

doi: 10.12029/gc20180103

于淼, 邓希光, 姚会强, 刘永刚. 2018. 世界海底多金属结核调查与研究进展[J]. 中国地质, 45(1): 29–38.

Yu Miao, Deng Xiguang, Yao Huiqiang, Liu Yonggang. 2018. The progress in the investigation and study of global deep-sea polymetallic nodules[J]. Geology in China, 45(1): 29–38(in Chinese with English abstract).

世界海底多金属结核调查与研究进展

于淼 邓希光 姚会强 刘永刚

(国土资源部海底矿产资源重点实验室, 中国地质调查局广州海洋地质调查局, 广东 广州 510075)

摘要:随着全球经济的发展, 世界各国都面临着严峻的资源危机, 而开发利用深海固体矿产资源已成为许多国家的重要选择。人们越来越意识到, 海洋已经成为实现新世纪人类社会经济可持续发展的重要空间。随着中国大洋调查的进展, 有必要系统梳理世界国际海域深海多金属结核资源调查历程、研究现状及进展。深海多金属结核资源作为可能是海底分布最广、储量最大的金属资源, 历来得到国际和国内学者的广泛关注。近几十年的调查和估算表明, 全球海洋中大约覆盖了 $54 \times 10^6 \text{ km}^2$ 的多金属结核, 有商业开采潜力的资源量达 $75 \times 10^9 \text{ t}$ 。但是很多海域涉及到具体区域性的资源调查工作还有待开展, 同时在新的理论认识如热液成因和生物化学作用在多金属结核形成过程中的影响以及如何使金属提取过程更加绿色环保和科学高效等学科已经逐渐成为各国学者关注的新方向。中国应该合理有效开展具有针对性的多金属结核调查, 争取使中国在深海海域矿产资源的调查和开发工作中走在国际前列。

关键词:深海资源; 多金属结核; 研究现状

中图分类号: P736.3 文献标志码: A 文章编号: 1000-3657(2018) 01-0029-10

The progress in the investigation and study of global deep-sea polymetallic nodules

YU Miao, DENG Xiguang, YAO Huiqiang, LIU Yonggang

(CMLR Key Laboratory of Marine Mineral Resources, Guangzhou Marine Geological Survey, Guangzhou 510075, Guangdong, China)

Abstract: With the global economic development, almost all countries are faced with a serious strategic resource crisis, and the exploitation of deep-sea mineral resources including polymetallic nodules has become a reasonable and effective way to solve this problem. With the progress of China's ocean survey, it is necessary to review the progress, status and future of polymetallic nodules resources. Deep-sea polymetallic nodule resources have attracted much attention among experts all over the world because they are the most widely distributed and most abundant metal resources in the sea floor. The occurrence of bacteria in manganese nodules is recognized and there is a general understanding that their activity may influence the formation of manganese oxide minerals.

收稿日期: 2017-08-03; 改回日期: 2017-08-25

基金项目: 中国大洋协会项目(DY125-22-QY-08)、中国地质调查局项目(DD20160227、DD20160227-05)及国土资源部海底矿产资源重点实验室开放基金(KLMMR-2014-A-11)资助。

作者简介: 于淼, 男, 1985年生, 博士, 工程师, 从事海洋地质与深海矿产研究工作, 研究方向为岩石学与矿物学;

E-mail: yumiao104@163.com。

However, whether microbial activity just modifies Mn nodules or whether their activity is essential for nodule formation is still a matter of debate. The importance of metals contained in polymetallic nodules for the world economy is reflected in their patterns of consumption, their availability as primary or by-product ores in land-based deposits, and their use for merging high- and green-tech applications. The research on polymetallic nodules should be carried out effectively so as to make China the leader in this field.

Key words: deep-sea resources; polymetallic nodule; research status

About the first author: YU Miao, male, born in 1985, engineer, majors in Marine geology, engages in research on deep sea resources; E-mail: yumiao104@163.com.

Fund support: Supported by Project of China Ocean Association (No. DY125-22-QY-08), China Geological Survey Project (No. DD20160227, DD20160227-05) Open Foundation for Key Laboratory of Submarine Mineral Resources of Ministry of Land and Resources (KLMMR-2014-A-11)

1 引 言

从20世纪50年代开始至今,世界各国对国际海底深海多金属结核、富钴结壳、多金属硫化物等深海固体矿产开展了不同规模的勘查和研究(何高文等, 2011; Hein et al., 2013a; Cronan et al., 2006; Verlaan et al., 2004; Koschinsky et al., 2003; Hein et al., 2009; Jauhari et al., 2000; Jauhari et al., 2000; Usui, 1997; Tao et al., 2013),近年来,深海沉积物存在丰富的稀土资源引起国际社会的关注(何高文等, 2011; 王汾连等, 2016; Kato et al., 2011)。大洋多金属结核、富钴结壳、多金属硫化物和深海稀土资源为代表的深海固体矿产资源勘探力度不断加大,部分国家和跨国企业已经进行了试验性开发(Sedysheva et al., 2012; Koschinsky, 2010; BLUE MINING, 2014)。其中多金属结核又因其被发现早、勘查时间长、分布广泛且相对易于开采而广受关注(Rona, et al., 2008; Von Stackelberg, 2000; Morgan, 2000)。随着我国大洋调查的进展,有必要系统梳理世界国际海域深海多金属结核资源调查历程、研究现状及展望。

多金属结核因其富含多种金属而得名,亦被称作铁锰结核或锰结核,主要分布在海底4000~6000 m水深的海底沉积物表层,沉积速率较低,一般小于10 mm/ky。它含有70多种元素,其中Mn、Cu、Co、Ni的平均含量分别为25.00%、1.00%、0.22%和1.30%,其资源量高出陆地相应资源量的几十倍到几千倍(Baturin, 1988)。据估算,全球大洋底多金属结核资源总量为 3000×10^9 t (Mero, 1965),有商业开采潜力的资源量达 75×10^9 t (Archer, 1979)具有很高的经济价值,被认为可能是海底分布最广、储量最

