



Полиметаллические конкреции

- Химический состав
- Теории образования
- Географическое распределение
- Технологии разведки
- Технологии обработки

Характер полезных ископаемых

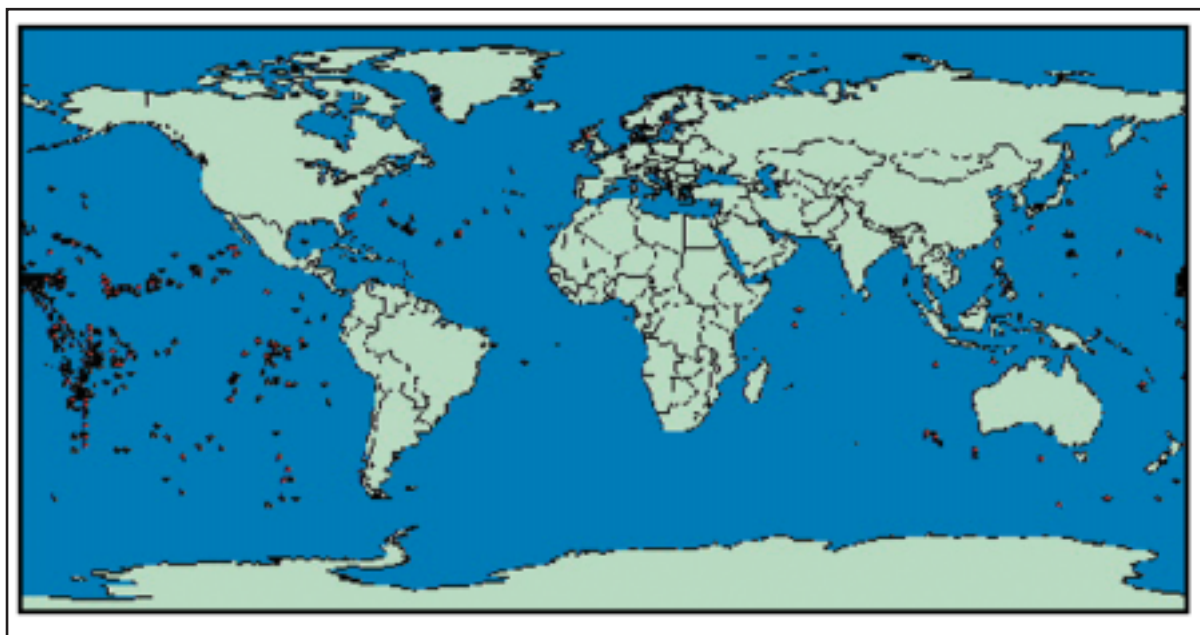
Полиметаллические конкреции были обнаружены в конце XIX века в Карском море, которое является частью Северного Ледовитого океана, у берегов Сибири (1868 год). Во время научных экспедиций судна «Челленджер» (1872-1876 годы) они были обнаружены в большинстве океанов мира.

Полиметаллические конкреции, называемые также марганцевыми конкрециями, представляют собой каменные образования, сформировавшиеся в результате отложения концентрических слоев гидроксидов железа и марганца вокруг ядра. Ядро может быть микроскопически мелким и нередко полностью трансформируется в марганцевые минералы вследствие кристаллизации. Если его можно наблюдать невооруженным глазом, то оно может представлять собой небольшую раковину мелкого ископаемого (радиолярии или фораминиферы), фосфатизированный зуб акулы, базальтовые осколки или даже фрагменты более ранних конкреций. Толщина и регулярность концентрических слоев определяются следующими друг за другом этапами роста. На некоторых конкрециях они несимметричны, с заметными различиями между двумя сторонами. Конкреции варьируются по размеру от мелких частиц, различить которые можно только под микроскопом, до крупных образований диаметром более 20 см. Однако большинство конкреций имеет размеры от 5 до 10 см в диаметре, т.е. размер картофелины. Их поверхность обычно гладкая, иногда шершавая, с выступами или иными неровностями. Дно, погруженное в осадочный слой, обычно имеет более грубую поверхность, нежели верхняя часть.

Конкреции залегают на донных осадках и обычно наполовину погружены в них. Иногда конкреции полностью покрыты осадочным слоем, и в некоторых районах производился сбор конкреций, даже хотя на фотографиях их не было видно. Плотность их залегания существенно варьируется. В некоторых местах они покрывают более 70 процентов поверхности дна и соприкасаются друг с другом. Однако считается, что для обеспечения экономического интереса плотность залегания должна превышать 10 кг на квадратный метр, а в среднем по участкам площадью несколько десятых квадратного километра должна составлять 15 кг на квадратный метр. Конкреции могут залегать на любой глубине, но наиболее высокие концентрации были обнаружены на глубине от 4000 до 6000 метров.



Полиметаллические конкреции.



Мировая карта распространения полиметаллических конкреций.

Химический состав

Химический состав

конкреций изменяется согласно виду минералов марганца и размера и характеристик ядра. Экономический интерес представляют следующие элементы:

Manganese29%

Iron6%

Silicon5%

Aluminum3%

Nickel*1.4%

Copper*1.3%

Cobalt*0.25%

Oxygen1.5%

Hydrogen1.5%

Sodium1.5%

Calcium1.5%

Magnesium ...0.5%

Potassium0.5%

Titanium0.2%

Barium0.2%

*никель, медь и кобальт являются наиболее ценными.

Образование

В качестве разъяснения процесса формирования различных видов конкреций было предложено несколько теорий. Двумя наиболее популярными являются следующие:

1. гидрогенный процесс, в рамках которого конкреции формируются за счет медленных отложений металлических компонентов из морской воды. Предполагается, что при этом формируются конкреции с аналогичной концентрацией железа и марганца и относительно высоким содержанием никеля, меди и кобальта;
2. диагенетический процесс, в рамках которого марганец ремобилизуется в осадочном слое и отлагается на границе осадочного слоя и водной толщи. Такие конкреции богаты марганцем, но бедны железом, равно как и никелем, медью и кобальтом.

