

OSADY METALONOŚNE NA GRZBIETACH ŚRÓDOCEANICZNYCH — GENEZA, KLASYFIKACJA I IMPLIKACJE GEOCHEMICZNE

UKD 553.3/4.068.22:551.242.23]:553.3/4.065:550.81/.84

Występowanie podwyższonych zawartości żelaza, manganu i towarzyszących im metali (kobalt, miedź, nikiel) w osadach głębokomorskich było przedmiotem zainteresowania geochemików od czasu wyprawy statku badawczego „Challenger” (39). Badacze zainteresowani pochodzeniem tych metali zawartych w osadach głębokomorskich rozpatrywali dwie ewentualności: powolne wytrącanie się ich z wody morskiej, czyli pochodzenie hydrogeniczne (23) lub związek genetyczny z wybuchami podmorskich wulkanów, a więc pochodzenie wulkanogeniczne (39, 55). Ostatnio przeprowadzone badania wskazują, że oba te poglądy nie wykluczają się wzajemnie, ponieważ różne procesy koncentrujące metale mogą zaistnieć w odmiennych warunkach środowiskowych osadów dennych (10).

W latach sześćdziesiątych zainicjowane zostały systematyczne badania osadów występujących na aktywnych (ekspansyjnych) grzbietach śródoceanicznych. Bostrom i Peterson (13) zwrócili uwagę na związek pomiędzy znaczną wielkością strumienia ciepłego, ekspansyjnego dna oceanicznego i podwyższonymi zawartościami Fe, Mn, Cu, Ni i Pb w osadach z grzbietu wschodniopacyficznego (East Pacific Rise). Badacze ci wysnuli wniosek, że osady te zostały utworzone przez „roztwory prawdopodobnie związane z głębino- wymi procesami magmowymi”. Osady te różnią się znacznie od innych typów sedymentów morskich, a ich skład chemiczny i mineralny jest także różny. Osady metalonośne są wzbogacone nie tylko w wymienione poprzednio pierwiastki, lecz także w: B, Cd, V (14), As (14, 15), Hg (11), U (41, 52) i Au (40). Inną ich osobliwością jest niezwykle niska zawartość Al i Ti.

Bostrom i Peterson (14) wysnuli wniosek, że jeśli pochodzenie osadów metalonośnych jest rozpatrywane z punktu widzenia teorii tektoniki płyt, to podane osady powinny występować na dnie oceanicznym przykryte warstwą „normalnych” sedymentów pelagicznych. Miąższość osadów pelagicznych powinna ponadto wzrastać w miarę oddalania się od grzbietu śródoceanicznego. Hipoteza ta została wkrótce potwierdzona. Osady metalonośne o składzie chemicznym podobnym do współczesnych osadów wy-

stępujących na grzbietach śródoceanicznych zostały nawiercone tuż nad podłożem bazaltowym, po raz pierwszy w trzech otworach 5 odcinka Programu Wierceń Głębokomorskich (Deep Sea Drilling Project = DSDP), a następnie w wielu wierceniach przeprowadzonych w różnych częściach światowego oceanu. Osady te utworzyły się wówczas, gdy podłoże bazaltowe położone było blisko szczytu grzbietu śródoceanicznego, a następnie zostały przesunięte do swego obecnego położenia w wyniku ekspansji dna oceanicznego (ryc. 1).

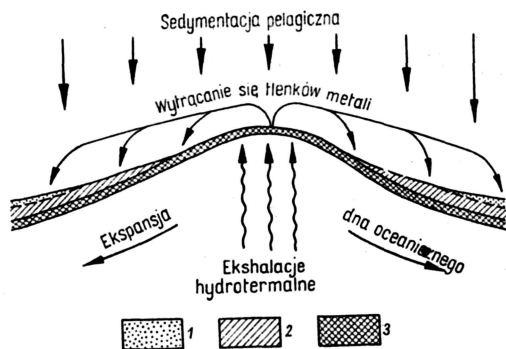
Dane mineralogiczne, izotopowe i chemiczne uzyskane przez Dymonda i innych (21) dla trzecio- i czwartorzędowych osadów metalonośnych niedwuznacznie wskazują, że powstały one w wyniku akumulacji metali wytrąconych z roztworów hydrotermalnych pochodzących z reakcji wody morskiej z bazaltom.

PRZEGLĄD NOWYCH POGLĄDÓW DOTYCZĄCYCH WYSOKOTEMPERATUROWEGO ŁUGOWANIA BAZALTÓW PRZEZ WODĘ MORSKĄ JAKO ŹRÓDŁA HYDROTHERMALNYCH OSADÓW METALONOŚNYCH

Wyniki wielu badań sugerują, że woda morska przenika głęboko w litosferę oceaniczną i krąży wśród ochładzającej się lawy pod aktywnymi grzbietami śródoceanicznymi. Sądzi się obecnie, że hydrotermalna cyrkulacja pod akrecyjnymi krawędziami płyt litosferycznych powoduje następujące zjawiska:

- 1) hydrotermalny metamorfizm górnej części skorupy oceanicznej (9, 47, 50);
- 2) utworzenie się osadów metalonośnych na młodej skorupie bazaltowej (12, 21);
- 3) lokalny rozrzut i względnie niską przeciętną wartość konduktywnego strumienia ciepłego pod grzbietami śródoceanicznymi (33);
- 4) niska wartość szczątkowej magnetyzacji skorupy oceanicznej z dala od osi grzbietów (30);
- 5) występowanie rójów mikrotrzęsień ziemi pod grzbietami śródoceanicznymi (51).