大的金属资源。全球海洋中大约覆盖了 54×10^6 km²的多金属结核,其中覆盖面积最大的大洋是太平洋,约有 23×10^6 km²,其中尤以东太平洋的CC区(Claron-Clipperton Zone, CCZ)最富集且最具潜在经济价值(王海峰, 2015)。其次为印度洋,分布面积约 $10 \times 10^6 \sim 15 \times 10^6$ km²,大西洋则约有 8×10^6 km² (Vineesh, 2009)。从经济价值角度考虑,太平洋的多金属结核经济价值最高且分布最广泛,其次是印度洋。

2 国外深海多金属结核调查与研究现状

2.1 研究历史

人类最早认识多金属结核应当始于英国“挑战者”号进行环球考察期间(1872—1876年),在大西洋加纳利群岛的法劳岛西南300 km处水深4360 m的海底采集到的多金属结核,在随后开展的调查中,“挑战者”号发现世界大多数海洋普遍分布着多金属结核。此后,美国“信天翁”号调查船于20世纪初(1899—1900年和1904—1905年)对太平洋的多金属结核开展调查,并初步绘制了太平洋东南部的多金属结核分布图。由于技术手段所限,在此后的近半个多世纪时间里,多金属结核的调查研究未有明显进展(何高文, 2006)。直到20世纪60年代, Mero指出其经济价值后(Mero, 1965),才引起国际关注,美、苏联、德、法、日等国相继开展了大规模的调查,从20世纪70年代开始又加强了针对多金属结核资源的航次调查。到目前已经有海金联组织(由东欧几个原社会主义国家组成的联合组织)、俄罗斯(前苏联)、韩国、中国、日本、法国、印度、德国、瑙鲁、汤加、基里巴斯、比利时、英国、新加坡和库克群岛等先后

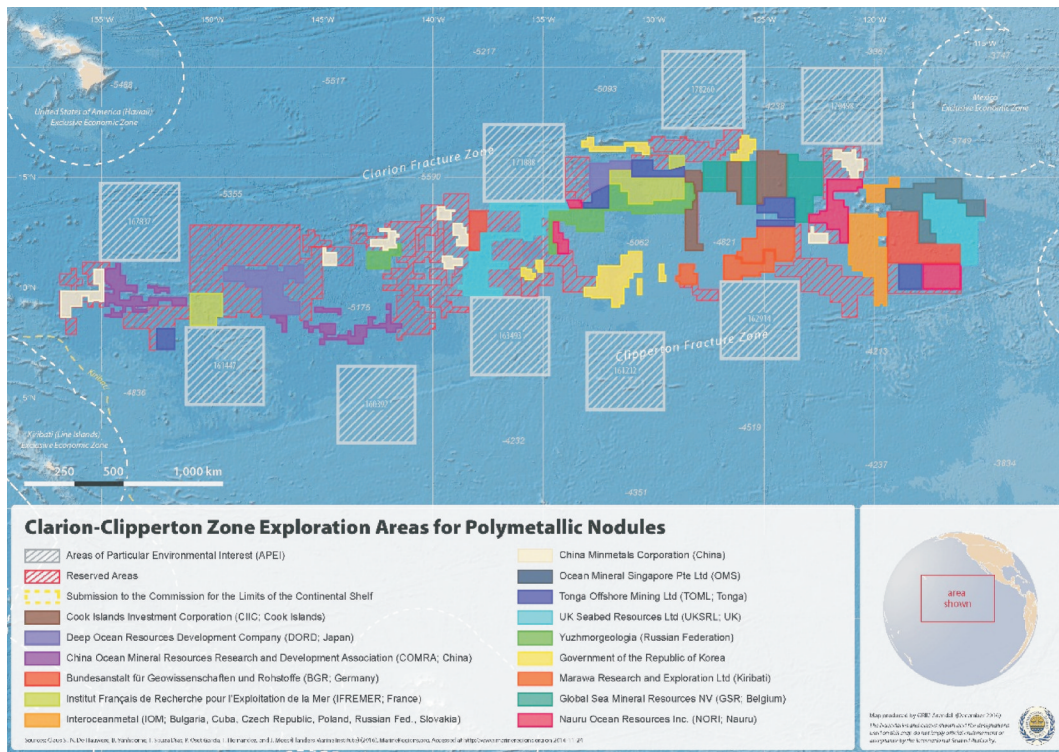


图1 东太平洋CC区多金属结核调查区分布图(图片来源: isa.org.jm)

Fig.1 Distribution of Clarion- Clipperton Zone Exploration Areas for Polymetallic Nodules (from isa.org.jm)

与联合国国际海底管理局签订了海底多金属结核勘探合同(图1),其中除印度的勘探合同区在中印度洋海盆,其余国家和机构的勘探合同区均位于东太平洋的CC区,这些勘探合同已经有7份于2017年以前(含2017年)到期(isa.org.jm)。

美国是最早开展多金属结核调查研究的国家之一,20世纪60年代以来,对多金属结核进行了大量的研究,前期由美国地质调查局(USGS)、Scripts海洋研究所等海洋调查研究机构和公司开展相关工作,专项研究还包括美国25所大学在1970—1980年间开展的“大学间锰结核研究计划”和1975—1976年美国国家海洋和大气管理局(NOAA)开展的“深海采矿环境研究计划(DOMES)”,1978年美国哥伦比亚大学 Lamont-Doherty 地质观测所编制了海底沉积物和多金属结核分布图(Baturin, 1992)。尽管美国一直没有签署《联合国海洋法公约》也未与联合国国际海底管理局签署任何勘探合同,但是依靠其本身的调查和研究能力,美国实际上已经在东太平洋CC区圈定了多块多金属结核富矿区。近年来,美国对多金属结核的调查工作已基本结束,将重点转向富钴结壳和热液硫化物调查(Hein,