Были предложены и другие механизмы

- гидротермальный процесс, при котором источником металлов выступают горячие источники, связанные с вулканической деятельностью;
- гальмиролитический процесс, при котором металлические компоненты получают в результате разложения базальтовых обломков под воздействием морской воды;
- биогенетический процесс, при котором деятельность микроорганизмов выступает катализатором для отложения металлических гидроксидов.

Общие факторы

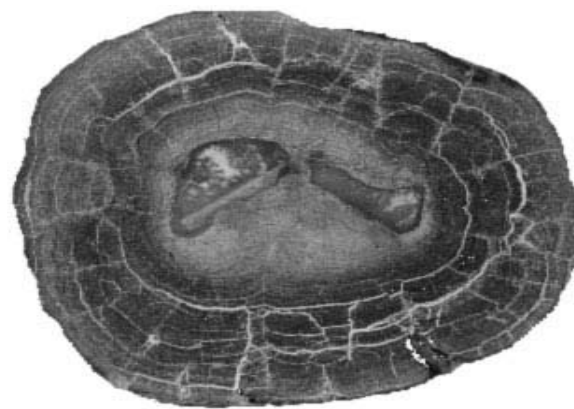
При формировании конкреции ряд таких процессов может происходить одновременно или же следовать один за другим. Какой бы из них ни был главным в конкретном случае, был установлен ряд общих факторов:

1. Для формирования конкреций требуется низкий коэффициент седиментации или же какой-либо процесс удаления осадков, прежде чем их накопится слишком много. Это позволяет конкрециям расти, не будучи погребенными, ибо в таком случае они были бы изолированы от условий, которые обеспечивают их развитие.
2. Мелкие концентрации таких элементов, как медь и никель, присутствуют в планктоне. Органический материал, который осаждается на морском дне по окончании срока жизни этих организмов, является вероятным источником металлов, присутствующих в конкрециях.
3. Содержащийся в морской воде марганец происходит главным образом из гидротермальных жерл (горячих источников), где он выщелачивается из залегающего в недрах базальта по мере того, как нагретая до сверхвысокой температуры жидкость поднимается вверх через океаническую кору.
4. Образованию конкреций способствует деятельность микроорганизмов.



Полиметаллические конкреции. (Кристина Лоари)

Рост конкреций представляет собой одно из самых медленных геологических явлений - порядка 1 см за несколько миллионов лет. Таким образом, возраст тихоокеанских конкреций составляет 2-3 млн. лет. Однако вблизи мест кораблекрушений, происшедших во время первой мировой войны, отмечалось быстрое формирование железомарганцевых корок. Такой быстрый рост может указывать на источники компонентов и пути их объединения. Если конкреции формируются медленно, то, возможно, действуют гидрогенный и диагенетический процессы, однако если они формируются быстро, то наиболее вероятными являются источники металлов помимо морской воды или осадков. В последнем случае, вероятно, имеют место гидротермальный или даже гальмиролитический процессы.

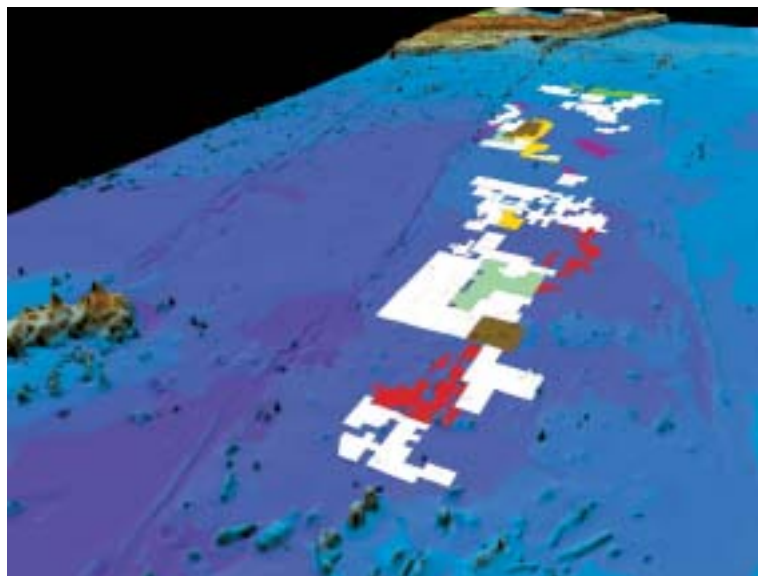


Разрез полиметаллической конкреции

Еще одним фактором, требующим объяснения, является вопрос о том, почему конкреции остаются на поверхности, когда скорость седиментации гораздо выше темпов роста конкреций. Даже в условиях остаточного радиоляриного ила средняя скорость седиментации составляет порядка нескольких миллиметров за тысячу лет. Соответственно, конкреции должны оказаться погребенными под несколькими метрами осадков. Предполагается, что питающиеся осадочным материалом бентические организмы (многощетинковые или многоигельчатые черви) счищают с поверхности конкреций отложившиеся недавно частицы и подпирают их с боку или даже с низу, предотвращая их погребение.

Географическое распределение

Конкреции были обнаружены во всех океанах и даже в озерах. Однако конкреции, представляющие экономический интерес, более локализованы. Производителями работ по промышленной разведке было выделено три района: середина центрально-северной зоны Тихого океана, бассейн Перу в юго-восточной части Тихого океана и середина северной части Индийского океана.