Powszechnie przyjęty model „konwekcyjno-hydrotermalnej cyrkulacji” (9) zakłada, że zimna woda morska w obrębie grzbietów śródoceanicznych wnika w bazalt, ogrzewa się, po czym wznosi się z powro-



Ryc. 1. Występowanie osadów metalonośnych w spągu kolumny osadowej w wyniku ekspansji dna oceanicznego (według Bostroma i Petersona, 14).

1 — facja detrytyczna (+pelagiczna), 2 — facja amorficznych tlenków żelaza zmieszanych z facją detrytyczną, 3 — podstawowe tlenki amorficzne żelaza i manganu.

Fig. 1. Distribution of metalliferous sediments at the base of the sediment column as a result of lateral movement of the spreading oceanic crust (from Bostrom and Peterson, 14).

1 — detrital (+ pelagic) facies, 2 — mixed amorphous iron oxidetrital facies, 3 — basal amorphous iron-manganese oxides.

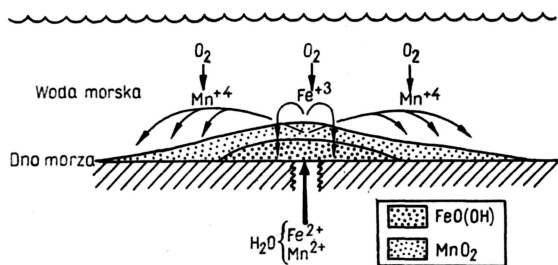
tem w kierunku dna morskiego. Źródłem ciepła są gorące dajki bazaltowe i intruzje poniżej centrum ekspansji.

Mogłyby się nasunąć wątpliwości czy ciecz krążąca w skorupie bazaltowej jest pochodzenia juvenilego czy morskiego. Przeciw tej tezie przemawia fakt, że magma bazaltowa jest niedosycona względem fazy gazowej dominowanej przez H_2O pod ciśnieniem hydrostatycznym panującym na głębokościach charakterystycznych dla grzbietów śródoceanicznych (37). Juwenilna ciecz nie mogłaby więc utworzyć osobnej fazy i musi być wcielona w szklino wulkaniczne lub amfibole. Ponadto obecność utlenionego zespołu mineralnego zawierającego kalcyt i hematyt w niektórych ofiolitach dowodzi, że pierwotny roztwór był utleniony i zawierał rozpuszczone związki CO_3^{2-} i SO_4^{2-} (50). Woda juvenile jest natomiast zredukowana i zawiera H_2 . Fakt, że hydrotermalna ciecz składała się głównie z wody morskiej został również potwierdzony przez analizy izotopów węgla i tlenu pobranych próbek z różnych kompleksów ofiolitowych, interpretowanych jako fragmenty starej skorupy oceanicznej, a które posłużyły do odtworzenia procesów panujących wzdłuż akrecyjnych krawędzi płyt litosferycznych.

Fragmenty skał nawierconych i dragowanych w różnych miejscach światowego systemu grzbietów śródoceanicznych są bardzo często zmetamorfizowane w jednej z trzech facji: zeolitowej, łupków zieloncowych lub amfibolitowej (36). Zmiany te są niemal identyczne z tymi, które zostały uzyskane w wyniku eksperymentalnych reakcji hydrotermalnych zachodzących między sproszkowanym bazaltem oceanicznym a wodą morską (3, 25).

Badania geochemiczne wykazały, że wysokotemperaturowe reakcje w systemie woda morska — bazalt powodują utratę: Mn, Fe, Co, Au, Ag, S, Ca, K i Si w bazaltach (a tym samym zwiększenie się ich zawartości w wodzie morskiej), natomiast odwrotny proces zachodzi w przypadku magnezu. Wynikiem niskotemperaturowych reakcji (tzn. podmorskiego wietrzenia bazaltu) jest utrata: Li, K, Rb, Cs, B i U przez wodę morską, a Ca, Mg i Si przez bazalt.

Mimo że szczegóły tych reakcji chemicznych nie są dobrze znane wiadomo, iż woda morska jest utlenionym elektrolitem o mocy jonowej równej 0,7. Głównymi jej składnikami są: Cl^- , Br^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} i SO_4^{2-} . W czasie wnikania w skorupę oceaniczną (pierwsza część cyklu konwekcyjnego) woda ta zostaje coraz bardziej zredukowana w wyniku reakcji

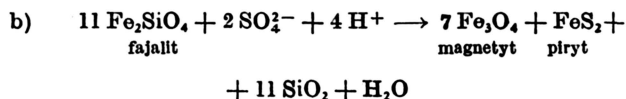
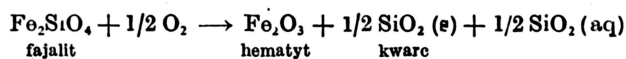


Ryc. 2. Schemat tworzenia się osadów Fe-Mn w strefie działania roztworów hydrotermalnych na środowisko sedymentacji w warunkach utleniających (według Bonattiego, 9).

