

Mineralia slov.
16 (1984), 2, 195—209

SÚHRNNÝ REFERÁT

Hlbokomorské mangánové konkrécie a ich štúdium pomocou elektrónového mikroanalýzátora

JÁN HORNÍŠ, JOZEF HATÁR, JOZEF KRIŠTÍN

Geologický ústav D. Štúra, Mlynská dolina, 817 04 Bratislava

(6 obr. a 2 tab. v texte)

Doručené 8. 7. 1983

Глубокоморские конкреции марганца и их исследование при помощи электронного анализатора

В работе приведён краткий обзор распространения, характеристических свойств и взглядов на происхождение глубокоморских конкреций марганца. Результаты исследования выбранных образцов конкреций марганца на электронном микроанализаторе документируют экстремную гетерогенность марганцевых конкреций и взаимную зависимость содержания полезных элементов.

Deep-sea manganese nodules and their investigation by electron microprobe analysis

The paper gives short summary of extent, characteristic properties and views on the genesis of deep-sea manganese nodules. Results of investigations of selected samples, using electron microprobe analytical data, point to extreme inhomogeneity of manganese nodules and to mutual proportions in contents of usable elements.

Medzinárodné vedeckovýskumné programy, a najmä spolupráca krajín RVHP v ostatných rokoch umožňujú aj československým geológom získať praktické skúsenosti pri výskume morských sedimentov. Osobitná pozornosť sa venuje mangánovým konkréciám, ktoré sú perspektívnou surovinou niklu, medi a kobaltu a ich ekonomické využívanie je otázkou relatívne blízkej budúcnosti. Cieľom predloženej

práce je podať stručný prehľad o výskyte, zložení a vzniku hlbokomorských mangánových konkrécií, ako aj uviesť prvé výsledky autorov pri ich štúdiu.

Všeobecná časť

Hlbokomorské mangánové konkrécie objavila expedícia výskumnej lode Challen-

ger, ktorá v rokoch 1873—1876 vykonala podrobný výskum svetového oceána a položila dodnes obdivované základy modernej oceánografie. V nasledujúcom období sa mangánovým konkréciám venovala iba malá pozornosť. Oblasti výskytov konkrécií doplnili alebo spresnili expedície lode Albatros v rokoch 1899—1900 a 1904—1905. Vzorky mangánových konkrécií odobrali aj expedície lode Valdivia (1898), Carnegie (1928—1929), Meteor (1925—1927), John Murray (1934—1935) a i., ale konkrécie sa aj naďalej pokladali za vedeckú kuriozitu bez väčšieho praktického významu. Zásadný obrat nastal po II. svetovej vojne, najmä po rokoch 1958—1959, keď výsledky získané počas Medzinárodného geofyzikálneho roku upozornili na rozšírenie a význam mangánových konkrécií. Pri ich propagácii ako nerastnej suroviny zohrala významnú úlohu publikácia J. Mera *The mineral resources of the sea* z roku 1965. V nasledujúcom období lavínovité množstvo informácií zahŕňajúcich rozmanité geograficko-geologické a geologicko-mineralogické aspekty mangánových konkrécií vyústilo z rozsiahlej expedičnej činnosti, pri ktorej hrali vedúcu úlohu inštitúcie a vedecké pracoviská USA a ZSSR, ale aj Japonska, NSR, Francúzska, Veľkej Británie a i. V československej geologickej literatúre sa problematike mangánových koncentrácií venuje systematická pozornosť v *Informačnom bulletinu*, ktorý vydáva Ústav nerastných surovín Kutná Hora. Zo súhrnných prác čs. autorov venovaných problematike mangánových konkrécií si zasluhujú pozornosť práce Z. Kukala (1978, 1982) a J. Bulandra — J. Trebichovského (1981). V rámci medzinárodného programu krajín RVHP sa čs. geológovia od roku 1980 pravidelne zúčastňujú na sovietskych expedíciách do Tichého oceána a priamo pracujú na výskume mangánových konkrécií a hlbokomorských sedimentov.

Rozšírenie mangánových konkrécií

Mangánové konkrécie sa vyskytujú v najrôznejších prostrediach. Rozlišujú sa hlbokomorské, plytkomorské, jazerné, močiarné, fluvialne konkrécie, konkrécie v kôre zvetrávania a hydrotermálne konkrécie. Obmedzíme sa na hlbokomorské mangánové konkrécie, ktoré sú z ekonomického hľadiska takmer výlučným predmetom záujmu, pretože pri ich celkovom odhadovanom objeme 50 % zo všetkých existujúcich typov mangánových konkrécií sústreďujú až 90 % rudných koncentrácií (Makedonov, 1980). Hlbokomorské mangánové konkrécie sa vyskytujú v abysálnych oblastiach všetkých oceánov. Ich väčšia časť je v oblastiach výskytu kremitých, najmä rádiolárviových kalov, menšia časť sa viaže na červený íl a vápnitý kal. Celkove sa odhaduje, že najmenej 220 miliónov km² oceánskeho dna pokrývajú mangánové konkrécie (Makedonov, 1980). Konkrécie, ktoré sú predmetom doterajšieho výskumu, sa prevažne nachádzajú na povrchu alebo tesne pod povrchom hlbokomorských sedimentov. S nimi sa uvažuje aj pri bilancovaní zásob mangánových konkrécií. Podľa výsledkov programu DSDP (Deep Sea Drilling Project) však možno predpokladať, že v niektorých hlbších horizontoch, hlavne v miocénnych a kriedových sedimentoch sú polohy s vysokou koncentráciou mangánových konkrécií (Kukal, 1982). Atlantický oceán sa vyznačuje obmedzenejším výskytom mangánových konkrécií ako Tichý oceán. Tento fakt súvisí hlavne s rýchlosťou sedimentácie pelagických sedimentov, ktorá je väčšia v Atlantiku a nepriaznivo ovplyvňuje tvorbu mangánových konkrécií. Podľa P. L. Bezrukova a P. F. Andrušenka (1972) sú aj v Indickom oceáne najväčšie koncentrácie v oblastiach vzdialenejších od pevniny, ktoré sa vyznačujú nižšou rýchlosťou sedimentácie. Podľa doterajších

poznatkov má najväčšiu hustotu výskytu mangánových konkrécií Tichý oceán, najmä jeho severná rovníková časť. Hlavná pozornosť sa venuje oblasti medzi zlomovými zónami Clarion a Clipperton juho-východne od Havajských ostrovov, ktorá je hodnotami hustoty výskytu konkrécií, ako aj obsahu úžitkových zložiek Ni, Cu a Co najperspektívnejšou oblasťou ekonomického významu.

Vlastnosti a zloženie mangánových konkrécií

Prvým nápadným znakom mangánových konkrécií je ich morfológia. Vznikol rad klasifikácií morfológie mangánových konkrécií a spravidla sa zakladajú na opise ich veľkosti, tvaru a povrchu. Veľkosť konkrécií sa pohybuje od mikrokonkrécií (s priemerom 1 mm) až po mnoho desiatok cm veľké konkrécie. Hospodársky významné konkrécie majú veľkosť približne od 1 do 8 cm. Konkrécie majú veľmi rozmanitý tvar. V zásade sa rozlišujú jednoduché konkrécie a tzv. polykonkrécie, ktoré pozostávajú z niekoľkých, akoby zrastených jednoduchých konkrécií. V rámci základných typov sa rozlišujú sféroidické, elipsoidité, diskovité tvary a mnoho prechodných tvarov, ktoré sa označujú viac alebo menej priliehavými názvami. Konkrécie sa vyznačujú rozličným stupňom zaoblenia. Aj to možno využiť na opis ich tvaru. Pomerne jednotne sa klasifikuje povrch konkrécií. Môže byť hladký, jemnozrnný alebo hrubozrnný. Pritom povrch konkrécií na spodnej a vrchnej strane býva často nerovnaký.

