach. Dla gabr wartość β przyjmuje się jako 0,6, stąd równania [3] i [4] przyjmują postać:

$$1000\ln\alpha_{\text{pl-ilm}} = 3,696(10^6 T^2) \quad [5]$$

$$1000\ln\alpha_{\text{pl-mt}} = 3,976(10^6 T^2) \quad [6]$$

Temperaturę wyznaczoną na podstawie równań [5] i [6] można przedstawić jako:

$$T = \sqrt{\frac{3,696 \cdot 10^6}{1000\alpha_{\text{pl-ilm}}}} \quad [7]$$

oraz

$$T = \sqrt{\frac{3,976 \cdot 10^6}{1000\alpha_{\text{pl-mt}}}} \quad [8]$$

Wartości α dla poszczególnych próbek przedstawiono w tabeli 3.

Po podstawieniu znanych wartości składu izotopowego tlenu dla plagioklazu, ilmenitu i magnetytu do równań [7] i [8], otrzymano temperatury krystalizacji tych minerałów, które zestawiono w tab. 3. Dla pary plagioklaz-ilmenit mieszczą się one w przedziale od 1411 do 1548°C, dla pary plagioklaz-magnetyt od 1387 do 1746°C.

Obliczone temperatury krystalizacji wykazują bardzo wysokie wartości, znacznie wyższe niż wyznaczane innymi metodami geochemicznymi. Biorąc pod uwagę fakt, że temperatury krystalizacji wyznaczone metodami izotopowymi odzwierciedlają temperatury zamknięcia wymiany izotopowej pomiędzy minerałami, czyli moment zakończenia krystalizacji, to uzyskane wyniki zdają się być tym bardziej zawyżone. Może to być wywołane przyjęciem nieprawidłowej wartości współczynnika β (ilość molowa cząsteczki anortytowej) w równaniach krzywych frakcjonowania [3] i [4]. W badanych skałach ilość molowa cząsteczki anortytowej wykazuje dużą zmienność od 6 do 70%, która wynika głównie z albityzacji i saussuryzacji plagioklazów. W celu sprawdzenia wpływu tego parametru na wynik temperatury krystalizacji podstawiono do równania [3] różne wartości β , od 0,02 do 0,7 (odpowiadające zawartości

anortytu od 2 do 7%), dla próbek 4A/4, a następnie porównano do wyników otrzymanych dla wartości $\beta = 0,6$ (tab. 4). Z powyższego modelu wynika, że wraz ze spadkiem ilości anortytu wzrasta temperatura krystalizacji dla układu plagioklaz-ilmenit (pl-ilm). Ta sama tendencja jest prawdziwa dla pozostałych prób oraz w układzie plagioklaz-magnetyt. Na tej podstawie można sądzić, że proces albityzacji i saussuryzacji znacząco wpływa na zawyżenie wyznaczonej izotopowo temperatury krystalizacji. Błąd wynikający z tego procesu może wynieść nawet 150°C dla analizowanych próbek.

Jeśli proces albityzacji i saussuryzacji zawyżył temperaturę krystalizacji plagioklazów to jednocześnie musiał wpłynąć na zmianę pierwotnego składu izotopowego tlenu w tych minerałach. W powyższych obliczeniach istotna jest znajomość kierunku w jakim następowała zmiana pierwotnej wartości $\delta^{18}\text{O}$. Możemy śmiało przyjąć, że skład izotopowy tlenu w minerałach rudnych, ze względu na dużą odporność tych minerałów na reekwilibrację izotopową, nie zmieniał się podczas przeobrażeń prowadzących do albityzacji i saussuryzacji plagioklazów. Jednakże, w wyniku tych procesów plagioklasy niewątpliwie powinny ulec zubożeniu w izotop ^{18}O — spadek wartości $\delta^{18}\text{O}$ związany z domieszką izotopowo lżejszego albitu i serycytu co znowu jest związane z charakterem wiązań tetraedrycznych tlenu (patrz Jędrysek, 1990). Stąd, po uwzględnieniu poprawki na te procesy i przyjęciu wyższych zakresów uzyskanych wartości $\delta^{18}\text{O}$ dla plagioklazów, temperatura krystalizacji obliczana ze wzorów [3] i [4] przyjmuje niższe wielkości (tab. 5).

Jeśli przyjmiemy, że średnie temperatury krystalizacji gabr wynoszą ok. 800–900°C i założymy brak zmian składu izotopowego tlenu w minerałach rudnych to można ocenić, że wartość $\delta^{18}\text{O}$ w plagioklazach uległa przesunięciu co najmniej o 2–2,5‰ w kierunku wartości niższych.

