

深海多金属结核资源提取(专题)

引文格式:彭俊,王垣智,卢翔,等.典型深海多金属结核工艺矿物学研究[J].中国有色冶金,2026,55(4):1-10.

Peng Jun, Wang Yuanzhi, Lu Xiang, et al. Process mineralogy of typical deep-sea polymetallic nodules [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2026, 55(4): 1-10.

典型深海多金属结核工艺矿物学研究

彭俊,王垣智,卢翔,尚浩东,魏宇轩

(长沙矿冶研究院有限责任公司,湖南长沙 410012)

[摘要] 深海多金属结核广泛分布于海底,富含锰、铁、钴、镍、铜等金属元素,具有显著的经济价值。为最大限度利用这些金属资源,本研究对深海多金属结核进行了系统性矿物学分析,研究内容涵盖化学成分分析、形态特征表征、相结构评估及显微观察。采用X射线衍射(XRD)、全元素化学分析、粒度分析、扫描电镜能谱(SEM-EDS)和傅里叶变换红外光谱(FT-IR)等方法,系统研究了结核的矿物组成,结果显示,多金属结核的主要矿物成分包括锰橄榄石、锰尖晶石和霞石,结晶度较低;化学相分析表明,锰、铁、铜、钴、镍主要以氧化物形式存在。铁矿物多以细粒胶体或隐晶态存在于结核外壳层和核心岩屑中,导致无法通过机械选矿实现富集分离;硅铝质脉石矿物如石英和霞石,主要集中在岩屑、黏土团簇中,或分散在富铁微层内,进一步增加了机械分离的难度。多金属结核的化学成分极为复杂,含有多种元素,其中钴、镍、铜(Co+Ni+Cu)等高价金属总含量为2.28%,锰和铁的含量分别为28.51%和9.06%。此外,钼、钨、钽、钇等具有潜在经济价值的微量元素也存在于其中。由于多金属结核中的自生矿物颗粒极其细小,镍、钴、铜、锰等金属元素紧密共生,导致传统选矿方法难以奏效,冶金加工成为从深海多金属结核中提取高价金属的唯一可行途径。

[关键词] 深海多金属结核;高价金属提取;工艺矿物学;块度分析;湿度分析;化学成分分析;物相分布;热重分析

[中图分类号] P57; P744; TF81 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2026)04-0001-10
DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2026.04.001

0 引言

海洋多金属结核是具有暗褐色、灰黑色或黑色的多矿物微球状集合体,表面呈暗色光泽且光滑均匀^[1,2]。这类结核结构复杂、紧密交织,通常结晶度较低,常以非晶态存在^[3,4]。其核心主要由厚度约0.2~1.8 mm的同心层状黏土矿物构成,外层则由

厚度约0.1~0.5 mm的薄层状铁锰矿物组成。这些结构呈现内斜纹和斑状纹理特征。结核中的锰元素主要以水合氢氧化锰矿、水合方钠石和钡镁锰矿的形式存在,结晶度低且颗粒细小。氧化锰(MnO)和二氧化锰(MnO₂)占总锰含量的20%~30%。铜元素以Cu²⁺和氧化亚铜(CuO)形式存在,占比1.0%~1.3%,钴则主要以二价态(Co²⁺)、氧化钴(CoO)和氧化高钴(Co₂O₃)形式存在,约占0.25%。镍元素以二价态(Ni²⁺)、氧化镍(NiO)和二氧化镍(NiO₂)形式存在,占比1.1%~1.4%^[5,6]。这些金属均未以纯态存在,而是以均匀块状相态嵌入铁锰矿物的晶格间隙中^[7,8]。当含水量不超过25%时,结

[收稿日期] 2026-02-18 [修订日期] 2026-04-16

[录用日期] 2026-04-18 [出版日期] 2026-08-01

[基金项目] 国家重点研发计划(2024YFC2815500)。

[第一作者] 彭俊(1987—),男,江西赣州人,博士,正高级工程师,硕士生导师,主要从事有色金属提取与分离研究。

核集合体的剪切强度约为 $5 \sim 6 \text{ kPa}^{[9]}$, 干矿物密度范围为 $1.0 \sim 2.45 \text{ g/cm}^3$ 。这类结核体极易沿表面裂隙断裂, 形成尺寸为 $1.0 \sim 1.5 \text{ cm}$ 的棱角状颗粒。其内部比表面积高达约 $100 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}^{[3,10]}$, 比基质岩石的孔隙率更高。这类结核体常见于太平洋、印度洋和大西洋海底沉积物表层, 埋藏深度达 $4\,000 \sim 6\,000 \text{ m}$ 。仅在经济可行的太平洋锰结核矿区, 预估储量就达 $1.6 \times 10^{12} \text{ t}$, 包含约 $2 \times 10^{11} \text{ t}$ 锰、 $9 \times 10^9 \text{ t}$ 镍和 $3 \times 10^9 \text{ t}$ 钴。这些储量远超陆地同类矿床, 使海洋多金属结核成为新兴高科技与绿色技术领域最具潜力的矿物资源^[5,11-16]。深海多金属结核的开采已成为重点研究方向, 这主要归因于其复杂的矿物成分。正如先前研究所述, 过程矿物学在冶金应用中发挥着关键作用。通过分析矿石中矿物的成分、结构及理化性质, 该学科为冶金工艺的制定、优化和提升提供了科学依据。这种方法不仅

能提高金属提取效率, 还能降低能耗并减少环境污染^[17-22]。

从深海多金属结核中高效提取有机金属化合物长期面临重大挑战, 科研人员一直在探索提升高价金属提取率的方法, 本文对深海多金属结核进行了全面的矿物学特征分析, 试图为破解这一难题提供基础资料。

1 试验原料与试验方法

1.1 试验原料

本研究使用的深海多金属结核采自东太平洋区域。如图1所示, 这些结核的尺寸差异显著, 长度和直径介于 $10 \sim 100 \text{ mm}$ 之间, 平均尺寸为 $30 \sim 50 \text{ mm}$, 呈现深褐色或黑色外观, 表面光滑平整。结核形态以椭圆形、扁平状或球形为主, 形似葡萄串状簇群或分生孢子体结构。