2013b)。

俄罗斯(从前苏联时期开始)也是开展深海矿产资源调查起步较早的国家,前苏联时期对太平洋、大西洋、印度洋开展了广泛的调查。1956—1958年在太平洋中部和北部调查,编制了太平洋多金属结核分布图。1977年起开展赤道以北太平洋多个区块的调查研究,1980年开始在东太平洋CC区开展网度为7.5'×7.5'的测站调查,共完成测站5000余个。1983年向联合国国际海底管理局提出矿区申请,成为第一个先驱投资者申请国,并于20世纪80年代中期,又相继展开了富钴结壳、海底热液硫化物和多金属软泥的调查,但实际上在近20多年的时间,俄罗斯并未停止对多金属结核资源的关注,在加强以往调查资料成果研究的同时,俄罗斯也通过积极承办海底矿产资源相关学术讨论会的方式不汲取相关国际调查成果(如2014年海洋矿产和深海采矿国际会议等)。

除了美国和俄罗斯(前苏联),日本、法国、韩国和印度也是开展多金属结核研究开发活动较早较积极的国家。日本从1968年开始进行多金属结核的调查研究,至今未停止。法国的多金属结核调查

工作主要集中在1970—1978年,调查区以法属波利尼西亚海域和东太平洋CC区为主。韩国与20世纪80年代开展多金属结核调查。日本、韩国和法国于2001年签订多金属结核勘探合同。印度也是多金属结核研究开发活动最为积极的国家之一,到目前为止,已完成多金属结核综合研究计划、技术经济评价和综合开发研究工作。印度于2002年签订多金属结核勘探合同。

海金联组织、德国、英国等亚欧经济较发达的国家等也先后开展多金属结核调查,并在CC区获得勘探合同区。近几年,一些太平洋岛国(如瑙鲁、汤加等)依靠其地理位置优势也向国际海底管理局申请了勘探合同区并获得批准。

整体上,国际海底多金属结核资源的调查和研究在经过了前期具有针对性的大量工作后,目前已经进入到较为成熟稳定的阶段,同时随着全球经济和政治格局复杂多变,各国开展调查也尤为谨慎,主要工作是加强以往调查资料的成果提取。

2.2 取得的主要成果

从20世纪60年代人们开始重点关注深海多金属结核资源以来,世界各国针对深海多金属结核的航次调查遍布太平洋、印度洋和大西洋,结果显示多金属结核资源主要分布于各大洋水深4000~6000 m的深海盆地。整体来看,具有经济价值同时也是目前世界各国关注较多的深海多金属结核资源主要分布在东太平洋CC区、中印度洋海盆、库克群岛和秘鲁海盆等。东太平洋CC区多金属结核被认为最具有经济价值,其丰度范围为0~30 kg/m²,平均丰度约15 kg/m²(SPC, 2013)。CC区多金属结核预估的储量约21×10⁹t,其中含有Mn约6×10⁹t,这一储量比已知的陆地全部锰储量还要大。同时,CC区多金属结核的Ni含量(270 Mt)和Co含量(44 Mt)分别是陆地上储量的3倍和5倍(Hein et al., 2015)。尽管多金属结核的总储量和一些主要金属元素的总量很大,但CC区多金属结核的整体分布并不是均匀的,整体上,CC区中部和北部的多金属结核储量要多于南部、西南和东部(International Seabed Authority, 2010)。在CC区,品位高的多金属结核Ni+Cu含量可达2%~2.6%(Archer, 1979; Kildow et al., 1976;)。库克群岛区域的多金属结核资源因为其具有高品位的Co而备受关注,其单一样品的Co

表1 世界主要海底多金属结核资源区各主要金属元素含量 (Petersen S et al., 2016)

Table 1 Mean content of selected elements of manganese nodules in various locations (after S.Petersen et al., 2016)

	CC区	中印度洋海盆	秘鲁海盆	库克群岛
Mn/%	28.4	24.4	34.2	16.1
Ni/%	1.3	1.1	1.3	0.4
Cu/%	1.1	1.0	0.6	0.2
Co/%	0.21	0.11	0.05	0.41
Ti/%	0.28	0.40	0.16	1.20
Mo/10 ⁻⁶	590	600	547	295
Li/10 ⁻⁶	131	110	311	-
REE+Y/10 ⁻⁶	813	1039	403	1665

含量可以达到0.5%,这基本上达到目前已报道的海底矿产资源的最高值。同时,该区多金属结核高的Ti含量(1.2%)和REE(REE总含量1665×10⁻⁶)也使得该区资源具有很高的经济价值(Hein et al., 2015)。在中印度洋海盆最富集的区域是IONF区(Indian Ocean Nodule Field),约覆盖了300000 km²面积(Mukhopadhyay et al., 2008; Mukhopadhyay et al., 2010),该区域总的多金属结核储量约有1400 Mt,平均丰度约4.5 kg/m²,同时赋存21.84 Mt的Ni+Cu+Co资源。秘鲁海盆多金属结核平均丰度约有10 kg/m²,最高可达50 kg/m²。与CC区相比,秘鲁海盆的多金属结核具有相似的Ni和Mo含量、低的Cu、Co含量和REY(REE+Y)以及高的Li含量和Mn/Fe比值(表1)。

3 国内多金属结核调查与研究现状

与美俄等发达国家相比,中国的大洋矿产资源调查工作起步较晚。虽然起步晚,但一开始就积极吸取国外经验教训,20世纪60年代初,我国已注意到多金属结核资源的潜在经济价值和科学意义,70年代中期,我国调查船在大洋科学考察时在太平洋中部采集到结核,并进行了相关研究。从20世纪80年代中期,我国开始正式针对多金属结核的航次调查,1985~1990年国家海洋局“向阳红16号”船,在中太平洋和东太平洋海盆进行了4个航次多金属结核调查;1986—1989年,原地矿部“海洋四号”船在中