Charakteristickým znakom mangánových konkrécií je aj ich vnútorná stavba. Skladajú sa z malého zárodkového jadra rozličnej povahy; úlomku staršej konkrécie alebo vulkanickej horniny, časti organickej schránky alebo častice spevneného sedimentu. Okolo jadra sa vytvoril obal

mangánovej konkrécie, ktorý je z tenkých prírastkových vrstiev, pričom sa striedajú polohy bohaté na Mn s polohami bohatými na Fe a s vrstvičkami ílu. Na priečnych rezoch mangánovými konkréciami sú často nápadné radiálne kontrakčné trhliny, ktoré niekedy neprenikajú až na povrch, ale končia sa v niektorej z vnútorných prírastkových vrstiev. Polykonkrécie majú dve zárodkové jadrá alebo viac, ale aj na rezoch jednoduchými konkréciami často vidieť počiatočný rast konkrécie z viacerých jadier.

O chemickom zložení mangánových konkrécií sa publikovalo množstvo informácií. Novšie práce zväčša potvrdzujú už známe zákonitosti a korelácie medzi prvkami a prinášajú nové poznatky hlavne z regionálno-geochemického hľadiska. Mangánové konkrécie okrem hlavných prvkov (Mn a Fe), úžitkových zložiek (Ni, Cu a Co) obsahujú rad stopových prvkov. V tab. 1 sú dnes už klasické hodnoty krajného a priemerného obsahu 27 prvkov z mangánových konkrécií Tichého a Atlantického oceána (Mero, 1965). Z tabuľky vidieť veľkú variabilnosť obsahu zložiek. R. Fellerer in W. Schott et al. (1980) uvádza nasledujúce zloženie hlavných a úžitkových prvkov „štandardnej“ konkrécie z „dobrého poľa Mn konkrécií“ severného Pacifiku: Mn 27 %, Fe 7 %, Ni 1,3 %, Cu 1,2 % a Co 0,2 %. Vzťahy medzi obsahom prvkov vykazujú rozmanité zákonitosti. Všeobecne sa uznáva pozitívna korelácia obsahu Mn s obsahom Ni a Cu, ako aj negatívna korelácia týchto prvkov s obsahom Fe. Menej jednoznačná je pozitívna korelácia obsahu Co a Fe. Charakteristickým znakom mangánových konkrécií je silná variabilnosť chemického zloženia vnútri konkrécie, a to nielen medzi prírastkovými vrstvami, ale často aj v rámci jednej vrstvičky.

Mangánové konkrécie sú mineralogicky ťažko definovateľným javom, pretože ob-

sahujú materiál rozdielnej kryštalinity. Jednotlivé prírastkové vrstvičky sú tvorené gélni, amorfnými a kryptokryštalickými zložkami a slabokryštalizovanými minerálnymi fázami. Minerálne fázy sú formované rozličnými hydrooxidmi štvormocného mangánu a trojmocného železa. Identifikovať ich umožnili moderné DTA, spektroskopické a RTG metódy, ale pri presnej definícii samostatných minerálov naďalej pretrvávajú veľká nejednotnosť a problémy. Osobitným problémom sťažujúcim identifikáciu minerálov je, že slabokryštalizované minerálne fázy sa pod vplyvom zmien tlaku počas vzorkovania,

pôsobením atmosféry a stratou vody pri skladovaní môžu natoľko premeniť, že už nezodpovedajú pôvodným minerálom. Úžitkové zložky — nikel, meď a kobalt, ako aj stopové prvky netvoria samostatné minerály, ale sa viažu na hydrooxidy Mn a Fe. Fellerer in W. Schott et al. (1980) uvádza nasledujúce minerály identifikované v mangánových konkréciách (jemnokryštalické minerály Mn):

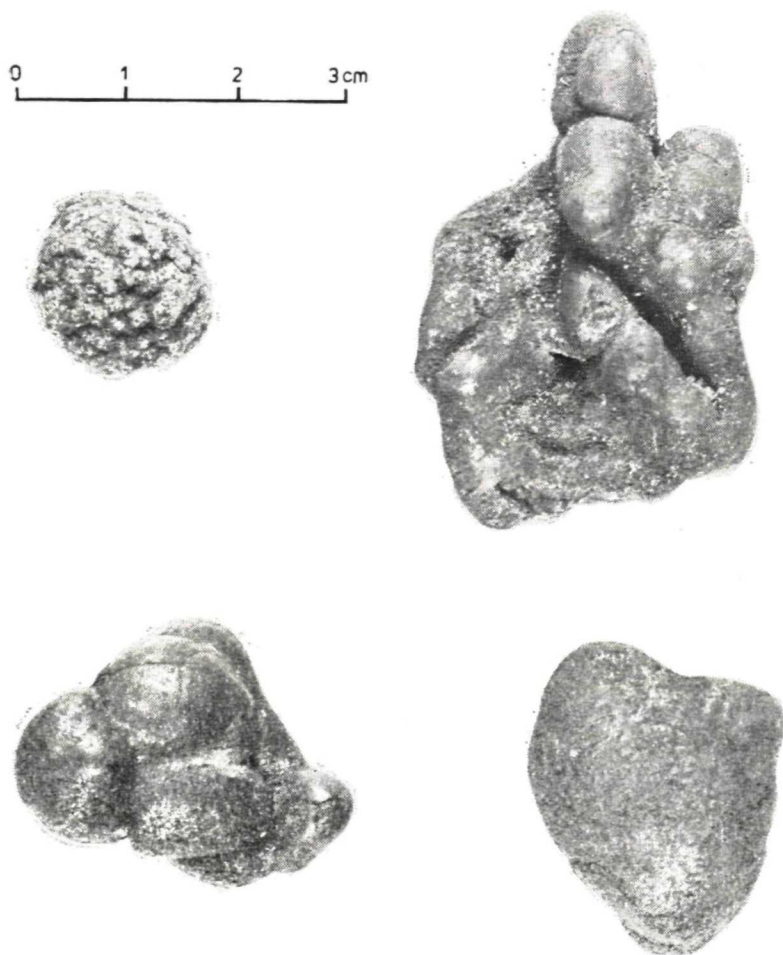
todorokit ($\text{Na, Ca, K, Ba, Mn}^{2+}$) $_2\text{MnO}_{12}$.

. 3 H_2O

birnessit (Ca, Na) ($\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{4+}$) $_7\text{O}_4$.

. 3 H_2O

nsutitit ($\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$) (O, OH) $_2$



Obr. 1. Príklady morfológických typov mangánových konkrécií

Fig. 1. Examples of morphological types of manganese nodules

rancieit (Ca, Mn) $\text{Mn}_4\text{O}_9 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
 buserit $3 \text{MnO}_2 \cdot \text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$
 amorfné až kryptokryštalické minerály Mn:

δ — MnO_2 ,

7 — Å — manganit (birnessit?),

10 — Å — manganit (buserit?)

Minerály Fe sú zastúpené vodnatými oxihydroxidmi Fe (predstupne goethitu $\text{FeOOH} \cdot n \text{H}_2\text{O}$).

Okrem hydrooxidov Mn a Fe mangánové konkrécie obsahujú aj rozličné detritické alebo autigénne zložky, napr. goethit, kremeň, živce, montmorillonit a illit, zeolity, mimozemský materiál, organogénne častice, bázické vulkanity a vulkanické sklo.