Fig. 2. Schematic representation of the formation of Fe-Mn deposits when Fe-Mn-bearing hydrothermal solutions are discharged into an oxygenated sea-floor environment (from Bonatti, 9).

z bazaltem, który zawiera system buforowy (moderator) oliwin-magnetyt (50). Spooner i Fyfe (50) sądzą, że mogą mieć miejsce następujące reakcje:

a)

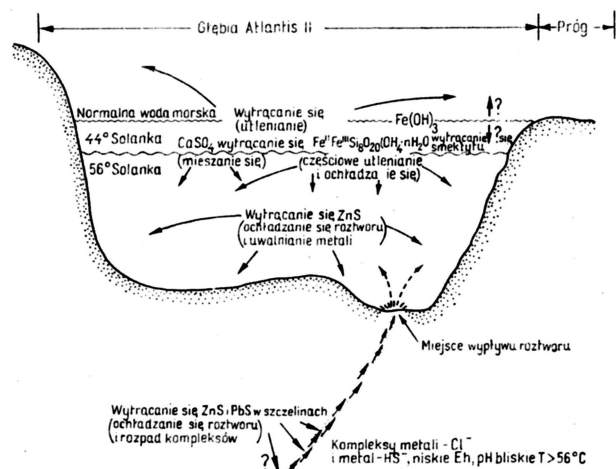


Ługowanie Mn^{2+} i Fe^{2+} jak również innych metali (Ag, Au, Ni itd.) z bazaltu jest uniemożliwione przez redukcję roztworu w wyniku reakcji redoksonowych. Zjawisko to zostało szczegółowo opisane w literaturze geologicznej. White (56) uważał, że solanki zawierające Na-Ca-Cl są skutecznym rozpuszczalnikami Cu, Pb, Zn, Ag i innych metali zawartych w mineralach i skałach. W interesującej publikacji dotyczącej problemu tworzenia się złóż hydrotermalnych Helgeson (26) podkreślił, że większość roztworów hydrotermalnych to „alkaliczne roztwory elektrolitowe, bogate w Na i Cl, zawierające również K i Ca oraz małe ilości SO_4 , CO_3 , HCO_3 , Li, Rb, Cs”. Na ogół w pojęciu Helgesona każdy roztwór hydrotermalny ma skład chemiczny bardzo podobny do wody morskiej.

Roztwory hydrotermalne przede wszystkim mają charakter chlorkowy. Transport metali w roztworze w postaci kompleksów chlorkowych może mieć miejsce nawet wówczas, gdy koncentracja chlorków nie jest wyższa niż w wodzie morskiej. Wskazują na to dane z analiz roztworów hydrotermalnych z półwyspu Reykjanes w Islandii i z przystani Matupi w Nowej Brytanii (48).

Gdy gorący roztwór chlorkowy wzbogacony w metale wznosi się z powrotem w kierunku dna morskiego (druga część cyklu konwekcyjnego), to następuje częściowe wytrącenie się metali w postaci siarczków, w wyniku zmiany warunków fizykochemicznych (głównie spadku temperatury). Żyłki i ziarna siarczków są często znajdowane w oceanicznych metabazaltach (9). Złoża siarczków występują niemal zawsze w kompleksach ofiolitowych, np. w masywie Troodos na Cyprze (16) i w Nowej Fundlandii (20). Jon siarczkowy wytrącający metale pochodzić może z dwóch źródeł, pierwszym może być redukcja SO_4^{2-} występującego w wodzie morskiej krążącej pod dnem oceanicznym (reakcja b), drugim zaś może być siarka występująca w bazalcie. Bazalty oceaniczne zawierają przeciętnie 800 ppm siarki (38) i część jej ługowana jest przez krążącą wodę morską (31).

Czynniki wpływające na transport, selektywne wytrącanie się i rozdział różnych metali są bardzo złożone. Wiadomo jednak, że Fe, Cu i Zn są zdecydowanie siarkofilne w warunkach charakterystycznych



Ryc. 3. Schemat procesów związanych z hydrotermalnym wpływem na środowisko sedimentacji w warunkach stagnacyjnych, tj. głębia Atlantis II w Morzu Czerwonym (według Bischoffa, 2).

nych dla podmorskich systemów hydrotermalnych (9). Inne pierwiastki, głównie Mn, pozostają w roztworze w czasie wytrącania się siarczzków.

Krażenie roztworów hydrotermalnych poniżej dna oceanicznego wymaga, oczywiście, odpowiedniej przepuszczalności podłoża. Porowatość i przepuszczalność bazaltów jest zależna od ciosu termicznego (34), uskoków, stref zbrekowania itp.

Eksperymentalne (22) i teoretyczne (18) modele wskazują na to, że wpływ roztworów hydrotermalnych na dno morskie jest zlokalizowany i koncentruje się głównie wzdłuż spękań w najwyższej części grzbietu śródoceanicznego. Przenikanie wody morskiej w głąb podłoża nie jest natomiast ograniczone do spękań i występuje na znacznych obszarach grzbietów śródoceanicznych (57). Petrologiczne modele skorupy oceanicznej (48) i rozmieszczenie rojów mikrotrzęsień ziemi w Islandii (53) sugerują, że cyrkulacja hydrotermalna sięga do głębokości 4–5 km poniżej kontaktu bazaltu z sedimentami.

