



OSADY EUPELAGICZNE JAKO POTENCJALNE ŹRÓDŁO POZYSKIWANIA PIERWIASTKÓW ZIEM RZADKICH

EUPELAGIC SEDIMENTS AS A POTENTIAL RESOURCE FOR RARE EARTH ELEMENTS

DOMINIK ZAWADZKI¹, ŁUKASZ MACIĄG¹, RYSZARD ANDRZEJ KOTLIŃSKI¹

Abstrakt. W artykule przedstawiono rezultaty badań nad przydatnością wybranych osadów eupelagicznych (mułów ilastych krzemionkowych) i hydrogenicznych (konkrecji polimetalicznych, naskorupień kobaltożelaznych) do pozyskiwania pierwiastków ziem rzadkich (REE). Wykorzystano wyniki analiz geochemicznych 137 próbek mułów ilastych krzemionkowych, pochodzących z poligonu IOM H11 (*Interoceanmetal Joint Organization*), znajdującego się we wschodniej części Strefy Rozłamowej Clarion-Clipperton (CCFZ) na Pacyfiku. Otrzymane wyniki porównano z dostępnymi danymi literaturowymi odnoszącymi się do zawartości REE w tlenkowych skupieniach żelazowo-manganowych oraz w osadach eupelagicznych z innych perspektywicznych obszarów oceanicznych.

Przeprowadzone analizy geochemiczne wykazały, że suma koncentracji pierwiastków ziem rzadkich i itru (Σ REY) w osadach badanego poligonu wynosi od 199,99 do 616,56 ppm, przy średniej 288,81 ppm. Badania porównawcze średnich zawartości REE w konkrecjach polimetalicznych i naskorupieniach kobaltożelaznych wskazują, że największe ilości REY zawierają naskorupienia kobaltożelazne Oceanu Indyjskiego (Σ REY = 2541 ppm) oraz północnego Pacyfiku (Σ REY = 2487 ppm). Konkrecje polimetaliczne odznaczają się umiarkowanymi zawartościami pierwiastków ziem rzadkich, przy czym rozpoznane zależności zmian ich koncentracji są związane z typami genetycznymi konkrecji.

Słowa kluczowe: pierwiastki ziem rzadkich, osady eupelagiczne, konkrecje polimetaliczne, naskorupienia kobaltożelazne, Strefa Rozłamowa Clarion-Clipperton, Pacyfik.

Abstract. The study deals with the potential and suitability of selected eupelagic sediments (siliceous-clayey silts) and hydrogenic marine ferromanganese oxides (polymetallic nodules and cobalt-rich manganese crust) as a possible resource of rare earth elements (REE). A total of 137 surface sediment samples from the Interoceanmetal Joint Organization (IOM) H11 Fe-Mn nodule deposit, eastern part of the Clarion-Clipperton nodule field (located the Clarion-Clipperton Fracture Zone – CCFZ; tropical Pacific), were collected using a box corer during a research cruise of the R/V Yuzhmorgeologiya. The chemical composition of samples was analysed after 4-acid digestion by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and compared with available literature data of REE concentration in marine ferromanganese oxides and eupelagic sediments from the prospective ocean areas.

The geochemical analysis shows the total rare earth elements and yttrium (Σ REY) contents in the investigated samples range from 199.99 ppm to 616.56 ppm with an average of 288.81 ppm. Comparative study of average REY concentration in polymetallic nodules and cobalt-rich manganese crust from selected areas of the global ocean reveals the highest content of REY in cobalt-rich manganese crust of the Indian Ocean, Pacific Crust Zone (PCZ – the area of seamounts in the central and western equatorial Pacific, from the equator area to 20°N latitude) and Northern Pacific (non – PCZ). Polymetallic nodules are characterized by intermediate concentration of REY, and the variations of composition depend on genetic types of nodules.

Key words: rare earths elements, eupelagic sediments, polymetallic nodules, cobalt-rich manganese crust, Clarion-Clipperton Fracture Zone, the Pacific.

¹ Uniwersytet Szczeciński, Instytut Nauk o Morzu, Centrum Dydaktyczno-Badawcze Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Szczecińskiego, ul. Mickiewicza 16A, 70-383 Szczecin; e-mail: dominik.zawadzki@univ.szczecin.pl, lukasz.maciag@usz.edu.pl, ryszard.kotlinski@univ.szczecin.pl.

WSTĘP

Metale ziem rzadkich wraz z 19 pierwiastkami zostały umieszczone w 2009 r. w raporcie Organizacji Współpracy Gospodarczej i Rozwoju (Raport OECD, 2009) na liście tzw. surowców strategicznych, czyli metali, minerałów i innych materiałów stosowanych w zaawansowanych technologiach, o znaczeniu strategicznym (w tym w przemyśle zbrojeniowym), które występują w niewielu złożach na świecie i posiadają niewiele substytutów. W 2010 r. Komisja Europejska opublikowała raport, w którym zaklasyfikowała 14 surowców jako krytycznych dla państw Unii Europejskiej. W raporcie przyjęto, że surowce te odznaczają się wysokim ryzykiem dostaw, a ich wpływ na gospodarkę jest znacząco wyższy niż większości innych surowców. Do tej grupy należą również pierwiastki ziem rzadkich (REE). Jak wynika z późniejszych ustaleń, największe ryzyko dostaw istnieje właśnie w przypadku pierwiastków ziem rzadkich, które w raporcie aktualizującym i rozszerzającym listę surowców krytycznych rozdzielono na ciężkie i lekkie (LREE i HREE) (Raport Komisji Europejskiej, 2014). Ryzyko to wynika głównie z faktu, że prawie cała światowa produkcja HREE jest kontrolowana przez Chiny (Raport Komisji Europejskiej, 2010, 2014; Messari, Ruberti, 2013; Zawadzki, 2013). Efektywne działania i innowacyjne rozwiązania zmniejszające uzależnienie UE od importu surowców metalicznych, a także zapewnienie bezpieczeństwa dostaw ponad 30 pierwiastków oraz grafitu, barytu, skaleni, fluorytu, bentonitu, perlitu, magnezytu i diatomitu stają się dla krajów UE zadaniami priorytetowymi.

Potrzebę tę od 2008 r. realizuje Komisja Europejska w ramach działania *Raw Materials Initiative* (RMI), a także Rząd Rzeczypospolitej Polskiej, zgodnie z kierunkami priorytetowymi polityki morskiej ujętymi w Uchwale nr 33/2015 Rady Ministrów w sprawie Polityki Morskiej Rzeczypospolitej Polskiej do roku 2020 (z perspektywą do 2030 roku), przyjętej w dniu 17 marca 2015 r. (Międzyresortowy..., 2014). Racjonalna gospodarka zasobami kopalin oceanicznych powinna uwzględniać kryteria ekonomiczne

oraz stan środowiska oceanicznego (Kotliński, 2001; Abramowski, Kotliński, 2011; Mazurkiewicz, 2011). Opracowanie rozwiązań, które zwiększą bezpieczeństwo surowcowe oraz poprawią efektywność wydobycia, racjonalne odzyskiwanie i wielokierunkowe wykorzystanie zasobów złóż kopalin podjęto także w ramach programu ramowego UE Horizon 2020, w zadaniu nr 5 pn. „Climate Action, Environment, Resource Efficiency and Raw Materials”. Z raportu Komisji Güntera Verheugena wynika, że kraje UE importują większość metali o znaczeniu strategicznym, w tym nikiel, kobalt, metale ziem rzadkich i platynowce (EC Staff..., 2007). Ograniczenia w ich dostępności hamują rozwój technologiczny oraz możliwość rozwoju produkcji napędów hybrydowych, elektroniki, infrastruktury łączności, sensorów, wyświetlaczy ciekłokrystalicznych, paneli fotowoltaicznych oraz nowych typów silnych magnesów o składzie NdFeB, wykorzystywanych w turbinach wiatrowych i innych (m.in.: Hein i in., 2010, 2013; Abramowski, Kotliński, 2011; Kotliński, 2011).