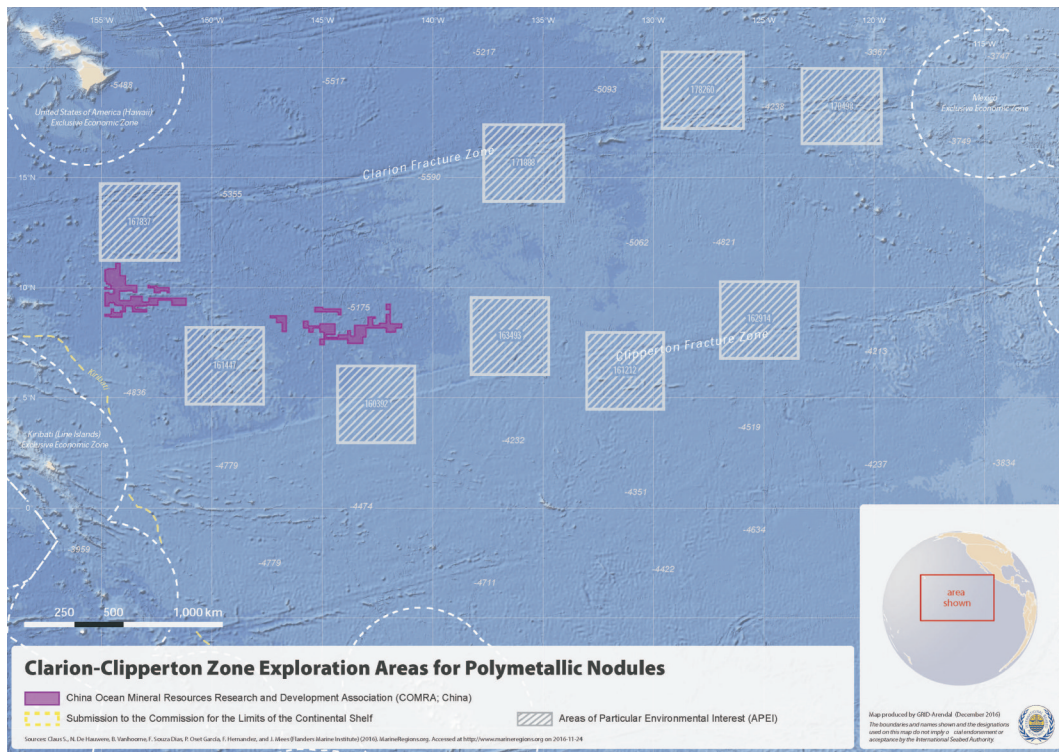


图2 联合国国际海底管理局中国大洋矿产资源研究开发协会多金属结核勘探合同区
Fig.2 Clarion-clipperton zone exploration areas for Polymetallic Nodules

太平洋和东太平洋CC区进行了4个航次调查,取得了一大批成果(何高文,2006),为我国申请国际海底开发先驱投资者打下良好的基础。

1990年中国大洋矿产资源研究开发协会向联合国国际海底管理局提出了我国的多金属结核申请区,1991年3月获得批准,中国成为继法、日、前苏联和印度之后第五个先驱投资者。1990~2001年期间,以多金属结核(壳)资源的详勘为目标,先后对东太平洋海盆CC区中国开辟区(7°45′~14°N、134°~157°W)进行了10个航次的调查。各航次调查工作蓬勃开展,卓有成效,调查方法和手段不断改进,对我国结核开辟区的认识不断深入,取得了许多重要成果,并于2001年与联合国国际海底管理局签订了《勘探合同》(何高文,2006;张振国,2007;朱克超等,2001)。此份合同已于2016年截止,与其他几个几乎同时合同到期的国家和机构一样,中国的多金属勘探合同也申请了延期并获得国际海底管理局的批准。

近十余年,由国家海洋局“大洋一号”、中国地质调查局“海洋四号”和“海洋六号”等调查船在CC区的我国多金属结核勘探区和西太平洋多金属结

核调查区开展了多航次调查工作,对多金属结核的调查取样取得了丰硕成果,尤其是2013年以后,在我国多金属结核资源合同区开展了针对资源评价的调查研究,为我国在该领域的调查研究工作在国际上的领先地位奠定了重要基础(张振国,2007)。2015年7月20日,经国际海底管理局第21届理事会核准,中国五矿集团公司获得了72740 km²的海底多金属结核矿区的专属勘探权和优先开采权,这是我国签署的第2份多金属结核勘探合同,位置同样位于东太平洋的CC区。

4 深海多金属结核资源研究意义与展望

4.1 深海多金属结核资源研究意义

多金属结核资源的研究具有重要的理论意义和应用价值。从理论意义上来说,其在形成过程中有效地记录了古海洋环境演变的信息而受到关注,是古海洋学、矿物成因学等方向重要的研究对象(许东禹,1994; Schulz, 2000)。从应用价值方面,多金属结核含有高品位的Ni、Cu、Mn、Co、Mo、Li、REE和Ga等多种重要的工业生产所需的元素,是重

