

# Wstępny izotopowy bilans mas siarki w skałach maficznych zespołu ofiolitowego Ślęży: ślady metamorfizmu dna oceanicznego

Mariusz O. Jędrysek\*, Anita Weber-Weller\*

## Preliminary sulphur isotope mass balance in mafic rocks of Ślęża ophiolite complex: evidences for ocean floor metamorphism (SW Poland)

**Summary.** Sulphur isotope ratios analysis has been carried out in mafic members (gabbros and amphibolites) of Ślęża Variscan Ophiolite Complex, SW Poland. The value in sulphides (dominantly pyrite, chalcopyrite and pyrrhotite) and whole rock sulphur varies from -1.13 to 7.22‰. The total sulphur content in the whole rock ranges from less than 0.2 to over 1.5%. The temperature calculated changes from 112 to 450°C. It has been shown that at least 4 to 23% of sulphur in the whole system was of oceanic origin but a significant H<sub>2</sub>S (not SO<sub>2</sub>) outgasing was also possible during crystallisation of the gabbro and sheeted dike basalts.

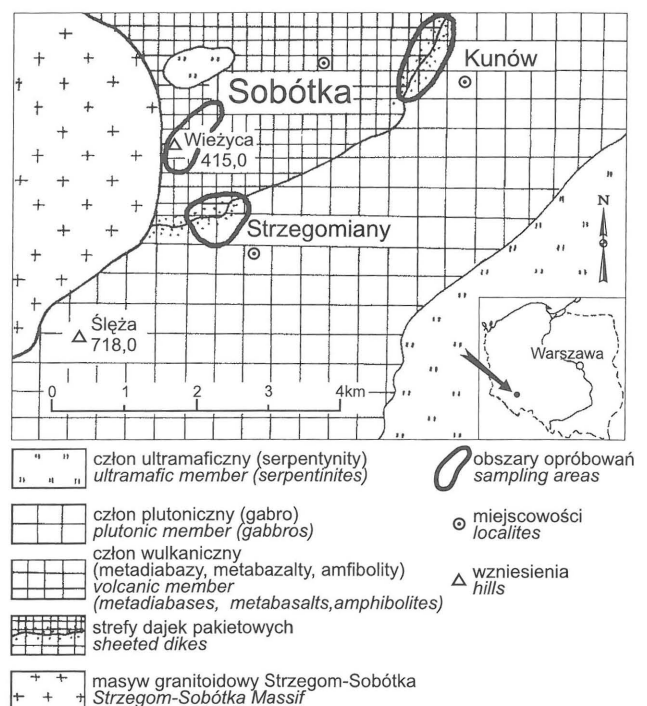
Co kilkanaście lat, wraz z rozwojem technologii, przychodzi moment, w którym korzystając z nowych narzędzi badawczych można poddać krytycznej rewaluacji istniejące poglądy i założenia dotyczące rozwoju geologicznego danego obszaru, jak i jego potencjalnych perspektyw złóżowych. Względnie nowym narzędziem w badaniach złóżowych jest analiza stosunków lekkich izotopów trwałych. Interpretacja wyników analiz izotopowych opiera się zwykle na obserwacji przestrzennej lub czasowej zmienności składu izotopowego poszczególnych faz. Badania takie pozwalają na charakterystykę genetyczną i dynamiczną substancji, środowiska itd. Wykorzystywane jest zjawisko efektu izotopowego, polegające między innymi na tym, że różne izotopy tego samego pierwiastka mają różną skłonność do reakcji chemicznych (w tym, ich prędkość reakcji chemicznej, migracji i przejść fazowych są inne). Prowadzi to do zróżnicowania stosunków izotopowych w środowisku. Wielkość i kierunek tego zróżnicowania zależy od intensywności i charakteru procesów zachodzących w tym środowisku. Substancja może być zidentyfikowana na podstawie składu izotopowego, zależnego od warunków powstania, pochodzenia substratów oraz procesów i zjawisk modyfikujących jej skład izotopowy. Ostatecznie, każde źródło substancji (naturalne czy sztuczne) ma swoją charakterystykę izotopową zależną od wielu najdrobniejszych nawet czynników. Badania izotopowe pozwalają więc odpowiedzieć bardzo precyzyjnie na pytania o np. pochodzenie substancji, temperaturę (i inne parametry fizykochemiczne) jej powstania, warunki środowiskowe towarzyszące powstawaniu substancji, kierunki migracji, przyczyny wzrostu lub spadku stężenia substancji w środowisku, bilans mas (ile substancji pozostało, a ile uciekło z układu). Jednocześnie, różne substancje powstałe równocześnie w warunkach równowagi izotopowej mają zwykle różny skład izotopowy. Dlatego też, obróbka i analiza statystyczna danych izotopowych jest często niewykonalna lub prowadzi do błędnych wniosków.

Dane uzyskane w oparciu o analizy izotopowe mogą umożliwić wydzielenie etapów rozwoju zespołu skalnego (historia ewolucji magmowej, sekwencja i charakter prze-

obrażeń endogeniczno-egzogenicznych), a na tym tle wyszczególnienie etapów, które stanowiły potencjalne fazy mineralizacji złóżowej. Zgromadzone informacje powinny zezwolić na wyciągnięcie wniosków co do dalszych kierunków poszukiwań użytecznych mineralizacji oraz oszacowanie potencjalnego znaczenia złóżowej omawianej jednostki. W ten sposób osiągnięty cel może pozwolić na ograniczenie zakresu przyszłych rozpoznawczych badań geofizycznych, wiertniczych i złóżowych, niewspółmiernie drogie w stosunku do badań izotopowo-geochemicznych. Z drugiej strony, należy zdawać sobie sprawę z tego, że badania izotopowe nie mają na celu dokumentacji złóż, a jedynie wykrycie mechanizmów prowadzących do powstania złóż na konkretnym obszarze i opracowanie tła dla ewentualnych przyszłych badań złóżowych. Przedmiotem tych wstępnych badań są siarczki i siarka ogólna zawarta w skałach zespołu ofiolitowego Ślęży.

## Obszar i cel badań

Masyw Ślęży, położony na obszarze bloku przedsudeckiego, wraz z masywem Nowej Rudy, Szklar i Braszowic, należy do grupy ofiolitowych kompleksów maficzno-ultramaficznych otaczających blok gnejsowy Gór Sowich (Majerowicz, 1979, 1984, 1989; Majerowicz & Pin, 1986, 1994; Pin i in., 1988). Badany rejon jest złożoną jednostką geologiczną, obejmującą grupę górską Ślęży, masyw Raduni,



**Ryc. 1.** Szkic geologiczny wybranego fragmentu zespołu ofiolitowego Ślęży wraz z zaznaczonymi strefami poboru próbek  
**Fig. 1.** Geological sketch of selected part of the Ślęża ophiolite complex and sampling areas pointed

\*Pracownia Geologii Izotopowej i Biogeochemii, Instytut Nauk Geologicznych, UWrocław, ul. Cybulskiego 30, 50-205 Wrocław, e-mail: morion@ii.uni.wroc.pl.

Wzgórza Oleszeńskie oraz Wzgórza Kiełczyńskie. Masyw Raduni, Wzgórza Oleszeńskie oraz Wzgórza Kiełczyńskie tworzą masyw Gogołów–Jordanów, który jest największym masywem serpentynitowym na obszarze Polski, zajmując powierzchnię około 90 km<sup>2</sup> (Majerowicz & Pin, 1994). Od południa ofiolit Ślęży graniczy z blokiem sowiogórskim, od którego oddzielony jest tektonicznie. Od zachodu przylega do niego masyw Strzegom–Sobótka. Granica ta ma charakter intruzywny. Od północy i wschodu ze skałami ofiolitu Ślęży graniczą paleozoiczne serie metamorficzne (fyllity, łupki łyzczakowe, metaszarogłazy, łupki krzemionkowe). Granica ta jest przykryta osadami kenozoicznymi.

