Górnictwo i Geoinżynieria • Rok 35 • Zeszyt 4/1 • 2011

Łukasz Maciąg[*], *Ryszard A. Kotliński*[**], *Ryszard K. Borówka*[*]

ZMIENNOŚĆ LITOLOGICZNA OSADÓW ILASTO-KRZEMIONKOWYCH Z OBSZARU IOM (STREFA ROZŁAMOWA CLARION–CLIPPERTON; E PACYFIK)

1. Wprowadzenie

Celem poniższego artykułu jest przedstawienie wybranych cech sedymentologicznych oraz mineralogicznych, wpływających na zmienność osadów ilasto-krzemionkowych z obszaru złożowego IOM, zlokalizowanego w obrębie wschodniej części strefy rozłamowej Clarion–Clipperton. Autorzy poruszyli tematykę związaną ze zróżnicowaniem mineralogicznym, procesami sedymentacyjnymi oraz przemianami wczesnodiagenetycznymi osadów z obszaru wschodniego Pacyfiku, istotnymi z punktu widzenia geologii regionalnej, paleogeografii i środowiskowych warunków sedymentacyjnych formowania tlenkowych skupień Fe-Mn.

2. Położenie i charakterystyka rejonu badań

Strefa rozłamowa Clarion–Clipperton obejmuje obszar rozległego basenu abysalnego położonego w obrębie północno-wschodniego Pacyfiku. Ograniczona jest wyspowym łukiem wulkanicznym Line od zachodu oraz Grzbietem Matematyków od wschodu. W obniżeniach dna występują osady krzemionkowe wykształcone jako muły/iły radiolariowe, a na wyniesieniach muliste osady węglanowe. Ukształtowanie powierzchni dna w obrębie tej strefy wykazuje schodowo-blokowy styl budowy fundamentu krystalicznego. W regionie wschodnim (około 110° W) zaznacza się obecność skłonu Grzbietu Matematyków. Struktura ta stanowi paleoryft Wyniesienia Wschodniopacyficznego, który do około 5 mln lat BP

[*] Wydział Nauk o Ziemi, Uniwersytet Szczeciński
[**] Wydział Nauk o Ziemi, Uniwersytet Szczeciński;
Wspólna Organizacja Interoceanmetal (IOM), Szczecin

stanowił lokalne centrum spreadingu. Średnie nachylenie na E wynosi około 1 m/km, tj. ~ 0,57°, co wyjaśnia stopniowy wzrost głębokości od 3800–4200 m na 115° W do 4800–5200 na 130° W. Głębokość wzrasta również na zachód, przy nachyleniu dna rzędu 0,35 m/km, do głębokości 5400–5600 m na 145° W. Makroformami urozmaicającymi strukturę dna są Grzbiet Coopera, Wyniesienie Centralne oraz Wyniesienie Wschodnie. Obszar ten odznacza się ponadto siecią łagodnych wyniesień i obniżeń o przebiegu linijnym NE-SW oraz NW-SE, rozciągłością do kilkudziesięciu kilometrów oraz deniwelacjami rzędu dziesiątek do setek metrów. Wyjątkami są fragmenty dna w otoczeniu masywów wulkanicznych i stref tektonicznych. Struktury wulkaniczne reprezentowane są przez pojedyncze centra aktywności wulkanicznej oraz przez łańcuchy gór podmorskich, rozprzestrzenionych w obrębie całego obszaru Clarion–Clipperton. Większość z nich koncentruje się na zachodzie (Grzbiet Coopera) oraz na wschodzie, w okolicach 120° W. Najbardziej widoczną strukturą w obrębie opisywanego obszaru jest strefa dyslokacyjna Mahi-Mahi. Wyróżnia się ona obecnością względnie młodych skał wulkanicznych oraz stałą aktywnością wulkaniczno-hydrotermalną. Pełni istotną rolę w procesach doprowadzania metali do wód. Aktywność ta jest szczególnie widoczna w obszarze skrzyżowania z Wyniesieniem Wschodniopacyficznym [17].

3. Zmienność litologiczna osadów

Na charakter i zróżnicowanie osadów w strefie Clarion–Clipperton wpływ wywierają czynniki statyczne, takie jak batymetria, geomorfologia, ewolucja tektoniczna, litologia, a także czynniki dynamiczne w postaci ruchów tektonicznych, aktywności magmatyczno-wulkaniczno-hydrotermalnej oraz zróżnicowany przebieg procesów sedymentacyjnych i erozyjnych. Budowa geologiczna oraz ukształtowanie dna ulegają przekształceniom w efekcie działalności względnie stałych procesów hydrodynamicznych i sedymentacyjnych, a także występujących okresowo zdarzeń wulkano-tektonicznych oraz litodynamicznych, w tym erozyjnych [17].

Badane osady wchodzą w skład tzw. litofacji stropowej $F_{Cl\ IV}$ formacji Clipperton o wieku pliocen–holocen. Są one reprezentowane najliczniej przez poligeniczne muły ilaste krzemionkowe oraz biogeniczne muły krzemionkowe, w mniejszej ilości przez iły muliste ethmodiscusowe oraz iły muliste węglanowe, zalegające na wyniesieniach dna. Sekwencja ta osiąga grubość do 41 cm. W dół profilu osady odznaczają się nieco jaśniejszym zabarwieniem. W północnej części obszaru, w odległości około 100–200 km od strefy uskokowej Clarion, najmłodsze osady nabierają cech iłu brunatnego, wykazując obecność minerałów z grupy zeolitów. Z kolei ku południu wzrasta ilość minerałów ilastych [5, 17].