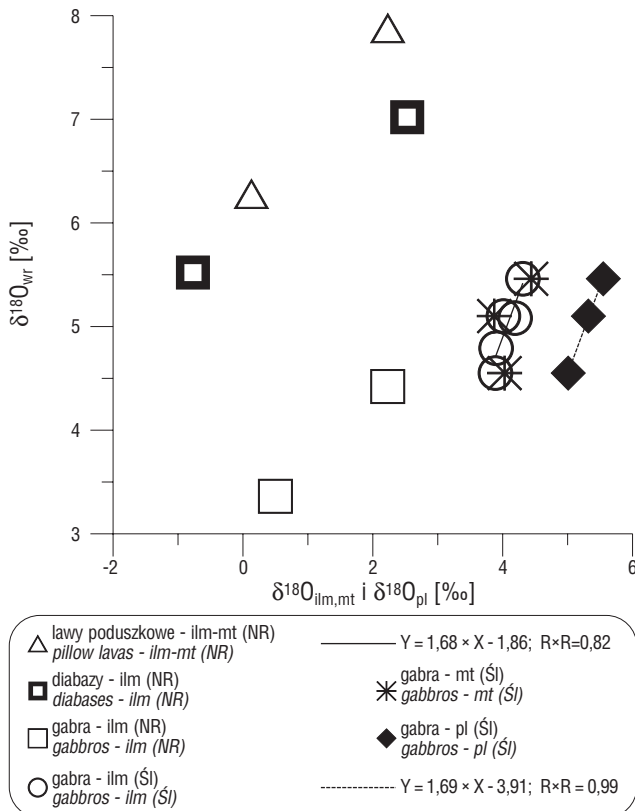
Z niniejszych badań wynika, że przeobrażenia plagioklazów w gabrach ze Ślęży musiały wpłynąć na ich zubożenie w izotop ^{18}O , co spowodowało przesunięcie $\delta^{18}\text{O}$ tych minerałów w kierunku niższych wartości. Wcześniejsze badania wskazują w istocie na znaczne zaawansowanie niektórych fragmentów wystąpień tych skał, w reakcji z wodą morską w procesie metamorfizmu dna morskiego (Jędrysek, 1989; Weber-Weller, 1997; Jędrysek i in., 2001). Jeśli założymy, że wartość $\delta^{18}\text{O}$ wody morskiej wynosiła wtedy 0‰, a plagioklazów ok. 6,5–7‰ to obniżenie $\delta^{18}\text{O}$ o 2‰ powinno było nastąpić w temperaturze ok. 250–260°C. W tej temperaturze może być już osiągnięta równowaga izotopowa w układzie plagioklaz-woda (ryc. 3), a różnica w składzie izotopowym pomiędzy plagioklazzem i wodą wynosi 5‰. Wartość ta odpowiada obecnej wartości $\delta^{18}\text{O}$ plagioklazów w analizowanych próbkach. Nie wiadomo na ile albityzacja i saussuryzacja wzbogaciła kryształy plagioklazów w izotop ^{16}O , a na ile jest to

Tab. 3. Współczynnik frakcjonowania izotopowego α oraz temperatury krystalizacji minerałów rudnych i glinokrzemianów z gabr Ślęzańskich

Table 3. Isotope fractionation factor α and temperatures of crystallization in ore and silicate minerals from the Ślęża gabbro

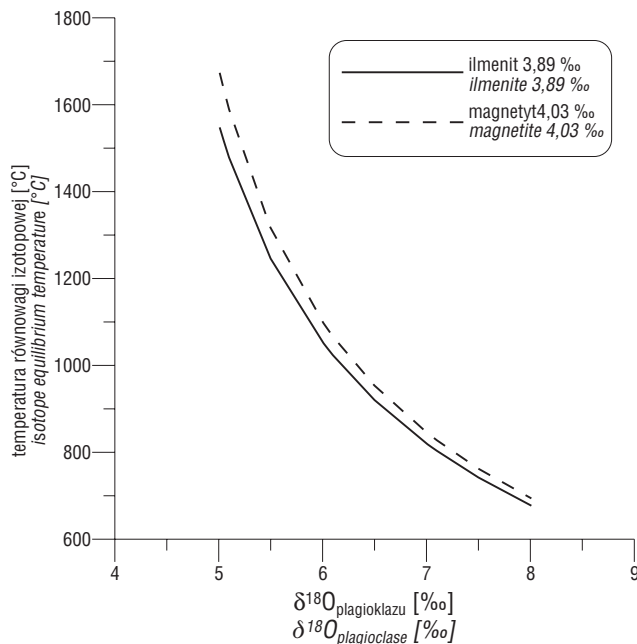
Numer próbki	pl-ilm			pl-mt		
	$\alpha_{\text{pl-ilm}}$	T[K]	t[°C]	$\alpha_{\text{pl-ilm}}$	T[K]	t[°C]
4A/4	1,001116	1821	1548	1,000976	2019	1746
4A/5	1,001305	1684	1411	1,001444	1660	1387
ST-1	1,001235	1731	1458	1,001105	1897	1624

wynikiem reekwilibracji izotopowej. Aby na to pytanie odpowiedzieć, należałoby się posłużyć izotopowym bilansem mas, co nie jest obecnie możliwe ze względu na brak



Ryc. 1. Skład izotopowy tlenu w minerałach rudnych oraz krzemianów masywów Nowej Rudy (NR) i Ślęży (Śl)

Fig. 1. Oxygen isotope composition of ore minerals and silicates in the Nowa Ruda (NR) and the Ślęża (Śl) Massifs



Ryc. 2. Modelowanie zmian temperatury równowagi izotopowej w zależności od zmian składu izotopowego plagioklazów dla układu pl-ilm i pl-mt

Fig. 2. Modeling of changes in isotope equilibrium temperature in the pl-ilm and pl-mt system, in relation to the changes isotope composition of plagioclases

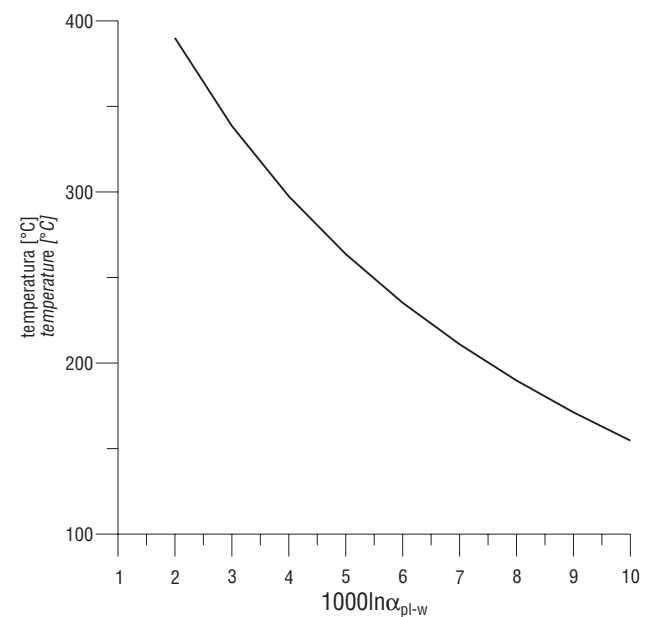
danych izotopowych dotyczących czystego albitu i produktów saussurytyzacji. Jednakże, fakt zniżenia pierwotnych wartości $\delta^{18}\text{O}$ plagioklazów, na obecnym etapie badań, nie może budzić wątpliwości.