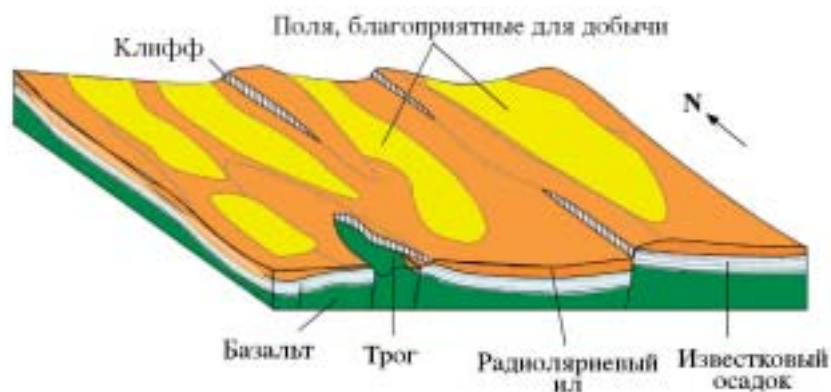
Участки, зарезервированные для Органа (белые). С любезного разрешения Геонаучной группы по морскому праву, Центр Океанографии Саутгемптона, Великобритания, 2003.

В этих районах глубина воды составляет 4000-5000 метров. Донный рельеф состоит из абиссальных холмов, протянувшихся с севера на юг в соответствии с трещинами в океанической коре. Эти трещины соответствуют разломам в базальтовой породе по мере спрединга коры в направлении от срединно-океанических хребтов. По мере перемещения коры в направлении от хребта она постепенно покрывается осадками.

Таким образом, в северной части Тихого океана толщина осадочного слоя увеличивается к западу с 50 до 150 метров между 120° и 155° западной долготы. Вершины холмов, удаленные друг от друга на 2-5 километров, возвышаются на 100-300 метров над самыми низкими участками. На склонах холмов встречаются вертикальные утесы из известковой глины высотой до 40 метров, а на вершинах имеются крупные котлообразные углубления. Тем не менее, несмотря на эти рельефные препятствия, средний уклон составляет менее 10 процентов. Геостатистическое моделирование, проведенное на основе непрерывной фотосъемки дна, указывает на наличие полей, пригодных для разработки. В наилучших районах они будут простирались с севера на юг и достигать 1-5 километров в ширину и 10-18 километров в длину. Они могут составлять 35 процентов общей площади донных участков при плотности залегания конкреций 15 кг/м².

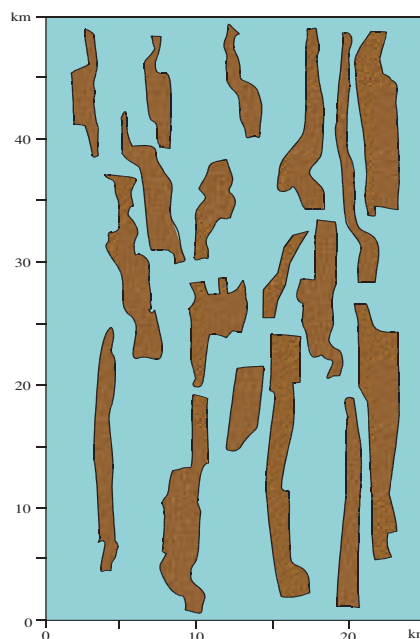
Общий объем полиметаллических конкреций, залегающих на морском дне, был оценен Джоном Мери в 1965 году в 1,5 триллиона тонн. В 1981 году оценка была сокращена А.А. Арчером на 500 млрд. тонн. Однако не все конкреционные поля пригодны для разработки. Неоднократно прилагались усилия с целью рассчитать вероятную базу ресурсов для будущего освоения. В рамках этих усилий первоначально определялось число добычных участков, которые можно разместить в Мировом океане. Под добычным участком подразумевалась часть морского дна, где коммерческие операции можно вести в течение 20-25 лет при уровне производства от 1,5 до 4 млн. т «качественных конкреций». Под качественными понимаются конкреции со средним содержанием по меньшей мере 1,25-1,5 процента никеля и 1-1,4 процента меди, а также с содержанием марганца на уровне 27-30 процентов и кобальта на уровне 0,2-0,25 процента. Предполагаемое число участков варьировалось от 8 до 225, что соответствует общей предполагаемой базе ресурсов на уровне 480-13500 млн. тонн. При дальнейшем рассмотрении, в том числе с учетом возможностей мирового рынка металлов по поглощению производимой продукции в течение первых 20 лет и основываясь на более критических добычных посылках, этот диапазон сократился до 3-10 добычных участков при общем объеме 100-600 млн. тонн. Такая оценка представляет собой «спекулятивные предполагаемые ресурсы».

Залежь полиметаллических конкреций



Благоприятные для добычи поля в первоначальных районах

Геостатистическое моделирование во Французском первоначальном районе



Технологии разведки

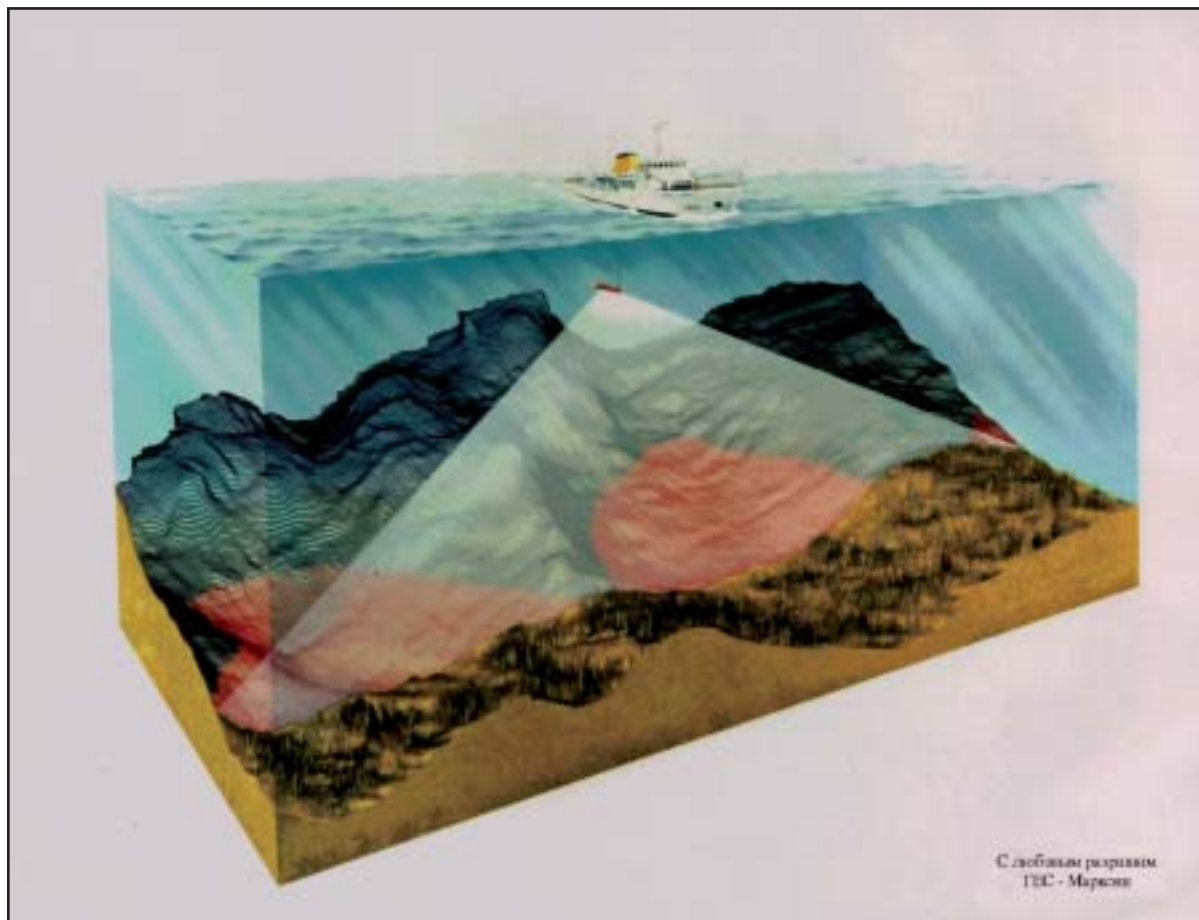
В ходе разведки залежей полиметаллических конкреций прорабатывались различные технологические решения. С годами технология определения местонахождения и взятия проб этих ресурсов была существенным образом усовершенствована. В данном информационном бюллетене приводится обзор некоторых из этих технологий.

Донный рельеф

Начиная с 30-х годов для изучения рельефа морского дна используются эхолоты (гидролокаторы). Обычные эхолоты излучают звуковые волны в широкоугольном конусе (40°) в направлении строго вниз от судна. Исходя из интервала времени между излучением звукового импульса и получением его отражения от морского дна, можно рассчитать глубину с учетом скорости распространения звука в воде (около 1500 м/с). С помощью последовательных замеров глубины по мере продвижения судна составляется профиль рельефа дна, соответствующего его траектории. Для точного картирования участка морского дна судно должно проходить параллельными курсами на одинаковом расстоянии.

В конце 70-х годов появились многолучевые гидролокаторы. Они излучают серию акустических сигналов узкими лучами (2°), конфигурация которых напоминает веер, расположенный перпендикулярно оси судна. Каждый излученный сигнал дает замер глубины, соответствующей различным точкам вниз и в стороны от направления движения судна. У современных многолучевых эхолотов (гидролокаторов бокового обзора) каждый пучок лучей (излучаемый каждые 130 метров) дает

более 150 замеров, покрывая полосу шириной 20 километров при глубине 4000 метров. Многие ранее не видимые особенности становятся теперь различимыми. Карта производится прямо на судне в течение 1 минуты, давая возможность «читать» в реальном масштабе времени рельеф полосы дна. Смежные полосы легко совместить на компьютере. При максимальной погрешности Глобальной системы определения координат (ГСОК) порядка 1 метра получаемые карты не менее точны, чем самые лучшие топографические карты суши, составленные в масштабе 1:25 000. Производимая с поверхности съемка дополняется гидролокатором, буксируемым над морским дном на большой глубине. Большинство производителей разведочных работ пользуются свободно погружающимися устройствами, опускающимися на дно для взятия проб и проведения съемки и свободно всплывающими на поверхность. При каждом погружении они могут собирать несколько килограммов конкреций с участка площадью $0,25 \text{ м}^2$ и делать снимки, охватывающие $2-4 \text{ м}^2$. Сопоставляя эту информацию, можно произвести оценку плотности конкреций на дне в килограммах на квадратный метр. Грейферы и камеры, прикрепленные к тросу, дают более точную информацию, но этот процесс медленнее. Недавние усовершенствования гидролокационной техники должны дать возможность разработать новые аппараты, которые будут точнее замерять плотность залегания конкреций. Тогда станет возможным картировать плотность залегания конкреций на более обширных участках за более короткий срок.



Модель многолучевого эхолота

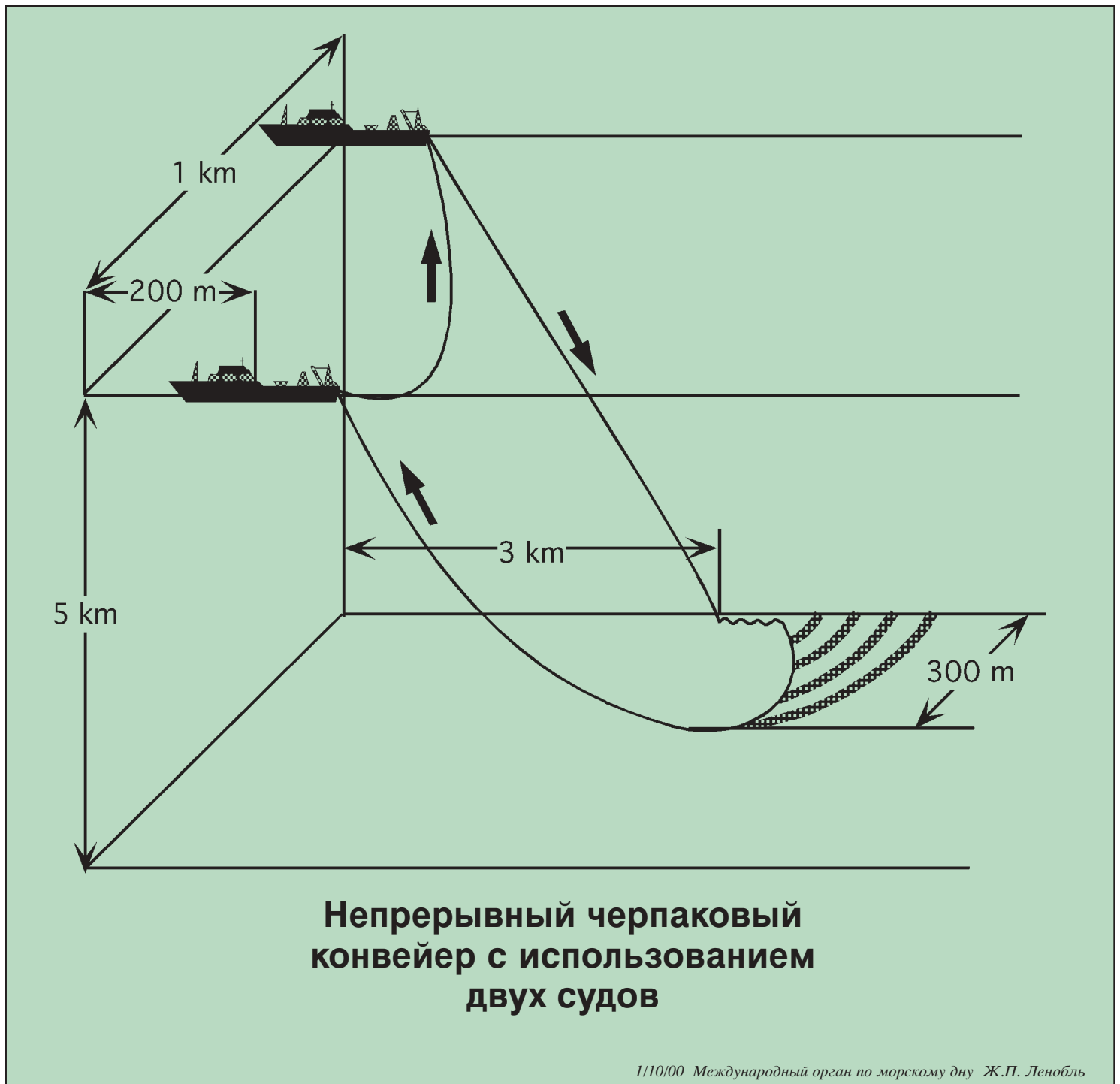
Добычные технологии

Технологии добычи и обработки будут во многом определять, какие районы будут сочтены пригодными для добычи конкреций. Конкреции должны залегать достаточно плотно для обеспечения эффективного сбора их добычным аппаратом. Кроме того, они должны быть достаточно высокосортными (иметь надлежащую долю искоемых металлов в общем объеме), с тем чтобы обеспечить экономичность металлургических процессов извлечения ценного сырья.

Первые испытания прототипной системы сбора конкреций прошли в 1970 году на плато Блэйка у берегов Флориды в Атлантическом океане на глубине 1000 метров. Эксплуатант «Дип си венчерс» оснастил 6750-тонное грузовое судно «Дип си майнер» 25-метровым деррик-краном и центральным резервуаром 6 на 9 метров (из него осуществлялся запуск

добычного устройства). Конкреции поднимались с помощью пневматической системы, которая до этого была испытана в 250-метровой шахте.

В 1972 году синдикат из 30 компаний испытал систему, изобретенную японским морским офицером Йосио Масудой. Непрерывный черпаковый конвейер состоял из 8-километрового кабеля, на котором через одинаковые интервалы были закреплены ковши. Ковши запускались с носа бывшего китобойного судна «Акурей мару» и возвращались на корму. Был собран некоторый объем конкреций, однако испытания были прекращены ввиду инцидентов с запутавшимся кабелем. Новые испытания, запланированные на 1975 год, с использованием двух судов вместо одного, пришлось прекратить ввиду нехватки финансовых средств.



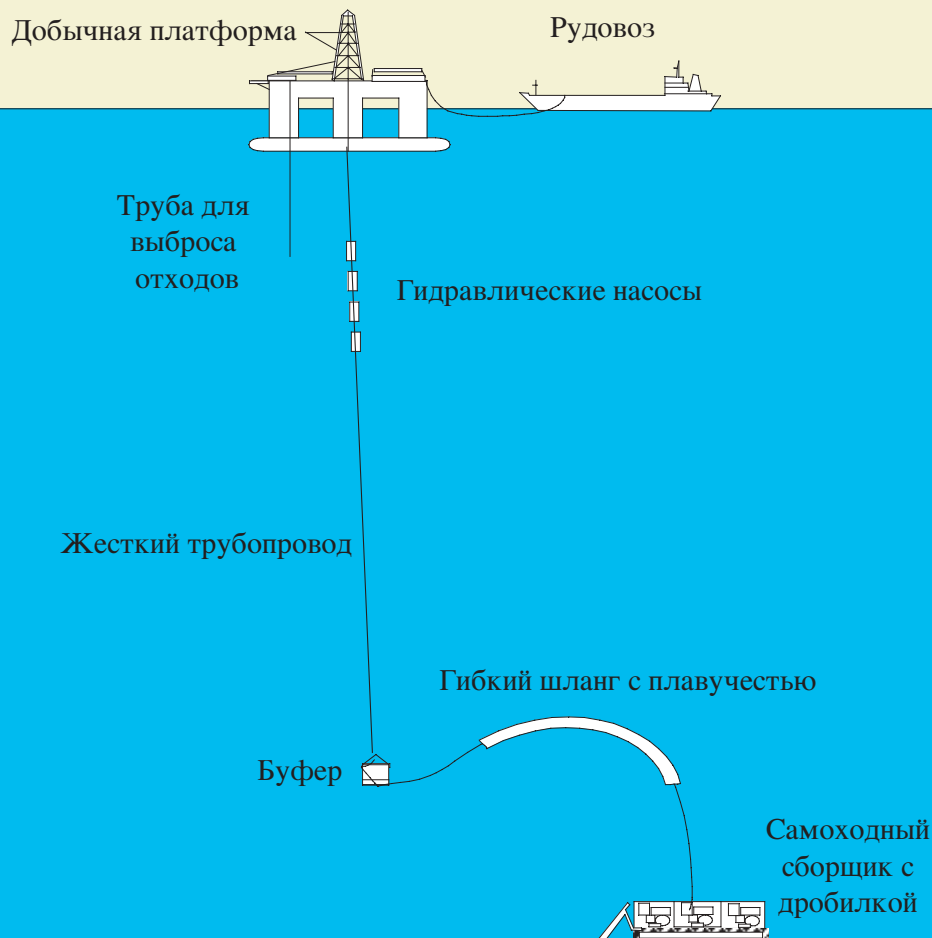
В конце 70-х годов три американских консорциума провели добычные испытания в Тихом океане с использованием гидравлических добычных систем. Конкреции, собранные со дна драгой, подавались к основанию подъемной трубы, подвешенной под находившимся на поверхности судном. Компания «Оушн менеджмент инкорпорейтед» использовала буровое судно с динамическим позиционированием «Седко 445». Оно было оснащено деррик-краном на карданном подвесе, что позволяло снизить воздействие изменения положения судна на подъемную трубу. Было испытано две системы подъема: центробежно-осевые насосы, вмонтированные в трубу на глубине 1000 метров, и закачивание воздуха под давлением на глубине от 1500 до 2500 метров (пневматический подъем). За трубой буксировались два коллекторных устройства: эжекционный землесосный снаряд и механический коллектор с обратным конвейером. К сожалению, первый коллектор был утрачен в результате неудачного маневра. Однако около 600 тонн конкреций было собрано в ходе трех испытаний, которые проводились в 1250 километрах к югу от Гавайских островов.

В 1976 году компания «Оушн майнинг ассоусиэйтс» оснастила 20000-тонный рудовоз «Уэссер ор» люком в корпусе для установки бурильного оборудования, деррик-краном и поворотным подруливающим устройством. Сбор конкреций проводился с помощью землесосного снаряда, буксировавшегося на лыжах, а затем они поднимались на поверхность с помощью пневматической системы. После смены названия судна на «Дипсимайнер II» были проведены первые испытания в 1977 году в 1900 километрах к юго-востоку от Сан-Диего (штат Калифорния). Испытания были приостановлены, поскольку электрические

соединения вдоль трубопровода оказались не вполне водонепроницаемыми. В начале 1978 года еще две серии испытаний столкнулись с новыми трудностями, когда землесосный снаряд застрял в донных осадках и начался ураган. Наконец, в октябре 1978 года за 18 часов было поднято на поверхность 550 тонн конкреций, при максимальной мощности 50 тонн в час. Испытания были остановлены из-за поломки лопасти в насосе, в результате которой отказал электрический мотор.

В 1978 году «Оушн минералз компани» (ОМКО) арендовала у ВМС Соединенных Штатов «Гломар экспломер». Это было судно с динамическим позиционированием, водоизмещением 33000 тонн и длиной 180 метров. На нем была использована сложная система развертывания трубопровода и сети электрических соединений. Наличие большого люка в корпусе (61 на 22 метра) облегчало использование крупного коллектора. ОМКО разработала самодвижущийся коллектор, оснащенный винтами Архимеда, которые позволяли ему передвигаться по мягкому осадочному слою. После первых экспериментов, прошедших на глубине 1800 метров у берегов Калифорнии, первые испытания, начавшиеся к югу от Гавайских островов в конце 1978 года, были приостановлены ввиду невозможности открыть люк в корпусе судна. Наконец, в феврале 1979 года операция была успешно проведена. В дополнение к этому с помощью высокосовременной компьютерной системы судна был собран большой объем данных. Эти операции успешно продемонстрировали правильность выбора базового подхода, предусматривающего использование землечерпалки и системы подъема.

Гидравлическая добычная система



В 1979 году в результате сложностей, обусловленных рельефными препятствиями на морском дне, как-то глыбы, уступы, утесы и котлы, французские инженеры убедились в необходимости дать больше свободы донному коллектору. Они проработали концепцию свободно движущейся челночной добычной системы, которая состоит из ряда независимых транспортных средств, каждое из которых само погружалось бы на океанское дно. Достигнув дна, они должны были избавляться от балласта, занимать строго определенную позицию и начинать сбор конкреций. Используя свинцовые аккумуляторы в качестве источника энергии, они должны были двигаться на гусеничном ходу и регулировать свой вес с помощью балласта. Предполагалось, что после погружки 250 тонн конкреций они будут сбрасывать дополнительный балласт и начинать подъем на поверхность. После всплытия они должны были буксироваться в плавучий порт. К сожалению, при проведении технико-экономического исследования обнаружилось, что эта система была бы слишком дорогостоящей, поскольку вес челноков (1200 тонн) намного превышал их грузоподъемность (250 тонн). Проблемы заключались в низкой эффективности имеющихся материалов, обеспечивающих поддержание плавучести, и/или высоком соотношении веса и энергоемкости свинцовых аккумуляторов.

В настоящее время представляется, что гидравлические системы обладают наибольшим потенциалом. Такая система была концептуализирована в 1988 году французской компанией ГЕМОНОД (Группа по разработке средств, необходимых для добычи конкреций). Она состояла из: полупогружной поверхностной платформы катамаранного типа; 4800-метрового жесткого стального трубопровода и гибкого шланга длиной 600 м и внутренним диаметром 38 см, который соединяет дно трубопровода с драгой на морском дне. Этот шланг образует дугу, которая позволяет драге отклоняться от

маршрута поверхностной платформы во избежание преград. Самоходная драга представляет собой снаряд длиной 18 м, шириной 15 м и высотой 5 м, весом 330 тонн при плавучести 78 тонн. Передвигаясь по дну, она будет собирать конкреции и подготавливать их к прокачиванию через гибкий шланг.

Рудовозы будут перевозить конкреции с добычного судна в порт, где планируется разместить очистные сооружения. Конкреции будут загружаться в трюм рудовоза и выгружаться из него в качестве густой пульпы, закачиваемой через гибкий шланг. На очистном объекте пульпа будет храниться в резервуарах.

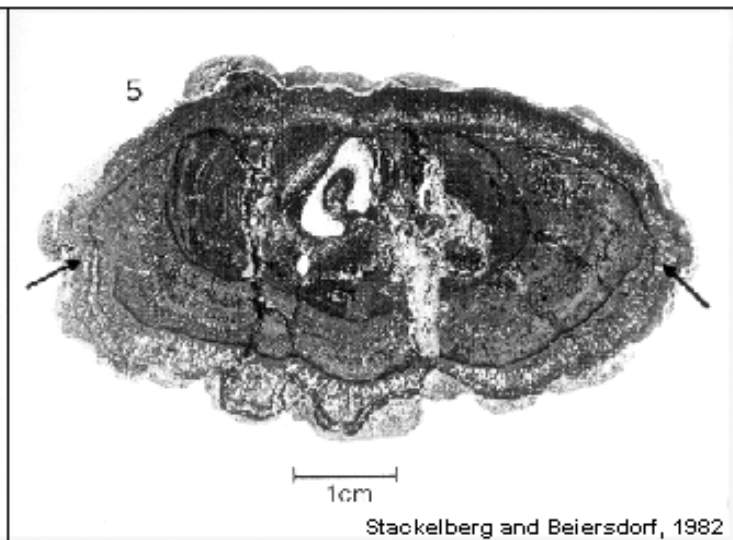
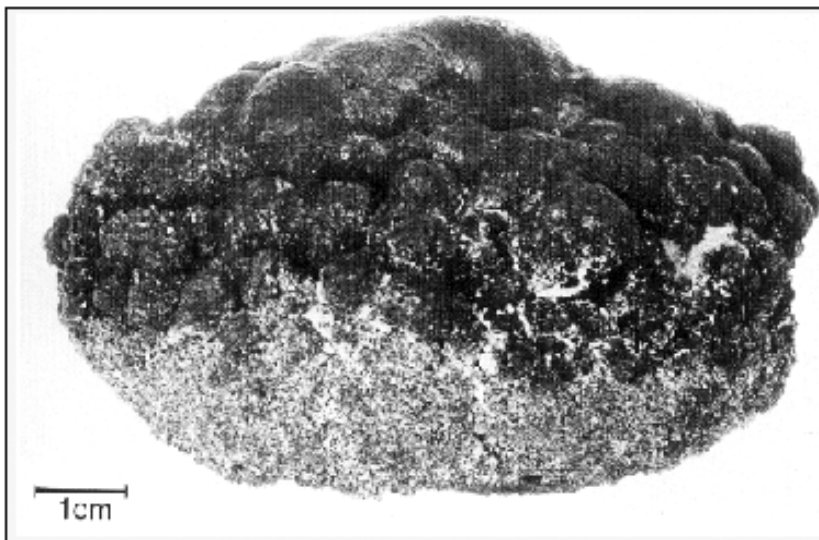
Индия в настоящее время разрабатывает добычное средство, которое она планирует испытать в 2007-2008 годах. Директор Национального института океанографической технологии заявил на практикуме, организованном Международным органом по морскому дну в 2001 году, что его организация уже испытала прототип на глубине 410 м и планирует провести дальнейшие испытания на глубине 6000 м в 2002 году. Устройство шириной 3 м будет передвигаться по морскому дну на пластиковых гусеницах. Установленный спереди коллектор будет собирать конкреции, которые будут подниматься конвейером в измельчитель. Система сконструирована таким образом, что она будет вибрировать и донные отложения не будут подаваться в измельчитель. Измельченные конкреции будут поступать в гибкий шланг диаметром 10 см, через который они будут перекачиваться на суда, находящиеся на поверхности. По второму соединительному шлангу будут проходить силовые и коммуникационные кабели. Хотя донное устройство и будет связано с судном на поверхности, оно будет передвигаться по морскому дну автономно. Конструкторы описывают эту систему в качестве более экологически чистой, нежели предыдущие аппараты.