Osady powierzchniowe noszą liczne ślady bioturbacji wywołane działalnością megabentosu: spoczynkowe, ruchowe, przeciskania, żerowania oraz zagrzebywania, a także grudki fekalne. Zaburzają one naturalną strukturę osadu. Powierzchnia osadu bywa pokryta strukturami Xenophyophorea (gigantycznych Protozoa), generujących główną ilość materii organicznej w obrębie dna. Ponadto widoczne są ślady *Holothuria* sp. oraz *Echinoidea* sp. [12].

Osady te cechują się wzbogaceniem w metale. Najwyższe zawartości występują w powierzchniowej strefie osadu tj. w tzw. warstwie aktywnej. Poniżej 40 cm głębokości następuje zwykle gwałtowne obniżenie w zawartości metali. W obszarach dna pozbawionych konkrecji zawartość metali w osadach znacznie maleje [6].

4. Metodyka badań

Przedmiot badań stanowiło 137 próbek mułów ilastych krzemionkowych pobranych z obszaru złożowego IOM czerpakiem skrzynkowym oraz 1 rdzeń osadów z multicorera. W przypadku rdzenia w pierwszej kolejności dokonano opisu makroskopowego osadu oraz jego podziału. Określono zmienność barwy oraz widocznych cech teksturalnych. W celu wyeliminowania subiektywności rozróżniania kolorów, oceny jakości oraz nasycenia barw dokonano za pomocą tablic Munsella [9]. W celu wykonania analizy granulometrycznej dokonano podziału rdzenia na odcinki o grubości 2 cm. Pomiaru wielkości frakcji, w zakresie od 0,02 do 2000 μm, dokonano za pomocą laserowego analizatora wielkości cząstek Malvern Mastersizer 2000. Analizę wykonano „na mokro", jako dyspergant wykorzystując wodę redystylowaną. W dalszej kolejności dokonano separacji frakcjonalnej materiału przy użyciu wirówki Janetzkiego. Frakcję piaszczystą od mulistej rozdzielono w wyniku lasowania osadu na sicie $\varphi = 0{,}063$ mm.

W przypadku próbek pobranych czerpakiem, analizy uziarnienia dokonano również na zasadzie laserowego pomiaru średnicy ziaren, z wykorzystaniem analizatora Malvern Micro Mastersizer 300 (INoM US). Przed pomiarem materiał wysuszono w suszarce liofilizacyjnej. Do próbek dodawano dyspergatora chemicznego, każdorazowo w postaci 7 ml 1,6% roztworu pirofosforanu sodu.

Jednym z głównych zadań było określenie składu mineralnego badanych próbek w poszczególnych podfrakcjach, z wykorzystaniem metody RTG. Analizę przeprowadzono na szwajcarskim dyfraktometrze Thermo Electron ARL X'tra (IG UAM Poznań). Rejestrację przeprowadzono z krokiem równym 0,02 Θ, w zakresie kątowym od 3 do 70 Θ (3351 pomiarów) dla frakcji mulistej oraz od 3 do 30 Θ (1351 pomiarów) dla frakcji ilastej. Promieniowanie wzbudzano przy użyciu lampy Cu. Dla frakcji mulistej wykonano wyłącznie preparaty orientowane, natomiast dla frakcji drobniejszych preparaty orientowane, które następnie nasycono glikolem etylenowym $C_2H_6O_2$ oraz poddano 1 h wyprażaniu w 600°C. Zabiegi te miały na celu pomóc w rozróżnieniu poszczególnych typów minerałów ilastych. W celu oszacowania zawartości wagowej minerałów w poszczególnych podfrakcjach wykorzystano program RockJock 7 autorstwa D. D. Eberla.

Do badań petrograficznych oraz mikropaleontologicznych, z wysuszonej frakcji piaszczystej wykonano kilkanaście uniwersalnych preparatów mikroskopowych. Niewielką ilość materiału osadowego każdorazowo zatapiano na szkiełko podstawowym w kropli oleju cedrowego. Do analizy preparatów wykorzystano mikroskop polaryzacyjny Jenapolu, obserwacji i fotografii dokonując głównie w świetle odbitym. W celu osiągnięcia wiarygod-

nych wyników ilościowych, scałkowano całą powierzchnię wyodrębnionych na zdjęciach preparatów składników osadu.

5. Zróżnicowanie granulometryczne i mineralne osadów

Osady pobrane czerpakiem skrzynkowym, pod względem granulometrycznym [2, 15] zakwalifikowano w prawie 90% przypadków do grupy mułów drobnoziarnistych. Średnia średnica ziarna wynosi od 5,86 do 8,08 φ ($\overline{x}$ = 6,83 φ), natomiast mediana od 5,75 do 8,08 φ (med = 6,97 φ). Około 84% próbek (w ilości 115 szt. nie licząc rdzenia) wykazuje cechy jednomodalności rozkładu uziarnienia. W pozostałych przypadkach (16%) rozkład ma charakter dwumodalny. Współczynnik wysortowania waha się od 1,06 do 1,82 ($\overline{x}$ = 1,53). Odwołując się do klasyfikacji Folka–Warda, próbki wykazują słabe wysortowanie. Około 72% z nich posiada wysortowanie na poziomie 1,4–1,7. Współczynnik wysortowania oraz mediana wykazują silną ujemną korelację liniową (r = –0,86). Wskaźnik skośności waha się od –0,28 do 0,10 ($\overline{x}$ = 0,16). Ponad 80% próbek wykazuje prawostronną asymetrię. Pozostałe rozkłady mają charakter symetryczny. Skośność jest słabo skorelowana (r = –0,26) ze średnią średnicą ziarna.

Wskaźnik kurtozy waha się od 0,76 do 1,19 ($\overline{x}$ = 0,96). W 29% przypadków jest on platykurtyczny, natomiast w pozostałych mezokurtyczny. Wykazuje dość dobrą korelację liniową ze średnią średnicą ziarna (r = 0,66). Platykurtyczność rozkładów związana jest z próbkami o średniej średnicy ziarna w zakresie 5,8–7,2 φ, natomiast mezokurtyczność w zakresie 6,5–8,0 φ.