Vznik mangánových konkrécií

Hlbokomorské mangánové konkrécie vznikajú vylučovaním látok z morskej vody a postupným zrážaním a ukladaním rozličných fáz okolo zárodkového jadra a neskôr okolo vlastnej konkrécie. Tento proces prebieha na styku vody a sedimentu morskeho dna. Vysvetľuje sa čisto anorganicky, oxidáciou koloidného a rozpustného dvojmocného mangánu, alebo sa pri vzniku konkrécií predpokladá rozhodujúci vplyv mikroorganizmov. Mnohé aspekty vzniku mangánových konkrécií sú predmetom rozsiahlej diskusie. Predovšetkým je to otázka zdroja mangánu a ďalších kovov zúčastňujúcich sa na stavbe konkrécií. Časť autorov zo všeobecnosti rozšírenia hlbokomorských konkrécií odvodzuje terigénny pôvod mangánu a ostatných kovov, pričom morske prúdy pokladá za činitele zabezpečujúce rozptýlenie rozpustných látok v svetovom oceáne. Zástancovia hydrotermálneho pôvodu mangánu na základe rozsiahlych výskytov mangánových kôr v okolí riftových zón a priečných zlomov predpokladajú, že aj vznik mangánových konkrécií závisí od prínosu látok obohatenými hydrotermálnymi roztokmi.

Ako možné zdroje kovov sa uvádzajú aj ďalšie procesy, napr. podmorské zvetrávanie (halmyrolýza) bazaltických hornín, mobilizácia mangánu a kovov z podložených sedimentov, kozmický pôvod kovov — z mikrometeoritov a meteorického prachu. Okrem dostatočného nasýtenia morskej vody rozpustnými látkami je podmienkou vzniku konkrécií aj výskyt vhodných zárodkových jadier na morskom dne. Iným problémom, o ktorom sa diskutuje a ktorý úzko súvisí s otázkou zdroja, je rýchlosť rastu mangánových konkrécií. Na stanovenie veku konkrécií sa používajú rozmanité metódy. Pomocou rádiometrických metód sa získali hodnoty v rozsahu 1—40 mm (Bulandr — Trebichavský, 1981), ale väčšina výsledkov dokladá pomalý rast, niekoľko mm za milión rokov. T. L. Ku a W. S. Broecker (1967) viacerými rádioaktívnymi metódami stanovili rýchlosť rastu na cca 4 mm/ 10^6 rokov. D. Heye (1975) meraním aktivity Io (Th^{230}) v mangánových konkréciách stanovil zóny rýchleho rastu, nad 50 mm/ 10^6 rokov, ako aj zóny prerušenia rastu. Priemerné hodnoty všetkých skúmaných konkrécií zistil v rozsahu 4—9 mm/ 10^6 rokov. Pri takto stanovenej rýchlosti rastu konkrécií treba vysvetliť, prečo nenastáva „pochovávanie“ konkrécií, keď proces ich rastu prebieha 50—100-krát pomalšie, ako je najnižšia zistená rýchlosť usadzovania hlbokomorských sedimentov. Navrhované mechanizmy, ako je pôsobenie morských prúdov, ktoré zabraňujú usadzovanie jemných sedimentov, alebo pôsobenie organizmov, ktoré vynášajú konkrécie na povrch sedimentu, sa všeobecne neuznávajú. Niektorí autori podľa zisteného rýchleho rastu mangánovej kôry v okolí riftových zón, ako aj odlišnej interpretácie rádiometrických výsledkov (Lalou et al., 1980) zastávajú názor, že vznik konkrécií je rýchlo prebiehajúci proces viažúci sa len na isté relatívne krátke obdobia v geologickej histórii.

Objasnenie problémov genézy si vyžiada ešte mnoho detailného štúdia, ako aj zdokonalenie metodík, ktoré umožnia určovať aj vek mikrovrstiev. Aj experimentálne modelovanie podmienok vzniku mangánových konkrécií prispeje k objasneniu nevyriešených otázok a osvetlí závislosti medzi prínosom rozpustných látok a procesmi narastania jednotlivých fáz v mangánových konkréciách.

Experimentálna časť

Objektom výskumu pomocou elektrónového mikroanalýzátora Super probe 733 A bolo desať Mn konkrécií. Vzorky sú súčasťou hmotnej dokumentácie prvého z autorov, účastníka expedície Pacifik 81 na sovietskej výskumnej lodi Georgij Maximov v centrálnej časti Tichého oceána.

Opis študovaných vzoriek

Vz. 1681

Malé jednoduché konkrécie sféroidného tvaru s hrubozrnným povrchom. Z tohto typu sme analyzovali dve konkrécie. Konkrécia I má priemer 1,5 cm, hrubozrnný a členitý povrch. Tvoria ju výlučne prírastkové vrstvičky s ojedinelými medzivrstvami so zvýšeným obsahom ílovitej substance. Konkrécia II má priemer 1,3 cm a menej členitý povrch. Aj tú tvorí iba Mn-Fe oxidická hmota so zvýšeným obsahom ílovitej substance v jadre. Typické striedanie kompaktných a pórovitých prírastkových vrstvičiek vidieť na obr. 2a, b.

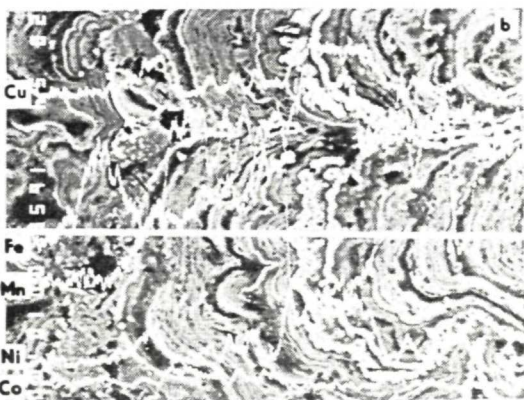
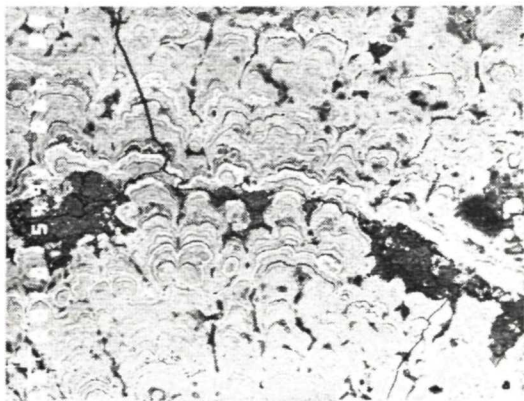
Vz. 3681

Malé polykonkrécie sféroidického tvaru s hladkým povrchom. Analyzovali sme konkréciu vajcovitého tvaru s kompaktným homogénnym jadrom Fe oxidu. Nasledovala prechodná vrstva a po nej vlastná vrstva Mn-Fe konkrécie s jednotlivými prírastkovými vrstvičkami.

Vz. 5281

Veľké polykonkrécie nepravidelných tvarov s hladkým povrchom. Analyzovaná vzorka je úlomkom vnútornej časti väčšej konkrécie (priemer úlomku 2 cm). Jadro tvorí ílovito-

karbonátová hmota nepravidelného plochého tvaru. Na jadro narastá Mn-Fe oxidická vrstva s nepravidelnými prírastkovými vrstvičkami. Kompaktné a pórovité prírastkové vrstvičky hrozovitého vývoja sa striedajú s vrstvičkami ílovitej hmoty. Mn-Fe oxidická vrstva obsahuje mikroskopické úlomky karbonátového detritu.