图1 深海多金属结核矿样

Fig. 1 Deep-sea polymetallic nodule ore sample

1.2 分析方法

1.2.1 物理性能的测定

1) 块度分析。块度分析是将由不同尺寸矿石块组成的试样分成若干类别, 以确定每个类别的重量产率和块度分布率。

2) 自然湿度。选取10个长度和直径各异的多金属结核样本进行研究, 先用毛巾擦去结核表面多余的水分, 随即用电子秤快速称量其湿重(m_1); 随后将结核置于空气中静置10 d以去除多余水分, 接着将其放入 105°C 的烘箱中烘干至恒重, 并分别测量各结核的干重(m_2)。通过式(1)计算自然湿度。

$$W_1 = (m_1 - m_2) / m_2 \times 100\% \quad (1)$$

式中: W_1 为自然湿度, %; m_1 为湿结核的重量, g; m_2 为烘干后结核的重量, g。

3) 绝对湿度。选取10个不同粒径的代表性结核样本, 将这些结核进行空气干燥至恒重后称重(M_1), 随后在 105°C 的烘箱中干燥至恒重并再次称重(M_2)。绝对湿度(W_2)通过式(2)计算得出。

$$W_2 = (M_1 - M_2) / M_2 \times 100\% \quad (2)$$

式中: W_2 为绝对湿度, %; M_1 为自然干燥结核的重量, g; M_2 为干燥结核的重量, g。

1.2.2 元素组成测定

首先采用X射线荧光仪(XRF, Bruker S4 PIONEER)对深海多金属结核的化学成分进行分析; 然后根据XRF分析结果, 采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)对主要元素Fe、Pb、Zn、Cu、Ag、S、As和Cd进行定量测定。

原料中主要元素的含量测定流程如下: 首先将

样品置于100℃高温干燥3 h,随后进行粉碎处理并过200目(筛孔小于0.074 mm)筛网,获得粒径74 μm的颗粒。取0.5 g样品精确称量后置于50 mL聚四氟乙烯(PTFE)瓶中,加入王水溶液。样品在120℃条件下进行4 h消解反应。消解完成后过滤得到滤液并转移至100 mL容量瓶,用去离子水稀释后,采用电感耦合等离子体-光学发射光谱仪(ICP-OES, Optima 5300 DV)对铜、钴、镍、锰、铁等元素进行分析检测。

1.2.3 相组成测定

采用日本理学Ultima IV型X射线粉末衍射仪(使用Cu-K α辐射源,扫描速率5°/min)对原料的相组成进行分析。根据XRD结果,进一步通过化学分析研究锰、铁、铜、钴和镍的相组成。实验中将主要相之一溶解于预处理溶剂,待完全溶解后用真空过滤器过滤浸出液,所得残渣用于后续相分析。同时,上清液与滤液均采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)进行检测。铜的化学相分析方法如图2所示,铁的分析方法见图3-6,镍和钴的分析方法见图7,锰的分析方法见图8。

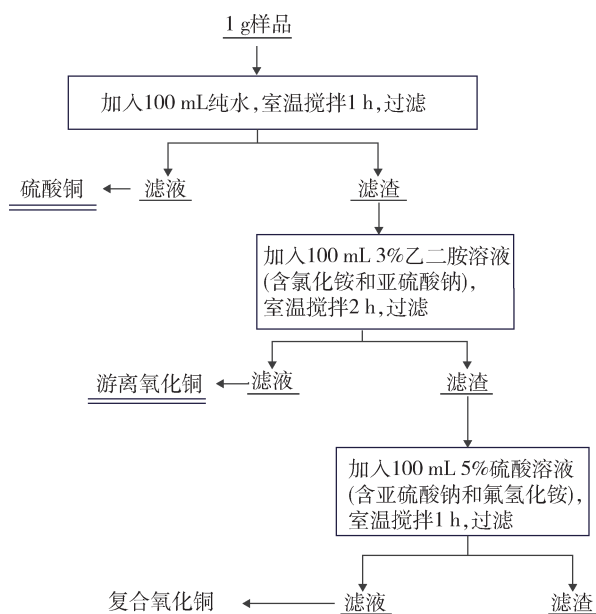


图2 锰结核矿中铜的化学相分析方法

Fig. 2 Chemical phase analysis method for Cu in manganese nodule ores

1.2.4 其他分析

粒度分布分析采用Malvern Mastersizer 3000激光散射粒度分析仪完成。扫描电子显微镜(SEM,

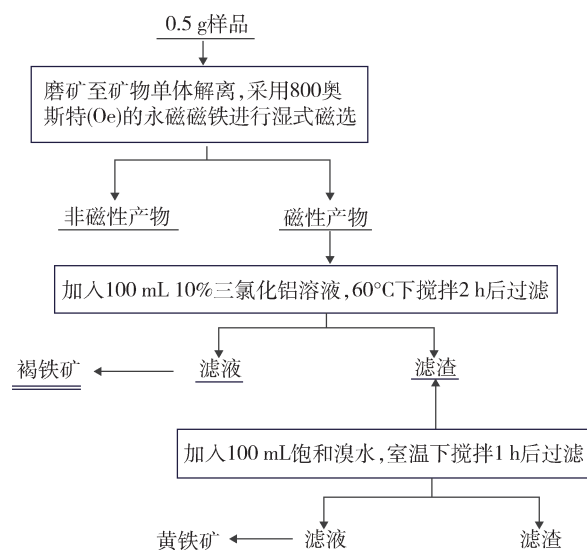


图3 锰结核矿中褐铁矿和黄铁矿的化学相分析方法

Fig. 3 Chemical phase analysis method of limonite and pyrite in manganese nodules