Zawartość frakcji piaszczystej (> 0,063 mm; < 4 φ) wynosi od 0,01 to 17,5% wag. ($\overline{x}$ = 5,73%), natomiast mulistej (0,004–0,063 mm; 4–8 φ) od 78,26 do 96,36% wag. ($\overline{x}$ = 89,96%). Udział frakcji ilastej (< 0,004 mm; > 8 φ) w 86% przypadków wynosi od 15 do 30% wag. Około 10% próbek zawiera 30% wag. i więcej najdrobniejszej frakcji. Zawartość frakcji ilastej wykazuje silną dodatnią korelację liniową (r = 0,91) ze średnią średnicą ziarna. Zestawienie wszystkich istotnych parametrów sedymentologicznych przedstawiono w tabeli 1.

W przypadku analizowanego rdzenia osadów zawartość we frakcji mulistej zmienia się w zakresie od 65 do 87%, ilastej od 5 do 17%, natomiast piaszczystej od 1 do ponad 25% wag. W obrębie składników litogenicznych (allogenicznych), w asocjacji minerałów ilastych stwierdzono obecność kaolinitu, illitu, chlorytów oraz smektytu Fe. Spośród nich najliczniej występuje kaolinit w uporządkowanej (Tc) oraz nieuporządkowanej (D) odmianie, w zawartości od 45 do 68% wag. osadu. Jego ilość stopniowo maleje wraz z głębokością, na rzecz nieuporządkowanego illitu 1 Md oraz uporządkowanego illitu 2 M_1 (we frakcji < 0,002 mm), średnio uporządkowanego illitu 1 M (we frakcji 0,002–0,004 mm) oraz plagioklazów (we frakcji mulistej). Kaolinit może występować w agregatach lub aglomeratach tworzących znaczne rozmiary; pojedyncze krystality mogą osiągać nawet 100 Å. Stanowi on składnik typowo allogeniczny, będący produktem rozkładu chemicznego skaleni pochodzących z tropikalnych lub subtropikalnych stref Ameryki Środkowej.

TABELA 1

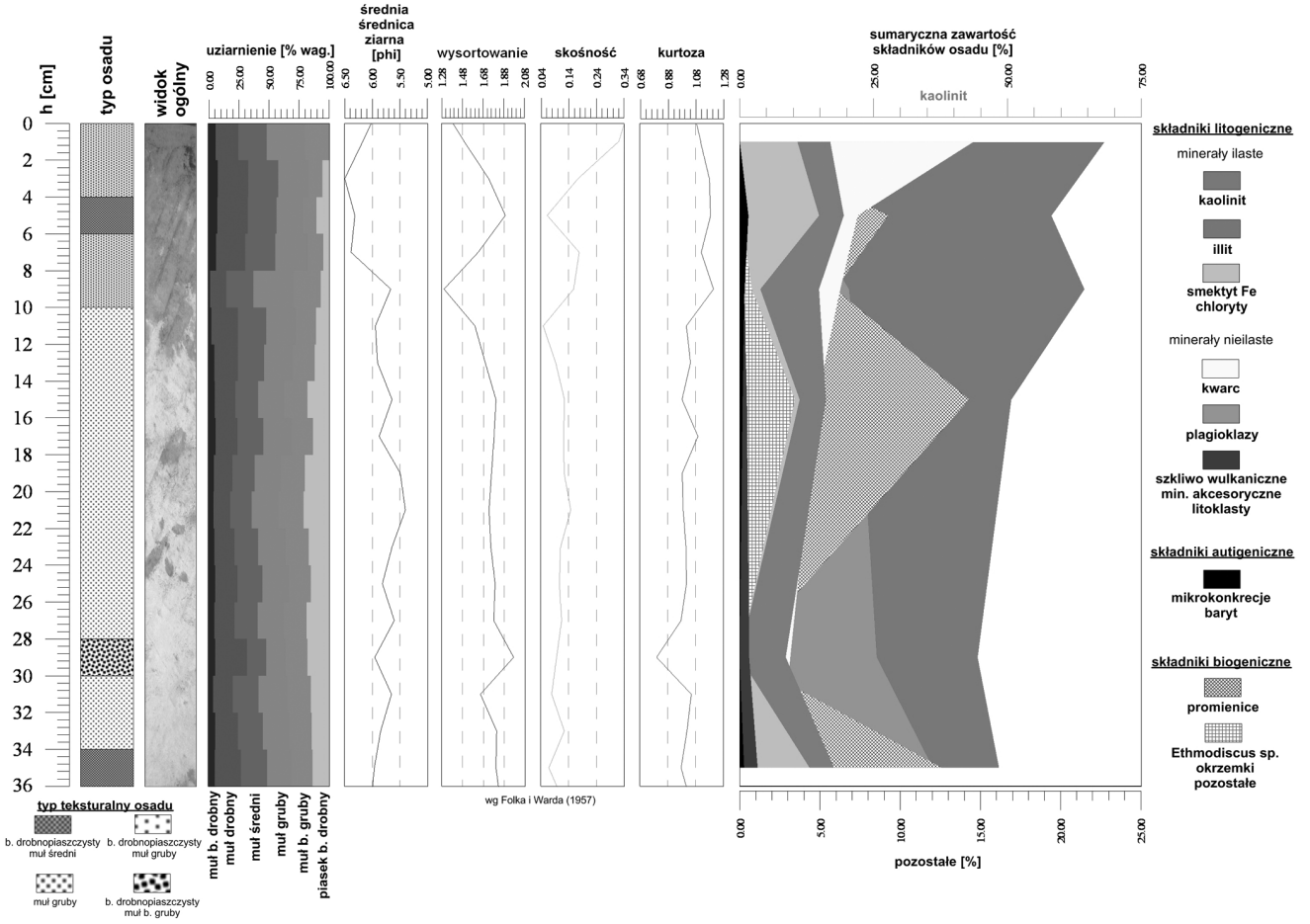
Parametry statystyczne i wybrane wskaźniki sedymentologiczne osadów krzemionkowo-ilastych z obszaru złożowego IOM