Serpentynity masywu Gogołów–Jordanów odpowiadają najniższemu, ultramaficznemu członowi w modelu kompleksu ofiolitowego. Pierwotnymi skałami ultrazasadowymi były głównie lherzolity i harzburgity, w mniejszym stopniu dunity i ortopirokseny. Plutoniczny człon maficzny jest wykształcony w formie gabr, miejscami z widocznymi strukturami kumulatowymi, budujących większą część Ślęży. Wulkanity bazytowe są reprezentowane przez metadiabazy i metabazalty, tworzące dajki oraz pokrywy lawowe. Skały te budują w rejonie Masywu Ślęży wzgórza: Wieżycę, Gozdnice i Stolną. Skomplikowane, intruzywne kontakty pomiędzy gabrai i metawulkanitami, wzajemne przenikanie obu typów skał, duża zmienność strukturalna (struktury afanitowe, średnio- i drobnoziarniste, ofitowe, diabazowe, glomeroporfirowe) na przestrzeni kilkudziesięciu centymetrów oraz podobny skład mineralny w strefie kontaktowej (amfibole, głównie hornblenda aktynowitowa, plagioklasy, chloryty oraz minerały grupy epidotu) wskazują na komagmatyzm członu plutonicznego i wulkanicznego (Majerowicz, 1979).

W rejonie Wieżycy są widoczne dajki utworzone przez wspomniane wyżej różne odmiany amfibolitów. Powierzchnie graniczne pomiędzy średnio- i drobnoziarnistymi amfibolitami zapadają pod kątem ok. 65° w kierunku północno-zachodnim. Podobną orientację, ale nieco większą kąt upadu (75–80°), mają dajki amfibolitowe i metadiabazowe przecinające gabra, odsłaniające się na wschodnim zboczu Ślęży, na południowy zachód od Strzegomian (Majerowicz, 1994). W rejonie Kunowa i na wschodnim zboczu Ślęży są widoczne partie wcześniej skonsolidowanych metadiabazów, średnioziarnistego lub nawet gruboziarnistego metagabra, poprzecinane afanitowym lub porfirowym amfibolitem, pochodzącym z młodszych intruzji magmy. Cechy te są zbieżne z opisanymi przez Pedersena (1986) i przypisywanymi do strefy stropowej dna oceanicznego. Wskazują one również na komagmatyzm członu wulkanicznego oraz plutonicznego.

Komagmatyzm obu serii potwierdzają badania geochemiczne pierwiastków śladowych, wykonane dla gabr i amfibolitów. (Majerowicz & Pin, 1986, 1994; Oliver i in., 1993). Rozkład pierwiastków śladowych znormalizowanych do chondrytów wykazał toleityowy charakter magmy. Jej generowanie miało miejsce najprawdopodobniej w środowisku grzbietu śródoceanicznego (MORB) lub w basenie załukowym. Gabra w pobliżu kontaktu z członem wulkanicznym oraz cały zespół skał budujących kompleks wulkaniczny są przeobrażone w warunkach facji zieleńcowej oraz amfibolitowej (np. Majerowicz, 1979, 1989, 1994).

Z analizy mezostrukturalnej orientacji struktur planarnych i liniowych wynioskowano, że ofiolit Ślęży znajduje się w pozycji odwróconej (Jędrysek, 1985, 1992). Z badań tych wynika, że procesom endogenicznym towarzyszyły deformacje plastyczne, w wyniku których powstały 4 generacje fałdów i foliacji (S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>) oraz lokalnie widocznej foliacji związanej z dyslokacjami (S<sub>4</sub>). Procesom egzogeni-

cznym towarzyszyło powstanie co najmniej 5 zespołów wspomnianych struktur dyslokacyjnych (deformacje kručhe) (Jędrysek, 1985, 1992). Wspomniany autor (Jędrysek, 1985, 1992) swoje wnioski oparł na analizie orientacji około 5000 struktur planarnych i liniowych obszaru masywu Gogołów–Jordanów. W oparciu o porównawczą analizę mezostrukturalną do wcześniej datowanych masywów sudeckich, wiek „emplacement” ofiolitu Ślęży określono na nieznacznie poprzedzający intruzję granitową Strzegom–Sobótka (Jędrysek, 1985). Późniejsze datowania izotopowe potwierdziły to przypuszczenie. Wiek konsolidacji gabr i amfibolitów oznaczony został na podstawie datowania Sm–Nd na 353±21 milionów lat (Pin i in., 1988). Datowanie cyrkonów z gabra ślężańskiego metodą U–Pb, wykonane przez Olivera (Oliver i in., 1993), dało wiek 420±20 milionów lat. Ponadto analizy zawartości węgla węglanowego, analizy stosunków izotopowych wodoru (δD) i tlenu (δ<sup>18</sup>O w grupach OH i całych minerałach) w serpentynitach i rodingitach (także inkluzjach fluidalnych) oraz węgla (δ<sup>13</sup>C) i tlenu (δ<sup>18</sup>O) w węglanach (magnezyt, dolomit, kalcyt, aragonit) żyłowych i rozproszonych w skałach serpentynitowych masywu Gogołów–Jordanów (G–J) pozwoliły na zaproponowanie następującego modelu rozwoju masywu G–J (Jędrysek, 1985, 1989, 1995):

— etap I — metamorfizm dna oceanicznego — migracja wody oceanicznej w strefę maficzną oraz w strefę ultramaficzną poprzez system rodingityzowanych dajek gabrowych. Nieznaczna serpentynizacja antygorytowa. Wytrącanie części siarczków szczególnie w strefie skał maficznych (Jędrysek & Weber-Weller, 1997; Weber-Weller, 1997), oraz nieznacznej ilości węglanów rozproszonych w strefie skał ultramaficznych. Znaczny udział siarki oceanicznej i dominujący udział węgla górnego płaszcza. Wysoki stosunek molowy woda/skała (W/R) w stropowych partiach ofiolitu i skrajnie niski w strefie ultramaficznej. Powstanie laminacji S<sub>0</sub> szczególnie dobrze widocznej w strefie kumulatów ultramaficznych (Przełęcz Tapadła);

— etap II — wbudowanie ofiolitu w skorupę kontynentalną, metamorfizm kontynentalny — serpentynizacja antygorytowa i wytrącanie węglanów (rozproszonych w skałach) z roztworów metamorficznych przesyconych endogenicznym CO<sub>2</sub> — ten typ metasomatyzy dominuje w masywie Jordanowa i słabiej się zaznacza w masywie Gogołowa. Znaczna część CO<sub>2</sub>, będącego źródłem węgla dla wytrącania rozproszonego ofimagnezytu, pochodziła z pierwotnej skały ultramaficznej (synterpentynizacyjna dekrepitacja inkluzji fluidalnych w oliwinach i piroksenach). Większość rozproszonego magnezytu wytrąciła się w temperaturach wyższych niż 190°C. Etap ten mógł przyczynić się do spotykanej obecnie mineralizacji, w tym nagromadzenia metali szlachetnych w częściach o najniższym stosunku W/R oraz najniższej serpentynizacji antygorytowej II etapu;

— etap III — serpentynizacja (głównie chryzotylowa) i ewentualna mineralizacja magnezytowa w warunkach hydrotermalnych związanych z intruzją granitową (relatywnie małe znacznie) — rozwój fałdów i powierzchni foliacji S<sub>3</sub>, liczne spękania w strefie kontaktu z masywem granitowym;

— etap IV — rozwój niepenetratywnej foliacji S<sub>4</sub>, oraz licznych luster tektonicznych (5–6 generacji) — szczególnie widoczne w częściach marginalnych masywu (np. wieś Przemilów), serpentynizacja lizardytowa egzogeniczna — wytrącanie aragonitu i magnezytu żyłowego z roztworów meteorycznych przesyconych atmosferycznym i biogenicznym CO<sub>2</sub>, częściowo pochodzącym z utleniania metanu biogenicznego. Wytrącanie z roztworów meteorycznych w warunkach „powierzchniowych” nieznacznej ilości rozproszonych węglanów (węgiel pochodzenia egzogenicznego i endo-

genicznego z inkluzji fluidalnych w piroksenach i oliwinach).

Model oparty na analizach izotopowych wodoru, węgla i tlenu, wymaga istotnego uzupełnienia opartego na analizie izotopowej siarki. Najdogodniejszym obiektem badań są minerały siarczkowe. W stropowej części kompleksu gabrowego oraz w rejonie kontaktu gabr i amfibolitów występuje strefa mineralizacji tytanowo-wanadowej, tworząca rozległy pas przez wschodnie zbocze Ślęzy do Strzegomian i kontynuująca się dalej w kierunku północno-wschodnim do Kunowa. Głównymi minerałami rudnymi tej strefy są minerały tlenkowe (ilmenit, magnetyt, ilmenomagnetyt, hematyt), lecz podrzędnie pod względem ilościowym występują siarczki (pirotyn, piryty, chalkopiryty, markasyt, kowelin, sfaleryt, arsenopiryty). Strefa ta, dość dokładnie rozpoznana badaniami geologicznymi i mineralogicznymi (Jamrozik, 1989; Niškiewicz, 1989, 1993; Niškiewicz & Siemiątkowski, 1993) oraz teledetekcyjnymi (Solecki, 1989), tworzy silną anomalię magnetyczną (Cholewicka-Meysner i in., 1989; Jamrozik i in., 1989). Celem przedstawionych badań jest rozważenie ewolucji tworzenia mineralizacji siarczkowej oraz wykazanie pochodzenia siarki przy próbie obliczenia udziału poszczególnych źródeł siarki w całym bilansie tego pierwiastka w skałach maficznych ofiolitu Ślęzy.