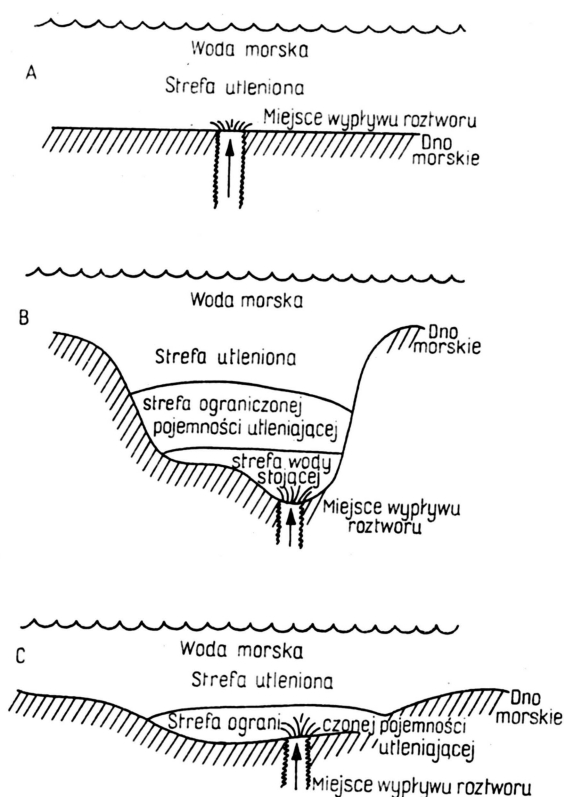
Konwekcyjne systemy podmorskie mogą działać tylko wtedy, gdy zostanie wyprodukowana wystarczająca ilość ciepła. Deffeyes (17) obliczył, że co roku zostaje dostarczone w okolicie grzbietów śródoceanicznych $12,5 \text{ km}^3$ nowego bazaltu. Gdy 1 km^3 magmy zasadowej zostaje ochłodzony z temperatury 1200 do 300°C , to ilość wyprodukowanego ciepła wynosi około 10^{18} kalorii (59). Ogrzanie 1 km^3 wody morskiej do 300°C wymaga około 3×10^{17} kalorii. Tak więc ochłodzenie 1 km^3 lawy bazaltowej może podnieść temperaturę 3 km^3 wody morskiej do 300°C . Proces ten dostarcza siły napędowej dla konwekcyjno-hydrotermalnej cyrkulacji.

Krążenie roztworów hydrotermalnych z biegiem czasu zostaje wstrzymane z następujących powodów:

- 1) pokrywa osadów pelagicznych uniemożliwia przenikanie wody morskiej w bazalt i wypływ roztworu hydrotermalnego na dno morskie (33);
- 2) spada natężenie gradientów termalnych, dostarczających siły napędowej dla konwekcji (33);
- 3) zablżnione zostają uskoki i spękania wskutek wytrącania się treści mineralnej i większej objętości minerałów wtórnych w porównaniu z minerałami pierwotnymi (24, 45);
- 4) pole hydrotermalne zostaje izolowane przez wydobywki wulkaniczne (44).

KLASYFIKACJA I GENEZA OSADÓW METALONOSNYCH WYSTĘPUJĄCYCH NA GRZBIETACH ŚRÓDCEANICZNYCH

W przeciwieństwie do poprzednio opisanych siarczków metali wytraconych w bazalcie ascenzyjne roz-



Ryc. 4. Uproszczony obraz trzech środowisk morskich, w których tworzą się osady metalonośne.

A. roztwory hydrotermalne wchodzące w bezpośrodkowy kontakt z utlenioną wodą morską. B. roztwory hydrotermalne występujące wzdłuż wód stagnacyjnych, C. roztwory hydrotermalne wypływające w reżymie wyczerpania mieszanina się z wodą morską, mniejszej zawartości tleniu niż w środowisku pokazanym powyżej na diagramie A (środowisko „ograniczonej pojemności utleniającej”), (według Blocha, 6).

Fig. 4. Schematic representation of three different environments of formation of marine metalliferous sediments.

A — hydrothermal solutions are discharged directly into oxygenated sea water („oxygenated” environment), B — hydrothermal solutions are discharged into a stagnant zone („stagnant” environment), C — hydrothermal solutions are discharged into a zone of limited mixing and lower oxygen availability than that in diagram A („limited oxidizing capacity” environment),

twory hydrotermalne po osiągnięciu dna morskiego mogą utworzyć trzy typy złóż „osadowych”: osady facji utlenionej (14, 53), siarczkowej (redukcyjnej, 2) i krzemianowej (5). Należy tu podkreślić, że osady facji siarczkowej nie są ograniczone do siarczków, lecz siarczki tworzą ich warstwę spagową. To samo dotyczy facji krzemianowej, gdzie krzemiany występują w spagu złoża.

A. Osady facji utlenionej

Mieszanie się ascenzyjnych roztworów hydrotermalnych z wodą morską na dnie oceanu w środowisku utleniającym (wskutek ciągłej cyrkulacji wody morskiej) powoduje utlenienie metali zawartych w pierwotnym roztworze hydrotermalnym. Proces ten sprawia wytrącenie się uwodnionych tlenków i wodorotlenków żelaza oraz manganu. Żelazo w środowiskach utleniających wytrąca się znacznie szybciej niż mangan, w związku z czym powinien nastąpić rozdział tych dwóch metali (32) i konsekwentne zmniejszanie się stosunku Fe:Mn w kierunku stropu osadów metalonośnych (ryc. 2). Zjawiska tego jednak na ogół nie obserwuje się z dwu powodów, po pierwsze stosunek Fe do Mn w roztworach hydrotermalnych prawdopodobnie waha się w znacznych granicach, po drugie koloidalne cząsteczki tlenków i wodorotlenków są bardzo łatwo przemieszczane i mieszane przez prądy dennne.

Osady facji utlenionej zostały opisane m. in. przez Bostroma i Petersona (14) ze szczytu grzbietu wschodniopacyficznego oraz przez von der Borch'a i Rexa (53) z rdzeni nawierconych w czasie 5 odcinka DSDP, gdzie występowały w spągu osadów (bazalne osady metalonośne).

