

Charakterystyka morfologiczno-mineralogiczna kongrecji polimetalicznych ze strefy Clarion-Clipperton na Oceanie Spokojnym – wyniki wstępne

Agata Kozłowska-Roman¹, Stanisław Z. Mikulski¹

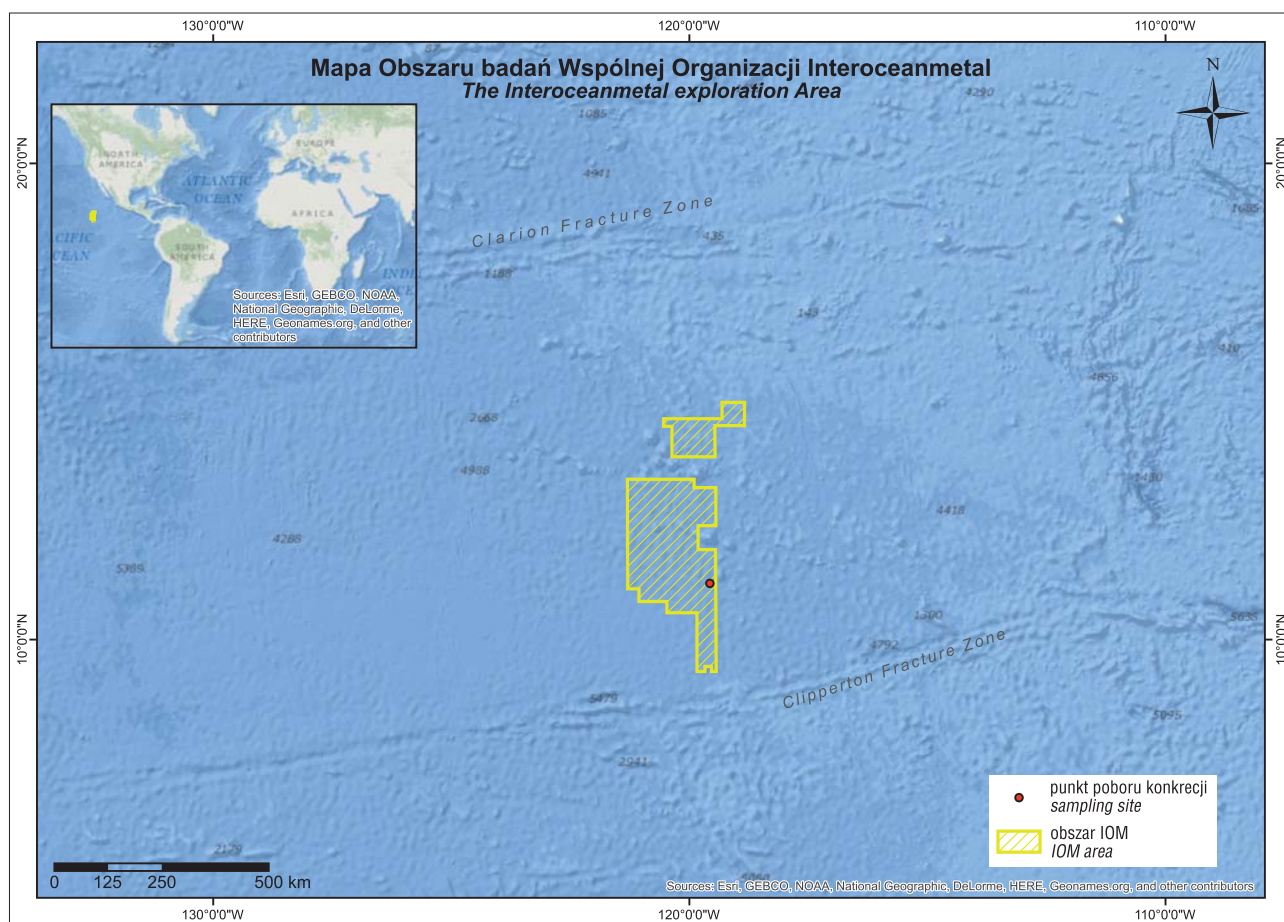
Morphological and mineralogical characteristics of polymetallic nodules from the Clarion-Clipperton zone on the Pacific Ocean – preliminary results. *Prz. Geol.*, 67: 169–172; doi: 10.7306/2019.11

Abstract. Manganese nodules, known also as polymetallic nodules, from the Clarion-Clipperton Zone on the Pacific Ocean were examined by the electron microprobe method to determine their chemical and mineralogical compositions. Two different types of layers were distinguished and total metal content was determined. Macroscopic investigations were also described.