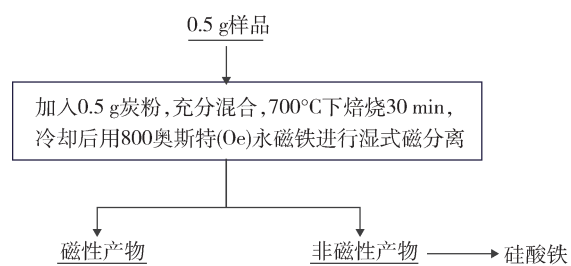


图4 锰结核矿中硅酸铁的化学相分析方法

Fig. 4 Chemical phase analysis method for iron silicate in manganese nodule ores

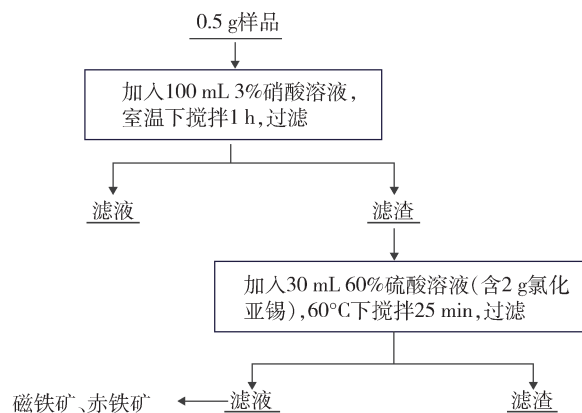


图5 锰结核矿中磁铁矿和赤铁矿的化学相分析方法

Fig. 5 Chemical phase analysis method for magnetite and hematite in manganese nodule ores

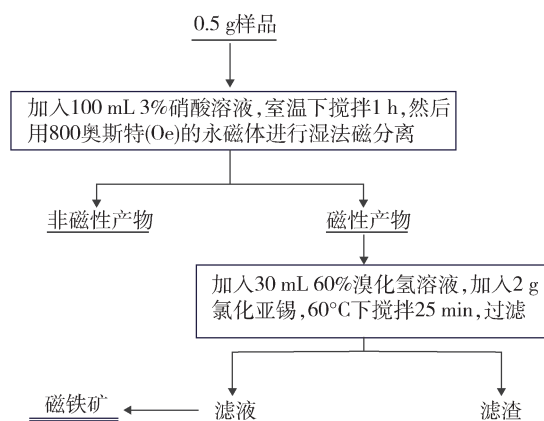


图6 锰结核矿中磁铁矿的化学相分析方法

Fig. 6 Chemical phase analysis method for magnetite in manganese nodule ores

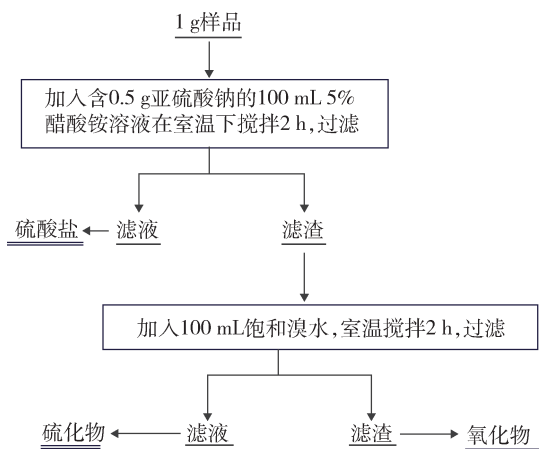


图7 锰结核矿中镍、钴的化学相分析方法

Fig. 7 Chemical phase analysis method for Ni and Co in manganese nodule ores

TESCAN MIRA4型)配合能谱仪(EDS)进行SEM-EDS分析。原料水分含量测定使用石吉泰兹公司JT-L1/L2型矿石水分测试仪完成。结核材料结构表征采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, iS20, Thermo Fisher Scientific)进行。高温性能测试则通过METTLER TOLEDO-TGA2型热重分析仪同步热分析系统完成。

2 分析结果

2.1 多金属结核的形态和特征

2.1.1 外部形态

这些结核经水冲洗去除残留海盐后,自然晒干。结核表面覆盖着一层浅色黏土质物质,内部结构松散,内层呈白色或浅棕色,外层为深灰色。天

然风干的多金属结核质地脆硬,这意味着在冶金加工过程中粉碎研磨所需的能耗更低,从而有效降低整体加工成本。

2.1.2 块度分析

块度分析是将由不同粒度的矿石组成的试样分成若干类别,以确定各类别的重量产率和块度分布率,该分析可为矿石收集和浮选作业提供重要的参数。将160 kg结核矿分成20 kg的批次,用游标卡尺测量结核的长度和直径,并根据不同的尺寸范围对结核进行分类和称重,结果见表1。

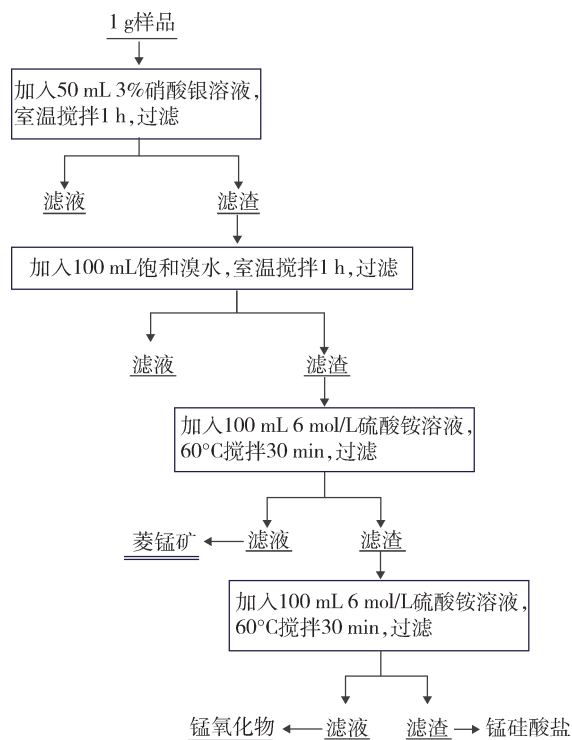


图8 锰结核矿中锰的化学相分析方法

Fig. 8 Chemical phase analysis method for Mn in manganese nodule ores

表1 块度分析结果

Table 1 Block size analysis results

粒径/mm	<10	10~20	20~30	30~40	40~50	>50
质量/kg	0.50	2.42	1.65	9.32	4.85	1.26
含量/%	2.50	12.10	8.25	46.60	24.25	6.30