Поле конкреций



Специалисты, готовящиеся удалить пробы осадка из мультикорера (Кристина Лоари)



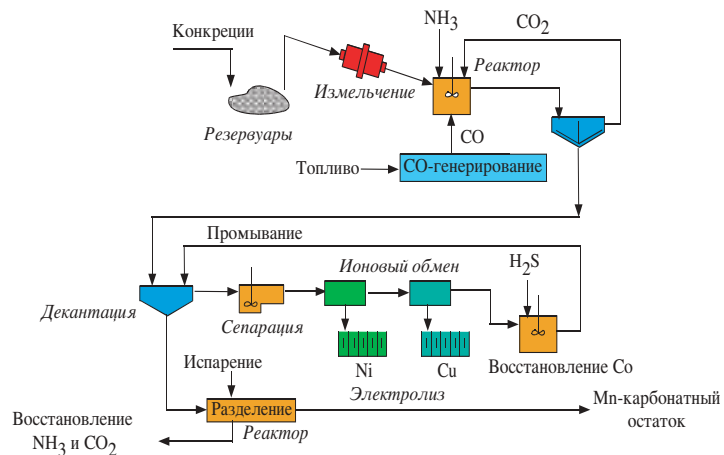
Полиметаллическая конкреция и ее разрез

Технологии обработки

На предмет обработки полиметаллических конкреций исследовались многие процессы. Первоначально рассматривался вопрос об извлечении лишь трех металлов: никеля, меди и кобальта. После 1978 года был добавлен марганец, чтобы увеличить экономическую выгоду и снизить объем отходов. Используется два вида технологий: гидрометаллургия, предусматривающая

выщелачивание металлов из конкреций кислотой (хлористоводородной или серной) или базовыми (аммиачными) реагентами, и плавка, при которой гидроксиды восстанавливаются (удаляется кислород) и расплавленные металлы разделяются гравитацией. ниже приводятся три примера.

Процесс Куприона



Процесс Куприона

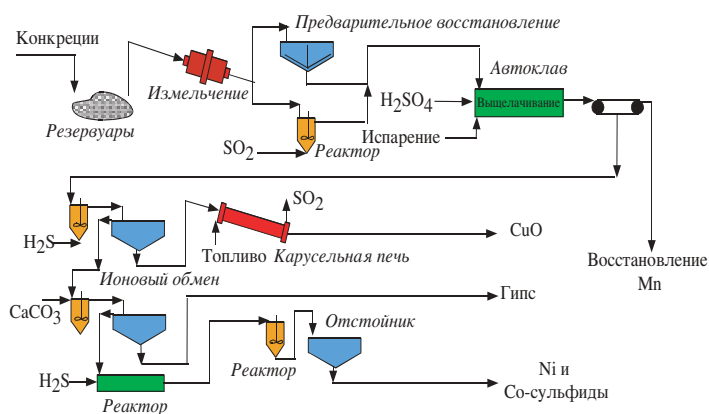
Процесс Куприона был разработан компанией «Кеннекотт». Конкреции измельчаются до мелкой пульпы, которая восстанавливается окисью углерода при перемешивании в баке при низкой температуре в присутствии аммиака. Медь, никель и кобальт растворяются посредством декантации (слива против течения) в ряд отстойников. Никель и медь затем извлекаются с помощью жидкого ионообмена в комбинации с сепарацией электролизом, а кобальт извлекается за счет отложения сульфидов. Однако извлечение марганца из железомарганцевого остатка оказалось сложным.

Выщелачивание серной кислотой

Этот процесс был предложен Фуэрстеном в 1973 году, а затем значительно усовершенствован в исследованиях Французского комиссариата по атомной энергии. Металлы в измельченных конкрециях растворяются серной кислотой при температуре 180°C и давлении 1200 килопаскаль. Двухвалентные ионы марганца, сформировавшиеся в результате предварительного восстановления некоторого объема конкреций серным газом, переносятся в автоклав (камера нагрева под паровым давлением) с целью повысить коэффициент извлечения кобальта. Медь, никель и кобальт осаждаются из образующегося раствора с использованием сероводорода. Сульфид меди подогревается до концентрации оксида, тогда как концентрат никеля-кобальта остается сульфидом.

На этапе очистки концентрат оксида меди выщелачивается серной кислотой, и происходит выделение металла с помощью электролиза. Концентрат сульфида никеля-кобальта растворяется в хлоре и воде. После удаления железа и цинка, два остальных металла разделяются ионообменными растворителями. Кобальт производится в качестве хлорида, направляемого на очистку, а никель извлекается электролизом. Железомарганцевый остаток переплавляется после просушивания и обжига в электрической печи, где ликвидируется фосфор вместе с частью железа.

Выщелачивание серной кислотой



Плавка

Некоторые компании изучают возможность применения классического процесса плавки никеля и меди для обработки полиметаллических конкреций. После просушивания и обжига в карусельной печи конкреции переносятся в печь с погруженной электродугой для восстановления. Образуется богатый марганцем шлак и сплав железа, никеля, меди и кобальта. Сплав очищается в конвертере, где за счет окисления удаляется большая часть оставшихся марганца и железа. Затем за счет добавления серы получается никелево-медно-кобальтовый штейн.

Штейн может обрабатываться несколькими методами, используемыми в никелевой промышленности. Например, он может измельчаться, а затем селективно выщелачиваться хлором. После удаления серы из медного раствора производится извлечение никеля ионообменом и электролизом. Железо и цинк в никелекобальтовом растворе удаляются до выделения кобальта и никеля ионообменом.

Горячий марганцевый шлак подается непосредственно в электродугую печь, где происходит удаление фосфора и остаточных тяжелых металлов (никеля, меди и кобальта) вместе с большей частью железа, в результате чего производится железокремнемарганцевый сплав.

Плавка