Keywords: polymetallic nodules, EMPA, chemical composition, sea-floor sediment, Clarion-Clipperton Zone, Pacific Ocean

W ramach działalności statutowej w Państwowym Instytucie Geologicznym – Państwowym Instytucie Badawczym (PIG-PIB) w latach 2016–2017 na reprezentatywnych próbkach kongrecji z obszaru Clarion-Clipperton (CCZ) zostały wykonane badania mikroskopowe oraz chemiczne zawartości pierwiastków, za pomocą metodyki WD-XRF, ICP-MS oraz GF-AAS (Mikulski i in., 2018). Materiał badawczy pobrano metodą trałowania dennego podczas rejsu badawczego IOM-2014 na statku RV „Yuzhmorgeologiya” w 2014 r. Wspólna Organizacja Interocean-

metal udostępniła PIG-PIB część pobranych próbek do badań. Oznaczony za pomocą metodyki WD-XRF skład chemiczny kongrecji wykazał dominujący udział MnO (średnia geom. = 37,0%, dla $n = 10$), SiO₂ (12,8%), Fe₂O₃ (7,8%) i Al₂O₃ (4,3%), a także znaczne domieszki Cu i Ni (ok. 1,15%) oraz niższe Co i Zn (po ok. 0,15%), Mo (0,06%), V (0,04%), Ce (0,02%), Li (0,015%), Nd (0,01%) oraz ΣSc₂O₃-Lu₂O₃ (0,074%), (Mikulski i in., 2018). W niniejszej pracy przedstawiamy wstępne wyniki przeprowadzonych badań morfologicznych oraz mikroskopowych,



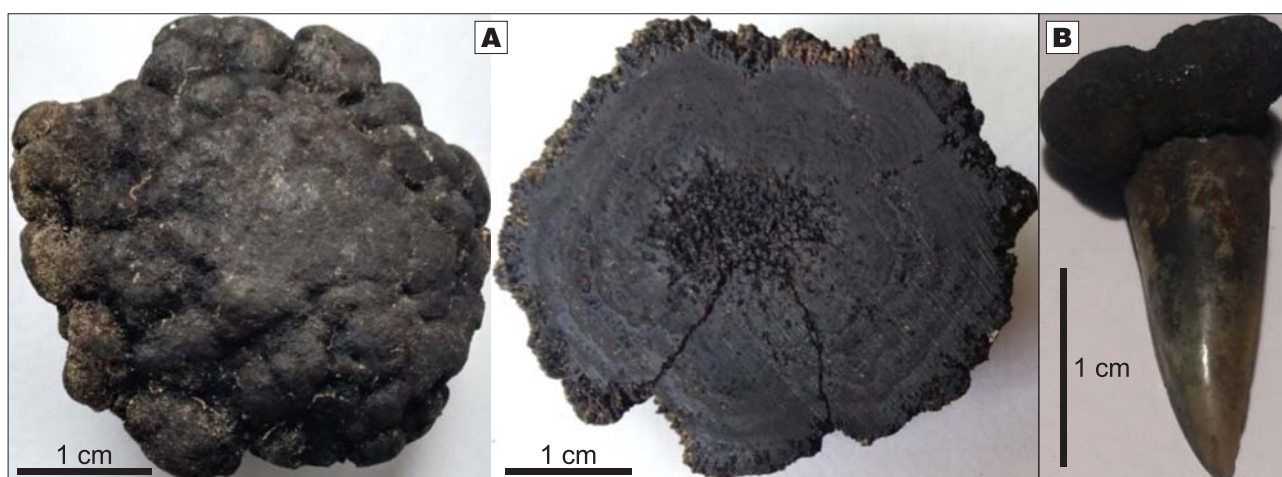
Ryc. 1. Obszar badań Wspólnej Organizacji Interoceanmetal wraz z zaznaczonym miejscem poboru próbek do badań
Fig. 1. The study area of the Interoceanmetal Joint Organization with the sampling site