Wobec powyższych wyzwań szczególnego znaczenia nabierają zintegrowane programy geologiczno-porównawcze, zmierzające do zapewnienia niezależnego i stabilnego dostępu do zasobów złóż kopalin metalicznych, podejmowane głównie w ramach wspomnianej Inicjatywy Surowcowej RMI, programu innowacyjnego (*Strategic Research Agenda*, SRA), czy też programów badawczych realizowanych pod auspicjami Międzynarodowej Organizacji Dna Morskiego (*International Seabed Authority*, ISA). Badania realizowane pod zarządem ISA zmierzają do poszukiwania, dokumentowania i racjonalnego wykorzystywania zasobów złóż kopalin polimetalicznych na międzynarodowym obszarze tzw. morza otwartego (*Open Seas*), zgodnie z Konwencją Prawa Morza (UNCLOS) z 1982 r. Do najbardziej perspektywicznych oceanicznych złóż kopalin polimetalicznych należą naskorupienia kobaltonośne, konkrekcje polimetaliczne i masywne siarczki (m.in. Kotliński, 2011; Hein, Koschinsky, 2013; Hein i in., 2013).

MATERIAŁ BADAWCZY I METODY BADAŃ

Materiał badawczy (137 próbek mulów ilastych krzemionkowych) pokrywający dno poligonu IOM H11, położonego we wschodniej części Strefy Rozłamowej Clarion-Cliperton (CCFZ; obszar tropikalny wschodniego Pacyfiku) (fig. 1, 2), pobrano przy użyciu czerpaka skrzynkowego typu Reinecka podczas rejsu badawczego IOM-2009 na statku RV Yuzhmorgeologiya w 2009 r. Próbkę pochodzącą z 45 miejsc, o maksymalnej miąższości rdzenia 43 cm, podzielono uwzględniając pionową zmienność litologiczną na: horyzont A (warstwę powierzchniową (0–5 cm), obejmującą osady częściowo uwodnione i geochemicznie aktywne), horyzont B (9–17 cm) oraz horyzont C (25–30 cm). Skład chemiczny wszystkich próbek osadów analizowano przy użyciu spektrometru mas ze wzbudzeniem w plazmie induk-

cyjnie sprzężonej (ICP-MS) (Perkin Elmer ELAN DRC II) w Centralnym Laboratorium Chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego – Państwowego Instytutu Badawczego w Warszawie. Przygotowanie próbek do analizy ICP-MS obejmowało: zamrożenie oraz suszenie sublimacyjne za pomocą liofilizatora, rozcieranie osadu w moździerzu agatowym i roztwarzanie kwasowe pełne. Rozkład koncentracji pierwiastków ziem rzadkich znormalizowanych do PAAS (*Post Archean Australian Shale*) (Taylor, McLennan, 1985) dla poszczególnych horyzontów wykonano w programie Golden Software Grapher 10.

Poza badaniami laboratoryjnymi przeprowadzono także szczegółową analizę geologiczno-porównawczą w zakresie zawartości REE w tlenkowych skupieniach żelazowo-

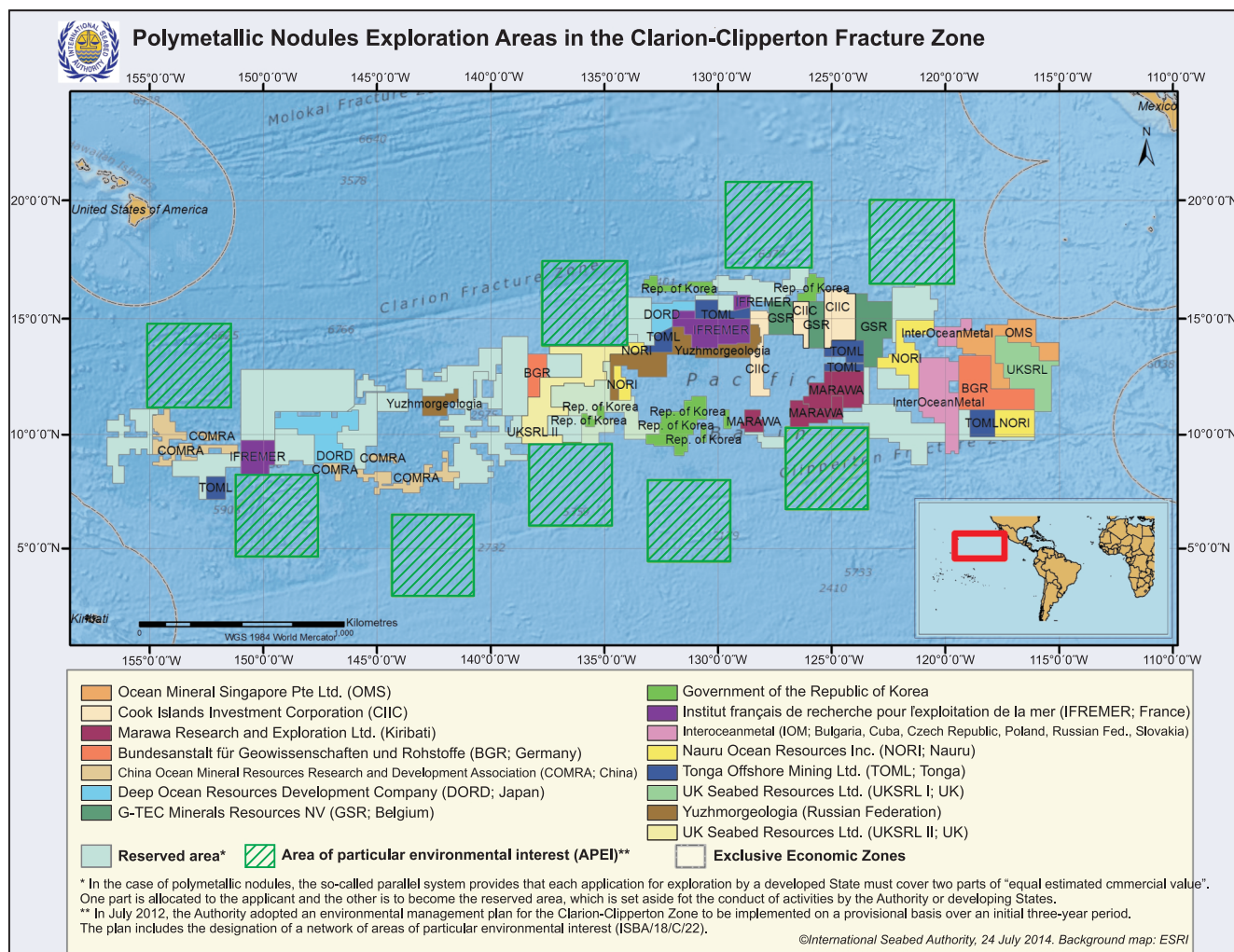


Fig. 1. Mapa Strefy Rozłamowej Clarion-Clipperton z potencjalnymi obszarami wydobywczymi kontraktorów
(źródło: <https://www.isa.org.jm/contractors/exploration-area>)

Poligon badawczy IOM H11 jest zlokalizowany we wschodniej części tej strefy w działce *Interoceanmetal Joint Organization*

Contractor exploration areas in the Clarion-Clipperton Fracture Zone
(source: <https://www.isa.org.jm/contractors/exploration-area>)

Study area (block IOM H11) is located in the eastern part of the CCFZ in the Interoceanmetal Joint Organization reserved area

-manganowych (konkrecjach polimetalicznych, naskorupieniach kobaltonosnych) i osadach eupelagicznych (Kotliński, i in., 1997; Dubinin, Sval'nov, 2000; Dubinin, Sval'nov, 2003; Dubinin, 2004; Duliu i in., 2009; Dubinin, Rimskaya-Korsakova, 2011; Franzen, Balaz, 2012; Hein, Koschinsky,

2013; Hein i in., 2013; Dimitrova i in., 2014). Na tej podstawie wskazano najbardziej zasobne w REE typy osadów oraz wyznaczono najbardziej perspektywiczne pod względem pozyskiwania REE obszary występowania tlenkowych skupień żelazowo-manganowych.

WYNIKI

Na podstawie analizy ICP-MS wykazano, że suma koncentracji pierwiastków ziem rzadkich i itru (Σ REY) w całej populacji próbek ($n=137$) waha się od 199,99 do 616,56 ppm, przy wartości średniej 288,81 ppm, a suma ciężkich pierwiastków ziem rzadkich (Σ HREE) występuje w zakresie od 54,27 do 214,22 ppm, przy wartości średniej 83,36 ppm. Najwyższe średnie dla Σ REY oraz lekkich pierwiastków ziem rzadkich (Σ LREE) odnotowano w hory-

zoncie C (odpowiednio 284,80 i 183,34 ppm). Z kolei najwyższą średnią Σ HREE zaobserwowano w horyzoncie B – 82,19 ppm.