Parametr			$\bar{x}$	$\overline{\text{med}}$	Min	Max	Odch. std., s	Wsp. skośności, *A*	Kurtoza, *K*
			n = 137						
Wskaźnik wysortowania σ_I			1,53	1,53	1,06	1,82	0,14	–0,56	0,71
Skośność Sk_I			–0,16	–0,18	–0,28	0,10	0,07	1,13	1,08
Kurtoza K_G			0,96	1,00	0,76	1,19	0,10	–0,56	–0,72
Średnia średnica ziarna		(phi)	6,83	6,83	5,86	8,08	0,35	0,44	1,69
Moda I		(phi)	7,47	7,57	4,26	8,23	0,52	–3,84	18,27
Moda II (dla *n* = 22)		(phi)	6,58	6,91	4,70	10,65	1,44	0,73	1,48
Mediana $\overline{\text{med}}$		(phi)	6,97	6,99	5,75	8,08	0,37	–0,22	1,60
D10		(phi)	4,66	4,59	3,56	6,56	0,53	1,15	2,12
D90		(phi)	8,63	8,59	8,26	9,86	0,20	2,43	11,39
Frakcja piaszczysta		(phi) [% wag.]	5,73	5,64	0,01	17,50	2,84	0,73	2,13
Frakcja mulasta		(phi) [% wag.]	89,76	90,06	78,26	96,36	2,42	–1,41	5,11
Frakcja ilasta		(phi) [% wag.]	24,11	22,92	13,74	52,65	6,28	1,74	4,46
Podfrakcja (phi) [% wag.]	piasek średni (2–1)		0,07	0,06	0,00	0,29	0,07	1,19	1,29
Podfrakcja (phi) [% wag.]	piasek drobny (3–2)		1,08	1,10	0,00	3,38	0,66	0,52	0,94
Podfrakcja (phi) [% wag.]	piasek b. drobny (4–3)		4,58	4,36	0,01	14,06	2,31	0,83	2,14
Podfrakcja (phi) [% wag.]	muł b. gruby (5–4)		8,84	7,90	0,63	20,44	3,83	0,69	0,46
Podfrakcja (phi) [% wag.]	muł gruby (6–5)		13,84	13,72	3,20	22,15	3,02	–0,70	1,91
Podfrakcja (phi) [% wag.]	muł średni (7–6)		21,37	21,48	13,40	28,06	2,92	–0,09	–0,37
Podfrakcja (phi) [% wag.]	muł drobny (8–7)		26,11	26,97	15,87	33,37	3,26	–0,75	0,58
Podfrakcja (phi) [% wag.]	muł b. drobny (9–8)		19,59	19,11	11,69	33,11	3,91	0,93	1,28
Podfrakcja (phi) [% wag.]	ił (> 9)		4,51	3,78	2,04	21,53	2,57	3,42	16,07

Obecność smektytu Fe w typie montmorillonitu stwierdzono wyłącznie w najdrobniejszych frakcjach (< 0,004 mm), w ilości do 13% wag. Jego zawartość jest mniej więcej stała w profilu osadów. Minerał ten formuje blaszki o wymiarach nawet < 1 Å. Jest typowym minerałem autigenicznym będącym produktem wietrzenia szkliwa. Wchodzi najprawdopodobniej w skład struktur mieszanopakietowych z chlorytami oraz illitem (charakterystyczne przesunięcie refleksów z pozycji 12,5–15 Å na 16–17 Å zaobserwowane w preparatach glikolowanych). W analizie SEM stwierdzono obecność krystalitów i drobnych agregatów smektytu, narosłych w obrębie bioklastów promienic. We frakcji ilastej dominują drobnołuseczkowe odmiany illitu (od 42 do 68% wag.) przy zdecydowanie mniejszym udziale kaolinitu. Zawartość chlorytów, podobnie jak smektytu Fe, nie wykazuje większych zmian w obrębie frakcji. Illit wykazuje największe w grupie minerałów ilastych zróżnicowanie wymiarów form, które tworzy. Z kolei chloryty występują najczęściej pojedynczo lub w agregatach o wymiarach 2–5 Å. Minerały te, w odróżnieniu od kaolinitu, mogą wykazywać pochodzenie zarówno terygeniczne jak i autigeniczne (ze wskazaniem jednak na to pierwsze). W składzie stwierdzono również niewielką ilość (do 7% wag.) pelitu kwarcowego, zapewne pochodzenia eolicznego.

W efekcie badań potwierdzono występowanie istotnych różnic jakościowych oraz ilościowych w składzie mineralnym pomiędzy tradycyjnie pojmowaną w petrografii frakcją ilastą (< 2 μm), a wykorzystywaną w badaniach osadów oceanicznych frakcją < 4 μm. Stwierdzono, że zmiany dotyczą wszystkich grup minerałów ilastych. O około 7–8% wag. wzrasta zawartość chlorytów na rzecz podobnego spadku w ilości smektytu Fe. O kilkanaście procent maleje zawartość illitu, wykazuje on jednak w dalszym ciągu dość znaczny udział wagowy, rzędu 20–40% wag. Zaobserwowano ponadto wzrost w zawartości kaolinitu (średnio do około 20% wag). Wyniki potwierdzają jednoznacznie, że główne zmiany ilościowe w obu frakcjach związane są montmorillonitem oraz chlorytami. W górnej części profilu (8 cm) odnotowano także nieco większą ilość drobnego pyłu kwarcowego.