表1数据表明,这些结核的尺寸分布范围较广,长度和直径从不足10 mm到超过50 mm不等。不过大部分结核集中在30~50 mm区间,占总质量的70.85%。这说明该区域多金属结核的尺寸分布对矿

石开采非常有利,既减少了需要破碎处理的大块粗结核,又降低了泥浆清除过程中细小结核的流失量。这些优势条件为高效开采结核矿提供了良好保障。

采用化学分析(ICP-OES)对不同块度的结核元素组成进行检测,结果见表2。

表2 不同块度结核各元素含量

Table 2 Content of each element in different block sizes

块度/mm	元素含量(质量分数)/%				
	Mn	Fe	Cu	Ni	Co
<10	22.01	5.66	0.83	1.02	0.26
10~20	22.43	5.71	0.82	1.08	0.27
20~30	22.74	5.64	0.84	0.99	0.26
30~40	22.92	5.73	0.84	1.03	0.26
40~50	22.85	5.81	0.80	1.07	0.25
>50	23.32	5.62	0.85	1.09	0.27
平均值	22.71	5.70	0.83	1.05	0.26

结果表明,锰、铁、铜、镍、钴等主要金属的浓度在不同块体尺寸中基本保持一致,没有明显的富集或贫化现象。

2.1.3 湿度测量

海洋多金属结核形成于海底,具有高孔隙度特征,并含有多种水体形态,包括地表水、裂隙水、孔隙水、吸附水和结晶水。这些不同形态的水体导致结核在干燥和湿润条件下,其硬度、机械性能、磨蚀性及密度均存在差异。湿度通常分为自然湿度和绝对湿度两种类型:自然湿度指结核处于自然状态时所含的全部水分,而绝对湿度则表示去除地表湿气、孔隙水及其他储存水后残留的水分含量。

1)自然湿度。不同长度和直径结核的自然湿度测量结果见表3。结果表明,结核的天然含水量随颗粒大小而变化,通常随着颗粒的增大而增加,这一趋势可能是由于较大的颗粒具有较大的孔隙度和较高的含水量。

2)绝对湿度。不同长度和直径结核的绝对湿度测量结果见表4。实验数据显示,不同长度和直径的结核体绝对湿度差异微乎其微,仅在11%~15%之间波动。相较于其他海域结核体,该区域的绝对湿度相对较低^[23-28],这表明火法冶炼过程中去除吸附水所需的能量也相应减少。通过日晒或自

然风干即可有效完成预处理,随后经过短暂干燥期后即可进行炉内熔炼。

表3 不同长度和直径的结核的自然湿度分析结果

Table 3 Results of natural humidity measurements of nodules of different lengths and diameters

粒径/mm	<10	10~20	20~30	30~40	40~50	>50
m_1/g	40.78	59.23	154.52	234.41	351.62	421.42
m_2/g	32.55	45.63	118.45	180.42	264.52	310.53
W/%	25.27	29.80	30.45	29.92	32.93	35.71

表4 不同长度和直径的结核的绝对湿度分析结果

Table 4 Results of absolute humidity measurements of nodules of different lengths and diameters

粒径/mm	<10	10~20	20~30	30~40	40~50	>50
M_1/g	35.34	50.55	130.35	199.98	296.91	351.82
M_2/g	31.76	44.85	116.24	178.67	262.14	307.65
W/%	11.27	12.71	12.14	11.93	13.26	14.36

2.2 化学成分分析

本研究采用160 kg多金属结核样本进行小规模实验室测试。原料初步通过X射线荧光分析(XRF)检测,结果详见表5。表5中XRF分析全面分析了多金属结核中元素组成,初步了解了结核中有价金属元素的含量。为交叉验证分析结果的可靠性和减少后续试验计算误差,采用准确度更高的化学分析方法对多金属结核主要元素进行检测。表6汇总了多金属结核主要元素的化学分析数据。结果显示,钴、镍和铜的总含量为2.28%,锰含量为28.51%,铁含量为9.06%。

表5 深海多金属结核XRF分析结果(质量分数)

Table 5 XRF analysis results of deep-sea polymetallic nodules (mass fraction) %

元素	O	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	V
含量	32.4	1.89	2.51	3.08	7.99	0.42	1.14	1.01	0.56	0.05
元素	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Mo	Ba	
含量	28.73	8.95	0.31	0.95	0.86	0.14	0.07	0.06	0.19	

2.3 物理相和结构

2.3.1 XRD分析

原料的XRD分析结果如图9所示。数据显示,锰结核矿主要由霞石、锰尖晶石和锰橄榄石组成,衍射峰宽泛且分散,表明结晶度较差;未观察到铁

表6 多金属结核主要金属元素含量分析结果
(质量分数)

Table 6 Analysis results of main element contents in polymetallic nodules (mass fraction) %

元素	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Si	Al	Ca	Mg
含量	28.51	9.06	0.28	0.98	0.88	7.51	3.05	1.07	2.44

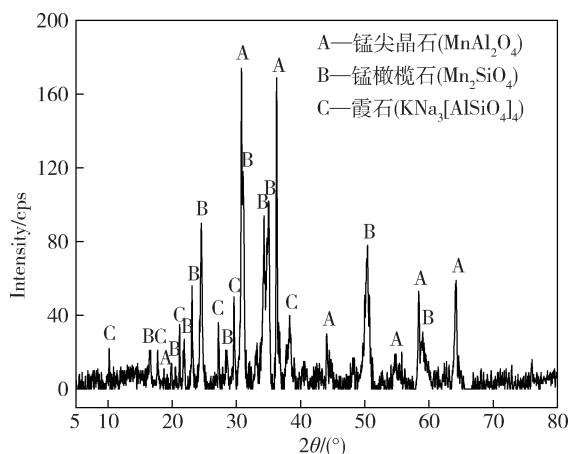


图9 多金属结核的XRD谱图

Fig. 9 XRD spectrum of polymetallic nodules

矿物的衍射峰,说明结核中的铁矿物颗粒极其细小且结晶度极低。XRD谱背景呈现无序状态,这可能是由于铁矿物分布广泛所致,这些铁矿物主要存在于结核内外壳层及碎屑核心中,以细粒胶体或隐晶形态广泛分布,因此无法通过机械加工手段富集分离,必须借助冶金技术进行回收或去除。结核中的脉石矿物以霞石为主,主要集中在岩屑、黏土中,或分散于结核富铁微层内,这些脉石矿物同样难以通过机械加工手段分离。