Wyniki koncentracji REE w poszczególnych horyzontach, znormalizowane do PAAS i przedstawione na diagramach rozkładów, wykazują podobny przebieg we wszystkich trzech horyzontach i charakteryzują się negatywną anomalią cerową (0,34–0,81), słabą pozytywną anomalią

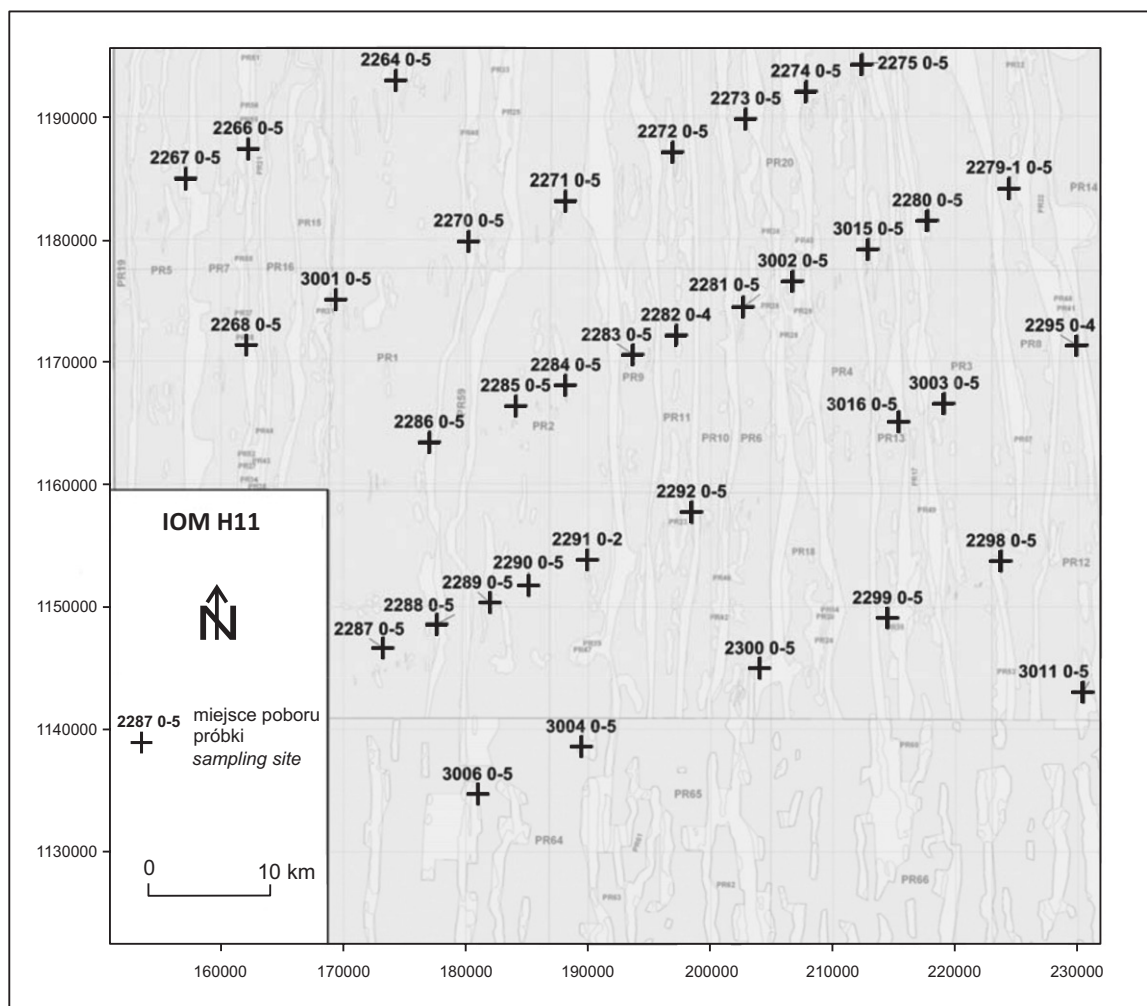


Fig. 2. Poligon IOM H11 z zaznaczonymi miejscami poboru próbek (na podstawie Kotlińskiego, 2011)

Location of sampling stations in the study area (block IOM H11) (based on Kotliński, 2011)

europową (1,07–1,30), wyraźnym wzbogaceniem MREE w stosunku do LREE i nieznacznym w stosunku do HREE (LREE/HREE w zakresie 0,53–0,63). Jest to typowe dla allogeniczných składników osadów, wykazujących niskie tempo akumulacji, a także znaczne oddalenie od terygenicznych źródeł alimentacji (fig. 3).

Z zestawienia średnich koncentracji pierwiastków ziem rzadkich w tlenkowych skupieniach żelazowo-manganowych wynika, że największe zawartości REY posiadają naskorupienia kobaltonośne Oceanu Indyjskiego oraz północnego Pacyfiku (tab. 1). Konkrecje polimetaliczne wykazują umiarkowane zawartości pierwiastków ziem rzadkich, przy czym koncentracje są ściśle związane z typami genetycznymi. Najbardziej zasobne w REY są konkrecje typu

hydrogenicznego (Kotliński i in., 1997), najmniej natomiast – diagenetyczne, co tłumaczy niewielkie zawartości REY w Basenie Peruwiańskim, w którym przeważa ten typ konkrecji (von Stackelberg, 2000). Na uwagę zasługuje wysoka zawartość REY w konkrecjach polimetalicznych wyłącznej strefy ekonomicznej Wysp Cooka (1677,58 ppm) (Hein i in., 2015). Ten region oceaniczny charakteryzuje się niższą produktywnością biologiczną niż region na południe od równika, co skutkuje niewystarczającą dostawą węgla organicznego do wzbogacenia konkrecji w Mn, Ni i Cu. W takich warunkach akumulacji konkrecje są wzbogacone głównie w Co, Ti oraz REE na drodze bezpośredniego wytrącania metali z wody morskiej (konkrecje hydrogeniczne) (Cronan, 2014).

ANALIZA GEOLOGICZNO-PORÓWNAWCZA KONCENTRACJI REE W TLENKOWYCH SKUPIENIACH ŻELAZOWO-MANGANOWYCH

W szeroko dyskutowanej w literaturze tematu pracy Kato i in. (2011), przedstawiającej wyniki badań ponad 2000 próbek osadów mułowych z 78 stanowisk na dnie

Pacyfiku, wskazano na znaczne wzbogacenie próbek pochodzących z niektórych regionów w REE. Szczegółowe analizy ICP-MS rdzeni pobranych podczas projektów *The*