Obr. 2a. Kompozícia, hrozovitý vývoj prírastkových vrstvičiek s nepravidelnou medzivrstvou ílovitej hmoty (tmavá fáza). Najsvetlejšie prírastkové vrstvičky sú spravidla najbohatšie na Mn, Ni a Cu. 2b. Profil — líniový záznam vyznačených prvkov dokumentujúci ich kolísavý obsah v prírastkových vrstvičkách, zv. 5581b

Fig. 2. a — Composition, botryoidal development of growth layers with irregular interlayer of argillaceous matter (dark phase). The lightest growth layers contain more Mn, Ni and Cu. b — profile line analysis of indicated elements displaying fluctuations in concentrations within the single growth layers. Sample No 5581b

Vz. 5381

Veľké nepravidelné konkrécie až polykonkrécie, slabo angulárne, čiastočne zaoblené a s jemne zrnitým, miestami hladkým povrchom. Analyzovali sme centrálnu časť, úlomok väčšej konkrécie. Rozmer úlomku je $1 \times 1,5$ cm. Jadro tvorí ílovitá hmota s karbonátovým detritom, miestami s nepravidelným vývojom Mn-Fe oxidickej hmoty. Jeho veľkosť je $1 \times 0,7$ cm, má ostrohranný trojuholníkový tvar. Mn-Fe oxidická hmota narastajúca na jadro má hroznovitý vývoj prírastkových vrstvičiek.

Vz. 5381c

Malé až stredné jednoduché konkrécie s náznakmi polymorfnosti sféroidného tvaru s hladkým povrchom. Analyzovali sme konkréciu s priemerom 1 cm. Jadro tvorí ílovito-karbonátová hmota v rozmere 1×1 mm s ostrohranným obmedzením. Vlastné teleso konkrécie tvoria dve čiastočne odlišné Mn-Fe oxidické zóny. Vo vnútornej zóne sú prírastkové vrstvičky pórovitejšie, menej kompaktné a vo vonkajšej sú kompaktnejšie a s hroznovitým vývojom.

Vz. 5381d

Stredné polykonkrécie sféroidického tvaru s hladkým, miestami jemne zrnitým povrchom. Analyzovaná konkrécia má bez ílovitého jadra priemer 1,3 cm. Centrálnu časť tvoria zhluky samostatných mikrokongregácií. Potom nasledujú koncentrické vrstvičky a vonkajšiu zónu tvoria vrstvičky hroznovitého vývoja.

Vz. 5481a

Veľké nepravidelné konkrécie so slabými náznakmi polymorfie, angulárne až slabo zaoblené, s hladkým, miestami jemne zrnitým povrchom. Analyzovali sme centrálnu časť väčšej konkrécie s ílovitým nepravidelným jadrom. Priemer tejto časti je 2 cm, z toho ílovitá hmota tvorí 1,3 cm. V samostatnom jadre sú prítomné Mn-Fe oxidy dendritového vývoja. Prírastkové vrstvičky oxidickej hmoty majú hroznovitý vývoj.

Vz. 5481c

Masívny úlomok Mn kôry alebo časť veľkej konkrécie, na spodnej ploche jemne zrnitý, na vrhnej strane s veľmi slabými náznakmi obýhľých výstupkov. Analyzovaná časť v reze kolmom na vrstovitost má hrúbku 2 cm. Smerom zospodu vo vrstve hrubej 1,5 cm je nepravidelný vývoj zhlukov Mn-Fe oxidov — mikrokongregácií a nepravidelných útvarov až

vrstvičiek prerastajúcich sa s ílovitou hmotou, ojedinele s karbonátovým detritom. Vrchnú časť v hrúbke 0,5 cm tvorí kompaktnější vrstva Mn-Fe oxidov s hroznovitým vývojom prírastkových vrstvičiek.

Vz. 5581b

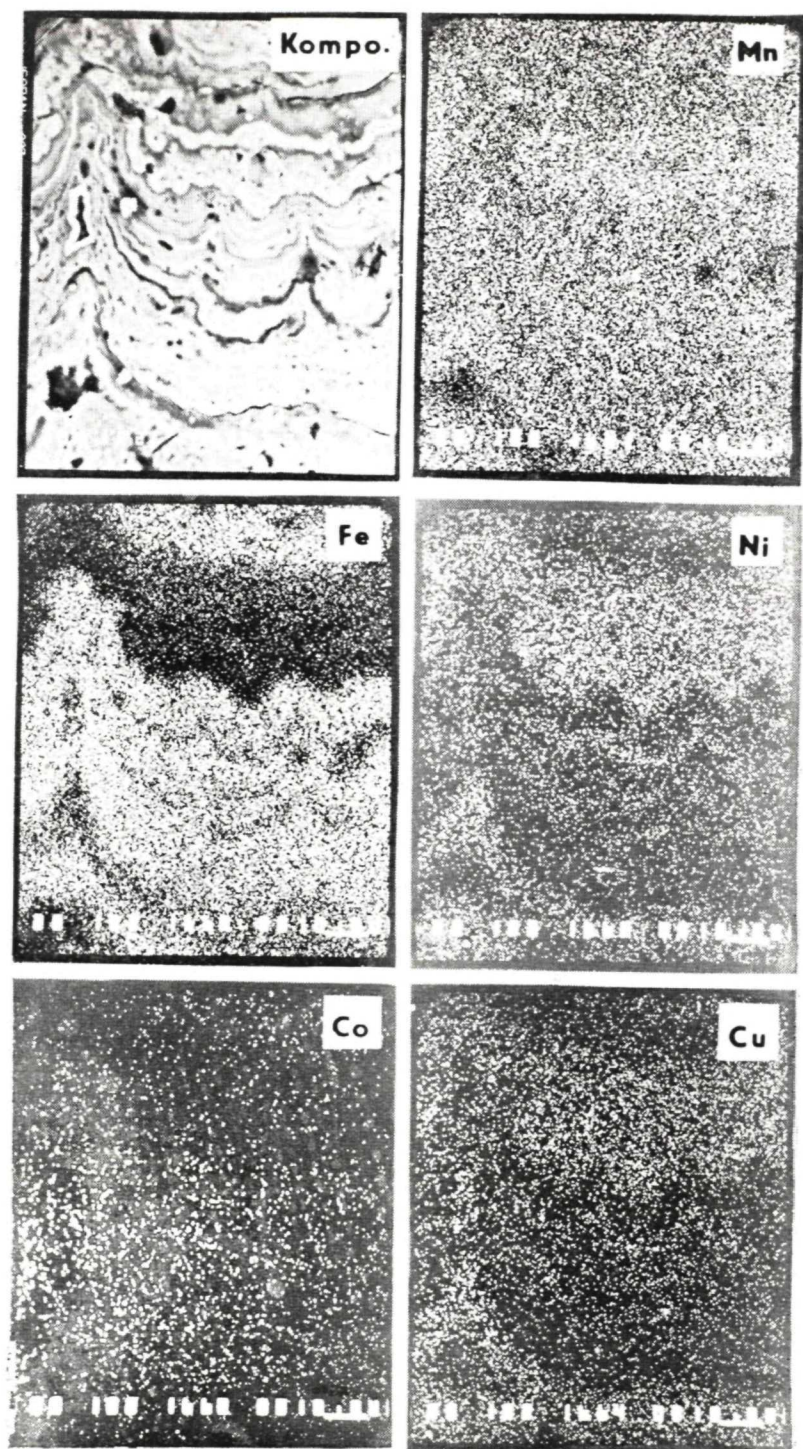
Stredné polykonkrécie sféroidického až elipsoidného tvaru s hladkým až veľmi jemne zrnitým povrchom. Analyzovali sme konkréciu oválneho tvaru veľkú $1,5 \times 1$ cm. Jadro tvorí úlomok staršej Mn konkrécie s rovnobežným vodorovným usporiadaním prírastkových vrstvičiek. Toto klatické jadro obrastajú koncentrické vrstvičky vonkajšej Mn-Fe oxidickej zóny, ktorá sleduje tvar vnútorného úlomku.