2.3.2 化学相分析

XRD谱图主要显示锰相,未观察到钴、镍或铜的明显相。因此,对主要价金属元素(Mn、Fe、Cu、Co、Ni)的化学相进行了分析,结果分别列于表7—11。

分析结果表明,多金属结核中的高价态金属元素锰、铁、铜、钴、镍主要以氧化物形式存在,结合

表7 Mn相组成

Table 7 Mn phase composition

含Mn物相	菱锰矿	锰氧化物	锰硅酸盐	总和
含量(质量分数)/%	1.03	27.38	0.1	28.51
占比/%	3.61	96.04	0.35	100

表8 Fe相组成

Table 8 Fe phase composition

含Fe物相	菱铁矿	磁铁矿	赤铁矿	黄铁矿	硅酸铁	总和
含量(质量分数)/%	0.11	0.05	8.39	0.004	0.51	9.06
占比/%	1.21	0.55	92.56	0.04	5.63	100

表9 Cu相组成

Table 9 Cu phase composition

含Cu物相	游离氧化铜	复合氧化铜	硫化铜	硫酸铜	总和
含量(质量分数)/%	0.1	0.78	0.002	0.001	0.88
占比/%	11.33	88.34	0.23	0.11	100

表10 Co相组成

Table 10 Co phase composition

含Co物相	脉石	氧化钴	硫化钴	硫酸钴	总和
含量(质量分数)/%	0.002 6	0.28	0.000 4	0.000 2	0.28
占比/%	0.93	98.87	0.14	0.07	100

表11 Ni相组成

Table 11 Ni phase composition

含Ni物相	硫酸盐	镍硫化物	镍氧化物	总和
含量(质量分数)/%	0.000 2	0.01	0.97	0.98
占比/%	0.02	1.02	98.97	100

XRD分析结果可知,锰主要以高氧化态氧化物形式存在,而铜、钴、镍、铁则分别以氧化铜、氧化钴、氧化镍和赤铁矿的形式存在。

2.3.3 矿石结构特征

为进一步探究原料的结构特征,开展了傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析,结果如图10所示。

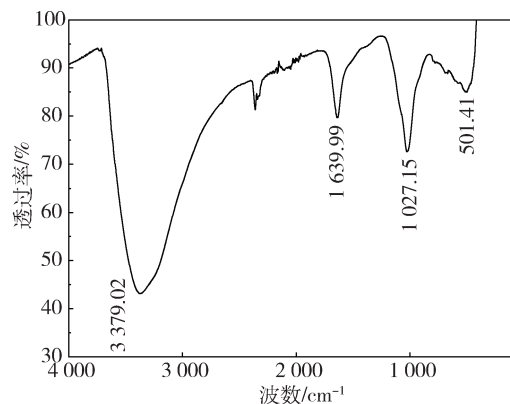


图10 多金属结核的FT-IR光谱

Fig. 10 FT-IR spectrum of polymetallic nodules

由图10可知, $3\,379.02\text{ cm}^{-1}$ 处的宽强吸收峰,对应O—H键的伸缩振动,直观证实矿物中存在大量分布于孔隙的吸附水与结构水,如 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的羟基、 $\delta\text{-MnO}_2$ 层间水,这一特征与结核深海高湿成矿环境一致,也为后续冶金需先经脱水预处理提供直接图像依据; $1\,027.15\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰,对应OH键的弯曲振动与Mn—O—Mn键的不对称伸缩振动叠加信号,前者源于铁锰氢氧化物的羟基结构,后者为 $\delta\text{-MnO}_2$ 层状结构的典型标志,结合峰形宽缓特征,可判断铁锰氧化物以低结晶度形式为主,与XRD“衍射峰宽泛分散、结晶度差”的结论完全吻合。 501.41 cm^{-1} 处的吸收峰对应 $[\text{FeO}_6]^{9-}$ 或 $[\text{MnO}_6]^{8-}$ 八面体结构的伸缩振动,揭示 Fe^{3+} 与 Mn^{4+} 以六配位形式构成矿物基本骨架,证实铁锰氧化物的结构稳定性;图谱中未出现Co—O、Ni—O、Cu—O的独立官能团峰,结合化学相分析“高价金属以氧化物形式

存在”的结果,可明确Co、Ni、Cu通过类质同象嵌入铁锰氧化物晶格,无独立矿物相可通过物理方法分选。

综上,FT-IR图谱表明,结核主要由低结晶度铁锰氢氧化物构成,含大量水分与稳定的铁锰八面体结构,高价金属嵌入晶格且脉石与金属氧化物显微共生。该特征使传统选矿依赖的“表面性质差异”“磁性差异”失效,同时为后续冶金提出两点要求,一是预处理温度需高于 400°C 以脱除 $3\,379.02\text{ cm}^{-1}$ 峰对应的水分与羟基,二是需采用还原体系破坏 $1\,027.15\text{ cm}^{-1}$ 峰对应的 $\delta\text{-MnO}_2$ 层状晶格,进一步印证冶金加工是提取高价金属的唯一可行途径。

