



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

CONSEJO DE CIENTÍFICOS Y
DE INVESTIGACIONES

IMPORTANCIA DE LOS NODULOS POLIMETALICOS COMO MATERIA PRIMA ALTERNATIVA PARA LA OBTENCION DE: MANGANESO, COBALTO, NIQUEL Y COBRE.

TRABAJO MONOGRAFICO

Que para obtener el titulo de:

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P r e s e n t a :

ALEJANDRO ORTEGA OSORIO



México, D. F.

1985



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

C O N T E N I D O

	Pág.
RESUMEN.....	1
INTRODUCCION.....	2
ANTECEDENTES.....	4
ORIGEN Y OCURRENCIA DE LOS NODULOS POLIMETALICOS.....	12
1. Morfología.....	12
1. 1 Forma.....	12
1. 2 Tamaño.....	16
1. 3 Textura superficial.....	18
1. 4 Otras propiedades.....	19
2. Estructura interna.....	20
2. 1 Características macroscópicas.....	23
2. 2 Características microscópicas.....	25
3. Mineralogía.....	28
3. 1 Nomenclatura.....	31
3. 2 Oxidos de manganeso.....	32
3. 3 Oxidos de fierro.....	38
3. 4 Relaciones estructurales entre los óxidos de fierro y manganeso.....	41
3. 5 Cadena estructural.....	42
3. 6 Estructura de anillo o de armazón.....	45
3. 7 Estructura de capas.....	48
3. 8 Deducciones sobre la estructura de la buserita...	50
3. 9 Deducciones sobre la estructura de la todorokita.	51
3.10 Modelo estructural del oxígeno compacto.....	52
3.11 Minerales asociados.....	54
4. Composición química.....	57
4. 1 Suministro de los principales elementos.....	61
4. 2 Comportamiento de los elementos mayores.....	63
4. 3 Comportamiento de los elementos menores.....	65
5. Hipótesis sobre el origen y la formación de los nódulos polimetálicos.....	68
5. 1 Fuente de metales.....	69
5. 2 Intemperismo continental.....	70

5. 3 Aporte debido a la actividad hidrotermal submarina.....	70
5. 4 Producto de diagénesis.....	72
5. 5 Mecanismos de concentración.....	73
6. