

李浩楠, 任向文, 宋召军, 等. 多金属结核比表面积分析测试条件研究[J]. 岩矿测试, 2021, 40(3): 435 - 443.
LI Hao - nan, REN Xiang - wen, SONG Zhao - jun, et al. Studies on Analysis Conditions of Specific Surface Area of Polymetallic Nodules[J]. Rock and Mineral Analysis, 2021, 40(3): 435 - 443. 【DOI: 10. 15898/j. cnki. 11 - 2131/td. 202008140114】

多金属结核比表面积分析测试条件研究

李浩楠¹, 任向文^{2,3*}, 宋召军^{1,3}, 李怀明⁴, 王文宇¹

- (1. 山东科技大学地球科学与工程学院, 山东 青岛 266590;
2. 自然资源部海洋地质与成矿作用重点实验室, 自然资源部第一海洋研究所, 山东 青岛 266237;
3. 海洋地质过程与环境功能实验室, 青岛海洋科学与技术试点国家实验室, 山东 青岛 266061;
4. 自然资源部海底重点实验室, 自然资源部第二海洋研究所, 浙江 杭州 310112)

摘要: 多金属结核富含多种关键战略金属, 是重要的深海沉积矿产。多金属结核疏松多孔, 具有从海水/孔隙水中吸附痕量金属进而富集成矿的关键材料学特性, 其比表面积是成矿作用研究的一个关键参数。目前比表面积测试技术方法成熟, 但很少应用于多金属结核的比表面积分析, 且由于研究目的不同, 样品预处理条件也不同。本文探究了多金属结核 BET 比表面积测试的预处理条件, 为多金属结核富集痕量金属研究提供必要参数。对取自西太平洋、印度洋和大西洋的多金属结核样品, 基于低温氮吸附法与静态容量法, 采用程序升温、累积加热和粒度对比三种实验技术路线, 对多金属结核比表面积分析的预处理温度、时间和试样粒度条件进行了研究。结果表明, 程序升温测试在加热到 210℃ 时比表面积测试结果进入平台期, 一直持续到 350℃; 在 210℃ 条件下, 以 1h 为梯度累积加热测试比表面积, 样品在累计加热 3h 后测试结果基本稳定。毫米级的块状试样相较微米级的粉末状试样, 其比表面积测试值偏高 1.027 ~ 28.535m²/g。研究认为, 选取毫米级精度的块状样品在真空状态下 210℃ 加热 3h, 比表面积测试所得数据能够代表多金属结核的稳定测试结果。该成果为多金属结核成矿作用研究提供了比表面积分析的预处理条件。

关键词: 多金属结核; 比表面积; 预处理条件; 粒度

要点:

- (1) 为深海多金属结核成矿作用研究提供了比表面积分析的预处理条件。
(2) 在 210℃ 下加热 3h 脱气是多金属结核比表面积测试合适的预处理条件。
(3) 多金属结核试样粒度从毫米级减小到微米级会造成比表面积测试值的降低。

中图分类号: O614 **文献标识码:** A

深海海底发育大量多金属结核, 其中所含金属是重要的潜在关键金属资源^[1-4], 仅东太平洋 C - C 区就发育 340 亿吨多金属结核, 这些多金属结核覆盖面积 900 万 km², 蕴藏 750000 万吨 Mn、26500 万吨 Cu、34000 万吨 Ni、7800 万吨 Co^[5]、1500 万吨稀土氧化物(TREO)^[2]。虽然世界 Co、Mn、Ni、Cu 的 2018 年储采比在 20 ~ 50 年之间^[6], 但考虑到诸如

动力电池^[7]和航空发动机^[8]等新能源新技术对金属需求的增长, 以及陆地资源开发的环境成本和世界资源分布的不均一性^[7], 有必要加强开展多金属结核成矿作用研究, 以支撑深海多金属结核资源勘查。

在多金属结核资源勘查中, 掌握包括品位在内的资源评价的关键参数及其控制因素至关重要。

收稿日期: 2020 - 08 - 14; 修回日期: 2020 - 09 - 21; 接受日期: 2021 - 03 - 06
基金项目: 国际海底区域研究开发“十三五”课题(DY135 - N2 - 1 - 04); 鳌山科技创新计划项目(2016ASKJ13); 国家自然科学基金项目(41176057, 40806027)
第一作者: 李浩楠, 硕士研究生, 从事多金属结核成矿研究。E - mail: 841730508@qq. com。
通信作者: 任向文, 博士, 副研究员, 从事深海沉积矿床研究。E - mail: renxiangwen@ 163. com。