2.3.4 热重差热分析

为确定还原气氛下多金属结核各工艺的具体反应温度,对原料在氮气气氛中进行TG-DTA分析,升温速率为 10 K/min ,结果如图11所示。

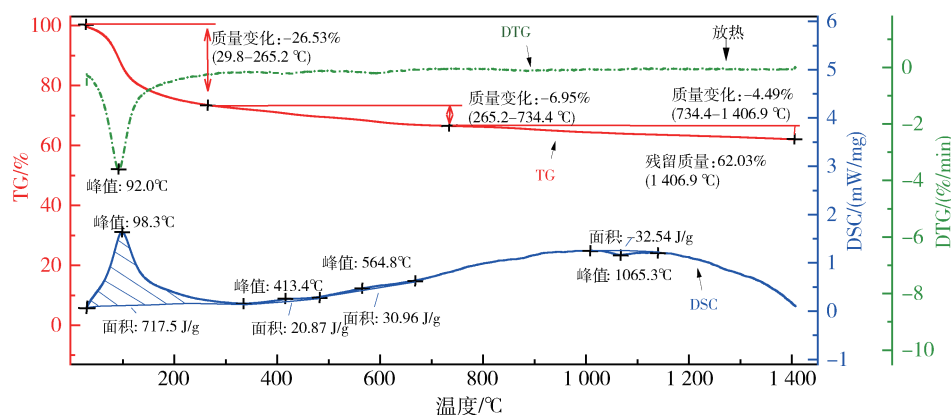


图11 多金属结核的TG-DTA分析结果

Fig. 11 TG-DTA analysis results of polymetallic nodules

在 $29.8\sim 265.2^\circ\text{C}$ 温度区间,原料持续失重26.53%,主要源于游离水和晶间水的去除。当温度升至 $265.2\sim 734.4^\circ\text{C}$ 时,失重率降至6.95%,这主要是由于晶间水的析出。超过 734.4°C 后,失重率低于5%。 424.8°C 处的吸热峰与羟基脱除现象,配合 800 cm^{-1} 附近的傅里叶变换红外光谱(FT-IR)特征峰,共同证实了菱铁矿的存在。这些热学特征表明,结核体主要由低结晶度水合氧化锰($\delta\text{-MnO}_2$)构成,含有次生菱铁矿及微量硅酸盐杂质。其高含水量与锰矿物的低温相变特性,为后续冶金工艺设计提供了重要参考。

2.4 多金属结核微观形态

为深入研究多金属结核粉末的粒径与形貌特

征,采用扫描电子显微镜(SEM)进行观察(图12)。在50倍放大条件下,结核体呈现多种尺寸形态,所有颗粒均小于 $500\text{ }\mu\text{m}$ 。进一步放大观察发现,多金属结核结核体主要由直径不足 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的细小颗粒构成,这导致机械分离杂质较为困难。

实验结果表明,不同显微带的化学成分与矿物组成高度吻合。然而,高价金属的分布并未呈现明显规律。检测到的主要元素为锰、铁和硅,镍含量相对较少。钴未被检出,这可能是由于其浓度较低,或是被锰、铁氧化物晶格中的阳离子取代——在这些阳离子中,钴可能被锰和铁包裹而无法被检测。镍、钴、铜和锰元素紧密结合,导致传统选矿工艺难以实现有效分离。能谱仪(EDS)可以对结核表

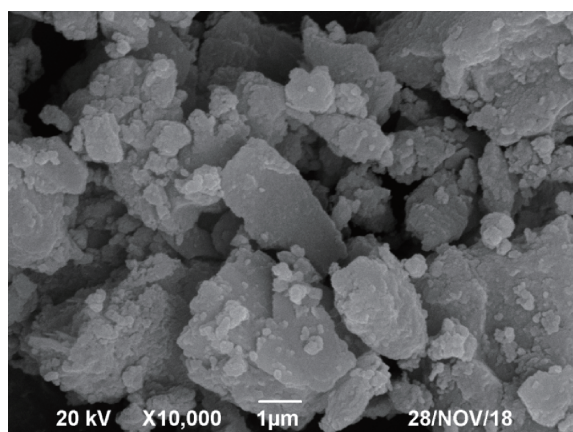


图12 多金属结核的SEM频谱图

Fig. 12 SEM spectrogram of polymetallic nodules

面的主要元素进行整体分析,但无法提供内部结构或元素分布的详细信息。为解决这一问题,将多金属结核嵌入三乙醇胺-环氧树脂中,并对经过打磨抛光的切片进行了扫描电镜能谱分析,结果见图13。

为进一步研究价金属Mn、Co、Ni、Cu和Fe的分布,对不同微区进行了能量色散光谱(EDS)分析,结果见表12。研究表明,多金属结核具有不

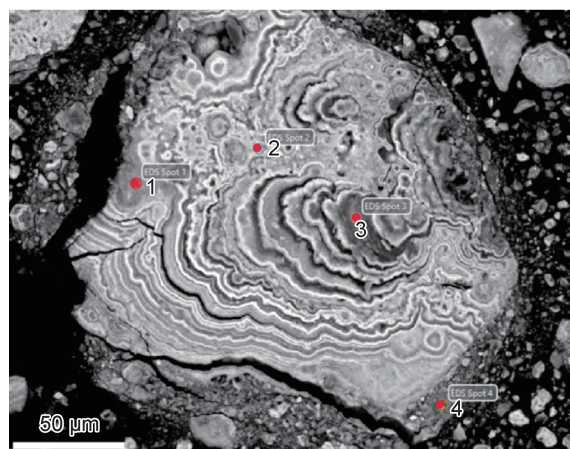


图13 树脂固化后的多金属结核SEM-EDS光谱图

Fig. 13 SEM-EDS spectrogram of polymetallic nodules after cured with resin

规则的环状内部结构。各点成分基本一致,锰为主要成分。铜、钴和镍在锰矿物中的分布较为分散,未观察到明显的富集带。其中,颜色较浅的2[#]区钴含量较高,而颜色较深的3[#]区镍含量最高。相比之下,位于边缘的4[#]区铜含量最低,铁含量则最高。