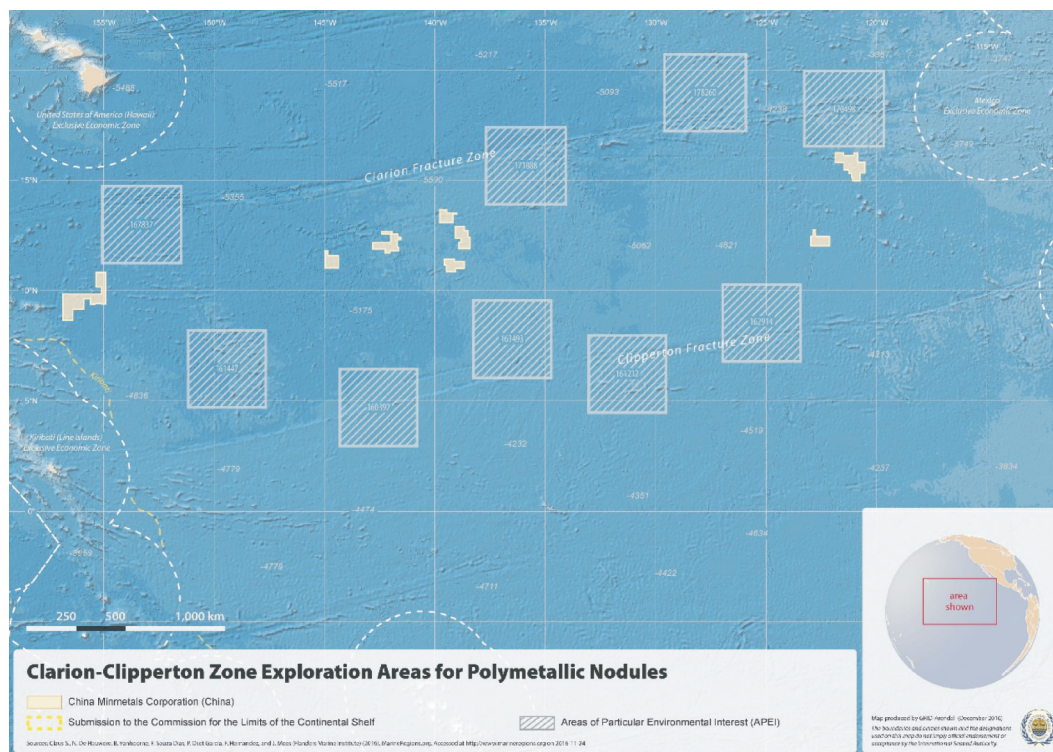


图3 联合国国际海底管理局中国五矿集团多金属结核勘探合同区
Fig.3 Clarion-clipperton zone exploration areas for Polymetallic Nodules

要的深海战略性矿产资源(Balaram et al., 2006; Baturin, 2010; Cronan, 2006)。

基于早期航次调查成果的研究,目前对于多金属结核形成的环境条件和基本过程已有了一定认识。目前,认为多金属结核主要可以分为水成成因、成岩成因和热液成因,另外也有很多生物学学者发现多金属结核中的微生物可能影响了锰氧化物的形成,但微生物活动在多金属结核的成矿过程是否是必要条件还需要进一步研究。研究表明,多金属结核的化学成分变化主要受到成因(水成成因或成岩成因)、地形地貌条件以及生长速率的影响。水成成因多金属结核具有Mn/Fe比值 ≤ 5 以及高场强元素如Ti、REY、Zr、Nb、Ta和Hf含量较高的特征,而成岩成因多金属结核则Mn/Fe比值 ≥ 5 并且富集易于固定在晶格内或离子特征已趋于稳定的一类元素,如Ni、Cu、Ba、Zn、Mo、Li和Ga等(Halbach et al., 1988)。CC区的多金属结核类型一般属于成岩成因和水成成因混合但以成岩成因为主。近年来新的测试手段如高分辨率透射电镜(High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM)和X射线吸收精细结构光谱(X-Ray

Absorption Fine Structure, XAFS)等的发展使得我们了解多金属结核的生长层和晶体结构更为精确,甚至可达到原子级别。利用这些技术手段可以了解锰氧化物的氧化状态、结构位置等细节(Takahashi et al., 2007; Bodey et al., 2007; Peacock et al., 2007a; Peacock et al., 2007b; Manceau et al., 2014; Wegorzewski et al., 2015)。这些研究都将为今后的多金属结核开采和冶金发展建立坚实的基础理论。

从应用价值角度来说,由于多金属结核所富含的Co、Mn、Ni等都是重要的战略性资源,是生产高品质钢铁产品不可缺少的重要成份,广泛应用于化学工业及高新科技生产中,如生产太阳能电池、超导体、高级激光系统及切削刀具。全球每年Co产量的26%用于生产航天领域的高级合金。世界每年Co消耗量目前为36900 t,并且每年以4%左右的速度递增。随着国际经济和政治形势日趋复杂,作为战略性资源储备,各个国家均对大洋多金属结核矿产资源的勘探和开采,开展了全方位的研究。随着世界经济和科学技术的飞速发展,陆地矿产资源日益减少,人类已经把关注的目光聚焦在埋藏于深海

大洋的金属结核和富钴结壳资源(张振国,2007)。

表2指示了全球重要金属元素的产量排名,可以看出,我国有17种排在前三,其中13种排名第一。尽管如此,如Cu、Ni、Pt、Nb、Se等元素,我国的产量在全球范围内排不到前三位,但是这几种元素在各类深海矿产资源中含量却很高,其中多金属结核资源就具含量较高的Ni、Cu等。

4.2 深海多金属结核资源调查的2个重要区域

表3显示了CC区多金属结核各金属元素储量与全球陆地相应储量对比。可以看出,与其他海域相比,CC区的研究更为成熟,其估算资源量也是最多的。表3显示了与全球陆地对比,CC区多金属结核的Mn、Ni、Co、Y和Te等金属元素要高很多,Mo元素相似,而其他元素则要低于陆地上相应资源。整体上,CC区多金属结核各金属的战略意义非常高,这也是有十多个国家和机构争相在这里申请勘探矿区的原因。相比之下,印度洋目前与国际海底管理局签订多金属结核勘探合同的国家机构仅有印度一国。印度在中印度洋海盆10°S~16°30'S和72°~80°E范围内划分出其多金属结核合同区,命名为印度洋结核区(Indian Ocean Nodule Field, IONF)。据估算该区域的多金属结核资源量约有1400百万吨。资源量估算显示印度洋海域的结核量仅次于太平洋CC区,其多金属结核资源量可能是全球第二大区域。同时,这里很可能是印度洋唯一的铁锰矿产沉积区。据保守估算,这一区域潜在的各金属资源量为Mn为 144×10^6 t、Ni为 7×10^6 t、Cu为 6.5×10^6 t以及Co为 0.85×10^6 t(Siddiquie et al., 1978; Cronan, D.S. 1980)。

4.3 深海多金属结核资源调查研究展望

虽然从目前来看,深海多金属结核资源是人类发现最早、勘探时间最长、分布最广泛且最具经济价值的深海战略性矿产资源,其调查研究相对于其他几种矿产资源已经比较成熟,但实际上,国际上尤其是发达国家从来没有停止过对深海多金属结核的关注。因此,从我国目前所处的阶段来看(1份勘探合同延期和1份新申请的勘探合同),在接下来既要着力于自身调查研究和采矿选矿水平的提升,也要充分了解考察国际动态。

(1)从目前已有调查来看,与富钴结壳和多金属硫化物相比,深海多金属结核资源是分布最广泛、资源潜力最大、最具经济价值的深海矿产资源。多

表2 全球重要金属元素产量排名表(据Hein et al., 2013b)
Table 2 Leading global metal producers (after Hein et al., 2013b)