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; agata.kozłowska@pgi.gov.pl, stanislaw.mikulski@pgi.gov.pl

Tab. 1. Podstawowe dane statystyczne parametrów morfometrycznych zbadanych konkrecji polimetalicznych pochodzących z obszaru złóżowego Clarion-Clipperton na Pacyfiku

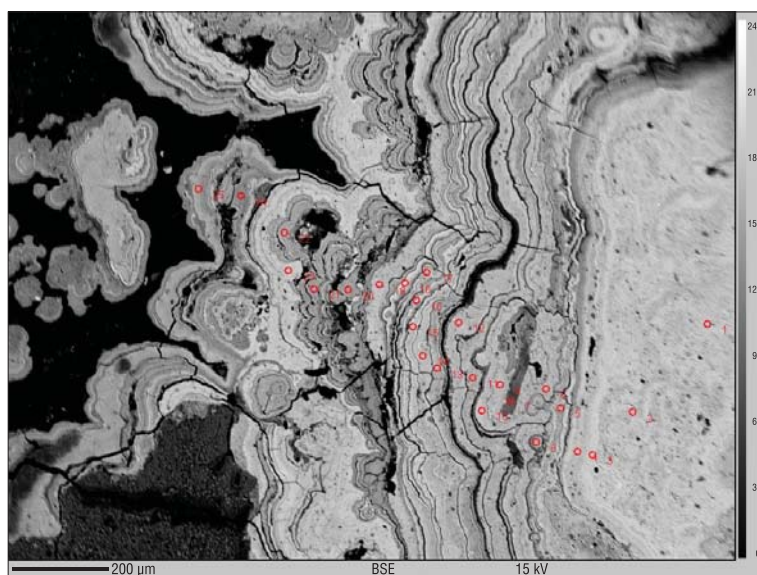
Table 1. Basis statistical data of morphometric parameters of studied polymetallic nodules from the Clarion-Clipperton Zone on the Pacific Ocean

Zmienna Variable	Korelacje (konkrecje – parametry morfometryczne) Oznaczone współczynniki korelacji są istotne z $p < 0,05$ $n = 104$ (braki danych usuwano przypadkami) Correlations (nodules – morphometric parameters) Correlation coefficients determined are significant with $p < 0.05$ $n = 104$ (data deficiencies were removed by cases)						
	Średnia Average	Odchylenie standardowe Standard deviation	x	y	z	v	Waga Weight
Długość wg osi x [mm] Length by x axis [mm]	55,22	7,49	1	0,404	0,208	0,449	0,429
Długość wg osi y [mm] Length by y axis [mm]	42,63	5,29	0,404	1	0,374	0,559	0,559
Długość wg osi z [mm] Length by z axis [mm]	34,75	6,48	0,208	0,374	1	0,745	0,672
Objętość V [cm ³] Volume V [cm ³]	29,96	9,62	0,449	0,559	0,745	1	0,878
Waga W [g] Weight W [g]	63,63	19,1	0,429	0,559	0,672	0,878	1



Ryc. 2. A – mała konkrecja polimetaliczna (#S-03) o wadze 26,4 g i rozmiarach $3 \times 3 \times 2$ cm z widoczną koncentryczną budową wokół mineralnego jądra. **B** – ząb rekina (rzęd Lamniformes) z widoczną narośniętą konkrecją polimetaliczną

Fig. 2. A – small polymetallic nodule (#S-03) 26.4 g in weight and $3 \times 3 \times 2$ cm in size, with well visible concentric zoning around a mineral core. **B** – shark teeth (order: Lamniformes) with visible overgrowth of polymetallic nodule



Ryc. 3. Obraz elektronów wstecznie odbitych przedstawiający wewnętrzną budowę konkrecji polimetalicznej (L-07)

Fig. 3. The SEM-BSE image showing an internal structure of a polymetallic nodule (L-07)

a także uzyskane rezultaty prac na mikrosondzie elektronowej CAMECA SX-100.