We frakcji mulistej stwierdzono ustabilizowanie się składu mineralnego. W profilu zdecydowanie dominuje kaolinit, w ilościach rzędu 65–75% wag. Jego ilość w całym materiale rdzenia wydaje się bardzo duża, lecz należy wziąć pod uwagę to, że z dyfraktogramów o dużym zróżnicowaniu w charakterze refleksów, nie można określić dokładnej zawartości amorficznej krzemionki, która objawia się szerokim i spłaszczonym refleksem w zakresie 20–26 2Θ. Jej zawartość w obrębie frakcji wynosi zapewne kilka do kilkunastu procent. Wskazuje na to bardzo duża ilość krzemionkowych bioklastów planktonu oraz klasty szkliwa wulkanicznego stwierdzone w obrębie ziaren > 0,063 mm. Poza kaolinitem, minerały ilaste reprezentowane są przez bardziej krystaliczne odmiany średnio uporządkowanego illitu 1 M oraz chlorytów. Większa ilość form uporządkowanych stwierdzona w drobniejszych frakcjach związana jest z większą możliwością przebudowy ich struktury wewnętrznej. Małe, słabo wykształcone krystality, agregaty i aglomeraty, w wyniku większej mobilności (posiadają małą masę oraz wysoki potencjał elektryczny), mogą ulegać lepszemu wysortowaniu w wyniku zaawansowania procesów diagenetycznych.



Rys. 1. Profil litologiczny rdzenia osadów MO–29

W najgrubszej frakcji odnotowano obecność skaleni (prawdopodobnie zasadowych). Są one skupione głównie w średnim oraz grubym mule. Stanowią składnik litogeniczny osadów. Mogą wykazywać pochodzenie terygeniczne lub stanowić produkt erozji skał zasadowych występujących w obrębie dna oceanicznego. Poza nimi, w części stropowej rdzenia stwierdzono podwyższoną (do 15% wag.) zawartość kwarcu.

We frakcji > 0,063 mm zdecydowanie dominują opalowe promienice. Ich zawartość w całości osadu szacuje się na maksimum 15% wag., nie wliczając amorficznej krzemionki zgromadzonej w mniejszych frakcjach. Stwierdzono dwa maksima w ilości Radiolaria – słabsze na głębokości 5 cm oraz silniejsze na 15 cm. Pewną tendencję wzrostową zaobserwowano również w dolnej części rdzenia. Związana jest ona ze wzrostem ilości minerałów ilastych (kosztem kaolinitu). Promienice wpływają na pogorszenie stopnia wysortowania oraz wielkość współczynnika skośności osadu. W obrębie 15 cm odnotowano największą sumaryczną ilość bioklastów, rzędu 16–17% wag. W profilu, począwszy od 8 cm, stwierdzono obecność okrzemek. Pośród nich odnotowano znaczną ilość *Ethmodiscus* sp. (ponad 12% w obrębie frakcji). Z podwyższoną ilością promienic oraz okrzemek *Ethmodiscus* sp. stwierdzono również minimalnie większą ilość fosforanowych szczątków rekinów. W górnej części rdzenia, podobnie jak we wcześniej omówionych frakcjach, liczniej występuje kwarc detrytyczny, biotyt (pochodzenia prawdopodobnie również terygenicznego), minimalne ilości szkliwa wulkanicznego oraz inne podrzędne składniki. Fakt znacznego udziału kwarcu w stropie rdzenia wytłumaczyć można okresową intensyfikacją procesów eolicznych oraz zmianą warunków paleooceanograficznych na przełomie pliocen–holocen [10].

Dokładną charakterystykę litologiczną, sedymentologiczną oraz mineralogiczną osadu przedstawiono graficznie w obrębie sporządzonego dla rdzenia MO–29 profilu (rys. 1).

6. Zróżnicowanie mineralogiczne

Poczynając od stropu w profilach osadów zalegają słabo krzemionkowe oraz krzemionkowe muły ilaste. Początkowe 1–12 cm stanowi z reguły aktywną geochemicznie, silnie nawodnioną warstwę osadów, stanowiącą środowisko formowania się konkrecji. Zawiera ona od 3 do 29% wag. amorficznej krzemionki. Wraz z głębokością jej udział maleje.

Poligeniczne muły ilaste krzemionkowe oraz biogeniczne muły krzemionkowe wykazują żółtawo-brunatne zabarwienie oraz liczne ślady bioturbacji. We frakcji < 63 μm pospolicie występują promienice. Są one redeponowane i częściowo skorodowane. Osady te zawierają niewielkie ilości mikrokonkrecji oraz składników litogenicznych. Pojawiają się siarczany w postaci barytu i gipsu. Ich ilość wzrasta z głębokością osadu. W niektórych przypadkach stwierdzono także obecność phillipsytu, kwarcu, skaleni, piroksenów oraz apatytu. Zawartości zeolitów i krzemionki nie przekraczają odpowiednio 5 oraz 10% wag. W porównaniu do licznie występujących na Pacyfiku iłów brunatnych, w osadach tych występuje więcej barytu (< 5% wag.) i mikrokonkrecji (do 10% wag.) oraz mniej zeolitów. W skład frakcji ilastej (< 4 μm) wchodzi przeważnie dioktaedryczny hydromuskowit typu illitu $2M_1$

o uporządkowanej strukturze, kaolinit, chloryty (13–18% wag.) oraz montmorillonit (20–30% wag.). Ten ostatni występuje osobno oraz w pakietach z muskowitem. Niska zawartość Fe^{2+} oraz dioktaedryczna tekstura charakterystyczne są dla produktów wietrzenia materiału wulkanicznego, co potwierdza eluwialno-deluwialny charakter osadu [17]. Agregaty ilaste z przewagą illitu, osiągają znaczne rozmiary, zwykle od 0,01 do 0,05 mm, szczególnie licznie występując w bliskim otoczeniu konkrecji polimetalicznych [1].