B. Osady facji siarczkowej (redukcyjnej)

Mieszanie się roztworów hydrotermalnych ze stagnującą wodą morską powoduje wytrącenie się osadów facji siarczkowej. Typowym przykładem są tu złoża z głębi Atlantis II w Morzu Czerwonym (2; ryc. 3). Bischoff (2) sądzi, że metale transportowane w postaci chlorków zostają częściowo wytrącane jako siarczki w szczelinach bazaltów poniżej dna morskiego, ze względu na spadek temperatury, pociągający za sobą zmniejszenie się trwałości kompleksów metalo-chlorkowych (26). Część metali, która nie wytrąciła się na tym etapie tworzenia się złóż wytrąca się w postaci siarczków na dnie morskim.

Smektyty wzbogacone w żelazo wytrącają się w wyższej strefie (powyżej siarczków), gdzie istnieje wyższa zawartość tlenu. W strefie tej obecne jest również uwodnione SiO_2 dostarczone przez roztwór hydrotermalny. Ilość SiO_2 w tej strefie, zawierającej również pozostałe Fe^{2+} i nieco Fe^{3+} , jest na tyle wystarczająca, aby spowodować wytrącanie się żelazowo-żelazowego smektytu. Resztki dwuwartościowego żelaza zostają utlenione i wytrącone jako geityt w najwyższej strefie głębi Atlantis II, gdzie występuje normalna woda morska (ryc. 3).

Tlenek manganu (IV) wytrąca się na samym końcu tego procesu, ponieważ utlenienie Mn^{2+} do Mn^{4+} wymaga wysokiego potencjału redoksonowego.

C. Osady facji krzemianowej

Mieszanie się ascenzyjnych roztworów hydrotermalnych w warunkach pośrednich między w pełni utlenionym a redukcyjnym środowiskiem prowadzi do tworzenia się osadów metalonośnych facji krzemianowej (4, 5, 6). Osady te składają się z żelazonośnego smektytu, amorficznego krzemianu magnezu i czasami czertu. Tlenki i wodorotlenki żelaza oraz manganu występują w stropowej części tych osadów.

Różnica między trzema opisanymi tu środowiskami powstawania osadów metalonośnych na grzbietach śródoceanicznych jest pokazana na uproszczonym diagramie (ryc. 4). Strefa denna, gdzie ma miejsce ograniczona cyrkulacja wody sprzyja przesyleniu środowiska krzemionką i wytrącaniu się SiO_2 . Pozostała część krzemionki, dostarczona przez roztwór ascenzyjny, reaguje z magnezem zawartym w wodzie morskiej tworząc amorficzny uwodniony krzemian magnezu. Formowanie się tego związku jest ułatwione, ponieważ magnez ma wielki wpływ na wytrącanie się $\text{Si}(\text{OH})_4$ zawartego w roztworze (29).

Żelazonośny (żelazowo-żelazowy) smektyt, także obecny w osadach facji krzemianowej, tworzy się podobnie jak w Morzu Czerwonym. Utlenienie dwuwartościowego żelaza dostarczanego przez roztwór hydrotermalny Bloch (5) tłumaczy jako funkcję „pojemności utleniającej” w pojęciu Zobella (58). Zobel podkreślił, że „potencjał redoksonowy nie określa pojemności utleniającej danego systemu, tak jak temperatura nie wskazuje ile kalorii ciepła dany system posiada”. W odniesieniu do „strefy ograniczonej pojemności utleniającej” (ryc. 4) oznacza to, że nawet względnie wysoki potencjał redoksonowy tego środowiska może być niewystarczający dla utlenienia wielkiej ilości dwuwartościowego żelaza dostarczonego przez roztwory ascenzyjne.

Tlenki i wodorotlenki żelaza oraz manganu tworzą się, podobnie jak w poprzednio opisywanych środowiskach, w utlenionej strefie, gdzie ma miejsce szybka cyrkulacja wody morskiej.

Opisany powyżej model tworzenia się osadów metalonośnych został potwierdzony przez badania laboratoryjne. Seyfried i Bischoff (46) przeprowadzili wiele doświadczeń, w czasie których różne propor-

cje „roztworów hydrotermalnych” (uzyskanych w wyniku reakcji wysokotemperaturowych między sproszkowanym bazaltem a wodą morską) zostały zmieszane z czystą wodą morską. Gdy proporcja „roztworu hydrotermalnego” w stosunku do wody morskiej wynosiła 1:1 wytrącała się głównie amorficzna krzemionka i nieco wodorotlenków żelaza. Zmniejszenie tej proporcji do 1:3 spowodowało wytrącanie się uwodnionego krzemianu magnezu i związków żelaza. Zmieszanie jednej części „roztworu hydrotermalnego” z 39 częściami wody morskiej spowodowało spadek ilości krzemionki poniżej punktu nasycenia nie tylko względem amorficznego osadu SiO_2 , lecz także względem krzemianu magnezu. W tych warunkach wytrącił się tylko czysty wodorotlenek żelaza.

W naturalnych środowiskach na dnie morskim proporcja, w jakiej miesza się ascenzyjny roztwór hydrotermalny i woda morska jest funkcją warunków topograficznych oraz hydrologicznych. Warunki te mogą w różnym stopniu utrudnić cyrkulację wody morskiej, a tym samym określić typ tworzących się osadów metalonośnych. Osady metalonośne i złoża wytrącone w obrębie bazaltów podmorskich mają wielkie znaczenie w tworzeniu się złóż metali na lądzie. Jeden typ złóż może utworzyć się — gdy fragment kry oceanicznej wraz ze swoimi złożami zostanie nasunięty na ląd (obdukcja), natomiast drugi tworzy się w procesach subdukcji, w których wyniku pierwotne złoża dna oceanicznego stanowią źródło dla drugiej generacji roztworów hydrotermalnych.