LOKALIZACJA

Strefa CCZ stanowi zróżnicowany region abysalny (zakres głębokości 4 do 6 km) w obrębie największej oceanicznej płyty litosfery Oceanu Spokojnego i jest uznawana za jeden z najbardziej perspektywicznych obszarów występowania konkrecji polimetalicznych (Kotliński, 2011; ryc. 1). Powierzchnia strefy wynosi ok. 5,5 mln km², o rozciągłości 5200 km i szerokości ok. 1000 km. Miąższość skorupy oceanicznej to ok. 10,7 km. Powierzchnia dna jest nachylona ze wschodu ku zachodowi, od ok. 3500 m do 5700 m p.p.m. (Kotliński, 2011).

METODY BADAŃ

Podczas badań zmierzono i opisano ponad 100 konkrecji manganowych. Ze względu na

Tab. 2. Przykładowe analizy składu chemicznego kongrecji polimetalicznych wraz z zaznaczonymi charakterystycznymi laminami (kolor szary – ciemna lamina, kolor pomarańczowy – jasna lamina, kolor biały – laminy przejściowe)

Table 2. An example of chemical composition of the polymetallic nodule based on the EMPA with marked characteristic layers (gray – dark layers, orange – light layers, white – mixed type layers)

Punkt Point	S	Cl	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	CoO	NiO	CuO	ZnO	SrO	BaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MnO ₂	P ₂ O ₅	Suma Sum
1	0,041	0,596	2,386	0,55	1,275	3,507	0,189	0,66	0,655	0,042	0,064	0,166	2,196	13,67	10,615	48,043	0,284	84,94
2	0,017	0,089	2,311	1,157	4,772	1,86	0,049	4,969	2,884	0,201	0,05	0,126	3,009	0,057	2,571	72,719	0,029	96,867
3	0,014	0,088	2,633	1,317	4,272	1,732	0,033	4,878	2,807	0,321	0,099	0,179	2,569	0,03	2,598	74,073	0,042	97,683
4	0,015	0,584	2,213	0,516	1,34	2,98	0,26	0,819	0,796	0,111	0,055	0,3	2,052	12,194	8,87	46,844	0,253	80,2
5	0,023	0,109	3,065	0,874	3,489	2,49	0,047	4,028	3,112	0,227	0,076	0,185	2,024	0	2,531	72,971	0,051	95,303
6	0,064	0,504	2,547	0,603	1,693	2,395	0,156	1,228	0,996	0,125	0,032	0,26	1,712	7,885	7,621	54,79	0,216	82,824
7	0,038	0,2	2,352	0,665	3,974	1,873	0,11	3,869	2,582	0,268	0,08	0,278	2,582	3,062	2,92	71,457	0,08	96,39
8	0,014	0,101	3,07	0,691	3,235	0,347	0,012	4,039	3,098	0,229	0,068	0,182	1,903	0,163	2,036	73,287	0,052	92,528
9	0,024	0,113	2,883	1,024	3,919	0,044	0,12	4,245	2,952	0,323	0,083	0,079	3,082	0,276	3,61	71,298	0,048	94,122
10	0,111	0,639	2,579	0,661	1,969	0,028	0,234	1,058	0,789	0,105	0,02	0,154	3,461	11,386	9,606	45,79	0,216	78,807
11	0,039	0,425	2,213	0,917	2,677	0,005	0,142	1,619	1,282	0,175	0	0,353	3,267	5,023	10,935	58,354	0,154	87,579
12	0,056	0,695	2,163	0,903	1,633	0,001	0,364	0,735	0,781	0,077	0,006	0,242	2,824	9,398	11,418	48,967	0,202	80,462
13	0,013	0,119	2,95	1,234	3,489	0,003	0,075	4,114	2,824	0,309	0,113	0,23	0,861	0	0,623	79,168	0,041	96,168
14	0,014	0,108	3,309	0,831	3,571	0	0,114	4,498	3,244	0,288	0,122	0,123	1,907	0	0,744	73,768	0,055	92,696
15	0,101	0,515	1,695	0,651	1,375	0	0,199	1,145	0,84	0,06	0,03	0,254	2,299	7,829	7,231	50,788	0,164	75,174

parametry morfometryczne za podstawowe kryterium ich podziału przyjęto średnicę kongrecji. Wydzielone zostały 3 grupy kongrecji:

- kongrecje małe (*small* – symbol S) o średnicy do ok. 3 cm,
- średnie (*medium* – symbol M) o średnicy od 3–6 cm,
- duże (*large* – symbol L) o średnicy >6 cm.