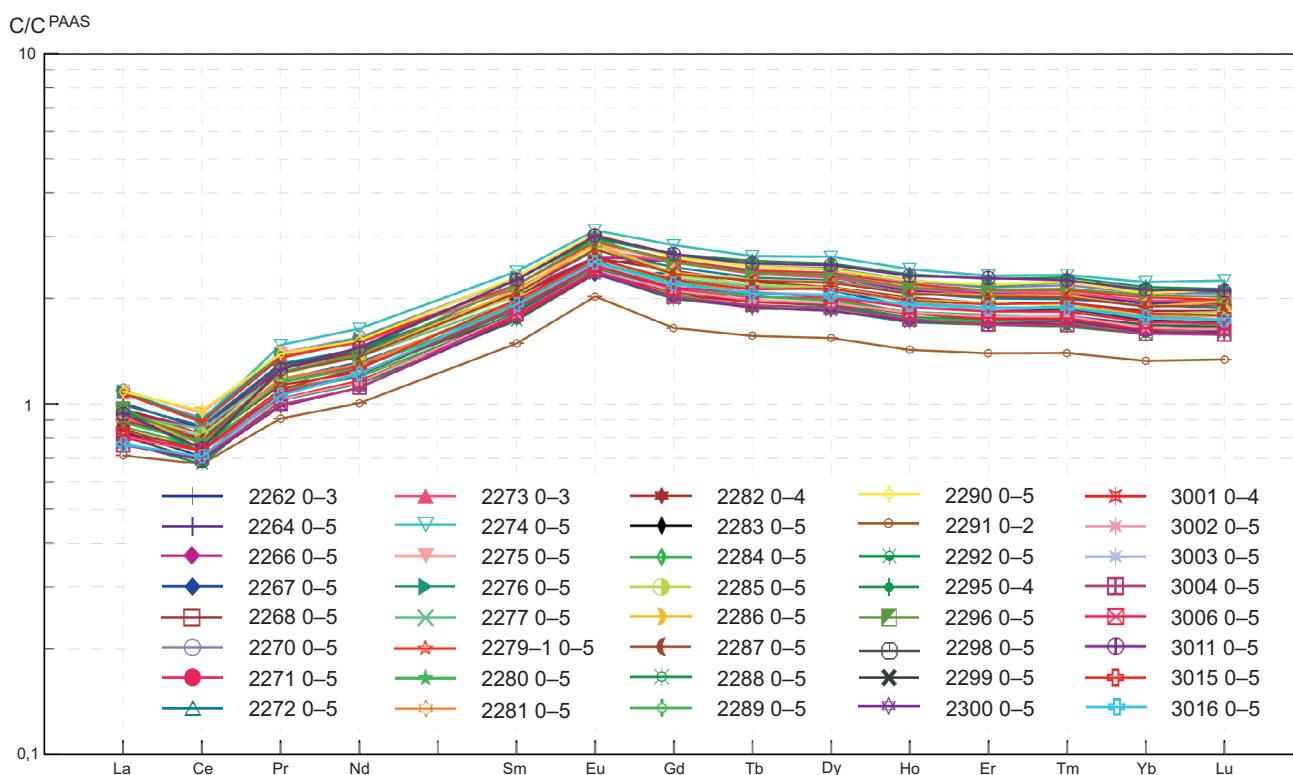


Fig. 3. Rozkład koncentracji pierwiastków ziem rzadkich znormalizowanych do PAAS (Taylor, McLennan, 1985) w horyzoncie A (częściowo uwodnionej geochemicznie aktywnej warstwie powierzchniowej, 0–5 cm) ($n=40$)

PAAS-normalized (Taylor, McLennan, 1985) REE distribution in the sediments ($n=40$) of surface horizon A (semi-liquid geochemically active surface layer 0–5 cm bsb)

Deep Sea Drilling Project i *The Ocean Drilling Programme* (51 wierceń do głębokości ponad 50 m) oraz prac badawczych *Ocean Research Institute, Univ. of Tokyo* (27 rdzeni o długości od ok. 3 do 10 m) wykazały podwyższony poziom REY w dwóch regionach – na południowo-wschodnim Pacyfiku (5–20°S, 90–150°W) oraz w centralnej części północnego Pacyfiku (3–20°N, 130°W–170°E). Sumy REY w pierwszym obszarze wahają się pomiędzy 1000 a 2230 ppm ($\Sigma\text{HREE} = 200\text{--}430$ ppm), co jest wynikiem porównywalnym do koncentracji tych metali w lądowych złożach południowochińskich. Sumy koncentracji REY z drugiego regionu są umiarkowane i wynoszą pomiędzy 400 a 1000 ppm ($\Sigma\text{HREE} = 70\text{--}180$ ppm).

Pod względem litologicznym rdzenie analizowane przez Kato i in. (2011) składają się z osadów metalonośnych, ilów zeolitowych oraz brunatnych ilów pelagicznych. Położenie warstw zasobnych w REY w profilach jest zmienne – w niektórych rdzeniach wzbogacone muły występują do głębokości ok. 10 m, w innych największa koncentracja pierwiastków ziem rzadkich jest zawarta w osadach powierzchniowych i płytszych niż 3 m (odpowiednio $\Sigma\text{HREY} = 1530$ i 1630 ppm). W osadach na obszarze położonym 2000 km na zachód od tego miejsca warstwa wzbogacona w REY znajduje się poniżej 13 m pod dnem morskim i ma ok. 40 m miąższości (średnia $\Sigma\text{HREY} = 1110$ ppm, maks. $\Sigma\text{HREY} = 2110$ ppm). Koncentracja REY w osadach po-

wierzchniowych tego rdzenia jest niska i wynosi 250 ppm. Badane osady z powyższych wierceń są zlokalizowane w pobliżu Wypiętrzenia Wschodniopacyficznego, co wskazuje, że wzbogacenie osadów w pierwiastki ziem rzadkich i itr może mieć związek ze wzmogoną aktywnością hydrotermalną oraz bliskością grzbietu śródoceanicznego. Potwierdzeniem tego są podwyższone średnie koncentracje REY w osadach zdeponowanych w pobliżu Grzbietu Juan de Fuca. Analizy potwierdziły ponadto, że REY w osadach są powiązane głównie z tlenowodorotlenkami żelaza, wytrącającymi się ze źródeł hydrotermalnych. Poza pierwiastkami ziem rzadkich oraz itrem analizowane ły zawierają podwyższone koncentracje wanadu, kobaltu, niklu, miedzi, cynku, molibdenu oraz manganu.

Autorzy powyższych badań stwierdzili, że ły znajdujące się na dnie Pacyfiku mogą stać się ważnym perspektywicznym źródłem metali ziem rzadkich. Wykazano, że zaledwie jeden kilometr kwadratowy osadów otaczających najbogatsze lokalizacje może zapewnić 1/5 światowej konsumpcji REE (Kato i in., 2011). Jednym z utrudnień przyjątego scenariusza są znaczne głębokości położenia osadów (4000–5000 m p.p.m.), co wiąże się z utrudnieniami technologicznymi i ekonomicznymi.

Wyniki pokazujące zawartość pierwiastków śladowych oraz metali ziem rzadkich w powierzchniowych osadach południowej (9–11°N) i północnej (16–17°N) części

Tabela 1

Średnie koncentracje pierwiastków ziem rzadkich w naskorupieniach kobaltonośnych oraz konkrecjach polimetalicznych wybranych obszarów oceanicznych (na podstawie Heina, Koschinsky, 2013)

Mean concentrations of rare earth elements in cobalt-rich manganese crusts and nodules from selected ocean areas (based on Hein, Koschinsky, 2013)

Pierwiastek	Naskorupienia kobaltonośne					Konkrecje polimetaliczne			
	Atlantyk	Ocean Indyjski	Pacyficzna Strefa Naskorupień*	południowy Pacyfik	południowy Pacyfik	CCFZ	Basen peruwiański	Wyspy Cooka**	Ocean Indyjski
	Średnia [ppm]								
La	272,00	290,00	339,00	320,00	204,00	108,00	68,00	173,00	129,00
Ce	1392,00	1469,00	1322,00	1360,00	818,00	255,00	110,00	991,00	486,00
Pr	63,80	66,20	61,30	61,20	40,80	32,00	14,10	40,90	33,00
Nd	243,00	259,00	258,00	275,00	184,00	135,00	63,00	160,00	146,00
Sm	55,50	60,80	51,50	56,80	38,10	32,70	14,00	34,70	32,40
Eu	11,50	12,50	12,50	13,70	17,50	7,83	3,87	8,53	7,83
Gd	57,90	67,20	56,20	66,30	43,90	31,00	15,60	36,10	32,00
Tb	9,17	9,99	8,79	9,55	5,98	4,78	2,52	6,09	5,00
Dy	47,10	55,60	60,00	56,00	40,70	27,50	15,80	34,90	26,50
Ho	9,61	10,60	10,90	10,80	8,45	5,12	3,42	7,18	4,92
Er	28,00	29,30	31,00	31,30	26,50	14,10	9,80	19,10	12,90
Tm	3,91	4,03	4,55	4,26	3,60	2,02	1,49	3,02	2,00
Yb	23,90	24,80	28,50	28,30	21,90	13,10	10,30	19,08	11,80
Lu	3,74	4,05	4,29	4,02	3,33	1,95	1,61	2,98	1,93
Y	181,00	178,00	221,00	190,00	177,00	92,00	69,00	141,00	108,00
ΣREY	2402,13	2541,07	2469,53	2487,23	1633,76	762,10	402,51	1677,58	1039,28

* Pacific Crust Zone lub Pacific Prime Zone – obszar gór centralnego i zachodniego Pacyfiku od równika do 20°N

** Wyłączna strefa ekonomiczna Wysp Cooka

* Pacific Crust Zone or Pacific Prime Zone. The area of the seamounts in central and western equatorial Pacific, from the equator area to 20°N latitudes

** The Cook Island Exclusive Economic Zone (EEZ)

Strefy Clarion-Clipperton (w sektorach Korei Południowej) opublikowano w pracy „A geological model of polymetallic nodule deposits in the Clarion-Clipperton Fracture Zone” (ISA, 2010). Średnia zawartość sumy REY w geochemicznie aktywnej warstwie (2–14 cm) wynosi 323,8 ppm, przy ΣHREE = 100,5 ppm. Wyższe zawartości stwierdzono w horyzontach B i C, odpowiednio ΣREY = 764,7 i 621,9 ppm, przy ΣHREE = 157,7 i 182,9 ppm. Rozkłady sumy REE znormalizowane do PAAS charakteryzują się wzbogaceniem w MREE w stosunku do LREE i HREE, ujemną anomalią cerową oraz anomalią terbu (fig. 4).