### Metodyka badań

**Separacja minerałów siarczkowych.** Próbkę skał z mineralizacją siarczkową skruszono i przesiano na kolumnie sit. Po płukaniu na misce separacyjnej, wzbogaceniu przy pomocy magnesu sztabkowego, elektromagnesu oraz separacji ręcznej pod lupą binokularną uzyskano koncentraty minerałów siarczkowych, których czystość sprawdzano, wykonując rentgenowskie dyfraktogramy proskowe.

**Chemiczna ekstrakcja siarki ze skał.** W celu oznaczenia zawartości procentowej siarki ogólnej w skałach, próbki skał poddano stąpieniu utleniającemu z mieszaniną  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i  $\text{KNO}_3$  w temperaturze  $1100^\circ\text{C}$ . Siarkę strącono w postaci siarczanu baru, który został wykorzystany również do analizy izotopowej siarki ogólnej.

**Preparatyka i analiza izotopowa siarki.** Celem preparatyki było przeprowadzenie całej siarki z minerałów siarczkowych oraz z siarczanu baru do postaci dwutlenku siarki  $\text{SO}_2$ . Jako substancję utleniającą dla siarczków zastosowano czerwony tlenek miedzi,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , natomiast w preparatyce siarczanu baru zastosowano fosforan sodu ( $\text{NaPO}_3$ ). Reakcję przeprowadzano w temperaturze około  $900^\circ\text{C}$ . Do oczyszczania i rozdzielania substancji gazowych wykorzystano ciekły azot oraz mieszaninę suchego lodu i etanolu. Preparatykę przeprowadzano w warunkach próżni rzędu  $10^{-3}$  mbar. Wyniki analiz izotopowych zostały przeliczone na wartości  $\delta^{34}\text{S}$  w odniesieniu do międzynarodowego wzorca CDT i wyrażone w promilach.

### Wyniki badań

#### Wyniki analiz

Wyniki analiz izotopowych siarki wraz z lokalizacją miejsca opróbowania, wyszczególnieniem wyseparowanych minerałów siarczkowych, oraz wynikami analiz zawartości procentowej siarki zestawiono w tab. 1.

Wartość  $\delta^{34}\text{S}$  piryty z gabr ze strefy kontaktowej gabra i amfibolitów w rejonie wschodniego zbocza Ślęzy mieści się w dość szerokim przedziale od  $-1,18\text{‰}$  do  $6,39\text{‰}$ , natomiast w rejonie Kunowa waha się od  $0,26\text{‰}$  do  $2,32\text{‰}$ .

Tab. 1. Zestawienie wyników oznaczeń stężenia siarki w skałach oraz analiz izotopowych siarki w siarczkach i całej skałach.

Nr próbki	Minerał	Lokalizacja	Skała	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ siarczków [‰]	Siarka og. [wt% wag]	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ całej skały [‰]
1	pirotyn	Wieżycza	amfibolit	-1,13	1,58	6,53
2	pirotyn	Wieżycza	amfibolit	-0,63	n.a.	n.a.
3	pirotyn	Wieżycza	amfibolit	2,35	0,66	7,39
4	pirotyn	Wieżycza	amfibolit	1,38	1,51	7,69
5	chalkopiryty	Wieżycza	amfibolit	1,66	n.a.	n.a.
6	pirotyn	Wieżycza	amfibolit	4,23	n.a.	n.a.
7	piryt	E zbocze Ślęzy	metagabro	-0,25	0,37	n.a.
8	piryt	E zbocze Ślęzy	metagabro	6,39	0,67	7,22
9	piryt	E zbocze Ślęzy	metagabro	4,20	0,44	5,06
10	piryt	E zbocze Ślęzy	metagabro	-0,88	0,26	3,36
11	piryt	E zbocze Ślęzy	metagabro	0,77	0,27	5,10
12	piryt	E zbocze Ślęzy	metagabro	-1,18	n.a.	n.a.
13	piryt	E zbocze Ślęzy	metagabro	0,43	0,43	n.a.
14	b. s.	E zbocze Ślęzy	metagabro	n.a.	0,09	n.a.
15	b.s.	S-E zbocze Ślęzy	metagabro	n.a.	0,07	n.a.
16	b.s.	przeł. Tapadła	serpentyt	n.a.	0,16	n.a.
17	b.s.	przeł. Tapadła	serpentyt	n.a.	0,11	n.a.
18	b.s.	przeł. Tapadła	serpentyt	n.a.	0,16	n.a.
19	b.s.	przeł. Tapadła	serpentyt	n.a.	0,17	n.a.
20	piryt	Kunów	metagabro	2,32	n.a.	n.a.
21	piryt	Kunów	metagabro	0,26	n.a.	n.a.
22	chalkopiryty	Kunów	metagabro	3,30	n.a.	n.a.
23	piryt	Kunów	metagabro	1,50	n.a.	n.a.
24	piryt	Kunów	metagabro	1,48	n.a.	n.a.

n.a. — nie analizowano, b.s. — brak siarczków

Z gabr z rejonu Kunowa w jednej próbce udało się wykonać analizę składu izotopowego siarki z chalkopiryty. Uzyskano wartość  $\delta^{34}\text{S}$  równą  $3,30\text{‰}$ , najwyższą wśród analizowanych minerałów siarczkowych z tego rejonu. W rejonie Wieżyczy wartości  $\delta^{34}\text{S}$  pirotynu z amfibolitów mieszczą się w przedziale od  $-1,13\text{‰}$  do  $4,23\text{‰}$ . Chalkopiryty z tych samych amfibolitów ma wartość  $\delta^{34}\text{S}$  równą  $1,08\text{‰}$ .

Skład izotopowy siarki z całej skały w gabrach ze strefy kontaktowej z amfibolitami jest dość zbliżony do składu izotopowego siarczków z tych skał. Również dość wysokie wartości  $\delta^{34}\text{S}$  z całej skały uzyskano w amfibolitach z Wieżyczy.

Rozpatrując rozkład przestrzenny zawartości procentowej siarki, widać wyraźnie, że najbogatsze w siarkę są amfibolity w rejonie Wieżyczy (powyżej  $1,5\%$ ) oraz gabra ze strefy kontaktu z amfibolitami. Najmniejsze stężenie siarki zostało stwierdzone w próbce gruboziarnistego gabra ślęzańskiego ze środkowej części kompleksu gabrowego. Niewielka zawartość siarki (poniżej  $0,2\%$ ) została również stwierdzona w serpentytach z masywu Gogołów–Jordaków w rejonie przełęczy Tapadła.

#### Zależności pomiędzy składem izotopowym siarki a stężeniem siarki w skałach

Zależności pomiędzy składem izotopowym siarki siarczkowej, siarki z całej skały oraz stężeniem siarki w skałach zostały przedstawione na czterech wykresach (ryc. 2–5). Na ryc. 2 jest widoczna wyraźnie dodatnia korelacja pomiędzy składem izotopowym siarki piryty a stężeniem siarki w skałach, przy dość znacznym rozrzucie wartości  $\delta^{34}\text{S}$  i stosunkowo niewielkiej zmienności zawartości siarki. Wzrostowi zawartości siarki o

ok. 0,4% towarzyszy wzrost wartości  $\delta^{34}\text{S}$  o blisko 9%. Równanie prostej najlepszego dopasowania ma postać:

$$\Sigma S[\%] = 0,045\delta^{34}S_{(\text{piryt})} + 0,32 \quad [1]$$

gdzie  $\Sigma S[\%]$  oznacza zawartość siarki całkowitej w skale, natomiast  $\delta^{34}S_{(\text{piryt})}$  oznacza skład izotopowy siarki pirytu.