Osady ilasto-krzemionkowe są naturalnymi indykatorami warunków redukcyjnych. Ich zabarwienie świadczy o zmianie warunków tlenowych środowiska [8]. Zhang i inni ujawnili występowanie we frakcji ilastej do 20% wag. smektytów reprezentowanych przez trzy odmiany: smektyt Fe, smektyt Fe-Mg oraz smektyt Na-Ca. Większość z nich odznacza się słabą krystalicznością. Smektyt Fe, szeroko rozpowszechniony w osadzie, w obrazie SEM tworzy agregaty typu plastra miodu oraz słabo uporządkowane formy włosowate lub chmurkowe. Pochodzi prawdopodobnie z chemicznego rozkładu materiału wulkanogenicznego. Skupienia takie uchodzą za typomorficzne dla autigenicznego smektytu w obrębie wschodniego Pacyfiku. Typ Fe-Mg podobny jest mikromorfologiczne do poprzedniego, w odróżnieniu wykazując jednak budowę mikronitową. Jest to minerał typowo autigeniczny, tworzący się w osadzie w trakcie diagenezy. Smektyt Na-Ca tworzy skupienia tabliczkowe z lekko podwiniętymi krawędziami pakietów. Jest on pochodzenia prawdopodobnie terygenicznego [18].

Drobnodetrytyczne składniki allogeniczne reprezentowane są przez grupę składników litogenicznych (terygenicznych, pirogenicznych), biogenicznych (krzemionkowych, węglanowych, fosforanowych, rzadziej innych) oraz hydrogenicznych (głównie chemogenicznych oraz hydrotermalnych). Zdecydowanie dominuje w nich biogeniczna (opalowa) krzemionka, kwarc, skalenie, kalcyt oraz aragonit pochodzenia biogenicznego, minerały ilaste (głównie kaolinit, illit, chloryty; rzadziej inne). W mniejszej ilości spotyka się pirokseny, amfibole, oliwiny (+ pozostałe minerały ciężkie), baryt, zeolity, francolit, fosforany oraz szliwo wulkaniczne (palagonit). Pobocznie mogą występować węglany (syderyt, dolomit, rodochrozyt), gibbsyt/hydrargillit, siarczki i tlenowodorotlenki różnych metali, rzadkie odmiany zeolitów i minerałów ilastych (np. celadonit, dickit). Minerały ilaste odpowiadają za charakter wymiany jonowej oraz uczestniczą w reakcjach sorpcji–desorpcji [7, 10].

Niskokrystaliczna krzemionka buduje głównie szczątki pochodzenia organicznego (igły gąbek, promienice, okrzemki) lub posiada genezę nieorganiczną. Źródłem tej drugiej jest proces przemiany szkliwa wulkanicznego w smektyt, a także proces illityzacji smektytu, związany z pogrzebaniem osadów.

Dominującymi składnikami litogenicznymi osadów są kwarc, niekiedy skalenie oraz minerały ilaste. Wśród ostatniej grupy stwierdzono występowanie głównie illitu, chlorytów, kaolinitu oraz smektytów. Wietrzenie halmyrolityczne bazaltów dna oceanicznego oraz działalność wulkaniczna i hydrotermalna są źródłem minimalnej ilości skaleni, piroksenów, amfiboli oraz oliwinów. Część z nich może wykazywać pochodzenie terygeniczne. Większość składników litogenicznych podlega niewielkim przemianom w trakcie depozycji [7].

Biogeniczne muły krzemionkowe stanowią nagromadzenia opalowej, amorficznej krzemionki (opal–A o wysokiej zawartości wody i porowatości), pochodzącej z rozpuszczania

okryw okrzemek, szkieletów promienic oraz igieł gąbek. W młodych osadach powierzchniowych nie stwierdzono przemian polimorficznych kwarcu ani opalu–A w opal–CT. W większej ilości występują w nich pelety, ichtiolity oraz mikrokonkrecje [7]. Krzemionkowe elementy biogeniczne występujące w mułach są często zaglutynuowane i słabo wysortowane [11]. Na skutek rozpuszczania amorficznej krzemionki, wraz z głębokością maleje ilość i wielkość zawartych w osadzie bioklastów. Uwolniona krzemionka wpływa na przedłużenie czasu trwania procesów diagenetycznych. Tempo jej rozpuszczania zależy od głównie od intensywności i czasu oddziaływania prądu przydennego. W kanałach drążeniowych stwierdza się przeważnie występowanie młodszych wiekowo osobników promienic lub okrzemek [3].

7. Wpływ przemian wczesnodiagenetycznych na charakter osadów

Wszelkie przeobrażenia zachodzące w osadach krzemionkowo–ilastych z obszaru Clarion–Clipperton należy wiązać z diagenezą halmyrolityczną. Stanowi ona ogół procesów prowadzących do chemicznych, mineralnych i fizycznych zmian w osadzie po jego złożeniu, zachodzących w środowisku wody morskiej, z wyłączeniem zmian spowodowanych wietrzeniem oraz metamorfizmem [4].

W przebiegu wczesnej diagenezy ważną rolę odgrywa szereg czynników, takich jak tempo i wielkość sedymentacji, obszar pochodzenia i rozmiary ziaren materiału osadowego, występowanie bioturbacji, energia środowiska, wartość ciśnienia konsolidacyjnego oraz inne. Procesy wczesnej diagenezy są najbardziej aktywne w powierzchniowej warstwie osadu do 40–50 cm. Wielkość kompakcji zależy głównie od charakteru ułożenia i organizacji agregatów ilastych w trakcie sedymentacji cząstek. W górnych, przypowierzchniowych partiach osadu, charakter diagenezy zależy od stopnia flokulacji minerałów ilastych.