Porównując cytowane wyniki Kato i in. (2011) i z pola KR2 oraz KR5 (ISA, 2010) w Strefie Rozłamowej Clarion-Clipperton w sektorach Korei Południowej do zawartości pierwiastków ziem rzadkich z badań autorów pracy, można zauważyć, że muły ilaste krzemionkowe towarzyszące konkrecjom polimetalicznym (0–43 cm), pochodzące z poligonu IOM H11 znajdującego się we wschodniej części strefy Clarion-Clipperton, wykazują umiarkowane (do niskich)

koncentracje tych metali (średnia ΣREY wynosi od 199,99 do 616,56 ppm, przy ΣHREE od 54,27 do 214,22 ppm) i nie powinny być obecnie rozpatrywane jako potencjalne, ekonomicznie atrakcyjne źródło pozyskiwania REE.

Zagadnienia dotyczące koncentracji pierwiastków ziem rzadkich w konkrecjach polimetalicznych były w ciągu ostatnich 20 lat tematem wielu istotnych publikacji (Kotliński, i in., 1997; Dubinin i in., 2008; Duliu i in., 2009; Franzen, Balaz, 2012; Dimitrova i in., 2014). Jak z nich wynika, analiza składu chemicznego 158 konkrecji polimetalicznych z CCFZ wykazała, że ΣREE waha się od 302 do 2020 ppm, a rozkład koncentracji REE charakteryzuje się wyraźną pozytywną anomalią cerową oraz przewagą LREE nad HREE. Wspomniani autorzy udowodnili, że zawartości metali są zależne od typu genetycznego konkrecji oraz dominujących faz mineralnych. Konkrecje typu hydrogenicznego wykazywały najwyższe średnie sumy REE (1065 ppm), natomiast diagenetyczne najniższe (787,9 ppm). Konkrecje z Pacyfiku i Oceanu Indyjskiego pod względem koncentracji REE

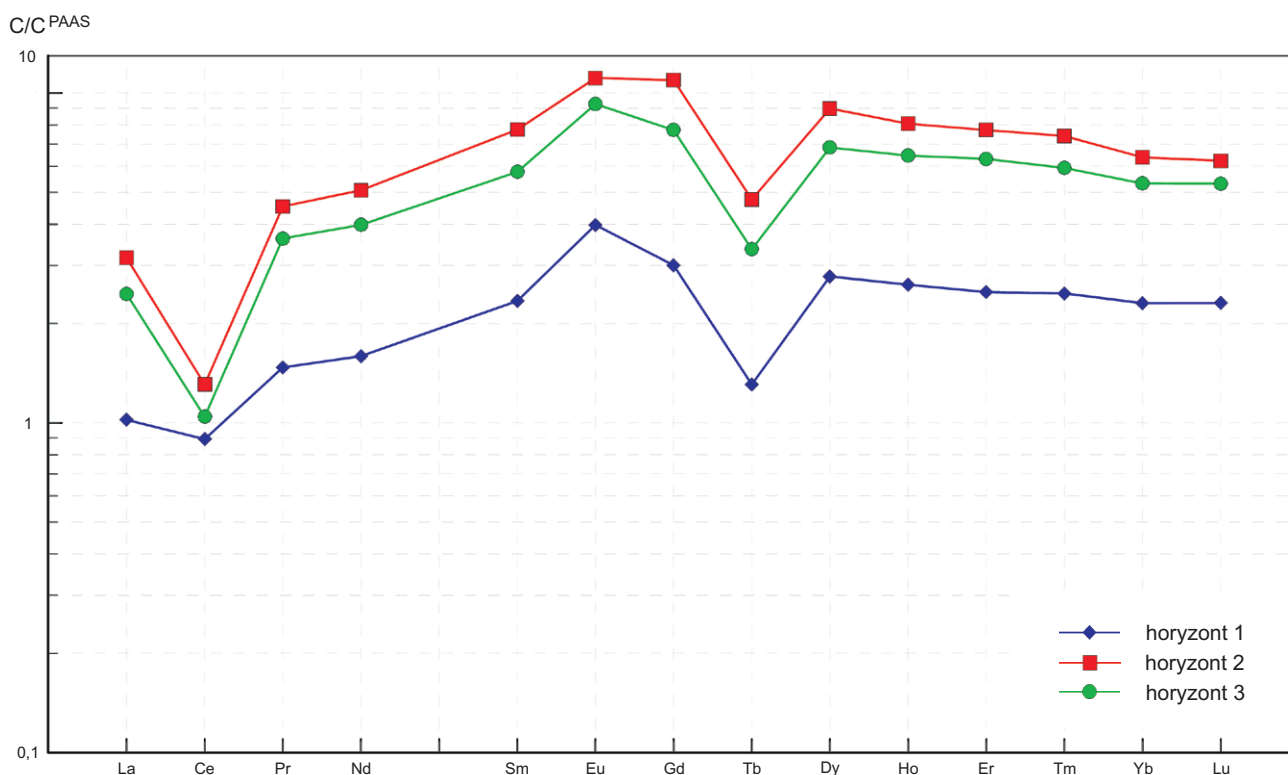


Fig. 4. Rozkład sumy koncentracji pierwiastków ziem rzadkich znormalizowanych do PAAS (Taylor, McLennan, 1985) w osadach powierzchniowych dwóch bloków (KR2 i KR5) w Strefie Rozłamowej Clarion-Clipperton, w sektorach Korei Południowej

PAAS-normalized (Taylor, McLennan, 1985) REE distribution in the surface sediments of two blocks (KR2 and KR5) of the Korea Allocated Area in the southern and northern parts of the Clarion-Clipperton Fracture Zone

przewyższają konkrecje znajdujące na Atlantyku (Kotliński i in., 1997).

Problematyką pierwiastków śladowych oraz metali ziem rzadkich i itru w konkrecjach polimetalicznych z pola IOM zajmowali się autorzy bułgarscy (Dimitrova i in., 2014) oraz słowaccy (Franzen, Balaz, 2012). Badania wykazały, że stosunek Mn/Fe w konkrecjach jest wyższy od 4 i zbliżony do wartości występujących w typie diagenetycznym. Zawartości Cu i Ni są również wyższe niż średnie dla CCFZ, co sugeruje diagenezę zachodzącą w warunkach tlenowych. Badane konkrecje charakteryzują się wzbogaceniem LREE w stosunku do HREE, negatywną do pozytywnej anomalią cerową, a także słabą ujemną anomalią europową. Nietypową dla hydrogenicznych i diagenetycznych tlenkowych skupień Fe-Mn negatywną anomalią Ce, przy jednoczesnej przewadze lekkich pierwiastków ziem rzadkich, autorzy tłumaczą procesami mieszania się REE wychwytywanych z wody oceanicznej oraz dostawą materiału jonowego ze źródeł hydrotermalnych wulkanizmu podmorskiego typu MORB (*Mid-Ocean Ridge Basalt* – bazalt grzbietów śród-oceanicznych) i OIB (*Oceanic Island Basalt* – bazalt wysp oceanicznych). Σ REE w konkrecjach waha się od 266 do 1574 ppm i jest wyższa niż średnia dla konkrecji pochodzących z CCFZ (813 ppm). Jednocześnie trzykrotnie przewyższa średnie zawartości w osadach eupelagicznych

z tego samego poligonu, analizowanych w niniejszej pracy (288,81 ppm). Należy zaznaczyć, że Σ REY i Σ HREE silnie pozytywnie korelują z zawartościami P i Fe.