多金属结核成矿是通过铁锰氧化物胶体吸附海水或沉积物孔隙水中的金属元素富集的^[9]。海水中 Co、Ni、Cu 等金属元素含量极低,在 nmol/L 到 pmol/L 之间^[10]。而多金属结核中 Co、Ni、Cu 含量远高于海水中金属含量。例如,C-C 区 Co 含量为 0.21%,Ni 含量为 1.30%,Cu 含量为 1.07%^[2]。因此,在海水中富集痕量金属元素^[11-12]进而成矿,除了需要缓慢的生长速率(3~8mm/Ma)^[13]和相应漫长的成矿时代外,多金属结核本身疏松多孔的材料学性质就成为其成矿的必要条件^[14]。

比表面积分析仪、低温氮吸附法和静态容量法在测试页岩和黏土矿物等地质样品比表面积中应用广泛^[15-21]。国内外测试多金属结核/富钴结壳比表面积采用的比表面积分析仪类似,采用的方法都为低温氮吸附法与静态容量法,然而由于研究目的的差异,不同学者采用的脱气温度、时间和试样粒度却各不相同^[12,22-24],试样碎成 1~2mm 小块^[23]或筛成 75 μm 至 45 μm 的粉末^[24],脱气温度在 130~140 $^{\circ}\text{C}$,脱气时间 3h^[23],或在 110~900 $^{\circ}\text{C}$ 区间开展程序升温实验^[24]。薛婷^[25]在测试富钴结壳比表面积时,其样品粒度控制在大约 170 μm ,脱气温度设定为 25 $^{\circ}\text{C}$,脱气时间设定为 16h。研究多金属结核从海水或孔隙水中吸附金属离子,确定合适的测试比表面积的脱气温度、时间及试样粒度,则成了多金属结核成矿作用研究中需要深入探究的科学问题。

本文以多金属结核成矿作用研究为目的,利用比表面及孔径分析仪,基于低温氮吸附法与静态容量法,采用程序升温、累积加热和粒度对比三种实验技术路线,确定了多金属结核比表面积分析的预处理温度和试样粒度条件。该项工作对深海多金属结核乃至富钴结壳的成矿作用研究具有重要的支撑作用。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

本文通过程序升温和时间梯度测试来研究多金属结核比表面积测试的预处理温度和时间,通过粒度与孔径测试来研究试样粒度对比表面积测试的影响。使用的仪器为比表面及孔径分析仪(型号 JW-BK100B)。该仪器比表面积测试范围为 0.0005 m^2/g 至未知上限,标准样品重复精度 $\leq \pm 1.0\%$ 。仪器配备热电偶加热炉,测试前需对放置在静态石英样品管(内径 7mm)中的样品在设定的温度下进行加热脱气处理,在加热过程中仪器同时进行抽真空处理,加热温度的上限为 350 $^{\circ}\text{C}$ 。测试工作在自然资源部第一海洋研究所地质综合测试实验室完成。

实验过程中,利用 SRB9-C 型炭黑标准样品[平均值为 137.9 m^2/g ,误差($\pm 3\sigma$)范围为 136.75~139.05 m^2/g]对仪器状态进行校准。标准样品的测试结果为 137.872 m^2/g 、138.073 m^2/g 和 137.913 m^2/g (图 1),表明该仪器对 SRB9-C 型炭黑标准样品的测试值在误差范围之内,仪器运行正常,测试结果准确。根据国家标准《气体吸附 BET 法测定固体物质比表面积》(GB/T 19587—2004),实验采用低温氮吸附法和静态容量法测试比表面积,并通过 BET 法计算得出测试值。低温氮吸附法是指在液氮温度下,在含氮的气氛中,粉体材料与氮气之间存在着吸附、吸收、解吸等相互作用,当粉体表面吸附了完整的一层氮分子时,可以通过其公式测得比表面积。静态容量法是指改变样品管总氮气压力,用高精密度压力传感器测定出样品在不同氮气压力下吸附至饱和前后样品室中氮气压力的变化,再根据气体状态方程计算出气体的吸附量,可以按阶梯顺序测出吸脱附等温线,进而进行比表面计算或孔径分析。BET 法是指基于吸脱附数据利用 BET 方程计算比表面积的方法。