Badania związku metalogenezy z tektoniką płyt zostały zapoczątkowane pod koniec lat sześćdziesiątych przez P. W. Guilda, H. L. Jamesa i R. H. Sillitoe. Problem ten nie będzie tu dyskutowany, ponieważ wykracza to poza ramy niniejszego artykułu.

WPLYW REAKCJI CHEMICZNYCH W REJONIE GRZBIETÓW ŚRÓDOCEANICZNYCH NA ZACHOWANIE SIĘ STAŁEJ KOMPOZYCJI WODY MORSKIEJ

Już od dawna geolodzy i geochemicy rozważają kwestię czy woda morska w ubiegłych erach geologicznych różniła się składem od współczesnej. Odpowiedź na to pytanie jest niezwykle ważną sprawą, gdyż zależy od niej to, czy współczesne środowiska mogą służyć jako model do interpretacji dawnych środowisk morskich. Akceptuje się pogląd, że skład wody morskiej nie zmienił się w fanerozoiku, a być może nawet w ciągu ostatniego miliarda lat historii Ziemi (27, 35). Utrzymanie stałego składu oceanów wymaga, aby materiał dostarczony do nich przez rzeki został w całości zużyty w wyniku procesów geochemicznych. Zjawisko to zostało ujęte ilościowo przez Pytkowicza (42):

$$\frac{dC_1(\text{ocean})}{dt} = k_1 C_1(\text{rzeki}) - k_2 C_1(\text{ocean})$$

W równaniu tym C_1 (ocean) reprezentuje koncentrację pierwiastka i w oceanach, $k_1 C_1$ (rzeki) — stopień dodawania tego pierwiastka do wody morskiej, a $k_2 C_1$ (ocean) — stopień utraty pierwiastka w wyniku reakcji w oceanie. Utrzymanie stałego składu wody morskiej wymaga, by $k_1 C_1$ (rzeki) = $k_2 C_1$ (ocean).

Rozpatrzmy teraz problem stałego składu oceanu na przykładzie magnezu. Drever (19) obliczył, że rzeki dostarczają do oceanów $1,3 \times 10^{14}$ g rozpuszczonego Mg rocznie. Z tego $6,5 \times 10^{13}$ g rocznie zostaje usunięte przez następujące procesy zachodzące w oceanie: tworzenie się węglanów, wymianę jonową (minerały ilaste dostarczone przez rzeki do oceanu tracą Ca^{2+} , a zyskują Mg^{2+} , K^+ i Na^+), tworzenie się glaukonitu, wymianę Mg-Fe w osadach anaerobowych i wreszcie uwięzienie wody morskiej w osadach.

Z obliczeń Drevera (19) wynika, że istnieje „nadmiar” magnezu wynoszący $6,5 \times 10^{13}$ g rocznie. Oznacza to, że 50% ogólnej masy magnezu dostarczanego przez rzeki nie zostało zużyte w znanych procesach geochemicznych zachodzących w oceanie. Jeśli magnez ten nie zostałby zużyty przez jakiś inny dodatkowy proces nie wzięty pod uwagę przez Dre-

vera, to ilość tego pierwiastka podwoiłaby się w ciągu 29 mln lat i po pewnym czasie wskutek kontynuacji tego procesu oceany zamieniłyby się w gorzką solankę. Bloch i Hofmann (8) wykazali, iż ten nadmiar magnezu może być zbilansowany jako następstwo reakcji wody morskiej z gorącym bazaltem w ciągle dostarczonym wzdłuż akrecyjnych krawędzi płyt. Obliczenia te oparte są na teoretycznym modelu infiltracji wody morskiej w spękania bazaltu podmorskiego i dyfuzji magnezu w skałę, której pory nasycone są wodą morską.

Warto zaznaczyć, że osady metalonośne odgrywają wielką rolę w kontrolowaniu geochemicznego bilansu nie tylko metali zawartych w tych osadach, lecz także fosforu. Berner (1) udowodnił, że tlenki żelaza obecne w osadach metalonośnych adsorbują wielkie ilości fosforanu zawartego w wodzie morskiej. Bloch (7) obliczył, że proces ten może usunąć około $5,4 \times 10^{11}$ g rocznie fosforu. Dla porównania, dowód naturalnego fosforu do oceanu nie przekracza 8×10^{11} g rocznie (28). Liczba ta wzrasta do 20×10^{11} g rocznie, gdy weźmie się pod uwagę także fosfor dostarczony do systemu geochemicznego w wyniku działalności przemysłowej i rolniczej człowieka. Tak więc adsorpcja fosforu przez tlenki żelaza zawarte w osadach metalonośnych może usunąć ponad 50% naturalnego fosforu dostarczonego przez rzeki do oceanów i około 25% całkowitego dowozu tego pierwiastka.

Mimo że dotychczas brak szczegółowych danych na temat geochemicznego bilansu większości pierwiastków na naszej planecie można śmiało zaryzykować stwierdzenie, że bilans ich jest w dużym stopniu zależny od reakcji wody morskiej z bazaltami skorupy oceanicznej.

Chciałbym serdecznie podziękować Doktorowi P. W. Guildowi za ułatwienie mi napisania tego artykułu.