Geochemię konkrecji polimetalicznych, mikrokonkrecji i osadów towarzyszących w części pola złożowego Clarion-Clipperton, położonego na zachód od poligonu IOM (12°–12°40'N, 137°40'–138°50'W), analizowali również autorzy rumuńscy (Duliu i in., 2009). Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na znaczne wzbogacenie konkrecji i mikrokonkrecji w Ni i Cu względem osadów, deficyt LREE względem HREE oraz negatywną anomalię Ce. Analizy statystyczne, obejmujące korelacje zawartości składników głównych i śladowych w poszczególnych generacjach przyrostu konkrecji a ich koncentracją w UCC (*Upper Continental Crust* – górna skorupa kontynentalna), NASC (*North American Shale Composite*) i pacyficznymi oraz indyjskimi bazaltami typu MORB, wskazują na istotny związek między składnikami głównymi, znajdującymi się w jądrach konkrecji i mikrokonkrecjach z CCFZ a bazaltami MORB. Ilość pierwiastków śladowych (z wyłączeniem Ni i Cu) koreluje bardziej ze znormalizowanymi zawartościami UCC i NASC, wskazując na silne, istotne zależności pomiędzy koncentracjami składników głównych (TiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5) w zewnętrznej generacji konkrecji i jądrze ($r = 0,97$), zewnętrzną warstwą i osadem ($r = 0,91$), a także

jądrem i osadem ($r = 0,98$). Cytowani autorzy, bazując na wynikach wykonanych analiz statystycznych oraz obecności smektytów, illitu, kaolinitu oraz chlorytów w osadach eupelagicznych, wskazują, że głównym źródłem składników są w tym przypadku strefy aktywności hydrotermalnej w obszarze Wypiętrzenia Wschodniopacyficznego, a materiał w formie jonowej i zawieszony jest transportowany przez wodę Pacyficznego Prądu Północnorównikowego w kierunku zachodnim.

Obecne poglądy na temat występowania pierwiastków ziem rzadkich w konkrecjach polimetalicznych wskazują, że są one związane z hydrogenicznymi tlenowodorotlenkami żelaza i diagenetycznymi (w mniejszej ilości hydrotermalnymi) hydroksyapatytami wzbogaconymi diadochowo w Fe (Dubinin i in., 2008; Duliu i in., 2009). Jak uzupełniają Prakash i in. (2012), REY w hydrotermalnych tlenkach są powiązane z fazami tlenowodorotlenkowymi żelaza, natomiast tlenki hydrogeniczne zarówno z tlenowodorotlenkami żelaza, jak i tlenkami manganu. LREE przeważnie łączą się z fazami tlenkowymi manganu, natomiast HREE z tlenowodorotlenkami żelaza. Inny pogląd przedstawiają Astakhova i Sattarova (2012), analizujące naskorupienia kobaltonośne pochodzące z wulkanów Morza Japońskiego. Ich zdaniem REE nie są absorbowane przez wodorotlenki żelaza czy manganu, ale tworzą oddzielne fazy mineralne o ogólnym składzie mineralnym Ln_2O_3 , gdzie Ln stanowią La-Ce-Pr-Nd, La-Ce-Nd lub rzadziej La-Ce i Ca-Ce-Pr. Źródłem REE w naskorupieniach są według autorek powulkaniczne roztwory gazowo-hydrotermalne. Akumulacja REE w osadach eupelagicznych oraz ich diagenetyczna remobilizacja do konkrecji oraz mikrokonkrecji odbywa się przy udziale fosforanów, na co wskazują wysokie istotne pozytywne korelacje trójwartościowych REE z P_2O_5 . Wiele prac dotyczących geochemii osadów pacyficznych (konkrecji polimetalicznych, mikrokonkrecji, fragmentów naskorupień oraz ilów eupelagicznych) opublikował w ostatnich latach Dubinin (2004), także ze współautorami (Dubinin, Sval'nov, 2000; Dubinin, Sval'nov, 2003; Dubinin, Rimskaya-Korsakova, 2011). W pracach tych poruszono m.in. tematykę zależności pomiędzy koncentracjami REE w konkrecjach i mikrokonkrecjach pochodzących z trzech obszarów o podwyższonej produktywności biologicznej wód powierzchniowych – Basenu Gwatemalskiego, Basenu Peruwiańskiego oraz północnego równikowego Pacyfiku (Dubinin, Sval'nov,

2000). Powyższe wyniki badań wskazują, że skład i koncentracja REE mają wyraźny związek z rozmiarem mikrokonkrecji. Zawartość trójwartościowych REE zmniejsza się wraz ze wzrostem średnicy mikrokonkrecji, natomiast ilość ceru jest zmienna. W przypadku obszarów o małej produktywności biologicznej wód powierzchniowych zwiększenie rozmiaru mikrokonkrecji wiąże się ze zwiększeniem zawartości Ce i w konsekwencji pozytywnej anomalii cerowej. W mikrokonkrecjach regionów o wysokiej produktywności zawartość ceru i anomalia cerowa zmniejszają się wraz z ich wielkością. Ponadto spadkowy trend koncentracji Ce jest bardziej wyraźny niż w przypadku trójwartościowych REE. Obniżeniu koncentracji ceru towarzyszy zwiększenie stosunku Fe/Mn, zarówno w konkrecjach, jak i mikrokonkrecjach. Ich skład jest silnie zróżnicowany, nawet w regionach o podobnych warunkach sedymentacji. Podczas wzrostu mikrokonkrecji w regionach wysokiej bioproduktywności oceanów ich skład stopniowo staje się podobny do konkrecji polimetalicznych i warstwy aktywnej osadu, wskazując na wpływ procesów wczesnej diagenety. Najdrobniejsza frakcja mikrokonkrecji znajduje się pod największym wpływem diagenety na obszarach o niskiej produktywności.

Jak wykazali Yingchun i in. (2009), analizujący skład chemiczny naskorupień kobaltonośnych z podwodnych gór środkowego Pacyfiku, koncentracja ΣREE wynosi od 1420 do 2799 $\mu\text{g/g}$, przy średniej równej 2084 $\mu\text{g/g}$. Przeważają w nich lekkie pierwiastki ziem rzadkich, ze średnią 1724 $\mu\text{g/g}$ i wyraźną pozytywną anomalią cerową. Zawartość ΣREE jest niższa niż w naskorupieniach z obszaru Hawajów, ale wyższa w stosunku do Morza Południowocchińskiego. Taki poziom ΣREE jest zbliżony z koncentracją w naskorupieniach z okolic Wysp Marshalla i naskorupieniami atlantyckimi.

Naskorupienia pochodzenia hydrotermalnego zawierają niewielką ilość pierwiastków ziem rzadkich (od ok. 13 do 52 ppm), przy widocznej negatywnej anomalii cerowej i negatywnej anomalii europejskiej (Fitzgerald, Gillis, 2006). W związku z mniejszą zawartością REE we fluidach hydrotermalnych niż w wodzie morskiej (od 5% do 70%) (Wheat i in., 2002), REE w tym typie naskorupień jest najprawdopodobniej pochodzenia hydrogenicznego. Negatywna anomalia Ce naskorupień ze wschodniej części Pacyfiku waha się od 0,32 do 0,96 i jest znacznie wyższa niż w przypadku wody morskiej oraz zbliżona do fluidów hydrotermalnych.

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania i analizy geologiczno-porównawcze, zmierzające do rozpoznania środowiskowych uwarunkowań koncentracji metali w tlenkowych skupieniach Fe-Mn oraz towarzyszących im osadach eupelagicznych Pacyfiku, wykazały znaczące regionalne odrębności warunków występowania, przebiegu formowania konkrecji i koncentracji metali w osadach. Zróżnicowanie ich koncentracji jest determinowane czynnikami wewnętrznymi (endogenicznymi),

zewnętrznymi (egzogenicznymi) oraz oceanograficznymi. Pierwsza grupa obejmuje czynniki kształtowane w wyniku wewnętrznej energii Ziemi. Są to procesy związane z aktywnością prądów konwekcyjnych oraz procesami magmatycznymi, warunkującymi zarówno aktywność tektoniczną, wulkaniczną, jak i hydrotermalną. Ta grupa czynników, w wyniku kształtowania dna oceanicznego oraz dopływu energii i składników z płaszczu Ziemi, bezpośrednio

wpływa na pozostałe. Czynniki egzogeniczne są związane z formami strukturalnymi dna oceanicznego, które są podporządkowane zachodzącym procesom geodynamicznym. Czynniki oceanograficzne są związane ze zróżnicowaniem hydrochemicznym struktury wód oceanicznych oraz ich dynamiką, co bezpośrednio wpływa na charakter sedymentacji oraz typ tlenkowych skupień Fe-Mn. Należą do nich: bariery geochemiczne (strefa minimalnej zawartości tlenu, OMZ, lizoklina, CCD, rozpuszczanie biogenicznego opalu), ilość materii organicznej w wodach powierzchniowych, zmienność parametrów fizycznych w kolumnie wody i poziomy ruch wody powodujący przemieszczanie składników oraz erozję (Zawadzki, 2015). Na koncentracje metali największy wpływ mają właściwości fizyczno-chemiczne mas wody, pochodzenie składników (w tym oddalenie od ich źródeł), warunki i tempo sedymentacji oraz ukształtowanie i rodzaj dna oceanicznego.