Na zmienność kompakcji wpływa przede wszystkim wielkość sedymentacji, tekstura i mikrostruktura osadu, charakter relacji pomiędzy ziarnami, homogeniczność osadu, oraz obecność bioklastów wpływających na reorientację materiału ilastego. W większości analizowanych osadów następuje wzrost orientacji ziaren wraz z głębokością pogrzebania oraz spadek orientacji wraz z porowatością. Znaczne różnice w strukturze i teksturze osadu mogą wpływać na wytworzenie nadciśnienia i przyspieszenie twardnienia osadu [7, 10].

Na kształt wczesnej diagenezy istotny wpływ wywierają ponadto bioturbacje, bioirygacja, oraz wielkość adwekcji i konwekcji strumienia cieczy porowej (kapilarność). Homogeniczność osadu zwykle wzrasta wraz z głębokością pogrzebania. Ewentualne przypowierzchniowe zmiany w jego strukturze związane są z działalnością bioturbacyjną organizmów funkcjonujących w obrębie dna, jak i w całej objętości osadów. W wyniku ustalenia się w osadzie gradientu ciśnień, kompakcji osadu, występowania ciepłego prądu przydennego lub zmian ciśnień, wskutek turbulentnego przepływu ponad niejednorodną powierzchnią dna, dochodzi do zjawiska adwekcji/konwekcji wód porowych [16].

Również obecność poszczególnych agregatów minerałów ilastych, posiadających mikroskopijne rozmiary (zwykle < 2 μm) oraz bardzo dużą powierzchnię aktywnej wymiany,

wpływa na przebieg procesów diagenetycznych w obrębie osadu. Minerały ilaste same w sobie są uwodnione, ponieważ zawierają wodę krystalizacyjną. Ich duża zdolność do adsorpcji–desorpcji cząsteczek wody jest szczególnie istotna w przebiegu samej kompakcji. Tworzą złożone struktury szkieletowe, o stykających się krawędziach, co wpływa na ich wysoką porowatość, szczególnie w młodych osadach. Pozostają długo w zawiesinie. Wyjątkowa naturalna stabilność mechaniczna agregatów minerałów ilastych uwarunkowana jest przede wszystkim ich cechami krystalograficznymi. Krawędzie krystalitów posiadają ponadto odmienne właściwości elektrostatyczne od reszty kryształu, warunkując zdolność do wymiany jonowej. W miarę zmian warunków fizykochemicznych środowiska następuje reorientowanie krystalitów, w wyniku, których dochodzi do przepychania i wypychania wód porowych. Dzięki temu minerały te same przystosowują się do zmian ciśnienia i warunków środowiskowych [7, 16].

Znaczny wpływ na charakter osadu wywiera także obecność słonej wody, będącej aktywnym chemicznie roztworem chlorku sodu. Jony Na^+ oraz Cl^- stanowią w niej ok. 86% wszystkich rozpuszczonych jonów. Poza nimi występują Mg, Ca, K (alkalia) oraz SO^{2-} oraz CO^{2-}. Słona woda jest w stanie równowagi chemicznej z osadami. Od jej charakteru fizykochemicznego zależą możliwości adaptacyjne fauny i flory. Pory nieskonsolidowanego osadu wypełnione są uwięzioną w trakcie depozycji wodą morską. Wraz z przyrostem miąższości osadów, wskutek kompresji, porowatość się zmniejsza, w efekcie czego solanka wypychana jest ku górze i na boki, wewnątrz istniejących jeszcze kanałów. Skład jonowy wody uwolnionej w wyniku takiego procesu może ulec istotnej zmianie [7, 13].

Olbrzymią rolę w trakcie wczesnej diagenezy odgrywają wszystkie procesy biogeochemiczne, związane bezpośrednio lub pośrednio z degradacją materii organicznej w osadzie. W pierwszej kolejności ma miejsce transport w głąb osadu rozpuszczonego w wodzie tlenu, odbywający się na zasadzie molekularnej dyfuzji. Tlen pełni funkcję akceptora e^- pochodzących z degradowanej materii organicznej. Produktami reakcji są xCO_3^{2-}, xNO_3^{2-} oraz związki fosforu jak np. H_3PO_4. Szczególna rola MnO_2 jako akceptora elektronów wpływa na powstanie węglanów i azotanów Mn. Uwalniane są również wolne jony Mn^{2+}. Transport ten przebiega w wyniku dyfuzji jonowej lub wskutek bioaktywności w obrębie strefy utleniania. Często występuje powtórne utlenienie do MnO_2. W efekcie uwolnienia azotanów, następuje zmiana akceptora na xNO_3^{2-}, doprowadzając do krystalizacji węglanów oraz fosforanów. Uwalniane są jony proste N_2 oraz złożone NH_4. Dopiero gdy w osadzie zajdą wymienione wcześniej procesy, dochodzi do wytworzenia strefy utleniania lub/i hydratacji Fe^{3+}. Częsta obecność akceptora siarczanowego w postaci xSO_3^{2-} determinuje nasilenie redukcji i powstanie CH_4. Przebieg łańcucha procesów może być zakończony fermentacją, w efekcie czego może dojść do powstawania węglanów, wolnego rodnika NH_4 oraz azotanów [7].