LITERATURA

- Berner R. A. — Phosphate removal from sea water by adsorption on volcanogenic ferric oxides. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1973, vol. 18.
- Bischoff J. L. — Red Sea geothermal brine deposits: their mineralogy, chemistry and genesis. (In:) *Hot brines and recent heavy metal deposits in the Red Sea*, E. T. Degens i D. A. Ross (ed.), New York, 1969.
- Bischoff J. L., Dickson F. W. — Seawater-basalt interactions at 200° C and 500 bars: implications for origin of sea-floor heavy-metal deposits and regulation of seawater chemistry. *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 25, 1975.
- Bischoff J. L., Rosenbauer R. J. — Recent metalliferous sediment in the North Pacific manganese nodule area. *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 33, 1977.
- Bloch S. — Mineralogy and geochemistry of metalliferous sediments from the Line Islands Oceanic Formation, equatorial east Pacific. Ph.D. dissertation. The George Washington University, 1977.
- Bloch S. — Magnesium- and silica-rich ferromanganese sediments from Leg 9 of the Deep Sea Drilling Project (abstr.). *Trans. Amer. Geophys. Union (EOS)*, 1977, vol. 58, no. 6.
- Bloch S. — Phosphorus distribution in smectite-bearing basal metalliferous sediments. *Chemical Geol.* (w druku).
- Bloch S., Hofmann A. W. — Magnesium metasomatism during hydrothermal alteration of new oceanic crust. *Geology*, 1978, vol. 6, no. 5.
- Bonatti E. — Metallogenesis at oceanic spreading centers. (In:) *Annual review of Earth and Planetary Sciences*, F. A. Donath (ed.), 1975, vol. 3.
- Bonatti E., Kraemen T., Rydell H. — Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits. (In:) *Ferromanganese deposits on the ocean floor*, D. Horn (ed.), Washington, D. C., 1972.
- Bostrom K., Fisher D. E. — Distribution of mercury in East Pacific sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1969, vol. 33.
- Bostrom K., Joensuu O., Valdes S., Riera M. — Geochemical history of South Atlantic Ocean sediments since Late Cretaceous. *Marine Geol.*, 1972, vol. 12.
- Bostrom K., Peterson M.N.A. — Precipitates from hydrothermal exhalations on the East Pacific Rise. *Econ. Geol.*, 1966, vol. 61.
- Bostrom K., Peterson M.N.A. — The origin of aluminum-poor ferromanganese sediments in areas of high heat flow on the East Pacific Rise. *Marine Geol.*, 1969, vol. 7.
- Bostrom K., Valdes S. — Arsenic in ocean floors. *Lithos*, vol. 2, 1969.
- Constantinou G., Govett G.S.S. — Geology, geochemistry and genesis of Cyprus sulfide deposits. *Econ. Geol.*, 1973, vol. 68.
- Deffeyes K. S. — The axial valley: a steady-state feature of the terrain. (In:) *The Megatectonics of Continents and Oceans*, H. Johnson, B.L. Smith (ed.), New Brunswick, N. J., 1970.
- Donaldson I. D. — Temperature gradients in the upper layers of the earth's crust due to convective water flows. *Jour. Geophys.*, 1962, vol. 67.
- Drever J. I. — The magnesium problem. (In:) *The Sea*, E. D. Goldberg (ed.), New York, 1974.
- Duke N. A., Hutchinson R. W. — Geological relationships between massive sulfide bodies and ophiolitic volcanic rocks near York Harbour, Newfoundland. *Can. Journ. Sci.*, 1974, vol. 11.
- Dymond J., Corliss J. B., Heath G. R., Field C. W., Dasch E. J., Veeh H. H. — Origin of metalliferous sediments from the Pacific Ocean. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 1973, vol. 84.
- Elder J. W. — Physical processes in geothermal areas. (In:) *Terrestrial heat flow*, W.H.K. Lee (ed.) *Geophys. Monograph Series*, 1965.
- El Wakeel S. K., Riley J. P. — Chemical and mineralogical studies of deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1961, vol. 25.
- Fyfe W. S. — Heats of chemical reactions and submarine heat production. *Geophys. Journ. Royal Astron. Soc.*, 1974, vol. 37.
- Hajash A. — Hydrothermal processes along mid-ocean ridges: an experimental investigation. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1975, vol. 53.
- Helgeson H. C. — Complexing and hydrothermal ore deposition. *International Series of Monographs on Earth Sciences*, vol. 17, New York, 1964.
- Holland H. D. — The geological history of seawater — an attempt to solve the problem. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1972, vol. 35.
- Holland H. D. — Ocean water, nutrients, and atmospheric oxygen. (In:) *Proc. Int. Conf. on Hydrogeochemistry and Biochemistry*, Tokyo, 1970, E. Ingerson (ed.), Washington, D. C. 1973.
- Iler R. K. — The colloid chemistry of silica and silicates. *Cornell Univ. Press*, 1955.
- Irving E. — The Mid-Atlantic Ridge at 45°N. Oxidation and magnetic properties of basalt: review and discussion. *Can. Journ. Earth Sci.*, 1970, vol. 9.
- Keays R. R., Scott R. B. — Precious metals in ocean-ridge basalts: implications for basalts as source rocks for gold mineralization. *Econ. Geol.*, 1976, vol. 71.
- Krauskopf K. B. — Separation of manganese from iron in sedimentary processes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1956, vol. 12.
- Lister C.R.B. — On the thermal balance of a mid-ocean ridge. *Geophys. Journ. Royal Astron. Soc.*, 1972, vol. 26.
- Lister C.R.B. — On the penetration of water into hot rock. *Ibidem*, 1974, vol. 39.
- MacKenzie F. T. — Sedimentary cycling and the evolution of seawater. (In:) *Chemical Oceanography*, J. P. Riley (ed.), 2nd ed., 1975.