Wśród osadów oceanicznych najwyższe koncentracje REE odnotowano w naskorupieniach kobaltonosnych Oceanu Indyjskiego (średnio 2541 ppm) i Pacyficznej Strefy Naskorupień (2469 ppm). Konkrecje polimetaliczne w przypadku wyłącznej strefy ekonomicznej Wysp Cooka odznaczają się stosunkowo wysoką zawartością REY (1678 ppm). W pozostałych opisywanych lokalizacjach koncentracje REY w konkrecjach są na umiarkowanych poziomach (od 403 do 1039 ppm). O ile w przypadku złóż lądowych (m. in. Bayan Obo w Chinach, Mountain Pass w USA) pierwiastki ziem rzadkich stanowią kopalinę główną lub dominującą, to pozyskiwanie ich z kopalin oceanicznych będzie ubocznym efektem produkcji metali głównych, takich jak: Mn, Ni, Cu i Co (Hein i in., 2013).

Średnia zawartość pierwiastków ziem rzadkich w analizowanych 137 próbkach mulów ilastych krzemionkowych z poligonu IOM H11 wynosi 288,81 ppm. Osady z tego

obszaru nie powinny być obecnie rozpatrywane jako potencjalne i ekonomicznie atrakcyjne źródło uzyskiwania tych metali ziem rzadkich. W nieodległej przyszłości, wskutek prawdopodobnego olbrzymiego wzrostu zapotrzebowania na lantanowce, a także z uwagi na stale rosnące ceny koncentratów REE, mogą stać się alternatywą lub uzupełnieniem dla niedużych, silnie rozproszonych geograficznie i zmiennych pod kątem warunków geologiczno-górnictwowych złóż lądowych. Należy ponadto założyć, że eupelagiczne osady powierzchniowe zawierające konkrecje polimetaliczne będą stanowić w warunkach prowadzonej eksploatacji górniczej surowiec odpadowy. Niewykluczone, że przy odpowiedniej technologii przeróbki REE ich odzyskiwanie będzie ekonomiczne i racjonalne środowiskowo.

Podziękowania. Autorzy pragną podziękować Wspólnej Organizacji Interoceanmetal (*Interoceanmetal Joint Organization*) za udostępnienie próbek osadów do badań.

Badania sfinansowano z grantu Narodowego Centrum Nauki (NCN), projekt nr 2012/07/N/ST10/03561 pt. „Rozpoznanie zależności koncentracji pierwiastków ziem rzadkich i wybranych metali w mulach ilastych krzemionkowych basenu abysalnego NE Pacyfiku (strefa rozłamowa Clarion-Clipperton)”.

Acknowledgements. Authors would like to thank Interocceanmetal Joint Organization (IOM) for samples and scientific cooperation.

The research was partly financed by the National Science Centre, Research project: “Recognition of concentration dependencies of Rare Earth Elements and selected metals in siliceous-clayey silt from the NE Pacific abyssal basin (Clarion-Clipperton Fracture Zone)”. Decision No.: DEC-2012/07/N/ST10/03561.

LITERATURA

- ABRAMOWSKI T., KOTLIŃSKI R., 2011 — Współczesne wyzwanie eksploatacji oceanicznych kopalin polimetalicznych. *Górnictwo i Geoinżynieria*, **35**, 4/1: 41–62.
- ASTAKHOVA N.V., SATTAROVA V.V., 2012 — The REE species and their distribution in ferromanganese crusts in the Sea of Japan. *Russian Geology and Geophysics*, **53**: 649–656.
- CRONAN D., 2014 — Regional and Environmental Variability of Manganese Nodules in the Central South Pacific. *W: The 43rd UMI conference of the International Marine Minerals Society “Harvesting Seabed Minerals Resources in Harmony with Nature”* (red. J.R. Hein i in.). Lisbon, Portugal, 21–28 September.
- DMITROVA D., MILAKOVSKA Z., PEYTCHEVA I., STEFANOVA E., STOYANOVA V., ABRAMOWSKI T., WÄLLE M., 2014 — Trace element and REY composition of polymetallic nodules from the eastern Clarion Clipperton Zone (Northern Pacific Ocean) determined by in situ LA-ICP-MS analyses. *Comptes rendus de l’Académie bulgare des Sciences*, **67**, 2: 267–274.
- DUBININ A.V., 2004 — Geochemistry of Rare Earth Elements in the Ocean. *Lithology and Mineral Resources*, **39**, 4: 289–307.
- DUBININ A.V., RIMSKAYA-KORSAKOVA M.N., 2011 — Geochemistry of Rare Earth Elements in Bottom Sediments of the Brazil Basin, Atlantic Ocean. *Lithology and Mineral Resources*, **46**, 1: 1–16.
- DUBININ A.V., SVAL’NOV V.N., 2000 — Geochemistry of Rare Earth Elements in Micro and Macronodules from the Pacific Bioproductive Zone. *Lithology and Mineral Resources*, **35**, 6: 520–537.
- DUBININ A.V., SVAL’NOV V.N., 2003 — Geochemistry of the Manganese Ore Process in the Ocean: Evidence from Rare Earth Elements. *Lithology and Mineral Resources*, **38**, 2: 91–100.
- DUBININ A.V., SVAL’NOV V.N., USPENSKAYA T.Yu., 2008 — Geochemistry of the Authigenic Ferromanganese Ore Formation in Sediments of the Northeast Pacific Basin. *Lithology and Mineral Resources*, **43**, 2: 99–110.
- DULIU O.G., ALEXE V., MOUTTE J., SZOBOTCA S.A., 2009 — Major and trace element distributions in manganese nodules