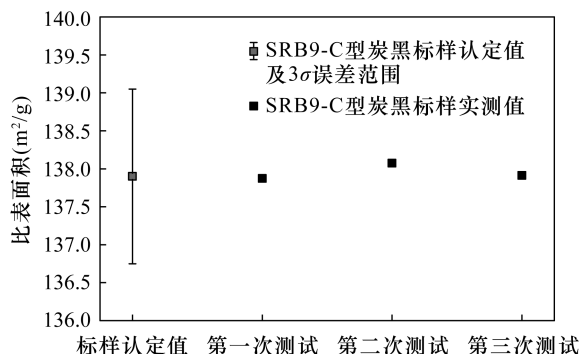


图1 标准样品测试值与误差范围对比

Fig. 1 Comparison of standard sample test value and error range

1.2 实验样品

研究选取了来自太平洋、印度洋和大西洋共 5 个站位的多金属结核样品,并分别选取了 15 个子样,样品和站位信息见表 1,样品特征描述见表 2。其中,站位 DY48-II-BC1836、DY48-II-BC1823、DY48-II-BC1829a 位于西太平洋海盆,水深为 5292~5756 m,样品类型分别为小型连生体状、小型球状、中型球状和中型碎屑状结核,由大洋一号科学考察船于 2018 年采集;42I-IB-S023BC03 位于中印度洋海盆南部,水深为 4926m,样品类型为小型球状结核,由海洋 22 号科学考察船于 2017 年采集;46II-(SAKB)-S62-BC01 位于安哥拉海盆西南部,水深为 5103m,样品类型为小型连生体状结核,由向阳红 01 科学考察船于 2018 年采集。

考虑到样品的海域、类型、大小等对实验结果可能产生影响,选取 N1836、N1829a、N1823、N1829a-1、N1823-1、N03、N01、N03-1、N01-1 共 9 个选自不同海域的子样开展温度测试实验。在前期温度测试实验的基础上,对 N03-2、N01-2 共 2 个子样开展加热时间的测试实验(BET)。为了避免单一样品性质对实验结果的影响,对 N1836(1)、N1836(2)、N1829a(1)、N1829a(2)、N1823(1)、N1823(2)共 6 个子样开展粒度(样品的物理尺寸)测试实验(BET)。

表 1 样品和站位信息

Table 1 Information of samples and stations

站位号	水深 (m)	海域	结核类型	样品号	实验条件			实验方法	测试参数 比表面积
					温度	时间	粒度		
DY48-II-BC1836	5756	西太平洋	S[P]ss	N1836	√			BET	√
				N1836(1)			√	BET	√
				N1836(2)			√	BET	√
DY48-II-BC1823	5292	西太平洋	M[F]sr	N1823	√			BET	√
				N1823(1)			√	BET	√
				N1823(2)			√	BET	√
			S[S]sr	N1823-1	√			BET	√
DY48-II-BC1829a	5628	西太平洋	M[S]ss	N1829a	√			BET	√
				N1829a(1)			√	BET	√
				N1829a(2)			√	BET	√
			M[F]ss	N1829a-1	√			BET	√
42 I-I B-S023BC03	4926	印度洋	S[S]	N03	√			BET	√
				N03-1	√			BET	√
				N03-2		√		BET	√
46 II-(SAKB)-S62-BC01	5103	大西洋	S[P]	N01	√			BET	√
				N01-1	√			BET	√
				N01-2		√		BET	√

注：结核类型描述依据《大洋多金属结核矿产勘查规程》(GB/T 17229—1998)。

表 2 样品特征描述

Table 2 Description of sample characteristics

站位号	结核类型	样品编号	样品主要特征描述
DY48-II-BC1836	S[P]ss	N1836	小型连生体状,黑色,上下表面光滑,内含碳酸盐物质,类似于珊瑚,无生物遗迹,核心不可见,表示为 S[P]ss
		N1836(1)	
		N1836(2)	
DY48-II-BC1823	M[F]sr	N1823	中型碎屑状,上表面光滑,下表面粗糙,质量 31g,黑色,无生物遗迹,核心不可见,表示为 M[F]sr
		N1823(1)	
		N1823(2)	
	S[S]sr	N1823-1	小型球状,黑色,上表面光滑,下表面粗糙,无生物遗迹,核心不可见,表示为 S[S]sr
DY48-II-BC1829a	M[S]ss	N1829a	上下表面光滑,黑色,质量 74g,破碎严重,无生物遗迹,核心不可见,表示为 M[S]ss
		N1829a(1)	
		N1829a(2)	
	M[F]ss	N1829a-1	黑色,破碎而成,形状极其不规则,上表面光滑,下表面粗糙,无生物遗迹,核心不可见,表示为 M[F]sr
42 I-I B-S023BC03	S[S]	N03	小型球状,质量 2g,表示为 S[S]型
		N03-1	
		N03-2	
46 II-(SAKB)-S62-BC01	S[P]	N01	小型连生体状,黑色,表示为 S[P]型
		N01-1	
		N01-2	