W większości przypadków, zmniejszające się różnice pomiędzy składem izotopowym tlenu badanych minerałów (wartość $\Delta^{18}\text{O}$), wskazują na wzrost temperatury krystalizacji tych minerałów. Oznacza to, że w warunkach równowagi izotopowej podczas wzrostu temperatury $\alpha \rightarrow 1$. Stąd, w skrajnie wysokich temperaturach, różnice w składzie izotopowym poszczególnych minerałów powinny być bardzo niewielkie. Głównym czynnikiem wpływającym na wielkość α jest skład chemiczny i cechy krystalochemiczne minerałów. Jednakże, nie dla każdej pary minerałów i nie w każdym przedziale temperatur $\alpha \rightarrow 1$. Jednymi z pierwszych, którzy wykalibrowali zmiany wartości frakcjonowania izotopowego tlenu dla powszechnych minerałów skałotwórczych w skałach magmowych byli Epstein

Tab. 4. Modelowanie temperatury krystalizacji w zależności od zmiany ilości molowej cząsteczki anortytowej w układzie pl-ilm oraz pl-mt dla próbki 4A/4)

Table 4. Modeling of crystallization temperature relative to the anorthite content in plagioclase in the pl-ilm and pl-mt system (for sample 4A/4)

An [%]	pl-ilm		pl-mt	
	T [K]	t [°C]	T [K]	t [°C]
70	1795	1522	1992	1719
60	1821	1548	2019	1746
50	1846	1573	2045	1772
20	1920	1647	2122	1849
7	1952	1679	2154	1881
6	1954	1681	2157	1884
5	1957	1684	2159	1886
2	1964	1691	2166	1893



Ryc. 3. Krzywa frakcjonowania izotopowego tlenu dla układu plagioklaz-woda (Friedman & O'Neil, 1977)

Fig. 3. Oxygen isotope fractionation curve for the plagioclase-water system (Friedman & O'Neil, 1977)

i Taylor (1967). Z ich badań, oraz dalszych badań wielu innych autorów, wynika, że plagioklasy są najbardziej wzbogacone w ciężki izotop tlenu, natomiast ilmenit i magnetyt najbardziej zubożone w ten izotop (Jędrysek, 1990). W przypadku minerałów z gabr śleżańskich także można obserwować taką prawidłowość: ilmenit i magnetyt mają najniższe wartości $\delta^{18}\text{O}$ (ilmenit od 3,89 do 4,31‰, magnetyt od 3,87 do 4,41‰), natomiast plagioklasy osiągają najwyższe wartości $\delta^{18}\text{O}$ (od 5,01 do 5,55‰).

Zasadniczym problemem przy izotopowym wyznaczeniu paleotemperatur jest potencjalna reekwilibracja izotopowa oraz formowanie się w innych temperaturach (zwykle niższych) drobnych, nieseparowalnych, faz mineralnych o innych współczynnikach frakcjonowania izotopowego, których skład izotopowy rejestruje już inne warunki niż czyni to wartość δ gospodarza. W gabrach ze Śleży szczególnie plagioklasy są znacznie przeobrażone, co przejawia się silną albityzacją i saussurytazacją tych minerałów (Majerowicz 1979a) oraz relatywnym zubożeniem w izotop ^{18}O (tab. 1). Stąd, trudno byłoby określić rzeczywistą temperaturę krystalizacji minerałów stosując minerały rudne i plagioklasy jako parę izotopową. Można nieco jednak powiedzieć o procesach późniejszych przeobrażeń jakim podlegały te skały. Wydaje się, że decydującym procesem, który wpłynął na obecny skład izotopowy tlenu w badanych

skałach był metamorfizm morskiego dna w obecności wody oceanicznej. Analizy te potwierdzają tezy postawione we wcześniejszych badaniach dotyczących tego masywu (np. Jędrysek, 1989; Jędrysek & Weber-Weller, 1997).

Minerały rudne i krzemiany z ofiolitu Nowej Rudy. Badane próbki z masywu Nowej Rudy (gabra, diabazy i metabazyty law poduszkowych) zostały pobrane z różnych części tego ofiolitu. Podczas dyferencjacji magmy jaka towarzyszy procesowi tworzenia skorupy oceanicznej należałoby się spodziewać przestrzennej zmiany $\delta^{18}\text{O}$ w profilu pionowym. Rozpatrując dwa układy (zamknięty i otwarty), w których mogły powstawać te skały, istnieją dwie możliwe ogólne tendencje rozkładu wartości $\delta^{18}\text{O}$ dla tych kompleksów: (1) spadek wartości $\delta^{18}\text{O}$ w kierunku stropowej części ofiolitu, który byłby wynikiem dyferencjacji magmy i krystalizacji w warunkach równowagi izotopowej w układzie zamkniętym; (2) wzrost wartości $\delta^{18}\text{O}$ w kierunku stropowych partii ofiolitu, spowodowany kontaminacją wodą morską w układzie otwartym — metamorfizm dna morskiego (Gregory & Taylor, 1981; Coocher i in., 1982).

Badane skały wykazują wzrost wartości $\delta^{18}\text{O}_{\text{wr}}$ w kierunku stropu ofiolitu (ryc. 1). Taki rozkład wartości $\delta^{18}\text{O}$ sugeruje warunki układu otwartego w jakim powstawały te

Tab. 5. Modelowanie temperatury krystalizacji w zależności od zmiany wartości $\delta^{18}\text{O}$ plagioklazu przy założeniu stałej wartości $\delta^{18}\text{O}$ ilmenitu równej 3,89‰ i stałej wartości $\delta^{18}\text{O}$ magnetytu równej 4,03‰ (próbka 4A/4)

Table 5 Modeling of crystallization temperature in relation to the change of plagioclase $\delta^{18}\text{O}$ value based on constant ilmenite $\delta^{18}\text{O}$ value = 3.89‰ and constant magnetite $\delta^{18}\text{O}$ value = 4.03‰ (sample 4A/4)

$\delta^{18}\text{O}_{\text{pl}}$	pl-ilm			pl-mt		
	$\alpha_{\text{pl-ilm}}$	T [K]	t [°C]	$\alpha_{\text{pl-mt}}$	T [K]	t [°C]
5,01	1,00112	1821	1548	1,00098	1946	1673
5,05	1,0116	1789	1516	1,00102	1908	1635
5,10	1,00121	1752	1479	1,00107	1863	1590
5,50	1,00160	1519	1246	1,00146	1589	1316
6,01	1,00211	1324	1051	1,00197	1370	1097
6,05	1,00215	1311	1038	1,00201	1356	1083
6,10	1,00220	1296	1023	1,00206	1340	1067
6,50	1,00260	1193	920	1,00246	1226	953
7,01	1,00311	1091	818	1,00297	1117	844
7,05	1,00315	1084	811	1,00301	1109	836
7,10	1,00320	1076	803	1,00306	1100	827
7,50	1,00360	1015	742	1,00346	1035	762
8,01	1,00410	950	677	1,00396	967	694

Tab. 6. Temperatury krystalizacji minerałów rudnych w masywie Nowej Rudy

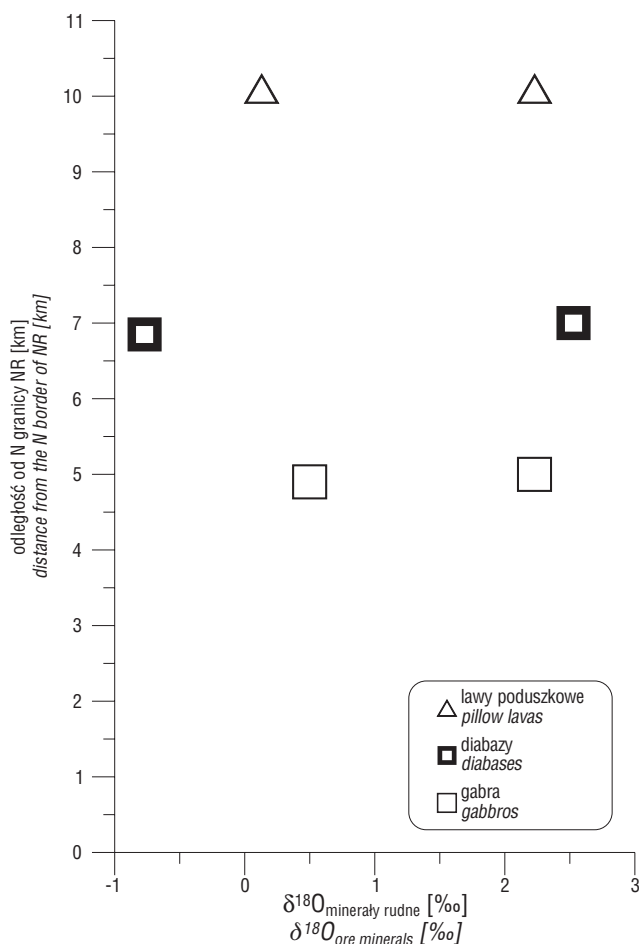
Table 6. Crystallization temperatures of ore minerals in the Nowa Ruda Massif

Numer próbki	Zawartość minerałów pierwotnych [%]			$\alpha_{\text{wr-ilm}}$	Równanie krzywej frakcjonowania	Temperatura krystalizacji [°C]
	pl	px	ol			
Cz/3	70	22	3	1,006149	$1000\ln\alpha_{\text{wr-ilm}}=(0,7\cdot 3,696+0,22\cdot 2,62+0,03\cdot 1,42) 10^6\text{T}^{-2}$	475
Cz/4	85	10	3	1,005637	$1000\ln\alpha_{\text{wr-ilm}}=(0,85\cdot 3,696+0,1\cdot 2,62+0,03\cdot 1,42) 10^6\text{T}^{-2}$	520
N/4	55	65	—	1,006295	$1000\ln\alpha_{\text{wr-ilm}}=(0,35\cdot 3,696+0,65\cdot 2,62) 10^6\text{T}^{-2}$	418
N/5	60	40	—	1,004479	$1000\ln\alpha_{\text{wr-ilm}}=(0,60\cdot 3,696+0,40\cdot 2,62) 10^6\text{T}^{-2}$	582
Dz/8	50	50	—	1,002859	$1000\ln\alpha_{\text{wr-ilm}}=(0,50\cdot 3,696+0,50\cdot 2,62) 10^6\text{T}^{-2}$	779
Dz/v/23	23	50	50	1,002185	$1000\ln\alpha_{\text{wr-ilm}}=(0,50\cdot 3,696+0,50\cdot 2,62) 10^6\text{T}^{-2}$	930

skały. Może on także świadczyć o wysokim stosunku woda/skała, zwłaszcza w najwyższych członach tego ofiolitu (lawy poduszkowe), dla których uzyskano najwyższe wartości $\delta^{18}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O} = 7,88\%$). W strefie tej zaznaczył się prawdopodobnie najsilniejszy wpływ oddziaływań wód morskich ($\delta^{18}\text{O} = 0$), które znacznie wpłynęły na przesunięcie $\delta^{18}\text{O}$ całej skały w kierunku wartości dodatnich. Proces ten zachodził prawdopodobnie w niskich temperaturach. Nie zaobserwowano jednak zmian składu izotopowego tlenu w minerałach rudnych (ilmenitu i ilmeno-magnetytu) w zależności od pozycji badanych skał w profilu pionowym (ryc. 4). Dla wszystkich analizowanych skał $\delta^{18}\text{O}$ tlenków mieści się w stałym przedziale od $-0,77$ do $2,23\%$, mimo dużych zmian $\delta^{18}\text{O}_{\text{wr}}$ dla tych samych próbek (tab. 2). Świadczyć to może o dużej odporności tych minerałów na reekwilibrację izotopową.

Dla sześciu próbek (tab. 2) obliczono temperatury krystalizacji ilmenitu i ilmeno-magnetytu. W tym celu wykorzystano wykalibrowane równania krzywych frakcjonowania izotopowego tlenu dla par minerałów: plagioklaz-ilmenit (pl-ilm), plagioklaz-piroksen (pl-px) i plagioklaz-oliwin (pl-ol) (Friedman & O'Neil, 1977; Matsuhisa i in., 1979; Downs i in., 1981; Matthews i in., 1983 — *vide* Bowen, 1988):

$$1000\ln\alpha_{\text{pl-ilm}} = (4,32 - 1,04 \cdot \beta) \cdot 10^{-6}T^2 \quad [9]$$



Ryc. 4. Skład izotopowy tlenu w minerałach rudnych w zależności od odległości północnej granicy masywu Nowej Rudy

Fig. 4. Oxygen isotope composition of ore minerals in relation to the distance from the northern border of the Nowa Ruda Massif

$$1000\ln\alpha_{\text{pl-px}} = (1,70 - 1,04 \cdot \beta) \cdot 10^{-6}T^2 \quad [10]$$

$$1000\ln\alpha_{\text{pl-ol}} = (2,90 - 1,04 \cdot \beta) \cdot 10^{-6}T^2 \quad [11]$$

gdzie:

α — współczynnik frakcjonowania pomiędzy parą minerałów,

β — udział molowy cząsteczki anortytowej, której wartość dla gabr przyjmowana jest jako 0,6;

T — temperatura krystalizacji w stopniach Kelwina.

Po podstawieniu wartości 0,6 za symbol β powyższe równania przyjmują postać:

$$1000\ln\alpha_{\text{pl-ilm}} = 3,696 \cdot 10^{-6}T^2 \quad [12]$$

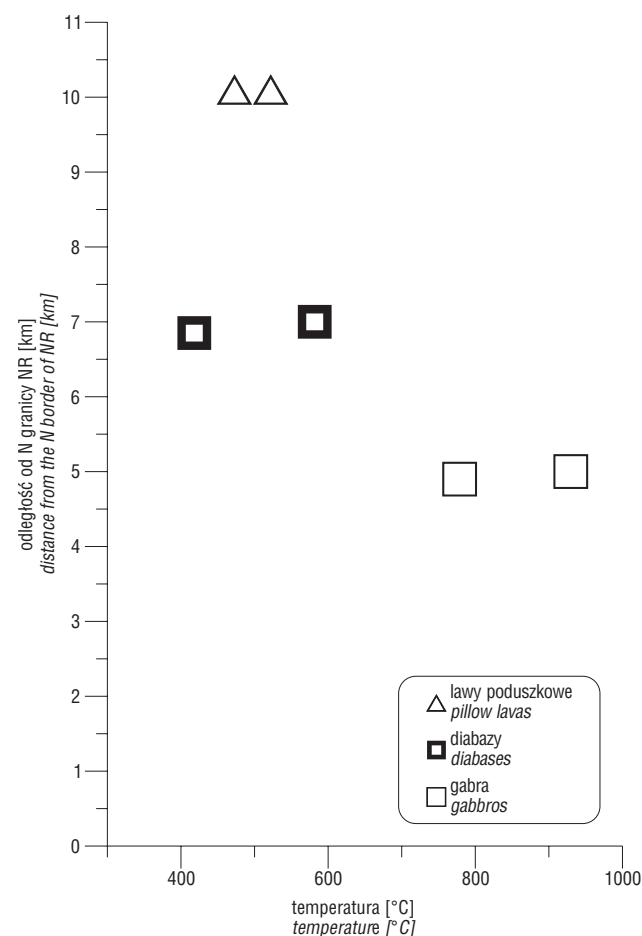
$$1000\ln\alpha_{\text{pl-px}} = 1,076 \cdot 10^{-6}T^2 \quad [13]$$

$$1000\ln\alpha_{\text{pl-ol}} = 2,276 \cdot 10^{-6}T^2 \quad [14]$$

Równanie krzywej frakcjonowania izotopowego tlenu dla układu piroksen-ilmenit (px-ilm) wyprowadzono z równań dla układu plagioklaz-ilmenit [9] i plagioklaz-piroksen [10]:

$$1000\ln\alpha_{\text{px-ilm}} = 1000\ln\alpha_{\text{pl-ilm}} - 1000\ln\alpha_{\text{pl-px}} \cong \Delta^{18}O_{\text{pl-ilm}} - \Delta^{18}O_{\text{pl-px}} = \delta^{18}O_{\text{pl}} - \delta^{18}O_{\text{ilm}} - \delta^{18}O_{\text{pl}} + \delta^{18}O_{\text{px}} = \delta^{18}O_{\text{px}} - \delta^{18}O_{\text{ilm}} = \Delta^{18}O_{\text{px-ilm}} \quad [15]$$

stąd ostateczne równanie krzywej frakcjonowania izotopowego tlenu dla układu piroksen-ilmenit ma postać:



Ryc. 5. Temperatura krystalizacji minerałów rudnych w ofiolicie Nowej Rudy

Fig. 5. Temperature of ore mineral crystallization in the Nowa Ruda ophiolite

$$1000\ln\alpha_{px-ilm} = 1000\ln\alpha_{pl-ilm} - 1000\ln\alpha_{pl-px} \approx 3,696 \cdot 10^6 T^{-2} - 1,076 \cdot 10^6 T^{-2} = (3,696 - 1,076) 10^6 T^{-2} = 2,62 \cdot 10^6 T^{-2} \quad [16]$$

W ten sam sposób wyprowadzono równanie krzywej frakcjonowania izotopowego tlenu dla pary oliwin-ilmenit (ol-ilm), którego ostateczna forma ma postać:

$$1000\ln\alpha_{ol-ilm} = 1,42 \cdot 10^6 T^{-2} \quad [17]$$

Ze względu na duży stopień przeobrażeń skał masywu Nowej Rudy i brak możliwości uzyskania czystych koncentratów plagioklazowych, piroksenowych lub oliwinowych do analiz izotopowych tlenu, temperaturę krystalizacji ilmenitu obliczono w oparciu o procentowy udział pierwotnych minerałów skałotwórczych (pl+px+ol) wyznaczony na podstawie analiz szlifów mikroskopowych w świetle przechodzącym. Wartość $\delta^{18}\text{O}$ uzyskaną z analizy izotopowej tlenu z całej skały potraktowano jak sumę $\delta^{18}\text{O}_{(pl+px+ol)}$. Aby uzyskać równanie krzywej frakcjonowania dla układu cała skała (pl+px+ol)-ilmenit, dodano do siebie równania [12], [16] i [17]:

$$1000\ln\alpha_{(pl+px+ol)-ilm} = n 3,696 \cdot 10^6 T^{-2} + m 2,62 \cdot 10^6 T^{-2} + z 1,42 \cdot 10^6 T^{-2} \quad [18]$$

gdzie:

n — procentowa zawartość pierwotnych plagioklazów,
 m — pierwotnych piroksenów, z — pierwotnych oliwinów.

Po przekształceniu równania [18] otrzymano ostateczne równanie krzywej frakcjonowania dla układu cała skała-ilmenit:

$$T = \sqrt{\frac{(n3,696 + m2,62 + z1,42) \cdot 10^6}{1000 \ln \alpha_{(pl+px+ol)-ilm}}} \quad [19]$$

Z powyższego wynika, że temperaturę krystalizacji gabr noworudzkich obliczono w oparciu o $\delta^{18}\text{O}$ z całej skały, stąd przyjęta średnia ilość molowa anortytu dla gabr nie będzie znacząco wpływała na błąd w przyjętej metodyce obliczeń. Dlatego, w dalszych obliczeniach konsekwentnie przyjęto wartość $\beta = 0,6$.

Obliczone temperatury krystalizacji ilmenitu na podstawie równania [19] zestawiono w tab. 6 i przedstawiono na ryc. 5. Mieszczą się one w szerokim zakresie od 418 do 930°C. Najwyższe temperatury otrzymano dla zdeformowanych gabr: 779 i 930°C. W kierunku południowym masywu jest obserwowany spadek temperatur. W strefie Nagórzan otrzymano wartości temperatur 418 i 582°C, natomiast w lawach poduszkowych z Czerwieńczyc 475 i 520°C.

Można przyjąć, że zaobserwowana sekwencja zmian obliczonych temperatur jest wiarygodna i zgadza się z kierunkiem sekwencji skalnych w strukturze ofiolitu, gdzie temperatury krystalizacji skał powinny być coraz mniejsze wraz ze zbliżaniem się do stropu ofiolitu (ryc. 5).

Temperatury krystalizacji ilmenitu wyznaczone powyższą metodą należy traktować jednak jako przybliżone, gdyż ich wartość w dużej mierze zależy od udziału procentowego pl, px i ol w skale. Niehomogeniczność składu mineralnego jakie wykazują badane skały wymaga wykonania większej liczby analiz izotopowych tlenu w minerałach rudnych i krzemianach. Analizy te pozwoliłyby na podanie średniej temperatury krystalizacji tych skał.

Wnioski

1. Na podstawie prezentowanych wyników analizy izotopowej tlenu krzemianów i tlenków w skałach ofiolitu Ślęży, na obecnym etapie badań nie można obliczyć rzeczywistych temperatur krystalizacji minerałów rudnych. Jednak przyjęta metoda obliczeń może być narzędziem do ilościowej oceny przeobrażeń jakim ulegały plagioklasy w procesach pomagmowej albityzacji i saussurytyzacji. Można również sądzić, że mineralizacja rudna w tym masywie ma genezę magmową i powstawała w wysokim zakresie temperatur, odpowiadających prawdopodobnie temperaturze krystalizacji gabr wyznaczonych innymi metodami geochemicznymi.

2. Przeprowadzony test izotopowy przekonuje, że metoda geotermometrii oparta na składzie izotopowym tlenu w plagioklazach, ilmenicie i magnetycie nie jest wiarygodna dla skał z masywu Ślęży ze względu na małą odporność plagioklazów na późniejsze procesy przeobrażeń i łatwość ich izotopowej reekwilibracji.

3. Proces albityzacji i saussurytyzacji plagioklazów zubożył je w izotop ^{18}O , co spowodowało przesunięcie $\delta^{18}\text{O}$ w kierunku niższych wartości. Wartość tego przesunięcia wyniosła co najmniej 1,5–2‰. Przesunięcie to było prawdopodobnie rezultatem osiągnięcia równowagi izotopowej pomiędzy przeobrażanymi plagioklazami a wodą morską w czasie metamorfizmu morskiego dna. Proces albityzacji i saussurytyzacji plagioklazów spowodował zawyżenie temperatur krystalizacji gabr obliczonych tą metodą. Uwzględniając wyznaczoną poprawkę można przypuszczać, że proces ten w rzeczywistości zachodził w temperaturze ok. 250–260°C.

4. Temperatura krystalizacji ilmenitu i ilmno-magnetytu w skałach masywu Nowej Rudy zmniejsza się w kierunku stropowych części ofiolitu, co zgodne jest z kierunkiem zmiany sekwencji skalnych w strukturze ofiolitu. Przedziały temperatur krystalizacji skał tego masywu wyznaczone metodą geotermometrii izotopowej wynoszą dla gabr 779–930°C, diabazów 418–582°C, a dla law poduszkowych 475–520°C. Wstępnie można przyjąć, że geneza mineralizacji rudnej ma charakter głównie magmowy. Nie należy jednak wykluczać istnienia innych generacji związanych z późniejszymi procesami przeobrażeń i ewolucją tego masywu. Dalsze analizy wykonane w większej liczbie prób mogłyby wyjaśnić ten problem w sposób ilościowy.

5. Charakter zróżnicowania wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\Delta^{18}\text{O}$ w skałach obu badanych zespołów ofiolitowych pozwala sądzić, że zupełnie inne zjawiska towarzyszyły ich tworzeniu się i ewolucji. Stąd, autorzy sugerują, że przy rekonstrukcjach geotektonicznych pojawienie się tych zespołów skalnych w ich obecnej pozycji powinno być rozpatrywane w osobnych kategoriach.

Badania sfinansowano w ramach tematów 2022/W/ING/01-36 oraz IAI.

Literatura

- BAERTSCHI P. & SILVERMAN S. R. 1951 — The determination of relative abundances of the oxygen isotopes in silicate rocks. *Geochem. Cosmochim. Acta*, 1: 317–328.
 BAERTSCHI P. & SCHWANDER H. 1952 — Ein neues Verfahren zur Messung der Unterschiede im O^{18} — Gehalt von Silikatgesteinen. *Helv. Chim. Acta*, 35: 1748–1751.

- BIAŁOWOLSKA A. 1979 — Geochemia masywów gabrowych Nowej Rudy i Ślęży. Arch. Miner., 31: 113–189.
- BIAŁOWOLSKA A. & SALACIŃSKI R. 1981 — Pegmatyty gabrowe masywu Nowej Rudy. Arch. Miner., 37: 61–67.
- BOTTINGA Y. & JAVOY M. 1973 — Comments on oxygen isotope geothermometry. Earth Planet. Sc. Lett., 20: 250–265.
- BOTTINGA Y. & JAVOY M. 1975 — Oxygen isotope partitioning among the minerals in igneous and metamorphic rocks. Rev. Geophys. Space Phys., 13: 401–418.
- BORKOWSKA M. 1985 — Skały gabrowe masywu Nowej Rudy w Sudetach i ich minerały. Geol. Sud., 20: 3–35.
- BORTHWICK J. & HARMON R. S. 1982 — A note regarding ClF_3 as an alternative to BrF_3 for oxygen isotope analysis. Geochim. Cosmochim. Acta, 46: 1665–1668.
- BOWEN R. 1988 — Isotopes in the earth sciences. Elsevier Applied Science, London and New York.
- CLAYTON R. N. & EPSTEIN S. 1958 — The relationship between $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in co-existing quartz, carbonate and iron oxides from various geological deposits. Jour. Geol., 66: 352–373.
- CLAYTON R. N. & MAYEDA T. K. 1963 — The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotope analysis. Geochim. Cosmochim. Acta, 27: 43–52.
- COCKER J.D., GRIFFIN B.J. & MUEHLENBACHS K. 1982 — Oxygen and carbon isotope evidence for sea-water-hydrothermal alteration of the Macquarie Island ophiolite. Earth Planet. Sc. Lett. 61: 112–122.
- DONTSOVA E. I. 1959 — Method of determination of oxygen isotope ratios in igneous rocks and minerals. Geokhimiya, 8: 669–678.
- DOWNS W. F., TOUYSINHTHIPHONEXAY Y. & DEINES P. 1981 — A direct determination of the oxygen isotope fractionation between quartz and magnetite at 600 and 800°C and 5 kbar. Geochim. Cosmochim. Acta, 45: 2065–2072.
- EPSTEIN S. & TAYLOR H. P. Jr. 1967 — Variation of $\text{O}^{18}/\text{O}^{16}$ in minerals and rocks. [In:] Researches in Geochemistry, vol 2, ed. P. H. Abelson, pp. 29–62. John Wiley & Sons, New York.
- FRIEDMAN I. & O'NEIL J. B. 1977 — Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. [In:] Data of Geochemistry, 6th edn, Ed. M. Fleischer, Chapter KK. US Geol. Surv. Prof. Paper 440-KK: 1–12.
- GREGORY R. T. & TAYLOR H. P. 1981 — An oxygen isotope profile in a section of Cretaceous oceanic crust, Samail ophiolite, Oman: Evidence for $\delta^{18}\text{O}$ buffering of the oceans by deep (>5 km) seawater-hydrothermal circulation at mid ocean ridges. Jour. Geophys. Res., 86: 2737–2755.
- JAMROZIK L., NIŚKIEWICZ J., CHOLEWICKA-MEYSNER D. & FARBISZ J. 1995 — Strefa mineralizacji Ti-V w ofiolicie Nowej Rudy. Prz. Geol., 43: 783–785.
- JĘDRYSEK M. O. 1989 — Hydrogen, carbon and oxygen isotope model of serpentinization of ultramafic rocks exemplified by Slezka Mt. and Braszowice ophiolite complexes, [In:] W. Narebski & A. Majerowicz (eds.), Guide-book for excursions in Poland. Sc. Confer. Lower and Upper Paleozoic metabasites and ophiolites of the Polish Sudetes. Polish Academy of Science, Committee of Miner. Sc. and Inst. Geol. Sc. at the Wrocław University., May 1989: 73–92.
- JĘDRYSEK M. O. 1990 — Course-book of isotope geology. [In:] Third school on physics of minerals. Part I: Isotopes.
- JĘDRYSEK M. O. 1992 — An inhomogeneity of mesostructural features of Slezka Ophiolite (SW Poland). Abstracts, 29th Internat. Geological Congress, Kyoto, Japan, 24 Aug.-03 Sept. 1992, 1-3-26, 1: 135.
- JĘDRYSEK M. O. & HAŁAS S. 1990 — The origin of magnesite deposits from the Polish Foresudetic Block Ophiolites: Preliminary ^{13}C and ^{18}O investigations. Terra Nova, 2: 154–159.
- JĘDRYSEK M. O., LEBDA E. & HAŁAS S. 1997 — Multi-stage CO_2 metasomatism of Gogołów-Jordanów serpentinite massif: carbon and oxygen isotope evidence. Pr. Mineral. Petrol., 55: 105–115.
- JĘDRYSEK M. O. & SACHANBIŃSKI M. 1994 — Stable isotope and trace elements studies of vein ophecarbonates at Gogołów-Jordanów Serpentinite Massif (Poland): a contribution to the origin of ophiaragonite and ophi magnesite. Geoch. Jour., 24: 341–350.
- JĘDRYSEK M. O. & WEBER-WELLER A. 1997 — Wstępny izotopowy bilans mas siarki w skałach maficznych zespołu ofiolitowego Ślęży: ślady metamorfizmu dna oceanicznego. Prz. Geol., 45: 1257–1264.
- JĘDRYSEK M. O. & WEBER-WELLER A. 2000 — Analiza izotopowa tlenu w mikroobszarze: krzemiany i tlenki. Prz. Geol., 48: 619–624.
- JĘDRYSEK M. O., WEBER-WELLER A., SZYŃKIEWICZ A. & LOJEN S. 2001 — Oceanic and continental alteration in two ophiolites: stable isotope record. Water Rock Interaction 2001, Cidu (ed.): 1529–1532.
- MAJEROWICZ A. 1979a — Grupa górská Ślęży a współczesne problemy petrologiczne ofiolitów. [In:] Wybrane zagadnienia stratygrafii, petrografii i tektoniki wschodniego obrzeżenia gnejsów sowiogórskich i metamorfiku kłodzkiego. Mat. Konfer., Nowa Ruda 8–9. 09.1979: 9–34.
- MAJEROWICZ A. 1979b — Wystąpienie rodingitów w masywie serpentynitowym Gogołów-Jordanów. Prz. Geol., 27: 43–44.
- MAJEROWICZ A. 1981 — Rock series of the Ślęża Mt. Group in the light of ophiolite complexes. [In:] Conf. Mat. Narebski W. (ed.), Ophiolites and Initialites of Northern Border of Bohemian Massif., Potsdam-Freiberg: 15–24.
- MAJEROWICZ A. 1984 — Petrografia i geneza skał rodingitowych w serpentynitach ofiolitowego zespołu Ślęży. Geol. Sudet., 18: 109–130.
- MAJEROWICZ A. 1988 — Stan badań petrologicznych ofiolitowego zespołu ofiolitowego Ślęży. [In:] Petrologia i geologia fundamentu waryscyjskiego polskiej części Sudetów. Wyd. UWrocław. Wrocław.
- MAJEROWICZ A. 1989 — Postęp w badaniach ofiolitu Ślęży. [In:] Ofiolit Ślęży i jego mineralizacja rudna. Wyd. UWrocław., Wrocław. Symp. nauk. Wrocław-Sobótka, 4–6 września 1989: 31–34.
- MAJEROWICZ A. & PIN C. 1994 — The main petrological problems of the Mt. Ślęża ophiolite complex, Sudetes, Poland. Zbl. Geol. Paläont., I, 9/10: 899–1018.
- MATSUHIRA Y., GOLDSMITH J.R. & CLAYTON R. N. 1979 — Oxygen isotope fractionation in the system quartz-albite-anorthite-water. Geochim. Cosmochim. Acta, 43: 1131–1140.
- MATTHEWS A., GOLDSMITH J. R. & CLAYTON R. N. 1983 — Oxygen isotope fractionation involving pyroxenes: the calibration of mineral pair geothermometers. Geochim. Cosmochim. Acta, 47: 631–644.
- NIELSEN H. 1979 — Sulfur isotopes. [In:] Lectures in isotope geology, E. I. Jager (ed.) Hunziker J. C. Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York.
- NIŚKIEWICZ J. 1993 — Mineralizacja rudna w skałach masywów ofiolitowych występujących na obrzeżeniu bloku sowiogórskiego (Dolny Śląsk). Pr. Geol.-Miner., 36: 27–60.
- OLIVER G. J. H., CORFU F. & HROGH T. E. 1993 — U–Pb ages from SW Poland: evidence for Caledonian suture zone between Baltica and Gondwana. Jour. Geol. Soc. London, 150: 355–369.
- O'NEIL J. R. 1979 — Stable isotope geochemistry of rocks and minerals. [In:] J. W. Valley, H. P. Taylor & J. R. O'Neil, Lectures in isotope geology, E. I. Jager & J. C. Hunziker (ed.). Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York.
- O'NEIL J. R. 1986 — Theoretical and aspects of isotopic fractionation. [W:] Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes, J.W.Valley, H.P. Taylo jr., J. R. O'Neil (eds.). Rev. Miner., 16: 1–40.
- PIN C., MAJEROWICZ A. & WOJCIECHOWSKA I. 1988 — Upper Paleozoic oceanic crust in the Polish Sudetes: Nd–Sr isotope and trace element evidence. Lithos, 21: 195–209.
- SACHANBIŃSKI M. 1993 — Złoże talku i wermikulitu „Wiry” w ultramafitach ofiolitu Ślęży (Dolny Śląsk). Pr. Geol.-Miner., 33: 63–117.
- SHARP Z. D. 1990 — A laser-based microanalytical method for the *in situ* determination of oxygen isotope ratios of silicates and oxides. Geochim. Cosmochim. Acta, 54: 1353–1357.
- SILVERMAN S. R. 1951 — The isotope geology of oxygen. Geochim. Cosmochim. Acta, 2: 26–42.
- TAYLOR H. P. & EPSTEIN S. 1962 — The relationship between $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio in coexisting minerals of igneous and metamorphic rocks. Bull. Geol. Soc. Amer., 73: 461–480.
- UREY M.C. 1947 — The thermodynamic properties of isotopic substances. Jour. Chem. Soc. (London): 562–581.
- WIECHERT U. & HOEFS J. 1995 — An excimer laser-based micro analytical preparation technique for in-situ oxygen analysis of silicate and oxide minerals. Geochim. Cosmochim. Acta, 59: 4093–4101.
- ZNOSKO J. 1981 — The problem of oceanic crust and ophiolites in the Sudetes. Bull. Acad. Pol. Sc. Terre, 29: 185–197.
- WEBER-WELLER A. 1997 — Analiza izotopowa siarczków jako wskaźnik obiegu siarki w skałach ofiolitu Ślęży. Zakł. Geol. Stosow., UWrocław.