- and micronodules as well as abyssal clay from the Clarion-Clipperton abyssal plain, Northeast Pacific. *Geo-Mar. Lett.*, **29**: 71–83.
- EC Staff Working Document, 2007 — Analysis of the Competitiveness of the non energy extractive industry in the EU, SEC (2007) 771, G8 Summit.
- FITZGERALD C.E., GILLIS K.M., 2006 — Hydrothermal manganese oxide deposits from Baby Bare seamount in the Northeast Pacific Ocean. *Mar. Geol.*, **225**: 145–156.
- FRANZEN J., BALAZ P., 2012 — Rare Earth Elements in the Polymetallic Nodules – a New Challenge. *W: The Proceeding of the 23 International Offshore and Polar Engineering Conference*. Rhodes, Greece, 17–22 June: 112–116.
- HEIN J.R., CONRAD T.A., STAUDIGEL H., 2010 — Seamount mineral deposits. A source of rare metals for high-technology industries. *Oceanography*, **23**, 1: 184–189.
- HEIN J.R., KOSCHINSKY A., 2013 — Deep-ocean ferromanganese crusts and nodules. *W: The Treatise on Geochemistry* (red. S. Scott). *Geochem. Miner. Deposits*, **12**: 273–290.
- 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 Geology Reviews*, **51**: 1–14.
- HEIN J.R., SPINARDI F., OKAMOTO N., MIZELL K., THORBURN D., TAWAKE A., 2015 — Critical metals in manganese nodules from the Cook Islands EEZ, abundances and distributions. *Ore Geol. Rev.*, **68**: 97–116.
- ISA (International Seabed Authority), 2010 — A geological model of polymetallic nodule deposits in the Clarion-Clipperton Fracture Zone. *Technical Study*, **6**.
- KATO Y., FUJINAGA K., NAKAMURA K., TAKAYA Y., KITAMURA K., OHTA J., TODA R., NAKASHIMA T., IWAMORI H., 2011 — Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements. *Nature Geoscience*, **4**: 535–539.
- KOTLIŃSKI R., 2001 — Mineral Resources of the World Oceans – Their Importance for Global Economy in the 21st Century. *W: Proceedings of the fourth ISOPE Ocean Mining Symposium*. Szczecin, 23–27 September: 1–7; 23–27.
- KOTLIŃSKI R., 2011 — Pole koncentracji Clarion-Clipperton – źródło surowców w przyszłości. *Górnictwo i Geoinżynieria*, **35**, 4/1: 195–214.
- KOTLIŃSKI R., PARIZEK A., REZEK K., 1997 — Polymetallic nodules – a possible source of Rare Earth Elements. *W: The Proceeding of the second ISOPE – Ocean Mining Symposium*. Seoul, Korea, 24–26 November: 50–56.
- MAZURKIEWICZ B., 2011 — Wydobywanie zasobów surowcowych dna mórz i oceanów naczelnym zadaniem morskiej polityki gospodarczej państwa. *Górnictwo i Geoinżynieria*, **35**, 4/1: 267–282.
- MESSARI S., RUBERTI M., 2013 — Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies. *Resour. Policy*, **38**: 36–43.
- MIĘDZYRESORTOWY Zespół do Spraw Polityki Morskiej Rzeczypospolitej Polskiej, 2014 — Polityka Morska Rzeczypospolitej Polskiej do roku 2020 (z perspektywą do 2030 roku).
- PRAKASH L.S., RAY D., PAROPKARI A.L., MUDHOLKAR A.V., SATYANARAYANAN M., SREENIVAS B., CHANDRASEKHARAM D., KOTA D., RAJU K.A.K., KAISARY S., BALARAM V., GURAV,T., 2012 — Distribution of REEs and yttrium among major geochemical phases of marine Fe-Mn-oxides: Comparative study between hydrogenous and hydrothermal deposits. *Chem. Geol.*, **312/313**: 127–137.
- RAPORT KOMISJI EUROPEJSKIEJ, 2010 — Critical raw materials for the EU. Report of the Ad-hoc Working Group on defining critical raw materials. Internet: http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/files/docs/report-b_en.pdf
- RAPORT KOMISJI EUROPEJSKIEJ, 2014 — Komunikat komisji do parlamentu europejskiego, rady, europejskiego komitetu ekonomiczno-społecznego i komitetu regionów w sprawie przeglądu wykazu surowców krytycznych dla UE i wdrażania inicjatywy na rzecz surowców. Internet: <http://www.ipex.eu/IPEXL-WEB/dossier/document/COM20140297.do> (dostęp: grudzień 2015 r.)
- RAPORT OECD, 2009 — Export restrictions on strategic Raw materials and their impact on trade and global supply. *W: Workshop on raw materials* (red. J. Korianek, J. Kim). OECD Headquarters. Paris, 30 October. Internet: <http://www.oecd.org/dataoecd/39/30/43934153.pdf> (dostęp: grudzień 2015 r.)
- VON STACKELBERG U., 2000 — Manganese Nodules of the Peru Basin. *W: Handbook of Marine Mineral Deposits* (red. D. Cronan): 197–238. CRC Press, London.
- TAYLOR S.R., McLENNAN S.M., 1985 — The continental crust: its composition and evolution. Blackwell Scientific Publications, Carlton.
- WHEAT C.G., MOTT L.M., RUDNICKI M., 2002 — Trace element and REE composition of a low-temperature ridge-flank hydrothermal spring. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**: 3693–3705.
- YINGCHUN C., JIHUA L., XIANGWEN R., XUEFA S., 2009 — Geochemistry of rare earth elements in cobalt-rich crusts from the Mid-Pacific M seamount. *J. Rare Earths*, **27**, 1: 169–176.
- ZAWADZKI D., 2013 — Stan rozpoznania i możliwości pozyskiwania metali strategicznych z polimetalicznych kopalni oceanicznych. *Prz. Geol.*, **61**, 1: 45–53.
- ZAWADZKI D., 2015 — Środowiskowe uwarunkowania koncentracji metali w tlenkowych skupieniach Fe-Mn oraz towarzyszących osadach eupelagicznych Pacyfiku [pr. doktor.]. Uniwersytet Szczeciński, Szczecin.

SUMMARY

The study deals with the potential and suitability of selected eupelagic sediments (siliceous-clayey silts) and hydrogenic marine ferromanganese oxides (polymetallic nodules and cobalt-rich manganese crust) as a possible resource of rare earth elements (REE). A total of 137 surface sediment samples from the Interoceanmetal Joint

Organization (IOM) H11 Fe-Mn nodule deposit (Fig. 2), eastern part of the Clarion-Clipperton nodule field (located the Clarion-Clipperton Fracture Zone – CCFZ; tropical Pacific) were collected using a box corer during a research cruise of the R/V Yuzhmorgeologiya. The chemical composition of samples was analysed after 4-acid digestion by

inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and compared with available literature data of REE concentration in marine ferromanganese oxides and eupelagic sediments from the prospective ocean areas.

The samples were categorised according to three lithological horizons: semi-liquid geochemically active surface layer A (0–5 cm), middle horizon B (9–17 cm), and bottom horizon C (25–30 cm). The geochemical analysis shows the total rare earth elements and yttrium (Σ REY) contents in the investigated samples range from 199.99 ppm to 616.56 ppm with an average of 288.81 ppm. The total HREE (heavy rare earth elements: from Tb to Lu) varies from 54.27 ppm – 214.22 ppm with an average of 83.36. The highest averages of REY and Σ LREE (light rare earth elements: from La to Gd) are in horizon C (284.80 and 183.34 respectively). The highest average of Σ REY is observed in horizon B – 82.19 ppm.

The ICP-MS results were normalized to Post-Archean Australian Shale (PAAS, Taylor, McLennan, 1985). The REE distribution is similar for each horizon and marked by a negative Ce anomaly (0.34–0.81), weak positive Eu anomaly (1.07–1.30), enrichment of MREE compared to LREE (Fig. 3) and slight depletion compared to HREE, which is typical of sediments with low sedimentation rates and distant from the sources of terrigenous sediments.

Comparative study of average REY concentration in polymetallic nodules and cobalt-rich manganese crusts from the selected areas of the global ocean reveals the highest content of REY in cobalt-rich manganese crust of the Indian Ocean (2541 ppm), Pacific Crust Zone (2470 ppm) (PCZ – the area of seamounts in the central and western equatorial Pacific, from the equator area to 20°N latitude) and Northern Pacific (2487 ppm) (non – PCZ). Polymetallic nodules are characterized by intermediate concentration of REY (403–1039 ppm) and the variations of composition depend on genetic types of nodules. Noteworthy is the high REY concen-

tration in polymetallic nodules in the Cook Island Exclusive Economic Zone (EEZ) (1678 ppm). Many of the land-based mines are extracting REEs as the primary ore, whereas REEs in the nodule and crust deposits would be extracted as a by-product of the focus metals Mn, Ni, Cu, and Co (Hein *et al.*, 2013).

The research and geological-comparative analysis aimed at the identification of environmental determinants of the concentration and distribution of the metals in marine ferromanganese oxides and hosted sediments in the Pacific Ocean. They have shown significant regional variations in the occurrence, mechanism of deposit formation and concentration of the metals in the sediments. Variability in the concentration of metals is determined by endogenous, exogenous and oceanographic factors. The first group includes factors formed as a result of the Earth's internal energy. These are the processes associated with convection currents and magmatic activity, determining tectonic, volcanic and hydrothermal activity. This group of factors determines the seafloor type and the supply of energy and components from the Earth's mantle, directly affecting the other groups of factors. Endogenous factors are related to the seafloor geomorphic features subordinate to geodynamic processes. Oceanographic factors are associated with hydrochemical variation of the oceanic water structure, as well as its dynamics which directly affects the nature of sedimentation and the type of marine ferromanganese oxides. These include the geochemical barrier (oxygen minimum zone, lysocline, CCD, dissolution of biogenic opal), the amount of organic matter in surface waters, the variability of physical parameters in the water column as well as the horizontal movement of water causing the movement of components and erosion (Zawadzki, 2015). Physicochemical properties of the water masses, origin of the components (including distance from their sources), sedimentation conditions and rate, as well as seafloor forms and types, have the greatest impact on the concentration of the metals.