1.3 实验方法

在测试标准样品校准仪器后,以氮吸附 BET 法为基础,使用程序升温、累积加热、粒度对比三种研究方法,对预处理温度、时长、试样粒度对比表面积测试的影响进行了探究。

(1) 程序升温测试。实验首先选取 5 个样品(N1836、N1829a、N1823、N03、N01),通过程序升温的方式对样品进行预处理,考虑到较低温度对样品孔隙内杂质影响极小以及热电偶加热炉能达到的最高加热温度,将初始预处理温度设定为 60℃,最终预处理温度设定为 300℃,每次实验温度升高 30℃(程序升温)。考虑到样品在低温条件下需要更长的处理时间,在 60℃ 时预处理加热 300min,90℃ 时加热 180min,120℃ 时加热 90min,150 ~ 300℃ 每次加热都为 60min。每次预处理结束,仪器系统真空系统压力达到 4Pa 后,开始测试样品的比表面积,并复称样品质量,然后继续加热、测试,直至完成 300℃ 条件下的样品预处理和测试实验。第一次程序升温测试结束后,在经过预处理的样品 N03 和 N01 中选取样品 N03-1 和 N01-1,再次从 210℃ 按 30℃ 的梯度加热测试到 300℃,以便与 60 ~ 300℃ 程序升温的测试结果进行对比。第二次程序升温测试时,选取两个样品

N1829a-1、N1823-1,按照第一次程序升温测试的步骤,以 30℃ 为梯度(最后一次测试升温梯度为 20℃),将预处理温度从 60℃ 按梯度逐步升高至 350℃ 进行程序升温测试。

(2) 累积加热测试。实验选取 N03-2 和 N01-2 两个样品,使用温度测试所得 210℃ 的加热预处理条件,进行 1h 的预处理,在真空系统压力达到 2 ~ 4Pa 之后,测试样品的比表面积,然后以 1h 为梯度,逐步延长样品的预处理时间,共进行了时长为 4h 的测试。

(3) 粒度测试。实验选取 N1836(1)、N1836(2)、N1829a(1)、N1829a(2)、N1823(1)、N1823(2) 共 6 个样品,样品碎块的长轴直径处理为 5mm 左右(误差范围为 1mm,毫米级),在 210℃ 下加热 3h 后,使用 BET 法测试 6 个样品的比表面积。测试完成后,使用玛瑙研钵对测试完毕的样品进行粉碎处理,研磨成粒径小于 1mm 的粉末(微米级),在 210℃ 下加热 3h 后,使用 BET 法对研磨后的粉末样品的比表面积再次进行测试。