Metodika štúdia

Pre každé odberové miesto sme mali k dispozícii chemické analýzy (Mn, Fe, Ni, Cu) vykonané expresnou rtg fluorescenčnou metódou ešte počas expedície. Stanovené hodnoty predstavujú priemerný obsah z viacerých konkrécií, resp. z Mn-Fe oxidickej hmoty a ílovitých jadier konkrécií. Naše štúdium vychádzalo zo známej nehomogenosti Mn konkrécií, a preto nás zaujímala detailnejšia distribúcia týchto kovov v individuálnych konkréciách, resp. v prírastkových vrstvičkách a ílovitých jadrách. Hrúbka prírastkových vrstvičiek sa pohybuje v rozsahu $1-10 \mu\text{m}$, zriedkavejšie je aj väčšia. Stanovíť kvantitatívne zastúpenie prítomných prvkov v takých malých objemoch umožňuje práve lokálna elektrónová rtg mikroanalýza. Merania sa vykonali na prístroji f. JEOL typu Super probe 733 A s riadiacimi a výpočtovým počítačom PDP 11/04. Na tento výskum bolo nevyhnutné vybrané konkrécie rozrezať, zaliať do polyesteru a bežnou technológiou upraviť na leštené nábrusy.

Kvalitatívnym štúdiom s využitím efektu odrazových elektrónov (kompozícia) sme získali predstavu o fázovom zložení Mn-Fe oxidických prírastkových vrstvičiek, ílovitých medzivrstiev a jadrách, príp. o ďalších prítomných zložkách konkrécií. Obr. 2a, b dokumentujú značnú nehomogenosť a veľké rozdiely v prírastkových vrstvičkách. Názorný je obr. 2b s líniovým profilom a záznamom semikvantitatívneho obsahu meraných prvkov (Mn, Fe, Ni, Cu, Co) v tomto profile. Plošná distribúcia prvkov (obr. 3) ešte názornejšie dokumentuje nehomogenosť a vzájomnú väzbu prvkov. Svetlejšia fáza je spravidla bohatšia o Mn, Ni, Cu a tmavšia na Fe, Co.

Kvantitatívny výskum sme urobili pomocou programu ZAF-M on line. Pri kvantitatívnych analýzach sme ako štandardy použili čisté kovy — Mn, Fe, Ni, Co, Cu a kyslíč-



Obr. 3. Plošná distribúcia vyznačených prvkov vo vzťahu ku kompozícii prírastkových vrstvičiek, vz. 5581b

Fig. 3. Areal distribution of indicated elements in relation to the composition of single growth layers. Sample No 5581b

níky Al_2O_3 , MgO . Podmienky pri meraní: urýchľovacie napätie 20 KV, prúd elektrónového lúča $0,03 \mu\text{A}$, priemer lúča $10 \mu\text{m}$. Analyzované prvky tvoria len časť prítomných prvkov v študovaných konkréciách. Značnú časť objemu Mn konkrécií tvorí kyslík, resp. voda (strata žihamím sa pohybuje od 15,5 do 39,0 %; tab. 1). Preto sa suma prvkov, ktoré sme analyzovali (v hmotnostných %), pohybuje maximálne do 50 %.

Zhodnotenie výsledkov

Na desiatich Mn konkréciách sme vykonali 63 lokálnych kvantitatívnych analýz Mn-Fe oxidov, ilovitých medzivrstiev,

a jadier. Výsledky štúdia dostatočne charakterizujú rozptýl analyzovaných kovov v skúmaných Mn konkréciách a vhodne dopĺňajú priemerný obsah záujmových kovov stanovených expresnou rtg fluorescenčnou metódou (RF).

Názorný príklad značnej nehomogenosti v zastúpení analyzovaných kovov v Mn-Fe oxidickej hmote konkrécie podáva vz. 5381a. Na obr. 4, predstavujúcom kompozíciu malej časti konkrécie, sú vyznačené miesta analýz č. 4, 5, 6, 7 (tab. 2). V rozsahu cca $90 \mu\text{m}$ sú lokalizované 4 analýzy. Zmeny chemického zloženia

Obsahy prvkov v manganových konkréciách Tichého a Atlantického oceána
(Mero, 1965)
Element contents in manganese nodules of the Atlantic and Pacific oceans
(according to Mero 1965)

Tab. 1

Prvok	%álne obsahy (váž.)					
	Tichý oceán			Atlantický oceán		
	max.	min.	priem.	max.	min.	priem.
B	0,06	0,007	0,029	0,05	0,009	0,03
Na	4,7	1,5	2,6	3,5	1,4	2,3
Mg	2,4	1,0	1,7	2,4	1,4	1,7
Al	6,9	0,8	2,9	5,8	1,4	3,1
Si	20,1	1,3	9,4	19,6	2,8	11,0
K	3,1	0,3	0,8	0,8	0,6	0,7
Ca	4,4	0,8	1,9	3,4	1,5	2,7
Sc	0,003	0,001	0,001	0,003	0,002	0,002
Ti	1,7	0,11	0,67	1,3	0,3	0,8
V	0,11	0,021	0,054	0,11	0,02	0,07
Cr	0,007	0,001	0,001	0,003	0,001	0,002
Mn	41,1	8,2	24,2	21,5	12,0	16,3
Fe	26,6	2,4	14,0	25,9	9,1	17,5
Co	2,3	0,014	0,35	0,68	0,06	0,31
Ni	2,0	0,16	0,99	0,54	0,31	0,42
Cu	1,6	0,028	0,53	0,41	0,05	0,20
Zn	0,08	0,04	0,047	—	—	—
Ga	0,003	0,0002	0,001	—	—	—
Sr	0,16	0,024	0,081	0,14	0,04	0,09
Y	0,045	0,016	0,033	0,024	0,008	0,018
Zr	0,12	0,009	0,063	0,064	0,044	0,054
Mo	0,15	0,01	0,052	0,056	0,013	0,035
Ag	0,0006	—	0,0003	—	—	—
Ba	0,64	0,08	0,18	0,36	0,10	0,17
La	0,024	0,009	0,016	—	—	—
Yb	0,0066	0,0013	0,0031	0,007	0,002	0,004
Pb	0,36	0,02	0,09	0,14	0,08	0,10
str. žih.	39,0	15,5	25,8	30,0	17,5	23,8

Kvantitatívne analýzy Mn konkrécií na elektrónovom mikroanalýzátore
Super probe 733
Quantitative analyses of manganese nodules