Wykonano 20 płytek cienkich z kongrecji i na czterech preparatach przeprowadzono badania składu chemicznego w mikroobszarze za pomocą mikros sondy elektronowej CAMECA SX-100 w Laboratorium Analiz w Mikroobszarze w PIG-PIB. Zostały one przeprowadzone przy napięciu wiązki elektronów 15 kV i natężeniu prądu wiązki 20 nA.

WYNIKI BADAŃ

Badane kongrecje mają najczęściej dyskoidalny, elipsoidalny lub sferoidalny kształt i długość wzdłuż najdłuższej osi od 2 do 10 cm (tab. 1). Zbudowane są głównie z koncentryczno-promienistych naprzemianległych lamin uwodnionych tlenków i wodorotlenków Mn i Fe, których wzrost rozpoczyna się na obcym materiale będącym jądrem kongrecji (ryc. 2A). Jądrem kongrecji może być fragment osadu, podmorska skała wulkaniczna, pumeks, ziarno mineralne, mikroorganizm (np. otwornica) lub ząb rekina (ryc. 2B) (por. Glasby, 2006). Często w jednej kongrecji polimetalicznej występuje więcej niż jedno jądro.

Średnia gęstość kongrecji polimetalicznych wynosi 1,00–2,40 g/cm³, porowatość między 25–61% (Hein i in., 2013), twardość określona na podstawie skali Mohsa – ok. 2,5. Wartości te są zmienne i zależą od wielkości kongrecji.

Duże kongrecje (do 10 cm wielkości) zazwyczaj mają nieregularny kształt i dyskoidalną formę o bardzo luźnej i łatwo kruszącej się strukturze. Górna część niektórych okazów jest gładka, zaś dolna – silnie urzeźbiona, a jej nierówności często są wypełnione osadem.

Średnie kongrecje (do 6 cm wielkości) mają dyskoidalną lub elipsoidalną formę. Zazwyczaj z jednej strony mają gładką powierzchnię (wzrost odbywał się w bezpośrednim kontakcie z wodą), z drugiej – szorstką (jest wynikiem wzrostu kongrecji w osadzie). Na granicy pomiędzy gładką i szorstką powierzchnią można dostrzec pierścieniowate zgrubienie (por. Depowski i in., 1998).

Małe kongrecje (poniżej 3 cm wielkości) o sferoidalnym kształcie i gładkiej powierzchni są trwalsze i nie kruszą się. Na przekroju są widoczne cienkie naprzemienne warstwy ciemno- i jasnoszare układające się promieniście od jądra kongrecji (ryc. 2A).

Zarówno makroskopowo (ryc. 2A), jak i na obrazie z mikros sondy elektronowej (ryc. 3) można dostrzec charakterystyczną dla kongrecji polimetalicznych wewnętrzną budowę. Wokół jądra, najczęściej koncentrycznie, narastają naprzemienne ciemne i jasne laminy substancji mineralnej, której źródłem mogą być wody przydenne lub wody porowe (Depowski i in., 1998).

Przeprowadzone badania składu chemicznego w mikroobszarze wykazały, że ciemne laminacje zawierają znaczące ilości m.in. tlenku żelaza w przedziale 3–13% oraz podwyższoną, w stosunku do laminacji jasnych, zawartością tlenku krzemu (7–11%). Charakterystyczną cechą ujawnioną podczas badań składu chemicznego w laminacjach na mikroskopi są znacznie niższe sumy zawartości tlenków w przypadku laminacji ciemnych, które zawierają się w przedziale 75–87% wag. W przypadku laminacji jasnych sumy są zdecydowanie wyższe, w zakresie 92–97% wag. Jest to najprawdopodobniej spowodowane większą porowatością laminacji ciemnych ze względu na ubytek niezwiązanych cząsteczek H₂O wskutek wysuszenia próbki.

Analiza składu chemicznego jasnych laminacji wykazała, że zawierają znacznie wyższą zawartość tlenku miedzi (ok. 3%) oraz tlenku niklu (ok. 4%) w stosunku do laminacji ciemnych. Tlenek manganu w laminacjach jasnych występuje na poziomie 71–79% natomiast w ciemnych 45–50%. Zawartość tlenku żelaza nie przekracza 1%. W tabeli 2 przedstawiono zawartości związków chemicznych dla laminacji ciemnych i jasnych.

WNIOSKI

Uzyskane rezultaty badań morfologiczno-mineralogicznych konkrecji polimetalicznych ze strefy CCZ potwierdziły wcześniejsze wyniki prezentowane m.in. przez Depowskiego i in. (1998), Kotlińskiego (2011), Abramowskiego i Kotlińskiego (2011) oraz Zawadzkiego i in. (2015). Przeprowadzone analizy wykazały jednak inną od dotychczas opisywanej prawidłowość dotyczącą składu chemicznego laminacji ciemnych i jasnych. Według wcześniejszych badań w ciemnych laminacjach występowały wysokie zawartości manganu, żelazo zaś w jasnych laminacjach. Badania analizy składu chemicznego w mikroobszarze wykazały (tab. 2), że w ciemnych laminacjach występuje pod-

wyższa w stosunku do laminacji jasnych zawartość żelaza i krzemu, a w laminacjach jasnych, o wysokiej zawartości manganu, zaobserwowano wyższe zawartości niklu i miedzi w stosunku do laminacji ciemnych.

Próbując określić typ genetyczny na podstawie przeprowadzonych badań formy, rozmiaru i składu, można wyróżnić zarówno konkrecje typu Hs o dominującym wpływie procesów hydrogenetycznych, Dr – formowane w wyniku procesów diagenetycznych, jak i typu mieszane-go HD (Kotliński, 1998).

Autorzy dziękują organizacji IOM za udostępnienie próbek do badań, a także recenzentowi, prof. dr hab. Krzysztofowi Szamałkowi za cenne uwagi. Prace badawcze zostały wykonane w ramach zadań finansowanych ze środków MNiSW na działalność statutową PIG-PIB (poz. pl. 61.6199.1601.00.0).

LITERATURA

- ABRAMOWSKI T., KOTLIŃSKI R. 2011 – Współczesne wyzwania eksploatacji oceanicznych kopaliny polimetalicznych. *Górnictwo i Geoinżynieria*, 35 (4/1): 41–60.
- DEPOWSKI S., KOTLIŃSKI R., RÜHLE E., SZAMAŁEK K. 1998 – Surowce mineralne mórz i oceanów. Wyd. Nauk. Scholar, Warszawa.
- GLASBY G.P. 2006 – Manganese: Predominant role of nodules and crusts. *Mar. Geochem.*, 371–427.
- HEIN J.R., MIZELL K., KOSCHINSKY A., CONRAD T.A. 2013 – Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: comparison with land-based resources. *Ore Geol Rev.*, 51: 1–14.
- KOTLIŃSKI R. 2011 – Pole konkrecyjonośne Clarion-Clipperton – źródło surowców w przyszłości. *Górnictwo i Geoinżynieria*, 35 (4/1): 195–213.
- MIKULSKI S.Z., KOZŁOWSKA-ROMAN A., PRZYBYCIN A. 2018 – Charakterystyka geochemiczna konkrecji polimetalicznych ze strefy Clarion-Clipperton na Oceanie Spokojnym. Kongres Surowcowy, 20–23.11.2018. Ryty k. Nowego Sącza. V Konferencja: Złóża Kopaliny – Aktualne problemy prac poszukiwawczych, badawczych i dokumentacyjnych. Zeszyt Streszczeń, 2: 40–41.
- ZAWADZKI D., MACIĄG Ł., KOTLIŃSKI R. 2015 – Osady eupelagiczne jako potencjalne źródło pozyskiwania pierwiastków ziem rzadkich. *Biul. Państ. Inst. Geol.*, 465: 131–142.