2 结果与讨论

2.1 样品脱气温度升高导致比表面积测试值增大

通过程序升温测试得到的比表面积和相应的脱气失重结果如图 2 所示。图 2a 显示,来自不同海域

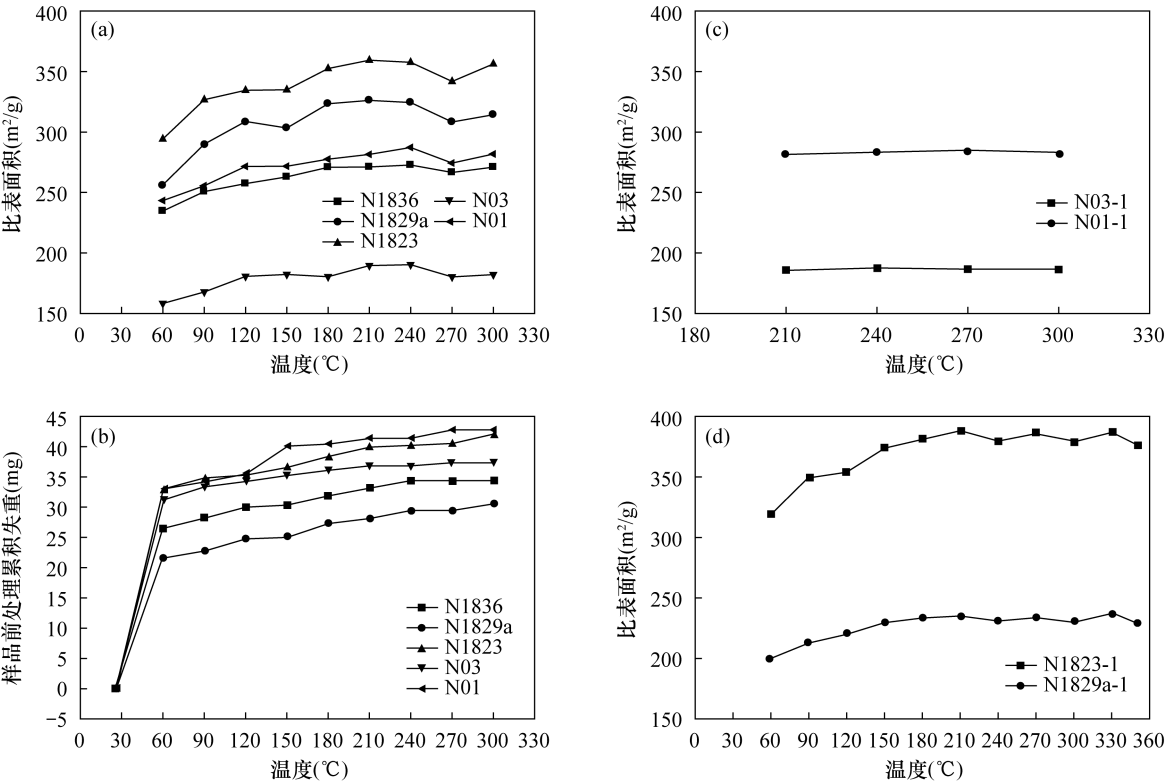


图2 程序升温实验的比表面积与脱气失重变异曲线

Fig.2 Variation curves of specific surface area and degassing weight loss of temperature program experiment

的 5 个多金属结核样品随着预处理温度升高至 210℃,比表面积测试值逐渐增大,且比表面积测试值在整个程序升温过程中具有相同的变化趋势。比表面积测试值在 210 ~ 240℃ 时达到最大值,且 5 个样品预处理温度在 210℃ 与 240℃ 时,比表面积测试结果差值均在误差范围之内。图 2b 显示,第一次(60℃)预处理脱气失重最大,随后持续小幅上升,在 210 ~ 240℃ 时基本进入平台期。图 2c 显示,完成程序升温(60 ~ 300℃)测试的样品再次进行 210 ~ 300℃ 区间程序升温测试,比表面积的测试结果基本保持稳定。图 2d 显示,在 60 ~ 210℃ 范围内,比表面积测试值单调递增;在 210 ~ 350℃ 范围内,比表面积测试值基本处在平台期。

测量多金属结核的比表面积,需要综合考虑加热脱气,以及在加热不同阶段锰氧化物矿物相变等因素。Parida 等^[24]基于多金属结核程序升温煅烧实验提出,从 30℃ 到 135℃,失重 14.5%,为物理吸附的水;从 135℃ 到 425℃,失重约 8%,可能来自于结构水的分解;温度 > 425℃,失重约 8%,则可能来自于氧化物的分解。多金属结核锰矿物包括 1nm 锰矿相、0.7nm 锰矿相和水羟锰矿^[9,26],但 1nm 锰矿相在室温晾干或 100℃ 烘烤后会相变为 0.7nm 锰矿相^[27]。在低于 135℃ 脱气的预处理条件下,多金属结核锰矿物层间距变小。尽管如此,依据国标《压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度 第 2 部分:气体吸附法分析介孔和大孔》(GB/T 21650—2008),利用氮气作为吸附气体,可测定的最小孔径为 0.5nm,所以此时仍可测量多金属结核的初始比表面积。但由于脱气不彻底,此时获得的比表面积测量值将低于多金属结核原始比表面积。多金属结核在马弗炉中从 110℃ 连续升温煅烧至 900℃,O/Mn 值从 1.94 下降至 1.38,暗示 MnO₂ 逐渐转变为 Mn₂O₃ 和 Mn₃O₄^[24],其中,从 110℃ 到 200℃,O/Mn 值从 1.94 下降至 1.93,基本保持恒定;从 200℃ 到 300℃,O/Mn 值从 1.93 下降至 1.81,变化明显,此后从 300℃ 至 900℃,O/Mn 值持续降低至 1.38,表明在超过 300℃ 条件下对多金属结核进行煅烧,会明显改变其矿物成分。因此,在高于 300℃ (特别是高于 400℃) 脱气的预处理条件下,获得的比表面积测量值是多金属结核矿物成分发生明显变化后的比表面积。在 135 ~ 300℃ 之间进行加热脱气,正如本文测试数据所示,随着温度的提高,试样失重持续发生。相应地,比表面积测试值也呈现上升趋势,但温度达到 210 ~ 350℃ 时,比表

面积测试值进入平台期。这些数据表明,在 135 ~ 300℃ 之间多金属结核仍然在发生脱气,但脱气程度逐渐降低。需要指出的是,在 210℃ 以上时,矿物可能已经开始发生相变。上述分析表明,在 210 ~ 300℃ 区间,多金属结核比表面积的测试值上升到平台期,但矿物成分开始发生变化。综合考虑多金属结核加热脱气程度和矿物成分变化程度,本文选择 210 ~ 240℃ 区间的比表面积测试值,用以表征多金属结核的初始比表面积。

2.2 三小时脱气可获得稳定的测试结果

以 210℃ 为预处理温度,通过时间梯度测试所得结果显示(图 3),在 210℃ 恒温加热条件下,完成 2h 预处理,比表面积的测试值仍存在波动;完成 3h 预处理后,比表面积的测试值基本稳定,样品 N03-2 的比表面积测试值稳定在 179.715 ~ 179.724m²/g,样品 N01-1 的比表面积测试值稳定在 246.457 ~ 247.010m²/g,此时测试值的变异系数为 0.00% 和 0.16%。结果表明,多金属结核样品在 210℃ 加热处理 3h,足以获得稳定的比表面积测试值。

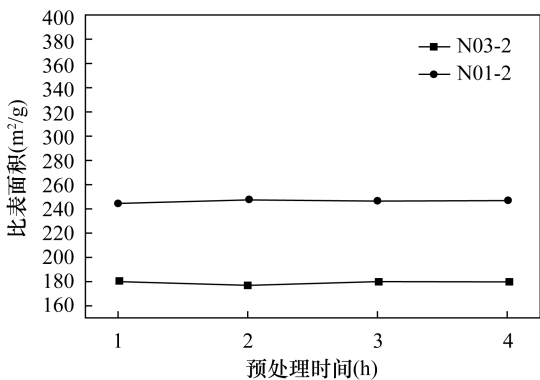


图 3 预处理时长测试实验比表面积分布

Fig. 3 Specific surface area distribution of pretreatment time experiment

Stashchuk 等^[23]在 130 ~ 140℃ 下加热 3 ~ 3.5h 进行预处理后即可测试富钴结壳和多金属结核的比表面积,而薛婷^[25]在低温(25℃)下抽真空 16h 才能进行测试,表明高温能够提高脱气的速度。本实验所使用的预处理温度相对更高,预处理时间相对更短,在 210℃ 条件下加热处理 3h,即可获得稳定的多金属结核比表面积测试值。在不同温度和时间条件下对多金属结核和富钴结壳进行脱气,获得的比表面积测试值物理含义有所差别。薛婷^[25]获得的比表面积测试值可能表征物理吸附水部分脱附后富

钴结壳的吸附能力; Stashchuk 等^[23]获得的比表面积测试值可以表征全部物理吸附水脱附^[24]后富钴结壳和多金属结核的吸附能力。本实验获得的比表面积测试值表征的是全部的物理吸附水和大部分的结构水脱附后,多金属结核呈现出的吸附能力。

2.3 试样粒度减小可导致比表面积测试值减小

本文对粒径为毫米和微米级样品的比表面积测试结果进行对比研究。结果显示,试样由块状破碎至粉末状导致所有试样的比表面积测试值降低(表4),6个试样的比表面积测试值平均降幅为16.826m²/g,其中试样 N1829a(1)降幅为1.027m²/g,为最小降幅。考虑到实验仪器的测试精度,认为该样品比表面积基本不变,但试样 N1823(2)降幅十分明显,其比表面积测试结果从402.714m²/g下降至374.179m²/g,降幅达到28.535m²/g。

本实验结果显示,试样由粒径为毫米的块状处理为粒径为微米的粉末状,会导致比表面积测试结果的降低。Stashchuk 等^[23]在测试铁锰结核和结壳的比表面积时,其样品的粒度是1~2mm的小块,薛婷^[25]则是用一定孔径的筛子将样品的物理尺寸控制在170μm左右。Stashchuk 等^[23]和薛婷^[25]获得的比表面积测试数据的差异,除了受样品自身物理性质和脱气温度差异影响外,还可能受到试样粒度的影响。因此,在测试多金属结核比表面积时,要求试样具有相似的粒度,为表征多金属结核的原始比表面积,本文建议试样粒径应处于毫米级。

表4 试样粒度对比表面积测试结果的影响

Table 4 Effect of sample particle size on test values of specific surface area

样品编号	比表面积测试值(m ² /g)	
	研磨前,试样粒径约5mm	研磨后,试样粒径<1mm
N1836(1)	274.349	263.467
N1836(2)	269.148	242.456
N1829a(1)	312.919	311.892
N1829a(2)	364.432	344.915
N1823(1)	351.737	337.432
N1823(2)	402.714	374.179

3 结论

本研究针对大洋多金属结核疏松多孔的物理性质,利用比表面及孔径分析仪,对其进行比表面积分析实验。在此基础上,探讨了预处理条件(温度、时长、试样粒度)对比表面积测试的影响。实验结果

表明,将样品在真空系统中在210℃下加热3h,可以获得稳定的、可重复的多金属结核比表面积测试结果。将样品粒度从毫米级处理为微米级时,比表面积测试结果减小,提出选取粒度处于毫米级的块状多金属结核样品,以测试多金属结核的原始比表面积。

本文基于系统的多金属结核比表面积分析的预处理条件研究工作,明确了影响多金属结核比表面积分析的温度、时间和粒度条件,并确定了不同预处理条件对应的比表面积测试值的物理含义,对后续不同区域、不同成因类型的大洋多金属结核比表面积测试分析以及成矿条件对比研究提供了支持。

4 参考文献

[1] Hein J R, Koschinsky A, Kuhn T. Deep – ocean polymetallic nodules as a resource for critical materials [J]. Nature Reviews Earth & Environment, 2020, 1: 158 – 169.

[2] Hein J R, Mizell K, Koschinsky A, et al. 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, 2013, 51: 1 – 14.

[3] 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.

[4] Fu Y Z, Wen H J. Variabilities and enrichment mechanisms of the dispersed elements in marine Fe – Mn deposits from the Pacific Ocean [J]. Ore Geology Reviews, 2020, 121: 103470.

[5] Morgan C L. Resource estimates of the Clarion – Clipperton manganese nodule deposits [M]//Cronan D S. Handbook of marine mineral deposits. Florida: CRC Press, 2000: 145 – 170.

[6] 陈其慎, 张艳飞, 贾德龙, 等. 全球矿业发展报告 2019 [N]. 北京: 中国矿业报社, 2019.

Chen Q S, Zhang Y F, Jia D L, et al. Global mining development report 2019 [N]. Beijing: China Mining News Agency, 2019.

[7] 杨卉芃, 王威. 全球钴矿资源现状及开发利用趋势 [J]. 矿产保护与利用, 2019(5): 41 – 49.

Yang H P, Wang W. Global cobalt resources status and exploitation trends [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019(5): 41 – 49.

[8] 董志国, 王鸣, 李晓欣, 等. 航空发动机涡轮叶片材料

- 的应用与发展[J]. 钢铁研究学报, 2011, 23 (Supplement 2):455-457.
- Dong Z G, Wang M, Li X X, et al. Application and progress of materials for turbine blade of aeroengine[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2011, 23 (Supplement 2):455-457.
- [9] Kuhn T, Węgorzewski A, Rühlemann C, et al. Composition, formation, and occurrence of polymetallic nodules[M]// Sharma R. Deep-sea mining. Switzerland: Springer, 2017:23-63.
- [10] Biller D V, Bruland K W. Analysis of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in seawater using the Nobias-chelate PA1 resin and magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)[J]. Marine Chemistry, 2012, 130-131:12-20.
- [11] Tamura H, Katayama N, Furuichi R. The Co^{2+} adsorption properties of Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , TiO_2 and MnO_2 evaluated by modeling with the Frumkin isotherm[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1997, 195:192-202.
- [12] Hein J R, Koschinsky A. Deep-ocean ferromanganese crusts and nodules[M]. Holland H D, Turekian K K. Treatise on geochemistry (The second edition). Oxford: Elsevier, 2014:273-291.
- [13] Huk C A, Ku T L. Radiochemical observations on manganese nodules from three sedimentary environments in the North Pacific[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1984, 48:951-963.
- [14] Li D F, 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, 118:1-13.
- [15] 刘珍, 曲希玉, 王伟庆, 等. 比表面积氮气吸附法在蒙脱石碱性溶蚀表征中的应用[J]. 岩矿测试, 2016, 35 (6):603-611.
- Liu Z, Qu X Y, Wang W Q, et al. Application of specific surface area nitrogen adsorption method to characterize the alkaline dissolution of montmorillonite[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(6):603-611.
- [16] 梁建伟, 房营光, 谷任国. 极细粒黏土的比表面积测试与分析[J]. 科学技术与工程, 2009, 9 (9):2371-2377.
- Liang J W, Fang Y G, Gu R G. Experiment and analysis of specific area of tiny-particle clay[J]. Science Technology and Engineering, 2009, 9(9):2371-2377.
- [17] 唐洪明, 王俊杰, 张烈辉, 等. 页岩比表面积测试方法与控制因素研究[J]. 天然气地球科学, 2015, 26 (11):2009-2016.
- Tang H M, Wang J J, Zhang L H, et al. Testing method and controlling factors of specific surface area of shales[J]. Natural Gas Geoscience, 2015, 26 (11):2009-2016.
- [18] 陈生蓉, 帅琴, 高强, 等. 基于扫描电镜-氮气吸脱附和压汞法的页岩孔隙结构研究[J]. 岩矿测试, 2015, 34(6):36-42.
- Chen S R, Shuai Q, Gao Q, et al. Analysis of the pore structure of shale in Ordos Basin by SEM with nitrogen gas adsorption-desorption[J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(6):36-42.
- [19] Mastalerz M, Wei L, Drobnik A, et al. Responses of specific surface area and micro- and mesopore characteristics of shale and coal to heating at elevated hydrostatic and lithostatic pressures[J]. International Journal of Coal Geology, 2018, 197:20-30.
- [20] Xiong F Y, Jiang Z X, Li P, et al. Pore structure of transitional shales in the Ordos Basin, NW China: Effects of composition on gas storage capacity[J]. Fuel, 2017, 206:504-515.
- [21] Chen L, Jiang Z X, Liu K Y, et al. A combination of N_2 adsorption to characterize nanopore structure of organic-rich Lower Silurian shale in the Upper Yangtze Platform, South China: Implications for shale sorption capacity[J]. Acta Geologica Sinica, 2017, 91 (4):1380-1394.
- [22] Blöthe M, Węgorzewski A, Müller C, et al. Manganese-cycling microbial communities inside deep-sea manganese nodules[J]. Environmental Science and Technology, 2015, 49(13):7692-7700.
- [23] Stashchuk M F, Chervonetky D V, Kaplun E V, et al. Adsorption properties of ferromanganese crusts and nodules[M]. Northwest Pacific and Bering Sea sediment geochemistry and paleoceanographic studies, 1994.
- [24] Parida K M, Satapathy P K, Das N N, et al. Studies on Indian Ocean manganese nodules Part 2: Physico-chemical characteristics and catalytic activity of heat-treated marine manganese nodules[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1996, 179:241-248.
- [25] 薛婷. 太平洋海山富钴结壳地球化学特征及成矿元素富集机制[D]. 广州: 中山大学, 2007.
- Xue T. Geochemical characters and ore-forming elements enrichment mechanism of ferromanganese crusts from Pacific Ocean[D]. Guangzhou: Sun Yat-

见锰矿相的特征及其相关性[J]. 矿物学报, 2006, 26(2): 152-158.

Qian J C, Chu F Y, Feng X W. The main manganates in the polymetallic nodules and their correlations[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2006, 26(2): 152-158.

— 442 —

HIGHLIGHTS

- (1) The pretreatment conditions for the analysis of specific surface area were provided for studying mineralization of polymetallic nodules.
- (2) Degassing under 210℃ for 3 hours were appropriate pretreatment conditions for the analysis of specific surface area.
- (3) The change of particle sizes of polymetallic nodules from several millimeters to microns resulted in the decreased values of specific surface area.

ABSTRACT

BACKGROUND: Polymetallic nodules are predominant in deep sea sedimentary mineral resources due to the enrichment of many critical metals. Polymetallic nodules are loose and porous, which is the critical material feature that contributes the adsorption of trace metals from seawater and pore water and then enrichment and mineralization. Therefore, specific surface area (SSA) is one of the key factors for studying the ore – forming process of polymetallic nodules. At present, the methods for SSA determination are well – developed. However, they are less applied in the analysis of the specific surface of polymetallic nodules, and the pretreatment conditions are not constant according to various research targets.

OBJECTIVES: In order to explore the pretreatment conditions for the BET SSA analysis of polymetallic nodules, and provide necessary parameters for the study of the enrichment of trace metals in polymetallic nodules.

METHODS: Polymetallic nodules from the Atlantic, Indian, and Pacific oceans were collected. The pretreatment conditions including temperature, duration, and particle size for SSA analysis of polymetallic nodules were studies by applying temperature programming, heating accumulation, and particle size comparing methods.

RESULTS: The results showed that the analysis values of SSA reached plateau when the heating temperature ranged from 210℃ to 350℃. The analysis values of SSA remained constant after heating for 3 hours by a step of 1 hour at 210℃. The SSA values of samples with a size of several millimeters were 1.027 – 28.535m²/g higher compared with those of the same samples crushed into microns.

CONCLUSIONS: Reliable SSA values can be obtained when the polymetallic nodules with sizes of several millimeters are heated in a vacuum system for 3 hours at 210℃, which is the pretreatment condition for analyzing SSA of mineralization – related polymetallic nodules.

KEY WORDS: polymetallic nodules; specific surface area; pretreatment conditions; particle size