Diageneza kontrolowana reakcjami redoks zależy głównie od ilości dostarczanej materii organicznej oraz jej późniejszej degradacji w osadzie. Nagromadzenie znacznej ilości $SiO_{2org.}$ może skutkować odcięciem pewnej strefy osadu od wpływu dobrze natlenionej wody oceanicznej i przyspieszyć redukcję Mn. W odróżnieniu od Fe, Mn jest bardziej mobilny i łatwiej ulega transportowi jonowemu. W efekcie diagenezy obserwuje się zubożenie wód

przydennych w Mn [14]. Stąd też w konkrecjach jądra obleczone są w pierwszej kolejności z reguły cienką warstewką tlenków i wodorotlenków Fe. W zależności od stopnia natlenienia wód przydennych i porowych oraz charakteru pH i Eh następuje powstanie pierwszej generacji minerałów manganu. Następnie w określonych warunkach środowiska sedymentacyjnego dochodzi do utworzenia kolejnych generacji przyrostu. Proces ten zachodzi cyklicznie w różnych okresach czasowych. Tempo przyrostu każdej generacji mineralnej jest zmienne i waha się od kilku do kilkunastu mm/1 mln lat.

Wpływ złożonych procesów hydrogenicznych związanych z powolną dostawą jonów metali do wód przydennych związany jest z selektywnym wytrącaniem się koloidów Fe, następnie po zachwianiu równowagi jonowej (zubożenie w Fe) koloidów Mn, prowadząc w konsekwencji do adsorpcji Ni, Cu i Co przez fazy amorficzne Fe i Mn. Należy podkreślić także silną współzależność przemian wczesnodiagenetycznych zachodzących w osadach od aktywności życiowej mikroorganizmów oraz składu/ilości minerałów ilastych i biogenicznej krzemionki (opalu–A). Stabilność czasowo-przestrzenna powyższych składowych środowiska w obszarze strefy rozłamowej Clarion–Clipperton warunkuje istnienie atrakcyjnych złożowo pól konkrecjonośnych, stanowiących potencjalne źródło pozyskiwania metali w przyszłości [5, 6, 10, 17].

LITERATURA

[1] *Berlizeva N.N., Krugłyakov V.V.*: Aggregate composition of sediment in Clarion–Clipperton zone of the Pacific Ocean. Marine Geology and Geophysics, 44, 1997, s. 1271.

[2] *Folk R.L., Ward W. C.*: Brazos River bar: a study in the significance of grain size parameters. Journal of Sedimentary Petrology, 27, 1957, s. 3–26.

[3] *Hoi–Soo J., Chang–Bok L., Kap–Sik J., Jung–Keuk K.*: Geochemical and mineralogical characteristics in two color core sediments from Korea Deep Ocean Study (KODOS) area, northeast equatorial Pacific. Marine Geology, 144, 1998, s. 295–309.

[4] *Jaroszewski W., Marks L., Radomski A.*: Słownik geologii dynamicznej. Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne 1985.

[5] *Kotliński R.*: Geneza i rozmieszczenie złóż kopalin. Surowce metaliczne. Konkrecje polimetaliczne. [w:] R. Kotliński, K. Szamałek (red.), Surowce mineralne mórz i oceanów, Warszawa, Wydawnictwo Naukowe Scholar 1998.

[6] *Kotliński R.*: Sediments in the eastern CCZ. [w:] Ch. Morgan (red.), Prospector's Guide for the Clarion–Clipperton Zone Polymetallic Nodule Deposit: Volume II, Kingston, Jamaica, ISA Technical Studies 2009.

[7] *Li Y.H., Schoonmaker J.E.*: Chemical Composition and Mineralogy of Marine Sediments. Pelagic sediments. [w:] F. T. Mackenzie (red.), Treatise on Geochemistry, vol. VII, Amsterdam, Elsevier Pergamon 2003.

[8] *Lyle M.*: The Brown–green color transition in marine sediments: A marker of the Fe (III)–Fe (II) redox boundary. Limnology and Oceanography, 28, 5, 1983, s. 1026–1033.

[9] *Macbeth G.G.*: Munsell Soil Color Charts. New Windsor, New York, Gretagmacbeth 1999.

[10] *Maciąg Ł.*: Zmienność mineralogiczna osadów pelagicznych Pacyfiku (neogen–czwartorzęd). Praca magisterska. Uniwersytet Szczeciński 2009.

[11] *Pike J., Kemp A.E S.*: Silt aggregates in laminated marine sediments produced by agglutinated foraminifera. Journal of Sedimentary Research, 66, 1996, s. 625–631.

[12] *Radziejewska T.*: Responses of Deep–Sea Meiobenthic Communities to Sediment Disturbance Simulating Effects of Polymetallic Nodule Mining. International Review of Hydrobiology, 87, 4, 2002, s. 457–477.

[13] *Seibold E., Berger W.H.*: The Sea Floor. An Introduction to Marine Geology. Berlin Heidelberg, Springer–Verlag 1993.

[14] *Stummeyer J., Marchig V.*: Mobility of metals over the redox boundary in Peru Basin sediments. Deep–Sea Research, 2, 48, 2001, s. 3549–3567.

[15] *Wentworth C.K.*: A scale of grade and class terms for clastic sediments. Journal of Geology, 30, 1922, s. 377–392.
[16] *Velde B.*: Compaction trends of clay–rich deep sea sediments. Marine Geology, 133, 3–4, 1996, s. 193–201.
[17] *Yubko V., Kotliński R.*: Volcanic, tectonic and sedimentary factors. Prospector's Guide for the Polymetallic Nodule Deposits in the Clarion–Clipperton Fracture, Kingston, Jamaica, ISA Technical Study, 6, 2010, s. 14–30.
[18] *Zhang X., Shi X., Chen J., Xue Y., He J., Zhu D., Xin C., Wei J.*: Mineralogy of smectites in the surface sediments from the East Pacific and its significance. Chinese Science Bulletin, 48, 2003, s. 111–116.