元素	产量最高	产量	产量第二	产量	产量第三	产量
铝	澳大利亚	31%	中国	18%	巴西	14%
砷	中国	47%	智利	21%	摩洛哥	13%
镉	中国	23%	韩国	12%	哈萨克斯坦	11%
铬	南非	42%	印度	17%	哈萨克斯坦	16%
钴	刚果	40%	澳大利亚	10%	中国	10%
铜	智利	34%	秘鲁	8%	美国	8%
锆	中国	71%	俄罗斯	4%	美国	3%
金	中国	13%	澳大利亚	9%	美国	9%
氢	美国	63%	阿尔及利亚	19%	卡塔尔	12%
铟	中国	50%	韩国	14%	日本	10%
铁	中国	39%	巴西	17%	澳大利亚	16%
铅	中国	43%	澳大利亚	13%	美国	10%
锂	智利	41%	澳大利亚	24%	中国	13%
锰	中国	25%	澳大利亚	17%	南非	14%
钼	中国	39%	美国	25%	智利	16%
镍	俄罗斯	19%	印度尼西亚	13%	加拿大	13%
铌	巴西	92%	加拿大	7%	??	
钨	俄罗斯	41%	南非	41%	美国	6%
铂	南非	79%	俄罗斯	11%	津巴布韦	3%
稀土	中国	97%	印度	2%	巴西	1%
硒	日本	50%	比利时	13%	加拿大	10%
银	秘鲁	18%	中国	14%	墨西哥	12%
锡	中国	37%	印度尼西亚	33%	秘鲁	12%
铀	加拿大	21%	哈萨克斯坦	19%	澳大利亚	19%
钒	中国	37%	南非	35%	俄罗斯	26%
锌	中国	25%	秘鲁	13%	澳大利亚	12%

金属结核资源在全球各个海域的分布、估算储量、丰度及元素品位等重要参数表明,CC区和中印度洋海盆一直以来是各国重点关注和积极调查的区域,这种趋势在未来也将继续下去。

(2)传统上成岩成因和水成成因是深海多金属结核的主要成因机制,但热液成因和微生物成因或者这两种因素在多金属结核形成过程中的真正作用也一直是人们关注的热点。同时,不同成因类型的多金属结核其丰度、资源量及开采可行性等研究也将是接下研究的重点。基于近年国际和国内也开展了大量深海热液活动调查研究工作,而地质微生物

学科也日益发展,例如,有研究表明在一个较为宽泛的环境条件下,一些细菌和真菌的存在都会加速 Mn^{2+} 的氧化过程(Tebo et al., 2007; Villalobos et al., 2003)。这可能引起一种推测即 $Mn(IV)$ 氧化物的存在大多数自然环境下如新鲜水、海水和土壤中都是生物成因的(Villalobos et al., 2005)。当然,这一生物成矿过程是否同样发生在深海多金属结核形成过程中,仍然是人们争论的焦点。不管怎样,基于地质学的、地球化学的和生物化学等学科的研究,多金属结核的成因机制可能在未来会有新的阐述。

(3)深海多金属结核虽然是二维矿产,但是其基底一般为松软的硅质粘土,关于这类硅质粘土中各类金属元素的赋存以及是否具有经济价值的研究也应得到重视。另一方面,多金属结核中不仅含有高于陆地资源储量的例如除Co、Ni和Mo等重要的工业生产稀有金属,其稀土元素含量(部分海域REY品位可达 1665×10^{-6} , Y元素储量约为陆地储量的4倍)也相当可观,在近年来深海沉积物稀土资源得到广泛关注的同时,多金属结核本身的稀土资源

表3 CC区多金属结核与全球陆地相应金属储量对比(据Hein et al., 2013a)

Table 3 Nodules reserve from CCZ compared with Global Lands based reserve (after Hein et al., 2013a)

金属	CC区多金属结核储量/ 10^6t	全球陆地储量/ 10^6t
Mn	5929	5200
Cu	224	1300
Ti	59	900
Zn	29	480
REE	17	150
Ni	278	150
Zr	6.0	57
Mo	12	19
Li	2.7	14
Co	42	13
W	1.3	6.3
Nb	0.40	3.0
Bi	-	0.68
Y	1.90	0.48
Te	0.07	0.05

研究也尤为重要。

(4)尽管目前对多金属结核金属提取技术已经有显著进步,但是如何让这些工作更绿色环保和科技高效是接下来在工程技术上应重点提升的。多金属结核中几乎所有的主量和微量金属元素都可以通过酸淋滤、化学的和生物化学过程的方法而进行提取,而这些方法需要进一步的实验来细化和确认其有效性。

(5)虽然近几十年的调查和估算表明,全球深海海域有很大面积都覆盖有多金属结核,但是很多海域涉及到具体区域性的资源调查工作还有待开展。应该合理有效开展具有针对性的多金属结核调查,并在随后的工作中充分进行理论和实践研究,争取使我国在深海海域战略性矿产资源的调查和开发工作中走在国际前列。

5 结 论

(1)分布在国际公共海域的深海矿产资源得到世界各国政府和机构的重视,其中分布最广、经济价值最高的深海多金属结核资源更是受到美国、俄罗斯、日本、印度以及欧洲各国的重点关注。几十年来,国际上对深海多金属结核资源的勘查、开采和冶炼等一系列研究始终没有中断过,并且这类调查研究日趋增强。随着中国大洋调查稳固发展,继续加大对深海多金属结核资源调查研究的投入,同时及时有效的将成果转化应用是未来我国的国际海洋权益得到保障的基础。

(2)尽管深海多金属结核的发现已有上百年历史,人们重视并专注于针对多金属结核的调查研究也有五十多年,已经获得了对其分布、物质来源、矿物特征、化学成分以及成因机制等一系列认识,但有些认识并非完全没有争议。尤其近年来在热液成因和微生物化学反应在多金属结核形成过程中起到的作用被众多学者所关注,与其相关的实验和理论研究可能会有新的突破,从而带来新的认识。

(3)深海资源调查的最终目的是开发利用,虽然目前多金属结核金属元素提取技术已经有显著进步,但是如何让这些过程更绿色环保和科技高效已经成为各国科学家和工程师们当前越来越需要攻克的难题。从矿产性质本身来说,多金属结核中几乎所有的主量和微量金属元素都可以通过酸淋滤、化

学的和生物化学过程的方法而进行提取,而这些方法需要进一步的实验来细化和确认其有效性,这不仅不是国际性课题,对中国深海矿产资源勘查、开发和利用是否能走在世界前列甚至引领行业方向更是意义深远。

References

- Archer A. 1979. Resources and potential reserves of nickel and copper[C]//Manganese nodules: Dimensions and Perspectives. Reidel Co., Dordrecht, Netherlands,71-87.
- Tebo B M, Clement B G, Dick G J. 2007. Biotransformations of manganese[C]//Hurst C J, Crawford R L, Garland J L, Lipson D A, Mills A L, Stetzenbach L D. Manual of Environmental Microbiology, ASM Press, Washington DC,1223-1238.
- Balaram V, Mathur R, Banakar V K, Hein J R, Rao C R M, Rao T G, Dasaram B. 2006. Determination of the Platinum - Group elements (PGE) and gold (Au) in manganese nodule reference samples by nickel sulfide fire - assay and Tecoprecipitation with ICP-MS[J]. Indian J. Mar. ci., 35: 7 - 16.
- Baturin G N. 1988. The Geochemisrly of manganese and manganese Nodules in the ocean[M]. Dordreht, Holland D. Reidel Publishing Compang, 2(2): 339-352.
- Baturin G N, Yemelyanov, Y M. 1992. Geochemistry of south Atlantic manganese nodlules[J]. Geochem. Int., 29:106-116.
- Baturin G N, Dubinchuk V T. 2010. On the composition of ferromanganese nodules of the Indian Ocean[J]. Dokl. Earth Sci., 434 (part 1):1179-1183.
- Blue Mining. 2014. Breakthrough solutions for the sustainable exploration and extraction of deep sea mineral resources[J]. Programme acronym: FP7- NMP, Subprogramme area: NMP. 2013.4.1-2.
- Bodey S, Manceau A, Geoffroy N, Baronnet A, Buatier M. 2007. Formation of todorokite from vernadite in Ni--rich hemipelagic sediments[J]. Geochim Cosmochim Acta, 71: 5698-5716.
- Cronan D S. 2006. Processes in the formation of central Pacific manganese nodule deposits[J]. Mar. Sci. Environ, C4, 41-48.
- Cronan D S.1980. Underwater Minerals[M]. Academic Press, Oxford, 363.
- Halbach P, Friedrich G, von Stackelberg U. 1988. The manganese nodule belt of the Pacific Ocean[M].Enke, Stuttgart, 254.
- He Gaowen, 2006. A Comparative Study of the Geology, Geochemistry and Metallogenetic Mechanism of Polymetallic Nodules and Cobalt-- rich Crust from the Pacific Ocean[D]. Guangzhou. Sun Yat- Sen University, 1- 2 (in Chinese with English abstract).
- He Gaowen, Sun Xiaoming, Yang Shengxiong, Zhu Kechao, Song Chengbing. 2011. A comparison of REE geochemistry between polymetallic nodules and cobalt- rich crusts in the Pacific Ocean[J].Geology in China, 38(2): 462- 472 (in Chinese with English abstract).
- Hein J R,Koschinsky A. 2013a. Deep- ocean ferromanganese crusts and nodules[C]// Treatise on Geochemistry, 2nd edition, v. 13, chapter 11, S. Scott (ed),273-291.
- Hein J R, Mizell K , Koschinsky A, Conrad T A. 2013b. Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green- technology applications: comparison with land- based resources[J]. Ore Geology Reviews, 51:1-14.
- Hein J R, Conrad TA, Dunham R E. 2009. Seamount characteristics and mine- site model applied to exploration and mining- lease block selection for cobalt- rich ferromanganese crusts[J]. Mar. Georesour. Geotechnol., 27:160-176.
- Hein J R, Spinardi F, Okamoto N, Mizell D K,Thorburn A, Tawake. 2015. Critical metals in manganese nodules from the CookIslands EEZ, abundance sand distributions[J]. Ore Geol. Rev., 68:97-116,. International Seabed Authority. 2010. A geological model of polymetallicnodule deposits in the Clarion Clipperton Fracture Zone[J]. International Seabed Authority. Technical Study, 6.
- Jauhari P, Pattan J N. 2000. Ferromanganese Nodules from the Central Indian Ocean Basin[C]// Cronan D S (Ed.). Handbook of Marine Mineral Deposits. Boca Raton, CRC Press,171-195.
- 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[J]. Nature Geoscience,4:535-539.
- Kildow J T, Bever M B, Dar V K, Capstaff A E. 1976. Assessmentof economicand regulatory conditions affecting ocean minerals resource development[M]. MIT, United States.
- Koschinsky A, Alexander B, Bau M, Hein J R. 2010. Rare and valuable metals for high--tech applications found in marine ferromanganese nodules and crusts relationships to genetic endmembers[C]// Proceedings of 39th Underwater Mining Institute /Toward the Sustainable Development of Marine Minerals: Geological,Technological and Economic Aspects,1-14.
- Koschinsky A, Hein J R. 2003. Acquisition of elements from seawater by ferromanganese crusts:Solid phase associations and seawater speciation[J]. Mar. Geol.,198:331-351.
- Manceau A, Lanson M, Takahashi Y. 2014. Mineralogy and crystal chemistry of Mn, Fe, Co, Ni, and Cu in a deep- sea Pacific polymetallic nodule[J]. Am. Mineral., 99: 2068-2083.
- Mero J L. 1965. The Mineral Resources of the Sea[M]. Elsevier Publishing Company.
- Morgan C L. 2000. Resource estimates of the Clarion- Clipperton manganese nodule deposits[C]//Cronan DS (ed.) Handbook of Marine Mineral Deposits, Boca Raton, FL: CRC Press, 145-170.
- Mukhopadhyay R, Ghosh AK. 2010. Dynamics of formation of ferromanganese nodules in the Indian Ocean[J]. J. Asian Earth Sci., 37:394-398.
- Mukhopadhyay R, Ghosh AK, Iyer SD. 2008. The Indian Ocean