Tab. 2

Č. vz. a anal.	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Al	Mg	Suma		Poznámka
vz. 1681 I										
1	15,10	14,84	0,11	0,20	0,48	1,52	0,58	32,83	}	Mn-Fe oxidické vrstvy
2	33,26	5,37	0,24	1,72	2,20	1,86	2,50	47,15		
3	16,12	12,03	0,13	0,27	0,50	2,26	0,71	32,02		
4	40,04	0,64	0,03	1,71	2,60	0,58	2,01	47,61		
5	38,30	1,35	0,03	1,46	2,63	0,60	1,87	46,24	}	Fe-oxid. medzi- vrstva
6	2,82	19,22	0,01	0,08	0,34	2,04	2,12	26,63		
7	0,50	16,35	0,02	0,04	0,27	2,04	2,53	21,75	—	Fe-oxid. jadro
vz. 1681 II										
1	37,79	3,95	0,10	2,21	2,34	1,78	3,16	51,33	}	Mn-Fe oxidické vrstvy
2	35,16	0,65	0,005	2,34	2,48	0,49	1,54	42,665		
3	35,18	4,19	0,21	2,16	2,51	1,80	3,48	49,53		
4	25,38	5,32	0,17	1,50	1,62	3,17	3,07	40,23		
5	32,33	3,61	0,20	2,07	2,53	1,93	3,31	45,9	}	íl. jadro expres. RTG fluoresc. anal.
6	0,73	14,80	0,01	0,04	0,30	2,83	2,82	21,53		
7-RF	30,7	5,4	nst.	1,37	nst.	nst.	nst.	37,47		
8-RF	27,5	6,0	nst.	1,23	1,54	nst.	nst.	36,27		
vz. 3681										
1	0,00	49,77	0,04	0,009	0,36	0,21	0,50	50,889	}	Fe oxid prechodná vrstva Mn-Fe oxidy
2	0,00	17,60	0,004	0,03	0,36	0,49	3,69	22,274		
3	7,33	25,95	0,19	0,00	0,28	2,45	0,96	37,16		
4	31,59	1,79	0,10	2,31	1,77	2,37	3,69	43,62		
5	30,05	5,28	0,18	1,90	1,51	1,75	2,78	43,45	}	x-minerál? expres. RTG fluoresc. anal.
6	0,12	0,45	0,00	0,00	0,00	6,68	0,05	7,30		
7-RF	20,1	14,6	nst.	0,26	0,33	nst.	nst.	35,29		
vz. 5281										
1	11,35	22,56	0,26	0,46	0,46	1,69	1,49	38,27	}	Mn-Fe oxidy
2	14,58	21,68	0,33	0,30	0,67	3,00	1,36	41,92		
3	19,72	15,86	0,21	0,40	0,49	1,99	1,25	39,92		
4	17,79	14,54	0,17	0,20	0,37	2,18	1,16	36,21		
5	0,95	5,10	0,03	0,03	0,15	8,79	1,77	16,82	}	ílovitá medzivrstva íl. jadro expres. RTG fluoresc. anal.
6	0,52	12,54	0,007	0,01	0,11	6,24	2,88	22,37		
7-RF	19,3	12,3	nst.	0,62	0,41	nst.	nst.	32,63		
vz. 5381a										
1	20,01	13,81	0,41	0,46	0,33	1,02	1,06	37,10	}	Mn-Fe oxidy
2	23,15	14,01	0,48	0,72	0,52	1,33	1,53	41,24		
3	21,74	5,91	0,31	0,98	0,47	1,35	1,57	42,33		
4	17,87	16,47	0,30	0,32	0,23	1,12	1,22	37,56		
5	29,37	5,60	0,57	1,57	0,87	1,03	2,05	41,06	}	íl. jadro
6	33,55	3,50	0,16	1,37	1,42	0,50	1,66	42,16		
7	35,93	4,80	0,49	1,93	1,31	0,81	2,16	47,43		
8	0,23	0,49	0,00	0,002	0,02	7,96	0,08	8,782		
9	0,91	2,23	0,004	0,08	0,17	5,83	4,36	13,584	}	expres. RTG fluoresc. anal.
10-RF	14,0	7,6	nst.	0,91	0,50	nst.	nst.	23,01		

pokrač. tab. 2

Č. vz. a anal.	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Al	Mg	Suma		Poznámka
vz. 5381d										
1	25,10	4,42	0,22	2,48	2,05	3,99	5,37	43,63	—	Mn-Fe oxidy
2	29,30	2,40	0,26	2,68	2,32	3,76	5,18	45,88	—	
3	26,37	6,38	0,54	1,54	1,38	3,44	3,73	43,38	—	
4	30,61	2,00	0,28	1,25	2,01	1,59	2,77	40,51	—	
5	28,00	5,40	0,35	1,22	1,96	2,59	2,94	42,46	—	
6	0,12	0,66	0,00	0,01	0,03	7,37	0,12	8,31	—	íl. jadro expres. RTG fluoresc. anal.
7-RF	16,6	9,6	nst.	0,90	0,54	nst.	nst.	7,64	—	
vz. 5381c										
1	21,70	14,30	0,50	0,47	0,42	180	1,28	40,47	—	Mn-Fe oxidy I.
2	33,84	1,92	0,09	3,10	1,87	2,25	4,29	47,36	—	Mn-Fe oxidy II.
3	19,66	14,58	0,46	0,58	0,47	2,70	1,91	40,36	—	
4	33,28	1,25	0,23	2,06	1,82	2,92	3,67	45,23	—	
5	0,04	9,30	0,002	0,00	0,00	8,57	1,18	19,092	—	íl. jadro karbonát? jadro expres. RTG fluoresc. anal.
6	0,00	0,09	0,00	0,00	0,02	0,04	0,02	0,17	—	
7-RF	16,6	0,6	nst.	0,90	0,54	nst.	nst.	27,64	—	
vz. 5481a										
1	17,22	13,70	0,43	0,37	0,22	1,67	1,47	35,08	—	Mn-Fe oxidy
2	19,71	13,74	0,26	0,35	0,30	1,53	1,13	37,02	—	
3	27,78	4,30	0,25	2,00	1,89	3,98	4,52	44,72	—	Mn-Fe oxidy v íl. jad
4	29,13	0,65	0,15	1,86	1,48	4,13	4,43	41,83	—	
5	0,00	2,99	0,008	0,00	0,13	8,35	2,04	14,018	—	
6-RF	20,0	7,2	nst.	0,90	0,75	nst.	nst.	28,85	—	expres. RTG fluoresc. anal.
vz. 5481c										
1	41,64	0,06	0,03	0,44	0,33	0,03	2,21	44,74	—	Mn-Fe oxidy smer vrch-spodok
2	41,83	0,08	0,09	0,62	0,50	0,04	2,36	45,52	—	
3	37,86	0,35	0,25	0,98	1,40	1,05	2,28	44,17	—	
4	21,77	10,60	0,41	0,52	0,27	0,72	0,90	35,19	—	
5	20,43	17,96	0,77	0,34	0,29	1,36	1,20	42,35	—	ílovité medzivrstv.
6	0,69	13,88	0,05	0,07	0,25	3,76	0,03	21,73	—	
vz. 5581b										
1	24,80	11,01	0,23	1,52	0,99	2,03	2,76	43,34	—	Mn-Fe oxidy
2	26,19	11,02	0,31	0,71	0,39	1,27	1,17	41,06	—	
3	20,11	16,85	0,52	0,34	0,34	1,94	1,37	41,47	—	
4	25,75	9,59	0,23	1,57	0,83	1,77	2,54	42,28	—	
5	21,49	15,20	0,24	0,35	0,30	1,37	1,10	40,05	—	íl. jadro expres. RTG fluoresc. anal.
6	0,74	2,48	0,00	0,05	0,07	8,26	0,56	12,16	—	
7-RF	18,5	13,5	nst.	0,56	0,21	nst.	nst.	32,77	—	

Mn-Fe oxidov v takom malom priestore sú nasledujúce: Mn = 17,87–35,93, Fe = 16,46–3,50, Ni = 0,32–1,93, Cu = 0,23–1,42, Co = 0,16–0,49, Al = 0,50–1,12, Mg = 1,22–2,16. Je pravdepodobné,

že takéto veľké zmeny v zložení prírastkových vrstvičiek môžu byť iba výsledkom cyklických zmien v režime kryštalizačného prostredia, v ktorom konkrécie vznikali.