Podobną korelację można zaobserwować na wykresie zależności składu izotopowego siarki pirytu od składu izotopowego siarki z całej skały (ryc. 3). Na wykresie jest widoczny duży rozrzut wartości  $\delta^{34}\text{S}$  pirytu w porównaniu z rozrzutem wartości  $\delta^{34}\text{S}$  całej skały. Prosta najlepszego dopasowania zdefiniowana jest równaniem:

$$\delta^{34}S_{\text{CDT}(\text{piryt})} = 1,87\delta^{34}S_{\text{CDT}(\Sigma S)} - 7,079 \quad [2]$$

gdzie  $\delta^{34}S_{\text{CDT}(\Sigma S)}$  oznacza skład izotopowy siarki całej skały, natomiast  $\delta^{34}S_{\text{CDT}(\text{piryt})}$  oznacza skład izotopowy siarki pirytu.

Wraz ze wzrostem zawartości procentowej siarki ogólnej rośnie również wartość  $\delta^{34}\text{S}$  całej skały (ryc. 4). Korelacja ta jest opisana równaniem:

$$\Sigma S[\%] = 0,108\delta^{34}S - 0,15 \quad [3]$$

Inny charakter ma korelacja pomiędzy składem izotopowym siarczków występujących w amfibolitach w rejonie Wieżycy (ryc. 5). Jest to, z wyjątkiem jednej próbki chalkopirytu, wyłącznie pirotyn. Na wykresie tym zaznaczają się wyraźnie dwa trendy: silny wzrost wartości  $\delta^{34}\text{S}$  pirytu wraz ze wzrostem zawartości % siarki w gabrach oraz spadek stężenia siarki towarzyszący wzrostowi wartości  $\delta^{34}\text{S}$  w siarczkach z amfibolitów.

## Dyskusja

### Metodyka obliczania paleotemperatur krystalizacji par minerałów siarczkowych

Pary minerałów siarczkowych udało się uzyskać w dwóch próbkach: w amfibolicie z Wieżycy (para pirotyn-chalkopiryt) oraz w próbce gabra ze strefy kontaktowej z amfibolitami w rejonie Kunowa (para piryt-chalkopiryt).

Możliwość obliczania temperatur krystalizacji minerałów w oparciu o dane izotopowe wynika z zależności współczynnika frakcjonowania izotopowego od temperatury (np. Friedman & O'Neil, 1977). Poniżej została podana matematyczna procedura obliczania temperatury krystalizacji dowolnej pary minerałów siarczkowych, zastosowana dla pary pirotyn-chalkopiryt oraz piryt-chalkopiryt. Wyniki analiz izotopowych siarki dwóch minerałów siarczkowych z tej samej próbki skały można oznaczyć jako  $\delta^{34}S_1$  i  $\delta^{34}S_2$ . Różnica obu delt, czyli wielkość efektu izotopowego w układzie analizowanej pary minerałów, wynosi:

$$\Delta^{34}S_{2-1} = \delta^{34}S_2 - \delta^{34}S_1 \quad [4]$$

Aby obliczyć temperaturę krystalizacji, należy znać współczynnik frakcjonowania izotopowego  $\alpha$  dla danej pary minerałów. Warunkiem jego wyznaczenia jest znajomość stosunku izotopów siarki ( $R = {}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}$ ) w obu minerałach. Wartość  $R$  można wyznaczyć bezpośrednio z analizy spektrometrycznej. Ponieważ wynik analizy izotopowej podawany jest najczęściej w postaci wartości delta ( $\delta$ ),  $R$  dla obu minerałów należy wyznaczyć na podstawie wzoru:

$$\delta^{34}S_1 = \left( \frac{R_1}{R_{\text{CDT}}} - 1 \right) \times 10^3 \quad \text{oraz} \quad [5a]$$

$$\delta^{34}S_2 = \left( \frac{R_2}{R_{\text{CDT}}} - 1 \right) \times 10^3 \quad [5b]$$

gdzie  $R_1$  i  $R_2$  oznaczają stosunek  ${}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}$  w obu minerałach, natomiast  $R_{\text{CDT}}$  — stosunek  ${}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}$  we wzorcu CDT.

Po podzieleniu obu stron równań przez  $10^3$  oraz dodaniu 1, wyrażenia mają postać:

$$\frac{R_1}{R_{\text{CDT}}} = \frac{\delta^{34}S_1}{1000} + 1 \quad [6a]$$

$$\frac{R_2}{R_{\text{CDT}}} = \frac{\delta^{34}S_2}{1000} + 1 \quad [6b]$$

Wartości  $R_1$  i  $R_2$  dla obu minerałów wynoszą odpowiednio:

$$R_1 = \frac{R_{\text{CDT}}(\delta^{34}S_1 + 1000)}{1000} \quad [7a]$$

$$R_2 = \frac{R_{\text{CDT}}(\delta^{34}S_2 + 1000)}{1000} \quad [7b]$$

Wartość  $R_{\text{CDT}}$  została dokładnie wykalibrowana i wynosi  $45,004 \cdot 10^{-3}$ . Współczynnik frakcjonowania izotopowego siarki w pomiędzy dwoma minerałami jest równy (Friedman & O'Neil, 1977):

$$\alpha_{1-2} = \frac{R_1}{R_2} \quad [8]$$

Temperaturę krystalizacji pary minerałów należy obliczyć, wykorzystując równanie krzywej frakcjonowania dla tych minerałów. Ma ono postać ogólną:

$$1000 \ln \alpha = a(10^5 T^{-2}) \quad [9]$$

gdzie  $T$  oznacza temperaturę wyrażoną w stopniach Kelvina,  $\alpha$  jest współczynnikiem zależnym od rodzaju faz mineralnych.

Temperatura wyznaczona na podstawie tego wyrażenia jest równa:

$$T^2 = \frac{1,5 \cdot 10^5}{10^3 \ln \alpha} \quad [10]$$

$$T = \sqrt{\frac{1,5 \cdot 10^5}{10^3 \ln \alpha}} \quad [11]$$

### Wyniki obliczeń paleotemperatury krystalizacji siarczków

Podstawą do obliczenia temperatury krystalizacji są równania krzywych frakcjonowania izotopowego dla par minerałów piryt-chalkopiryt oraz pirotyn-chalkopiryt. Równania te zostały wyznaczone eksperymentalnie (Friedman & O'Neil, 1977) i wraz z wynikami obliczeń zestawione są w tab. 2. Przyjęte do obliczeń symbole oznaczają:

- $\delta^{34}S_{\text{po}}$  — skład izotopowy siarki pirotynu,
- $\delta^{34}S_{\text{chp}}$  — skład izotopowy siarki chalkopirytu,
- $\delta^{34}S_{\text{py}}$  — skład izotopowy siarki pirytu,
- $\Delta^{34}S_{\text{chp-po}}$  — wielkość efektu izotopowego siarki w układzie chalkopiryt-pirotyn,
- $\Delta^{34}S_{\text{chp-py}}$  — wielkość efektu izotopowego siarki w układzie chalkopiryt-piryt,
- $R_{\text{po}}$  — stosunek  ${}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}$  w pirotynie,
- $R_{\text{chp}}$  — stosunek  ${}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}$  w chalkopirycie,
- $R_{\text{py}}$  — stosunek  ${}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}$  w pirycie,
- $\alpha_{\text{chp-po}}$  — współczynnik frakcjonowania izotopowego siarki w układzie chalkopiryt—pirotyn,
- $\alpha_{\text{chp-py}}$  — współczynnik frakcjonowania izotopowego siarki w układzie chalkopiryt—piryt,
- $T_{\text{chp-po}}$  — temperatura krystalizacji pary chalkopiryt—pirotyn,
- $T_{\text{chp-py}}$  — temperatura krystalizacji pary chalkopiryt—piryt.

**Tab. 2. Wyniki obliczeń temperatury krystalizacji par minerałów siarczkowych w oparciu o dane izotopowe**

Para chalkopiryt–pirotyn		Para chalkopiryt–piryt	
$\delta^{34}S_{chp}$ [‰]	1,66	$\delta^{34}S_{chp}$ [‰]	3,30
$\delta^{34}S_{po}$ [‰]	1,38	$\delta^{34}S_{py}$ [‰]	0,26
$\Delta^{34}S_{chp-py}$ [‰]	0,28	$\Delta^{34}S_{chp-py}$ [‰]	3,04
$R_{po}$	$45,066 \cdot 10^{-3}$	$R_{chp}$	$45,1530 \cdot 10^{-3}$
$R_{chp}$	$45,079 \cdot 10^{-3}$	$R_{py}$	$45,0162 \cdot 10^{-3}$
$\alpha_{chp-po}$	1,000288	$\alpha_{chp-py}$	1,003039
równanie krzywej frakcjonowania	równanie krzywej frakcjonowania	$1000 \ln \alpha = 1,5(10^3 T^2)$	$1000 \ln \alpha = 4,5(10^3 T^2)$
$T_{chp-po}$ [°K]	721,8	$T_{chp-py}$ [°K]	385,1

### Mechanizm formowania się składu izotopowego siarki w siarczkach skał maficznych ofiolitu Ślęży

#### Warunki utleniające — odgazowanie SO<sub>2</sub> z magmy.

Odgazowanie magmy jest zjawiskiem bardzo powszechnym i zachodzi najczęściej w wyniku spadku ciśnienia, przede wszystkim podczas przemieszczania się magmy w wyższe partie skorupy ziemskiej (Nielsen, 1979; Ohmoto, 1972, 1986; Ohmoto & Rye, 1979; Sasaki, 1969; Żak, 1990). Rodzaj i skład substancji gazowych, które są uwalniane z magmy, zależy od pH oraz ciśnienia parcjalego tlenu  $f_{O_2}$ .

W przypadku pirytu ze strefy kontaktowej gabra i amfibolitów obserwowany wzrost stężenia izotopu <sup>34</sup>S można między innymi wytłumaczyć ucieczką SO<sub>2</sub>. W warunkach równowagi izotopowej, dwutlenek siarki jest izotopowo cięższy od siarki występującej na niższych stopniach utlenienia i wiążącej się w minerały siarczkowe. Ubytek SO<sub>2</sub> będzie zatem powodować z jednej strony spadek stężenia siarki w magmie, z drugiej natomiast zubożenie w izotop <sup>34</sup>S siarki pozostałej w magmie.

Ucieczka substancji lotnych z magmy lub z roztworów hydrotermalnych zachodzi wyłącznie w warunkach układu otwartego. Proces odgazowania w takich warunkach można

opisać ilościowo, posługując się modelem destylacji Rayleigha (Taylor, 1986). Zmiana składu izotopowego danego pierwiastka w wyniku ucieczki substancji lotnej zawierającej ten pierwiastek, przebiega według równania (Taylor, 1986):

$$\delta_f - \delta_i = 1000(1 - F^{\alpha-1}) \quad [12]$$

gdzie  $F$  jest frakcją substancji pozostałej w stopie (roztworze),  $\alpha$  oznacza współczynnik frakcjonowania izotopowego pomiędzy stopem a substancją lotną, natomiast  $\delta_i$  oraz  $\delta_f$  oznaczają odpowiednio początkowy i końcowy skład izotopowy danego pierwiastka przed i po odgazowaniu.

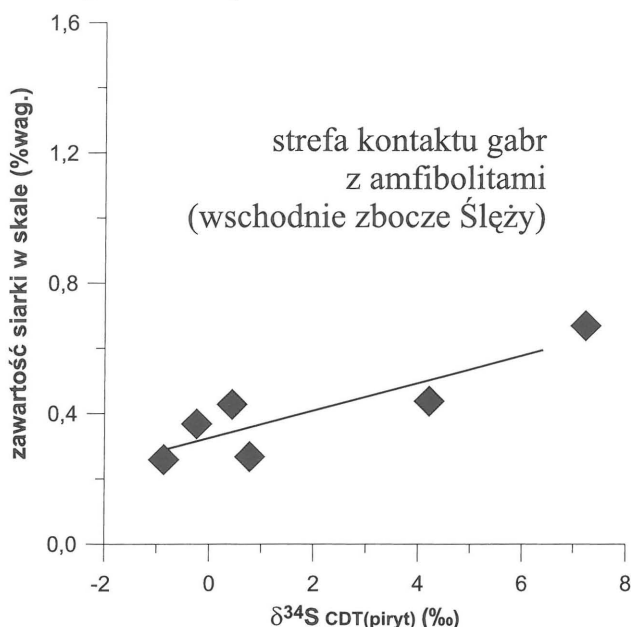
Taką próbę obliczenia frakcji  $F$ , a zatem i określenia, ile siarki w postaci SO<sub>2</sub> mogło uciec z układu, można przeprowadzić dla układu SO<sub>2</sub>–S<sup>2-</sup> dla gabr ze strefy kontaktowej z amfibolitami. Ponieważ stosowany w obliczeniach współczynnik frakcjonowania izotopowego  $\alpha$  zależy m.in. od temperatury, obliczenia należy przeprowadzić dla temperatury krystalizacji pary dwóch minerałów siarczkowych. Można tu wykorzystać wyznaczoną temperaturę 112°C dla pary piryt–chalkopiryt z rejonu Kunowa. Piryt ze wschodniego zbocza Ślęży, jak również analizowane minerały siarczkowe z Kunowa, występują w bardzo podobnych pod względem petrograficznym, silnie zmienionych gabrach w strefie rozpoznanej przez Majerowicza (1984) jako stropowa strefa maficznego członu ofiolitu. Można więc założyć, że podobne procesy doprowadziły do powstania mineralizacji siarczkowej zarówno w rejonie Kunowa, jak i wschodniego zbocza Ślęży.

Przyjmując korelację widoczną na ryc. 2 za izotopowy zapis ucieczki SO<sub>2</sub>, należy uznać najwyższą wartość  $\delta^{34}S$  za początkowy (przed odgazowaniem), natomiast najniższą za końcowy (po odgazowaniu) skład izotopowy siarki. Posługując się oznaczeniami ze wzoru [12] otrzymujemy:

$$\delta_f = -0,88\text{‰}$$

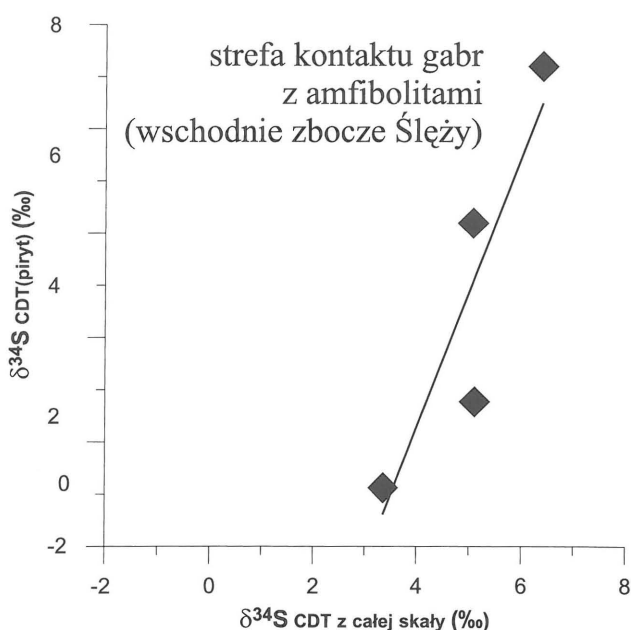
$$\delta_i = 6,39\text{‰}$$

W układzie SO<sub>2</sub>–S<sup>2-</sup> w temperaturze 112°C efekt izotopowy wyrażony jako  $1000 \ln \alpha$  wynosi 36‰, co oznacza, że współczynnik frakcjonowania, a pomiędzy tymi fazami



**Ryc. 2.** Zależność składu izotopowego siarki pirytu od zawartości siarki ogólnej w gabrach

**Fig. 2.** Correlation in the system of sulphur isotope composition in pyrite and total sulphur content in gabbros



**Ryc. 3.** Zależność składu izotopowego siarki pirytu w gabrach

**Fig. 3.** Correlation in the system of sulphur isotope composition in whole rock and sulphur isotope composition in pyrite in gabbros

siarki jest równy 1,036. Po wyznaczeniu z równania [12]  $F$  otrzymano:

$$F^{\alpha-1} = 1 - \frac{|\delta_f - \delta_i|}{1000} \quad [13]$$

$$F = \left( 1 - \frac{|\delta_f - \delta_i|}{1000} \right)^{\frac{1}{\alpha-1}} \quad [14]$$

Po podstawieniu wartości  $\alpha$  oraz  $\delta_f$  i  $\delta_i$  obliczono, że  $F = 0,816$ . Z obliczeń dla rozpatrywanego, lecz niekoniecznie prawdziwego, modelu odgazowania wynika, że w temperaturze  $112^\circ\text{C}$  z układu uciekłoby blisko 20% siarki w postaci  $\text{SO}_2$ . Przyjęty przedział skrajnych wartości  $\delta^{34}\text{S}$  jest przedziałem minimalnym, ponieważ istnieje prawdopodobieństwo, że ewentualne wykonanie większej liczby analiz izotopowych siarki może dać wartości  $\delta^{34}\text{S}$  mieszczące się poza tym zakresem, tzn. wyższe lub niższe od otrzymanych dotychczas i podanych w tabeli 1 wartości skrajnych.

Przeciw modelowi odgazowania przemawia fakt, że przyjęta początkowa wartość  $\delta_i$ , równa 6,39‰, mieści się poza zakresem  $\delta^{34}\text{S}$  (-3 do 3‰) typowym dla siarki pochodzenia magmowego. Stąd można sądzić, że wzrost stężenia izotopu  $^{34}\text{S}$ , towarzyszący wzrostowi zawartości siarki w gabrach w pobliżu ich kontaktu z amfibolitami, związany jest z zupełnie innym procesem niż odgazowanie  $\text{SO}_2$  (Jędrysek & Weber-Weller, 1997), co jest przedmiotem dalszej dyskusji.

**Warunki redukcyjne — odgazowanie  $\text{H}_2\text{S}$  z magmy.** Jeżeli w układzie panują warunki redukcyjne, to przy niskim pH (duże stężenie jonów  $\text{H}^+$ ) i/lub w obecności gazowego wodoru  $\text{H}_2$ , może powstawać siarkowodor. Takie zjawisko może zachodzić przy spadku temperatury oraz przy wzroście ciśnienia pary wodnej  $f_{\text{H}_2\text{O}}$ . Tworzenie się siarkowodoru w takich warunkach ilustruje równanie (Taylor, 1986):



Wynika z niego, że siarkowodor może występować w równowadze z  $\text{SO}_2$ , ale proporcje ilościowe  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{SO}_2$  są

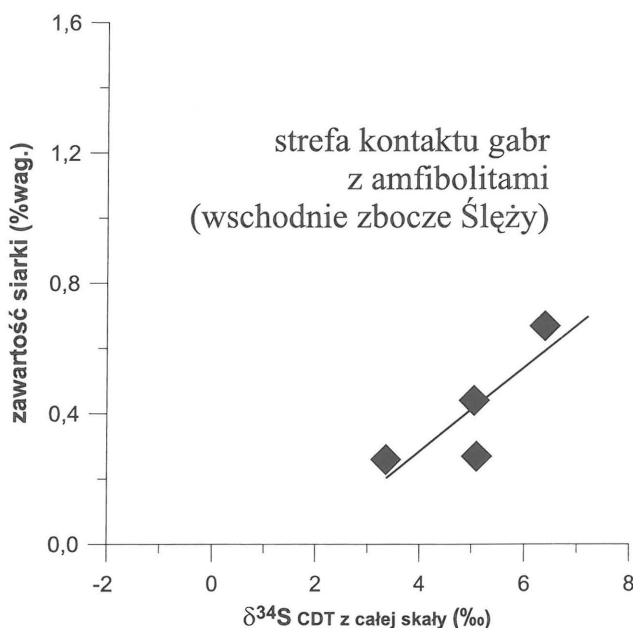
zależne od stężenia wodoru. Im większe stężenie wodoru, tym więcej powstaje siarkowodoru.

Przy założeniu, że w rozpatrywanym układzie nastąpiło odgazowanie  $\text{H}_2\text{S}$ , należy uznać niższe wartości  $\delta^{34}\text{S}$  pirytu za wartości początkowe (przed odgazowaniem), a wartości wyższe za końcowe (po ucieczce  $\text{H}_2\text{S}$  z układu), ponieważ siarkowodor w warunkach równowagi izotopowej jest zawsze izotopowo lżejszy od siarki pozostającej w układzie w postaci jonu  $\text{S}^{2-}$ . Tok rozumowania przy założeniu takiego modelu odgazowania jest identyczny do toku rozumowania przyjętego w obliczeniach dotyczących odgazowania  $\text{SO}_2$ , z tą różnicą, że obliczenia te są przeprowadzane dla układu  $\text{H}_2\text{S}-\text{S}^{2-}$ . Podobnie, jak przy rozpatrywaniu modelu ucieczki  $\text{SO}_2$ , wykorzystano obliczoną w tej pracy temperaturę krystalizacji pary piryt-chalkopiryt ( $112^\circ\text{C}$ ). Z krzywej frakcjonowania w tym układzie wynika, że w temperaturze  $112^\circ\text{C}$  współczynnik frakcjonowania izotopowego  $\alpha$  wynosi 1,0098 ( $1000\ln\alpha = 9,8\text{‰}$ ) (Friedman & O'Neil, 1977).

Za  $\delta_i$  należy przyjąć najniższą wartość  $\delta^{34}\text{S}$  równą -0,88, a za  $\delta_f$  najwyższą wartość  $\delta^{34}\text{S}$  równą 6,39‰. Na podstawie wzoru [12] otrzymano wartość frakcji siarki pozostającej w układzie ( $F$ ) równą 0,436. Oznacza to ucieczkę co najmniej 56% siarki z układu w formie siarkowodoru. Ze względu na podwyższone stężenie siarki w skale, proces odgazowania  $\text{H}_2\text{S}$  wydaje się mało prawdopodobny, chociaż nie można go definitywnie wykluczyć w świetle dodatniej korelacji pomiędzy zawartością siarki ogólnej a stężeniem izotopu  $^{34}\text{S}$  w gabrach.

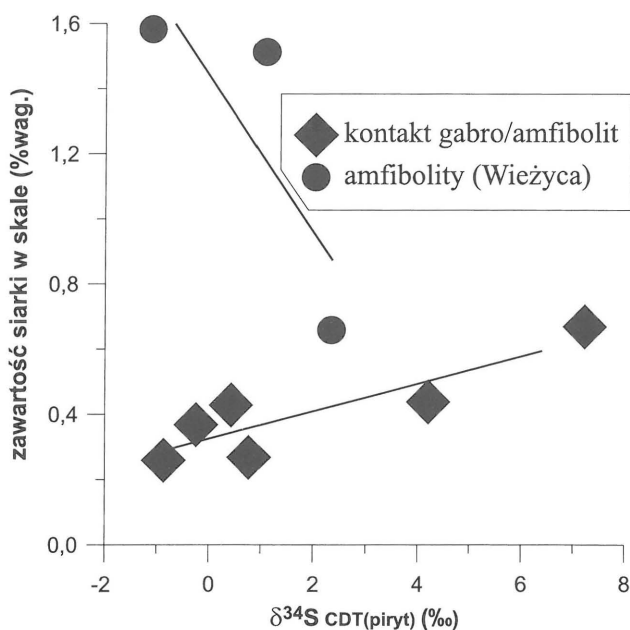
**Kontaminacja połączona z asymilacją.** Zjawisko kontaminacji połączonej z asymilacją danego składnika ma miejsce, gdy stop jest niedosycony tym składnikiem. W przypadku siarki proces ten ma często miejsce i jest możliwy do obserwacji dzięki zmianom składu izotopowego siarki w zastygłych intruzjach (np. Nielsen, 1979; Ohmoto, 1972, 1986; Ohmoto & Rye, 1979; Sasaki, 1969; Żak, 1990). Ilość zaasymilowanej siarki zależy od:

- 1) pierwotnej zawartości tego pierwiastka w magmie i w otoczeniu intruzji,
- 2) składu chemicznego stopu (rozpuszczalność siarki



Ryc. 4. Zależność składu izotopowego siarki całej skały od stężenia siarki ogólnej w gabrach

Fig. 4. Correlation in the system of sulphur isotope composition in whole rock and concentration of the total sulphur



Ryc. 5. Zależność składu izotopowego siarki siarczków od stężenia siarki ogólnej w gabrach i amfibolitach

Fig. 5. Correlation in the system of sulphur isotope composition in sulphides and concentration of the total sulphur in gabbros and amphibolites

jest większa w magmie o chemizmie zasadowym niż w magmach kwaśnych),

3) warunków ciśnienia i temperatury.

W przypadku zespołu ofiolitowego Ślęży, który uważany jest za fragment późnopalaeozoicznego dna oceanicznego, należy wziąć pod uwagę możliwość asymilacji i redukcji jonu siarczanowego pochodzącego z wody oceanicznej, tym bardziej, że wiele obserwacji petrologicznych przeprowadzonych na tym terenie (Jędrysek, 1985, 1989, 1995; Jędrysek & Sachanbiński, 1994; Majerowicz, 1994) wskazuje na możliwość efektywnej migracji wody oceanicznej w obrębie członu zarówno maficznego jak i ultramaficznego. W czasie geologicznym skład izotopowy siarki oceanicznej ulegał zmianom. Na podstawie wielu analiz siarczanów różnego wieku, powstałych w wyniku procesów ewaporacji, opracowano krzywą zmienności składu izotopowego siarki w oceanie światowym (np. Claypool i in., 1980). Dla okresu zastygania skał maficznych budujących obecnie zespół ofiolitowy Ślęży, można przyjąć wartość  $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-}) = 24 \pm 4\%$ .

Siarczanowa siarka oceaniczna jest znacznie wzbogacona w izotop  $^{34}\text{S}$  w porównaniu z siarczkową siarką pochodzenia magmowego, a zatem nawet niewielki wzrost stężenia siarki w skale, spowodowany dopływem oceanicznego jonu siarczanowego, powoduje wzrost wartości  $\delta^{34}\text{S}$  całej skały. W ten sposób, różnym stopniem kontaminacji tym jonem można interpretować korelację widoczną na ryc. 1. Stąd, na podstawie uzyskanych wyników analiz izotopowych siarki z siarczków i siarki ogólnej można przeprowadzić próbę bilansu mas dla układu zamkniętego i policzyć udział siarki siarczanowej w magmie, z której powstały skały zespołu ofiolitowego Ślęży. Równanie bilansu mas ma postać (Taylor, 1986):

$$\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}} = X\delta^{34}\text{S}_s^{2-} + (1 - X)\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}} \quad [16]$$

Użyte we wzorze symbole oznaczają:

$\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$  — skład izotopowy siarki z całej skały,

$\delta^{34}\text{S}_s^{2-}$  — skład izotopowy siarki siarczkowej (zredukowanej),

$\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$  — skład izotopowy siarki siarczanowej,

$X$  — ułamek molowy siarki siarczkowej,

$(1-X)$  — ułamek molowy siarki siarczanowej.

Ponieważ przedział niepewności przyjętej wartości  $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$  oceanu jest dość duży ( $\pm 4\%$ ), obliczenia bilansu mas przeprowadzono dla środka przedziału oraz dla dwóch wartości skrajnych. Wyniki obliczeń, wykonanych dla czterech prób gabra, są zestawione w tab. 3.

Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że proces mineralizacji siarczkowej w zespole ofiolitowym Ślęży mógł być

związany z migracją wód morskich podczas metamorfizmu dna oceanicznego, przy czym udział siarki oceanicznej w ogólnym bilansie siarki wynosi od ok. 4 do 23%. Za prawdopodobieństwem udziału wody morskiej w formowaniu się mineralizacji siarczkowej ofiolitu Ślęży przemawia dodatkowo fakt, że wśród uzyskanych wyników tylko najniższe wartości  $\delta^{34}\text{S}$  siarczków są typowe dla siarki pochodzenia juwenilnego.

Wykonane badania izotopowe siarki oraz powyższe rozważania wskazują, że proces powstawania mineralizacji siarczkowej w maficznym członie zespołu ofiolitowego Ślęży przebiegał w warunkach typowych dla układu otwartego i był związany z dostawą siarki przynajmniej z dwóch źródeł. Z uwagi na zbyt małą ilość danych powyższe obliczenia mogły być przeprowadzone jedynie w ramach modelu układu zamkniętego. Oznacza to w praktyce, że udział siarki morskiej jest zaniżony. Stąd, na obecnym etapie wiedzy można stwierdzić, że tylko część siarki pochodzi z macierzystej magmy toleitowej, z której wykryły skały bazytowe ofiolitu Ślęży. Porównywalna część siarki została dostarczona najprawdopodobniej w postaci jonu siarczanowego, zawartego w wodzie oceanicznej, migrującej poprzez tensyjne spękania w obrębie skał budujących strefę ryftu, w której były generowane skały późniejszego zespołu ofiolitowego Ślęży. Rozkład stosunków stężeń siarki oceanicznej i magmowej z pewnością nie jest homogeniczny. Jon siarczanowy, dostając się w warunki intensywnego wpływu fluidów pochodzenia magmowego i niskiego ciśnienia parcjalnego tlenu, był redukowany do siarki siarczkowej. Wartości  $\delta^{34}\text{S}$  mieszczące się w przedziale siarki magmowej, stwierdzone w niektórych próbkach sugerują, że proces migracji wody morskiej odbywał się w sposób bardzo niejednorodny i nie był w stanie zmodyfikować składu izotopowego siarki jednakowo w każdej jednostce objętości skały (Weber-Weller, 1997). Potwierdzeniem tego są wyniki obliczeń izotopowego bilansu mas (duże różnicowanie udziału siarki pochodzącej z redukcji siarczanu) oraz obserwacje mikroskopowe, gdzie nawet w pojedynczych preparatach są widoczne współwystępujące zespoły mineralne facji amfibolitowej oraz zieleńcowej, przy zaburzonej równowadze facjalnej, przejawiającej się współwystępowaniem faz mineralnych powstałych w różnym czasie i nie będących w równowadze termodynamicznej.

Na dostarczenie siarki z zewnątrz wskazuje również podwyższona zawartość siarki ogólnej w przeobrażonych gabrach i amfibolitach w strefie kontaktowej. Nie można jednak wykluczyć możliwości odgazowania  $\text{H}_2\text{S}$ , które mogło mieć miejsce przy erupcjach kolejnych pulsów magmy w strefie ryftu. Niśkiewicz (1989, 1993) wskazuje na prawdopodobieństwo udziału roztworów pomagmowych związanych genetycznie z magmą granitową masywu Strzegom-Sobótka w tworzeniu się niektórych minerałów siarczkowych. Badania składu izotopowego siarki, przeprowadzone w ramach niniejszej pracy oraz ich interpretacja, nie wykluczają tego procesu. Trudno jednak oszacować ewentualny udział siarki przyniesionej przez roztwory pochodne magmy granitoidowej, ponieważ jak dotychczas w skałach rejonu masywu Strzegom-Sobótka nie wykonano analiz zawartości siarki, ani jej składu izotopowego. Nie ma zatem na obecnym etapie badań możliwości ilościowej analizy procesu sugerowanego przez Niśkiewicza (1989, 1993).

Wśród wyników analiz izotopowych uwagę zwracają wysokie wartości  $\delta^{34}\text{S}$  siarki ogólnej w amfibolitach z Wieżycy (powyżej 6%), przy dużo niższych wartościach  $\delta^{34}\text{S}$  pirotynu i chalkopiryty (od -1,13 do 2,35%). Jednocześnie w skałach tych stwierdzono największą zawartość siarki ogólnej. Amfibolity z Wieżycy znajdują się w przystropowej partii dzisiejszego ofiolitu Ślęży i mają prawdopodobnie największy udział siarki siarczano-

Tab. 3. Oszacowany minimalny udział siarki magmowej i oceanicznej w gabrach ze strefy kontaktowej z amfibolita

Nr próbki	$\delta^{34}\text{S}^{2-}$	$\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}}$	$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$	X	X-1
8	6,39	7,22	24	0,95	0,05
8	6,39	7,22	20	0,94	0,06
8	6,39	7,22	28	0,96	0,04
9	4,2	5,06	28	0,96	0,04
9	4,2	5,06	24	0,96	0,04
9	4,2	5,06	20	0,95	0,05
10	-0,88	3,36	28	0,85	0,15
10	-0,88	3,36	20	0,79	0,21
10	-0,88	3,36	24	0,83	0,17
11	0,77	5,1	28	0,84	0,16
11	0,77	5,1	24	0,81	0,19
11	0,77	5,1	20	0,77	0,23

wej. Potwierdza to intensywny metamorfizm typu metamorfizmu dna oceanicznego, jaki towarzyszył formowaniu się skał dna oceanicznego stanowiącego obecnie zespół ofiolitowy Śleży.

### Wnioski

1. Wartości  $\delta^{34}\text{S}$  siarki siarczkowej, jak i siarki ogólnej, znacznie wykraczają poza przedział od -3 do 3‰, typowy dla siarki magmowej.

2. W gabrach ze strefy kontaktowej z amfibolitami zaobserwowano dodatnie korelacje pomiędzy składem izotopowym siarki siarczkowej, składem izotopowym siarki ogólnej oraz zawartością siarki w skale.

3. Badania składu izotopowego siarki z par minerałów siarczkowych pozwoliły na obliczenie temperatur krystalizacji: dla pary chalkopiryt–pirotyn z Wieżycy (ok. 450°C) oraz dla pary chalkopiryt–piryt z Kunowa (ok. 112°C). Taka geometria rozmieszczenia temperatur jest zgodna z pozycją tych wystąpień w sekwencji pseudostratygraficznej ofiolitu. Ewentualna korekta obliczonych temperatur wymaga wykonania analiz izotopowych siarki w mikroobszarze.

4. Analiza zależności pomiędzy wartościami  $\delta^{34}\text{S}$  siarki w siarczkach, siarki ogólnej oraz zawartością siarki w skale dowiodła, że siarka tworząca mineralizację siarczkową zespołu ofiolitowego Śleży pochodzi co najmniej z dwóch źródeł: magmowego i oceanicznego. Jednakże, istotnym procesem kształtującym skład izotopowy siarki mogło być także odgazowanie  $\text{H}_2\text{S}$ .

5. W świetle przyjętych uproszczonych założeń dla układu zamkniętego i uznaniu otrzymanych rozrzutów temperatury krystalizacji siarczków, i ich składu izotopowego jako reprezentatywnych (maksymalnych), w oparciu o izotopowy bilans mas obliczono, że udział siarki pochodzenia morskiego w badanych gabrach i amfibolitach wynosi od ok. 4 do 23%. Mineralizacja siarczkowa w maficznym członie ofiolitu Śleży powstawała w warunkach układu otwartego i przypuszczalnie większa ilość analiz poszerzyłaby zakres wartości  $\delta^{34}\text{S}$ . Stąd, należy uznać, że oszacowany udział siarki oceanicznej w całym bilansie siarki w maficznym członie ofiolitu Śleży wynosi najprawdopodobniej więcej niż 20%.

Autorzy pragną podziękować Panu Prof. dr hab. S. Hałasowi za udostępnienie spektrometru mas w celu wykonania analiz stosunków izotopowych siarki w spreparowanych próbkach, Panu mgr J. Skowrońskiemu za wykonanie dyfraktogramów rentgenowskich oraz Pani mgr M. Domaradzkiej za wykonanie oznaczeń siarki ogólnej. Praca finansowana z grantu KBN 9 T12B 00212.

### L i t e r a t u r a

CHOLEWICKA-MEYSNER D., FARBISZ J. & JODŁOWSKI S. 1989 — [W:] Ofiolit Śleży i jego mineralizacja rudna. Symp. Nauk. Wrocław–Sobótka, 4–6 września, 1989: 38–47. Wyd. UWr., Wrocław.  
 CLAYPOOL G. E., HOLSER W. T., KAPLAN I. R., SAKAI H. & ŻAK I. 1980 — Chem. Geol., 66: 199–260.  
 FRIEDMAN I. & O'NEIL J. 1977 — Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. Data of Geochemistry, Sixth Edition, Fleischer M. (ed.). US Government Printing Office, Washington.  
 JAMROZIK L. 1989 — [W:] Ofiolit Śleży i jego mineralizacja rudna. Symp. Nauk. Wrocław–Sobótka, 4–6 września 1989: 65–77. Wyd. UWr., Wrocław.

JAMROZIK L., JELEŃSKA M. & KĄDZIAŁKO-HOFMOKL M. 1989 — Ibidem: 92–97.  
 JĘDRYSEK M.O. 1992 — Abstracts, 29th Internat. Geol. Cong., 24 Aug.–03 Sept. 1992, I-3-26, vol.1: 135, Kyoto, Japan.  
 JĘDRYSEK M.O. 1985 — Budowa geologiczna zespołu ofiolitowego Śleży. Arch. Inst. Nauk Geol., UWr.  
 JĘDRYSEK M.O. 1989 — [W:] Guide-book for excursions in Poland, Scientific Conference, Lower and Upper Paleozoic metabasites and ophiolites of the Polish Sudetes, W. Narebski & A. Majerowicz (eds). Pol. Acad. Sc., Committee of Mineralogical Sciences and Inst. Geological Sc. at the Wrocław University, May 1989: 73–92.  
 JĘDRYSEK M.O. 1995 — Prz. Geol., 43: 1017–1020.  
 JĘDRYSEK M.O. & HAŁAS S. 1990 — Terra Nova, 2: 154–159.  
 JĘDRYSEK M.O., LEBDA E.-M. & HAŁAS S. 1997 — Acta Univers. Vratislaviensis, Pr. Geol.-Miner., 19–17, 55: 104–117.  
 JĘDRYSEK M.O., MAJEROWICZ A., JASIŃSKA B. & HAŁAS S. 1989 — Miner. Pol., 20: 107–117.  
 JĘDRYSEK M.O. & SACHANBIŃSKI M. 1994 — Geochem. J., 24: 341–350.  
 JĘDRYSEK M. O. I WEBER-WELLER A. 1997 — [W:] Metale szlachetne w N–E części Masywu Czeskiego i w obszarach przyległych — geneza, występowanie, perspektywy. Mat. konferencyjne. 19–21 czerwca 1997: 122–125, Jamońtówek k. Głucholaz.  
 MAJEROWICZ A. 1979 — [W:] Wybrane zagadnienia stratygrafii, petrografii i tektoniki wschodniego obrzeżenia gnejsów sowiogórskich i metamorfiku kłodzkiego. Mat. konferencyjne. Nowa Ruda 8–9. 09. 1979.  
 MAJEROWICZ A. 1984 — Geol. Sud., 18: 109–130.  
 MAJEROWICZ A. 1989 — [W:] Ofiolit Śleży i jego mineralizacja rudna. Symp. Nauk. Wrocław–Sobótka, 4–6 września 1989: 31–34. Wyd. UWr., Wrocław.  
 MAJEROWICZ A. 1994 — Arch. Miner., 50: 97–136.  
 MAJEROWICZ A. & PIN C. 1986 — Miner. Pol., 17: 13–22.  
 MAJEROWICZ A. & PIN C. 1994 — Zbl. Geol. Paläont., Teil I, H. 9/10: 899–1018.  
 NIELSEN H. 1979 — [In:] Lectures in isotope geology, Jäger E. & Hunziker J. C. (ed.). Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–New York: 283–312.  
 NIŚKIEWICZ J. 1989 — [W:] Ofiolit Śleży i jego mineralizacja rudna. Symp. Nauk. Wrocław–Sobótka, 4–6 września 1989: 98–125. Wyd. UWr.  
 NIŚKIEWICZ J. 1993 — Pr. Geol.-Miner., 36: 27–60.  
 NIŚKIEWICZ J. & SIEMIĄTKOWSKI J. 1993 — Ibidem, 33: 119–144.  
 OHMOTO H. 1972 — Econ. Geol., 67: 551–579.  
 OHMOTO H. 1986 — Rev. Miner., 16: 491–559.  
 OHMOTO H. & RYE R. O. 1979 — [In:] Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits, 2nd edition, Barnes H. L. (ed.). Wiley and Sons, New York: 509–567.  
 OLIVER G. J. H., CORFU F. & KROGH T. E. 1993 — J. Geol. Soc., 150: 355–369.  
 PEDERSEN R. B. 1986 — Earth Planet. Sc. Lett., 77: 100–112.  
 PIN C, MAJEROWICZ A AND WOJCIECHOWSKA I. 1988 — Lithos, 21: 195–209.  
 SASAKI A. 1969 — Geol. Survey Can., Pap. 68.  
 SOLECKI A. 1989 — [W:] Ofiolit Śleży i jego mineralizacja rudna. Symp. Nauk. Wrocław–Sobótka, 4–6 września 1989: 35–37. Wyd. UWr., Wrocław.  
 TAYLOR B. E. 1986 — Rev. Miner., 16: 85–225.  
 WEBER-WELLER A. 1997 — Analiza izotopowa siarczków jako wskaźnik obiegu siarki w skałach ofiolitu Śleży. Arch. Inst. Nauk Geol., UWr.  
 ŻAK K. 1990 — [In:] Course-book of Isotope Geology, M.O. Jedrysek (ed.). Third School on Physics of Minerals, Part I — Isotopes: 88–98. Wrocław University and Committee on Mineralogical Sciences.