表12 不同点的能量色散光谱分析

Table 12 Energy dispersive spectroscopy analysis at different points

分析区域	Mn	Ca	Mg	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ti	K	Al	P	Si	O
1 [#]	39.48	3.61	1.39	2.05	0.07	1.66	1.60	1.12	0.16	0.39	1.68	0.47	1.88	44.43
2 [#]	40.30	4.31	2.08	3.05	0.16	1.49	1.18	1.24	0.17	0.76	1.63	0.72	2.97	65.96
3 [#]	38.17	3.66	1.60	1.11	0.04	1.81	2.16	1.31	—	0.34	0.87	—	0.73	48.20
4 [#]	26.05	2.36	1.88	6.99	0.16	1.18	0.67	0.90	0.22	0.72	2.61	0.47	6.57	48.12

3 结论

本研究以深海多金属结核为研究对象,针对其中高价金属的提取工艺改进,进行了系统的矿物学分析,得到以下主要结论。

1)多金属结核形态各异,但不同块体尺寸的高价金属(锰、铁、铜、镍、钴)成分基本一致;不同块度结核体的绝对湿度差异较小,在11%~15%之间波动。

2)该结核化学成分复杂,包含多种元素,钴+镍+铜占比2.28%,锰占28.51%,铁占9.06%,此外还含有钼、锌、钒、钇等具有经济价值的微量元素。

3)该结核主要由锰尖晶石、锰橄榄石和霞石组

成,结晶度较低;化学相分析表明,锰、铁、铜、钴、镍主要以氧化物形式存在。

4)该结核中的原生矿物颗粒极其细小,金属(镍、钴、铜、锰)紧密结合,传统选矿方法难以分离。因此建议采用冶金技术从锰结核矿中提取高价金属。

[参考文献]

- [1] Reykhard L, Shulga N A. Fe-Mn nodule morphotypes from the NE Clarion-Clipperton Fracture Zone, Pacific Ocean: comparison of mineralogy, geochemistry and genesis [J]. Ore Geology Reviews, 2019, 110: 102933. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.102933>
- [2] Hein J R, Koschinsky A, Kuhn T. Deep-ocean polymetallic nodules as a resource for critical materials [J]. Nature Reviews Earth & Environment, 2020, 1(3): 158-169. <https://doi.org/>

- 10.1038/s43017-020-0027-0
- [3] Liu B, Wang X, Zhang X, et al. Research status of deep-sea polymetallic nodule collection technology [J]. *Journal of Marine Science and Engineering*, 2024, 12 (5) : 744. <https://doi.org/10.3390/jmse12050744>
- [4] Li J, Wu X S, Zhou X Z, et al. A near-zero waste process for the full-component utilization of deep-sea polymetallic nodules based on reductive leaching with SO_2 followed by separation and recovery [J]. *Hydrometallurgy*, 2024, 223: 106207. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106207>.
- [5] Hein J R, Spinardi F, Okamoto N, et al. Critical metals in manganese nodules from the Cook Islands EEZ, abundances and distributions [J]. *Ore Geology Reviews*, 2015, 68: 97-116. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.12.011>
- [6] 蒋训雄, 蒋伟. 深海矿产资源选冶加工研究现状及展望[J]. *中国有色金属学报*, 2021, 31(10): 2861-2880.
Jiang Xunxiong, Jiang Wei. Research status and future prospect of metallurgical processing of mineral resources concentration in deep sea [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2021, 31 (10) : 2861-2880. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37983
- [7] 方银霞, 金翔龙. 东太平洋多金属结核的矿物组成及元素赋存特征[J]. *海洋与湖沼*, 2000, 31(04): 419-425.
Fang Yinxia, Jin Xianglong. Mineral composition and occurrence characteristics of polymetallic nodule in the eastern pacific ocean [J]. 2000, 31(04): 419-425.
- [8] 王琳璋, 曾志刚. 西北太平洋采薇海山富钴结壳矿物学和地球化学特征[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2023, 43(5): 36-49.
Wang Linzhang, Zeng Zhigang. Mineralogical and geochemical features of Co-rich crust on Caiwei Guyot, Northwest Pacific Ocean [J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2023, 43 (5) : 36-49.
- [9] Vereshchagin O S, Perova E N, Brusnitsyn A I, et al. Ferromanganese nodules from the Kara Sea: Mineralogy, geochemistry and genesis [J]. *Ore Geology Reviews*, 2019, 106: 102834. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.01.023>
- [10] Kuhn T, Wegorzewski A V, RüHlemann C, et al. Composition, formation, and occurrence of polymetallic nodules [M]//Koschinsky A, Hein J R. *Deep-Sea Mining: Resource Potential, Technical and Environmental Considerations*. Cham: Springer, 2017: 23-63. https://doi.org/10.1007/978-3-319-52557-0_2
- [11] 祝飞扬, 李怀明, 姚鹏飞, 等. 两相淋滤实验在深海铁锰结核研究中的应用[J]. *海洋学研究*, 2023, 41(02): 83-93.
Zhu Feiyang, Li Huaiming, Yao Pengfei, et al. Application of two-phase leaching method in the study of ferromanganese nodule mineralization [J]. *Journal of Marine Sciences*, 2023, 41 (02): 83-93.
- [12] Ren J, He G, Deng X, et al. Metallogenesis of Co-rich ferromanganese nodules in the northwestern Pacific: Selective enrichment of metallic elements from seawater [J]. *Ore Geology Reviews*, 2022, 143: 104778. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2022.104778>
- [13] Li D, Fu Y, Sun X, et al. Critical metal enrichment mechanism of deep-sea hydrogenetic nodules: Insights from mineralogy and element mobility [J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 118: 103371. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103371>
- [14] Fu Y, Wen H. Variabilities and enrichment mechanisms of the dispersed elements in marine Fe-Mn deposits from the Pacific Ocean [J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 121: 103470. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103470>
- [15] Koschinsky A, Heine J R. Marine ferromanganese encrustations: archives of changing oceans [J]. *Elements*, 2017, 13 (3) : 177-182. <https://doi.org/10.2113/gselements.13.3.177>
- [16] Toro N, Robles P, Jeldres R I. Seabed mineral resources, an alternative for the future of renewable energy: A critical review [J]. *Ore Geology Reviews*, 2020, 126: 103699. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103699>
- [17] Abdollahi M, Bahrami A, Mirmohammadi M S, et al. A process mineralogy approach to optimize molybdenite flotation in copper-molybdenum processing plants [J]. *Minerals Engineering*, 2020, 157: 106557. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106557>
- [18] Wang X, Qin W, Li M, et al. Mineralogy of deep-sea manganese nodules and advances in extraction technology of valuable elements from manganese nodules [J]. *Metals*, 2024, 14(12): 1359. <https://doi.org/10.3390/met14121359>
- [19] Rincon J, Gaydardzhiev S, Stamenov L. Investigation on the flotation recovery of copper sulphosalts through an integrated mineralogical approach [J]. *Minerals Engineering*, 2019, 130: 36-47. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.10.006>
- [20] Ghorbani Y, Fitzpatrick R, Kinchington M, et al. A process mineralogy approach to gravity concentration of Tantalum bearing minerals [J]. *Minerals*, 2017, 7 (10) : 194. <https://doi.org/10.3390/min7100194>
- [21] Lotter N, Kowal D, Tuzun M, et al. Sampling and flotation testing of Sudbury Basin drill core for process mineralogy modelling [J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16(9): 857-864. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00207-3](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00207-3)
- [22] Popoola S O, Adegbe A T, Akinnigbagbe E A, et al. Geochemistry of ferromanganese micronodules recovered from sediment-core in the western Nigeria continental margin, Eastern Equatorial Atlantic: Implications on the genesis and depositional history [J]. *Journal of African Earth Sciences*, 2021, 184: 104369. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2021.104369>
- [23] Li J, Hu Y, Yue L, et al. Recovery of critical battery metals from cobalt-rich deep-sea polymetallic nodules: Selective carbothermal reduction based on kinetics [J]. *Journal of*

- Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(3): 111631. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111631>
- [24] 罗帅杰, 任江波, 何高文, 等. 西太平洋多金属结核及其表层沉积物地球化学特征: 沉积环境对结核生长的影响[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2023, 43(3): 119-131.
- Luo Shuaijie, Ren Jiangbo, He Gaowen, et al. Geochemical characteristics of polymetallic nodules and adjacent sediments in the western Pacific Ocean: effects of sedimentary environments on nodules[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2023, 43(3): 119-131. DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2022122401
- [25] Cronan D S, Tooms J S. Geochemistry of manganese nodules from the N. W. Indian Ocean [J]. Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts, 1967, 14(2): 239-249. [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(67\)90009-5](https://doi.org/10.1016/0011-7471(67)90009-5)
- [26] Cronan D S, Moorby S A. Manganese nodules and other ferromanganese oxide deposits from the Indian Ocean [J]. Journal of the Geological Society, 1981, 138(5): 527-539. <https://doi.org/10.1144/gsjgs.138.5.0527>
- [27] 王华昆, 高婧, 余杨, 等. 深海多金属结核物理特性及其对采输过程的影响概述[J]. 海洋开发与管理, 2023, 40, (03): 53-64.
- Wang Huakun, Gao Jing, Yu Yang, et al. Overview of physical characteristics of deep-sea polymetallic nodules and the effects on mining and transportation processes [J]. OCEAN Development and Management, 2023, 40, (03): 53-64. DOI: 10.20016/j.cnki.hykyfjgl.20230407.008
- [28] 周娇, 蔡鹏捷, 杨楚鹏, 等. 南海东部次海盆海山链多金属结核(壳)地球化学特征及成因[J]. 地球科学, 2022, 47(7): 2586-2601.
- Zhou Jiao, Cai Pengjie, Yang Chupeng, et al. Geochemical characteristics and genesis of polymetallic nodules (crusts) in seamount chain of eastern subbasin, south china sea [J]. Earth Science, 2022, 47(7): 2586-2601. DOI: 10.3799/dqkx.2021.093

Process mineralogy of typical deep-sea polymetallic nodules

Peng Jun, Wang Yuanzhi, Lu Xiang, Shang Haodong, Wei Yuxuan

(Changsha Mining and Metallurgical Research Institute Co., Ltd., Changsha 410012, China)

Abstract: Deep-sea polymetallic nodules are widely distributed on the seafloor, rich in manganese, iron, cobalt, nickel, copper and other metal elements, and have significant economic value. In order to maximize the use of these precious metal resources, this study conducted a systematic mineralogical analysis of deep-sea polymetallic nodules. The research content covers chemical composition analysis, morphological characterization, phase structure evaluation and microscopic observation. The mineral composition of nodules was systematically studied by means of X-ray diffraction (XRD), all element chemical analysis, particle size analysis, scanning electron microscope energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The results show that the main mineral components of polymetallic nodules are manganese olivine, manganese spinel and nepheline, with low crystallinity. The chemical phase analysis shows that manganese, iron, copper, cobalt and nickel mainly exist in the form of oxides. Iron ore mostly exists in the crust of nodules and core debris in the form of fine-grained colloid or cryptocrystalline, which makes it impossible to achieve enrichment and separation through mechanical separation. Silicon-alumina-bearing vein minerals such as quartz and feldspar are mainly concentrated in rock debris, clay clusters, or dispersed in iron rich micro layers, further increasing the difficulty of mechanical separation. The chemical composition of polymetallic nodules is extremely complex and contains many elements. The total content of cobalt, nickel, copper (CO+Ni+Cu) and other precious heavy metals was 2.28%, and the content of manganese and iron were 28.51% and 9.06%, respectively. In addition, molybdenum, zinc, vanadium, yttrium and other trace elements with potential economic value also exist in it. Because the authigenic mineral particles in the polymetallic nodules are extremely small and the metal elements such as nickel, cobalt, copper and manganese are closely symbiotic, the traditional mineral processing method is difficult to work. Therefore, metallurgical processing has become the only feasible way to extract precious metals from deep-sea polymetallic nodules.

Key words: deep-sea polymetallic nodule; extraction of precious metals; process mineralogy; block size analysis; humidity analysis; chemical composition analysis; physical phase distribution; thermogravimetric analysis