36. Miyashiro A. F., Shido F., Ewing M. — Metamorphism in the Mid-Atlantic Ridge near 24° and 30° N. *Phil. Trans. Royal Soc. London*, 1971, Ser. A., vol. 268.
37. Moore J. G. — Water content of basalt erupted on the ocean floor. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1970, vol. 28.
38. Moore J. G., Schilling J. G. — Vesicles, water and sulfur in Reykjanes Ridge basalt. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1973, vol. 41.
39. Murray J., Renard A. F. — Deep sea deposits. *Challenger Exped. Rep. 3*. London, 1891.
40. Piper D. Z., Graef P. A. — Gold and rare-earth elements in sediments from the East Pacific Rise. *Marine Geol.*, 1974, vol. 17.
41. Piper D. Z., Veeh H. H., Bertrand W. G., Chase R. L. — A iron-rich deposit from the Northeast Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1975, vol. 26.
42. Pytkowicz R. M. — Some trends in marine chemistry and geochemistry. *Earth Sci. Rev.*, 1975 vol. 11.
43. Rittenberg S. C., Emery K. O., Orr W. L. — Regeneration of nutrients in marine basins. *Deep-sea Res.*, 1955, vol. 3.
44. Rona P. A., Harbison R. N., Bassinger B. G., Scott R. B., Nalwalk A. J. — Tectonic fabric and hydrothermal activity of Mid-Atlantic Ridge crust (lat 26°N). *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 1976, vol. 87.
45. Sclater J. G., Von Herzen R. P., Williams D. L., Anderson R. N., Klitgord K. — The Galapagos spreading center: heat flow on the north flank. *Geophys. Journ. Royal Astron. Soc.*, 1974, vol. 38.
46. Seyfried W., Bischoff J. L. — Hydrothermal transport of heavy metals by seawater: the role of seawater basalt ratio. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1977, vol. 34.
47. Smewing J. — A dynamic model for the metamorphism of oceanic crust: evidence from the Troodos Massif, Cyprus. 18th Ann. Rep. Res. Inst. Afr. Geol., Univ. Leeds, 1974.
48. Spooner E.T.C. — Sub-sea-floor metamorphism, heat and mass transfer: an additional comment. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1974, vol. 45.
49. Spooner E.T.C., Beckinsale R. D., Fyfe W. S., Smewing J. D. — O¹⁸ enriched ophiolitic metabasic rocks from E. Liguria (Italy), Pindos (Greece), and Troodos (Cyprus). *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1974, vol. 47.
50. Spooner E.T.C., Fyfe W. S. — Sub-sea-floor metamorphism, heat and mass transfer. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1973, vol. 42.
51. Sykes L. R. — Earthquake swarms and sea-floor spreading. *Journ. Geophys. Res.*, 1971, vol. 75.
52. Veeh H. H., Bostrom K. — Anomalous ²³⁴U/²³⁸U on the East Pacific Rise. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1971, vol. 10.
53. von der Borch C. C., Rex R. W. — Amorphous iron oxide precipitates in sediments cored during Leg 5, Deep Sea Drilling Project. (In:) *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, McManus, D. A. et. al. (ed.). Washington, D. C., 1970.
54. Ward P. L. and Bjornsson S. — Micro-earthquakes, swarms, and geothermal areas of Iceland. *Journ. Geoph. Res.*, 1971, vol. 76.
55. Wedepohl K. H. — Spurenanalytische Untersuchungen an Tiefseetonen aus dem Atlantik. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1960, vol. 18.
56. White D. C. — Environments of generation of some base-metal ore deposits. *Econ. Geol.*, 1968, vol. 63.
57. Wooding R. A. — Convection in a saturated porous medium at large Raleigh numbers and Peclet number. *Journ. Fluid Mechanics*, 1963, vol. 15.
58. Zobeil C. E. — Studies on redox potential of marine sediments. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 1946, vol. 30.

SUMMARY

Combined geological, geochemical, isotopic and geophysical data indicate that sea water penetrates the oceanic lithosphere to considerable depths and circulates through hot rocks along active mid-ocean ridges. The sea water is eventually emitted as hydrothermal solutions back onto the ocean floor.

Discharge of these solutions (essentially metal-laden hot sea water) may result in the formation of three types of marine metalliferous sediments (oxide-, silicate-, and sulfide-facies), depending on the environment into which the discharge takes place. The interaction between sea water and the oceanic crust appears to be an extensive phenomenon whose possible influence on the geochemical balance of at least some elements (e. g., magnesium) may be very impressive.

РЕЗЮМЕ

Результаты геологических, геохимических, изотопных и геофизических исследований указывают на то, что морская вода проникает глубоко в океаническую литосферу, циркулирует среди горячих пород под активными океаническими хребтами, а потом возвращается на морское дно в виде гидро-термальных растворов.

Влияние этих растворов (обогащенных металлами морской воды) может привести к образованию трёх типов металлоносных морских отложений: осадков окисной фации, осадков силикатной фации и осадков сульфидной фации. Тип образовавшегося металлоносного осадка зависит от условий морской среды в месте вытекания. Реакция морской воды с океанической корой является важным процессом, который может оказывать влияние на геохимический баланс некоторых элементов (например магния).