- Nodule Field: Geology and Resource Potential[C]//Hale M (series editor) Handbook of exploration and environmental geochemistry no. 10. Elsevier, Amsterdam, 292.
- Peacock C L, Sherman D M. 2007a. Crystal-chemistry of Ni in marine ferromanganese crusts and nodules[J]. *Am. Mineral*, 92: 1087-1092.
- Peacock C L, Sherman D M. 2007b. Sorption of Ni by birnessite: equilibrium controls on Ni in seawater[J]. *ChemGeol*, 238:94-106.
- Rona P A. 2008. The Changing Vision of Marine Minerals[J]. *Ore Geology Reviews*, 33:618-666.
- Schulz H. 2000. Quantification of early diagenesis: dissolved constituents in pore water and signals in the solid marine geochemistry[J]. *Springer*, 73-124.
- Sedyshva T Y, Melnikov M Y. 2012. Role of ore-bearing factor in evaluating of ore areas of Co-rich ferromanganese crusts[C]// *Mineral of the Ocean-6 & Deep-Sea Minerals and Mining-3 / Joint International Conference Abstracts*. SPb.: VNIIO-keangeologia, 79-81.
- Siddiquie H N, Dasgupta D R, Sengupta N R, Srivastava P C, Malik T K. 1978. Manganese iron nodules from the Indian Ocean, Indian [J]. *Mar. Sci.*, 7:239-253.
- Takahashi Y, Manceau A, Geoffroy N, Marcus M A, Usui A. 2007. Chemical and structural control of the partitioning of Co, Ce, and Pb in marine ferromanganese oxides[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 71: 984-1008.
- Tao Chunhui, Wu Tao, Jin Xiaobing, Dou Bingjun, Li Huaiming, Zhou Jianping. 2013. Petrophysical characteristics of rocks and sulfides from the SWIR hydrothermal field[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 32 (12): 118-125.
- Tebo B M, Clement B G, and Dick G J. 2007. Biotransformations of manganese[C]// Hurst C J, Crawford R L, Garland J L, Lipson D A, Mills A L, and Stetzenbach L D (eds.) . *Manual of Environmental Microbiology*, 3rd edn. Washington, D C: ASM Press, 1223-1238.
- Usui A, Someya M. 1997. Distribution and composition of marine hydrogenetic and hydrothermal manganese deposits in the northwest Pacific[C]// Nicholson K, Hein J R, Bühn B, Dasgupta S. (Eds.). *Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits*. Geological Society of London Special Publication No. 119, 177-198.
- Verlaan P A, Cronan D S, Morgan C L. 2004. A comparative analysis of compositional variations in and between marine ferromanganese nodules and crusts in the South Pacific and their environmental controls[J]. *Prog. Oceanogr.*, 63:125-158.
- Villalobos M, Bargar J, Sposito G. 2005. Trace metal retention on biogenic manganese oxide nanoparticles[J]. *Elements*, 1: 223-226.
- Villalobos M, Toner B, Bargar J, Sposito G. 2003. Characterization of the manganese oxide produced by *Pseudomonas putida* strain MnB1[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67: 2649-2662.
- Vineesh T C, Nagender Nath B, Banerjee R, Jaisankar S, Lekshmi V. 2009. Manganese nodule morphology as indicators for oceanic processes in the Central Indian Basin[J]. *International Geology Review*, 51(1): 27-44.
- Von Stackelberg U. 2000. Manganese nodules of the Peru Basin[C]// Cronan DS (ed.). *Handbook of Marine Mineral Deposits*. Boca Raton, FL: CRC Press, 197-238.
- Wang Fenlian, He Gaowen, Sun Xiaoming, Yang Yang, Zhao Taiping. 2016. The host of REE + Y Elements in deep-sea sediments from the Pacific Ocean[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 32(7): 2057-2068 (in Chinese with English abstract).
- Wang Haifeng, Liu Yonggang, Zhu Kechao. 2015. Polymetallic nodules distribution in the Central Pacific Basin and comparison with nodules in China Pioneer Area CC Zone[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 35(2): 73-79 (in Chinese with English abstract).
- Wegorzewski A, Kuhn T, Dohrmann R, Wirth R, Grangeon S. 2015. Mineralogical characterization of individual growth structures of Mn- nodules with different Ni + Cu content from the central Pacific Ocean[J]. *Am Mineral* 100: 2497-2508.
- Xu Dongyu. 1994. The Paleo Marine Environment of Polymetallic Nodule Formation[M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese with English abstract).
- Zhang Zhenguo. 2007. Approach to Geochemical Characteristics and Minerogenetic Environment of Polymetallic Nodules from the North Continental Margin of the South China Sea[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 4-5 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Kechao, Li Zhenshao, He Gaowen, Zhao Zubin, Zeng Ruijian, Chen Shengyuan, Zhu Benduo. 2001. Polymetallic Nodules Resource from the East Pacific Ocean[M]. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 何高文, 孙晓明, 杨胜雄, 朱克超, 宋成兵. 2011. 太平洋多金属结核和富钴结壳稀土元素地球化学对比及其地质意义[J]. *中国地质*, 38(2): 462-472.
- 何高文. 2006. 太平洋多金属结核和富钴结壳抵制地球化学特征与成矿机制对比研究[D]. 广州: 中山大学, 1-2.
- 王汾连, 何高文, 孙晓明, 杨阳, 赵太平. 2016. 太平洋富稀土深海沉积物中稀土元素赋存载体研究[J]. *岩石学报*, 32(7): 2057-2068.
- 王海峰, 刘永刚, 朱克超. 2015. 中太平洋海盆多金属结核分布及其与CC区中国多金属结核开辟区多金属结核特征对比[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 35(2): 73-79.
- 许东禹. 1994. 多金属结核形成的古海洋环境[M]. 北京: 地质出版社.
- 张振国. 2007. 南海北部陆缘多金属结核地球化学特征及成矿意义[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 4-5.
- 朱克超, 李振韶, 何高文, 赵祖斌, 曾瑞坚, 陈圣源, 朱本铎. 2001. 东太平洋多金属结核矿产[M]. 北京: 地质出版社.