Na základe kvantitatívnych analýz



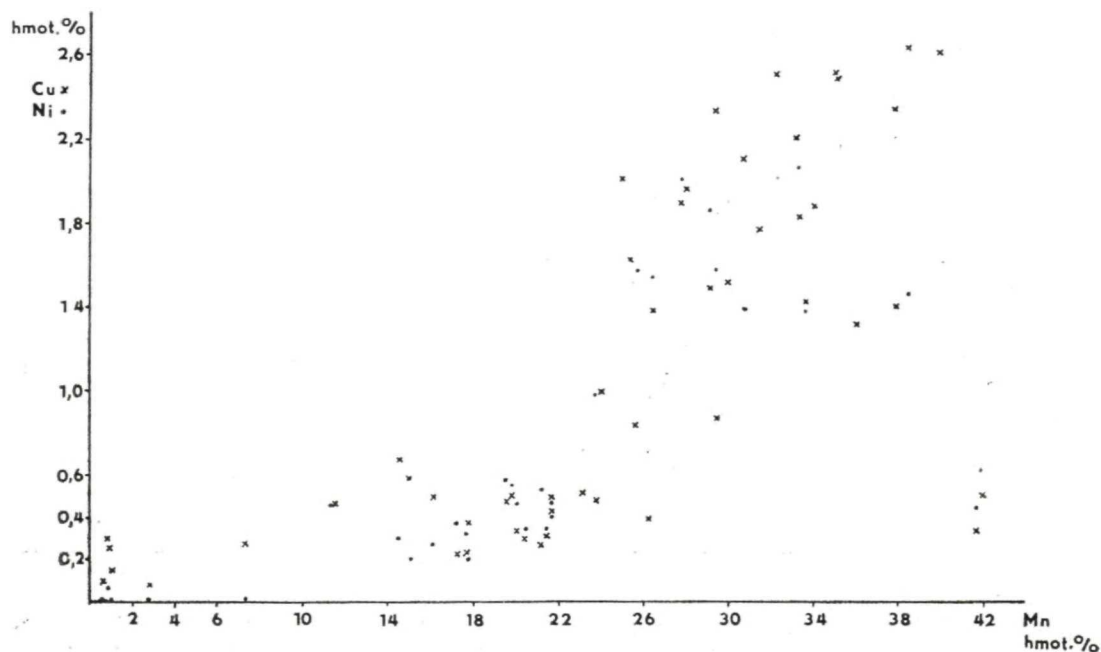
Obr. 4. Kompozícia s vyznačenými miestami bodových kvantitatívnych analýz, vz. 5381a, tab. 1

Fig. 4. Composition with indicated sites of quantitative point analyses. Sample No 5381a, results are in tab. 2

možno 10 sledovaných Mn konkrécií z deviatich lokalít rozdeliť do dvoch skupín:

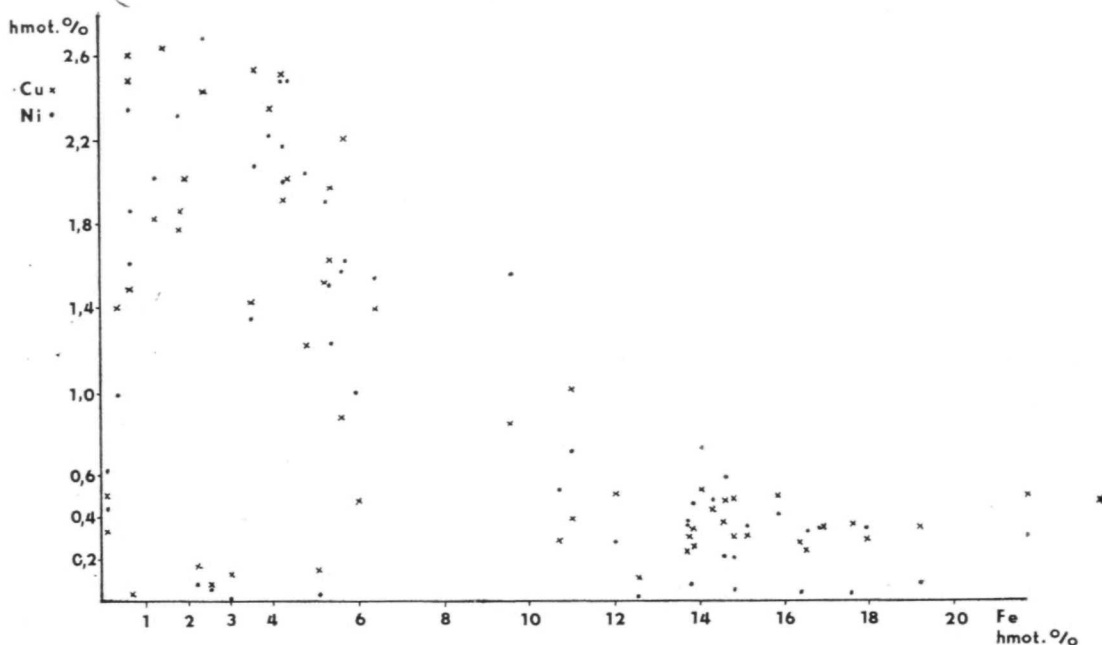
1. konkrécie, v ktorých prevláda obsah Cu nad obsahom Ni — vz. 1681 a 5281;
2. konkrécie, v ktorých prevláda obsah Ni nad obsahom Cu — vz. 3681, 5381c, 5481a, 5481c, 5581b.

Jedna konkrécia (vz. 5381d) je prechodného charakteru, striedajú sa v nej zóny s vyšším obsahom Ni so zónami s vyšším obsahom Cu. Mn konkrécie z lokality 1681 ($\bar{\phi}$ obsah Ni 1,37 ‰ a 1,27 ‰), ďalej 5381a, 5381d, 5381c, 5481a ($\bar{\phi}$ obsah Ni 0,90 ‰) možno považovať za konkrécie bohaté na Ni (Frakes — O'Brien, 1980). Takýto obsah, zistený expresnou rtg analýzou, je priemerný z viacerých konkrécií tej istej zrnitostnej triedy a zahŕňa Mn-Fe oxidickú hmotu a ílovité medzivrstvy spo-



Obr. 5. Závislosť obsahu Ni a Cu od obsahu Mn v študovaných mangánových konkréciách

Fig. 5. Relation of Ni and Cu content on the Mn content in the manganese nodules investigated



Obr. 6. Závislosť obsahu Ni a Cu od obsahu Fe v skúmaných mangánových konkréciách

Fig. 6. Relation between the Ni and Cu content and Fe content in the manganese nodules investigated

lu s jadrami, v ktorých je obsah Ni podstatne nižší. Toto vysvetľuje aj vysoký obsah Ni, ktorý sme namerali, a to do 2,0 až 2,5 % a v jednom prípade vyše 3 % (vz. 5381a, tab. 2). Uvádzané hodnoty predstavujú príklady zvýšenej väzby Ni v prírastkových vrstvách. Priemerný obsah kovov zistených lokálnou mikroanalýzou dobre korešponduje s výsledkami expresných RF analýz.

Grafy na obr. 5 a 6 dokumentujú známu súvislosť stúpania obsahu Ni a Cu so zvyšovaním sa obsahu Mn a naopak ich pokles so zvyšovaním obsahu Fe v jednotlivých prírastkových vrstvičkách konkrécií, podobne ako aj v priemerných vzorkách konkrécií. Vzorka 5481c je medzi študovanými konkréciami výnimkou, lebo napriek vysokému obsahu Mn (37—41 %) sme v nej zistili nízky obsah Ni (pod 1 %).

Výskum série vzoriek mangánových konkrécií pomocou elektrónového mikroanalýzátora nám umožnil získať prvé skúsenosti pri výskume tejto netradičnej nerastnej suroviny. Zhodnotenie získaných metodických poznatkov umožní podstatne rozšíriť spektrum analyzovaných prvkov a indentifikáciu hlavných minerálnych fáz za pomoci ďalších analytických metód v nasledujúcej etape našej účasti na výskume mangánových konkrécií.

Recenzoval Z. Kukul

LITERATÚRA

- Bazilevskaja, E. S. 1976: Chimiko-mineralogičeskoe issledovanie margancevych rud. *Trudy, Akad. Nauka SSSR*, 287. 95 s.

- Bezrukov, P. L. — Andrušenko, P. F. 1972: Železo-margancevyje konkrecii Indijskogo okeana. *Izv. Akad. Nauka SSSR, Ser. geol.*, No 7, s. 7—20.
- Bulandr, J. — Trebichavský, J. 1981: Výskum látkového složení Mn-konkrecí. *Informační bulletin. (Kutná Hora)*, č. 1, 100 s.
- Burns, R. G. — Burns, V. M. 1975: Manganese nodules authogenesis: mechanism for nucleation and growth. *Nature (London)*, 255, pp. 130—131.
- Frakes, L. A. — O'Brien, G. 1980: Nickel-rich nodules in the SE Indian Ocean. In: *Geology and geochemistry of manganese. Vol. 3. Budapest, Akadémiai kiadó*, pp. 185—210.
- Heye, D. 1975: Wachstumverhältnisse von Manganknollen. *Geol. Jahrbuch (Hannover)*, 5, 122 S.
- Ku, T. L. — Broecker, W. S. 1967: Uranium, thorium and protactinium in manganese nodule. *Earth planet. Sci. Lett. (Amsterdam)*, 2, pp. 317—320.
- Kukal, Z. 1978: Nové poznatky o oceánských manganových konkrecích. *Informační bulletin (Kutná Hora)*, č. 1, s. 1—21.
- Kukal, Z. 1982: Problémy oceánských manganových konkrecí. *Věst. Ústř. úst. geol.*, 57, s. 241—248.
- Lalou, C. — Brichet, E. — Bonte, P. 1980: Some new data on the genesis of manganese nodules. In: *Geology and geochemistry of manganese. Vol. 3. Budapest, Akadémiai kiadó*, pp. 31—90.
- Makedonov, A. V. 1980: Regularities of distribution and formation of ferromanganese concretions in recent basins and soils. In: *Geology and geochemistry of manganese. Vol. 3, Budapest, Akadémiai kiadó*, pp. 211—226.
- Mero, J. 1965: Mineral resources of the sea. Amsterdam, Elsevier. 312 p.
- Nadiradze, V. R. 1980: On a source of metals of iron-manganese concretions in the Earth's recent basins. In: *Geology and geochemistry of manganese. Vol. 3, Budapest, Akadémiai kiadó*, pp. 23—30.
- Rona, P. A. 1980: Hydrothermal manganese deposits of Mid-Atlantic Ridge Crest (lat. 26°N). In: *Geology and geochemistry of manganese. Vol. 3, Budapest, Akadémiai kiadó*, pp. 195—210.
- Schott, W. et al. 1980: Die Fahrten des Forschungsschiffes „Valdivia“. Geowissenschaftliche Ergebnisse. *Geol. Jahrbuch, (Hannover)*, 38, 201 S.
- Wadepohl, K. H. 1980: Potential sources for manganese oxide precipitation in the oceans. In: *Geology and geochemistry of manganese. Vol. 3, Budapest, Akadémiai kiadó*, pp. 13—22.

Deep-sea manganese nodules and their investigation by electron microprobe analysis

JÁN HORNÍŠ — JOZEF HATÁR — JOZEF KRISTÍN

During the last decades, manganese nodules became into the highlights of modern geochemical investigations due to their relatively high contents of nickel, copper and cobalt. The most extensive areas and, from the economic viewpoint, the most hopeful ones where manganese nodules have been discovered occur in the Pacific Ocean, mainly in its northern equatorial area.

Ten samples of manganese nodules have been investigated using the JEOL Super Probe 733 A electron microprobe analyzer. The investigated material was submitted by the first author, participant of the "Pacific 81" expedition on the board of the Soviet research vessel Georgi Maksimov and comes from the central part of the Pacific ocean.

The nodule set investigated contains smaller nodules of up to 1—2 mm size and fragments of larger ones up to 5 cm size. From morphological viewpoint, the set consists of small simple nodules of spheroidal shape and of coarse-grained or smooth surface (samples No 1681, 5381c), small and medium-sized polynodules of spheroidal shape and of smooth or fine-grained surface (samples No 3681, 5381d), large polynodules of irregular shapes partly rounded with fine-grained or, in places, smooth surface (samples No 5281, 5381, 5481a) as well as one sample of uncertain nature (fragment?, manganese crust?, or large nodule; sample No 5481c).

For the sake of more detailed investigations, we set out from the average contents

of manganese, iron, nickel and cobalt in a larger number of whole nodules sampled on the one locality. These data have been gained by the means of express X-ray fluorescence analysis still in the course of expedition.

For detailed research, distribution of the indicated metals in single growth layers, in argillaceous-oxidic cores and interlayers was the main target. The thickness of growth layers fluctuates, in the nodules investigated, within a 1–10 μm range only rarely more. Considerable inhomogeneity and great differences in single growth layers are clearly shown in the figs. 2a and 2b. These differences are pronouncedly expressed by fig. 2b, where the linear analytical profile and the semiquantitative amounts of elements analyzed (Mn, Fe, Ni, Cu and Co) are expressed. More descriptive, concerning the inhomogeneities and mutual relations between the metals contained, is the fig. 3. The lighter phase, usually, is enriched by Mn, Ni and Cu whereas the darker one contains more iron and cobalt.

Quantitative analyses were made using the ZAF-M on line program. Analytical conditions were as follows: acceleration voltage 20 kV, probe current 0.03 μA , probe dia 10 μm . In the whole, 63 local quantitative analyses of Ni-Fe oxides, argillaceous-oxidic interlayers and cores have been performed.

Results sufficiently characterize the dispersion of concentrations of analyzed metals in manganese nodules investigated. An exemplary case of inhomogeneity in metal contents within the proper Mn-Fe oxidic mass of the nodule is yield by the sample No 5381. The fig. 4 shows the composition of a small part of this nodule and points indicate the sites of analyses No 4, 5, 6 and 7 (tab. 2). Four local analyses are displaced within

a cca 90 μm range. Variations of metal contents appear within the following limits: Mn 17.87–35.98 %, Fe 16.46–3.50 %, Ni 0.32–1.93 %, Cu 0.23–1.42 %, Co 0.5–1.12 % and Mg 1.22–2.16 %.

According to the results, the ten manganese nodules analyzed may be classified into two classes:

1) Nodules with copper contents overweighing the nickel content (samples No 1681 and 5281),

2) Nodules containing more nickel than copper (samples No 5381a, 5381c, 5481a, 5481c and 5581b).

One nodule (sample No 5381d) is of intermediate character displaying alternation of layers with high nickel content and that of higher copper content.

Manganese nodules with average nickel contents of 0.9 per cents and more may be classified as nickel-rich ones. This is reflected also by ascertained high nickel contents in single growth layers (Ni 2.0–2.5 % and in one case over 3 %; tab. 2).

Average values of metal contents found by local microprobe analysis correspond well with the data obtained by express X-ray fluorescence analysis. Plots in figs. 5 and 6 point to the known simultaneous increase of nickel and copper with the increasing manganese content and, to the contrary, their decrease with the increasing iron content in single growth layers of nodules. This is valid also for average values. The sample No 5481 c reveals the sole exception where, besides high manganese content (37–41 %), only low amounts of nickel have been found (below 1 %).

Preložil I. Varga

ZO ŽIVOTA SPOLOČNOSTI

Dušan Polakovič: **Spracúvanie geochemických údajov** (Bratislava 23. 6. 1983)

Prudký rast informácií je sprievodným zjavom vedeckotechnického pokroku a vyvolal požiadavku vedeckého prístupu k získavaniu,

ukladaniu a využívaniu informácií. S rozvojom a využívaním informácií je priamo spätý aj úspešný rozvoj geochemie.

Na lepšie využívanie informácií sa zakladajú rozličné banky dát.

Pri riešení úloh v geochemii, ale aj v iných geologických odboroch vzniká otázka, ako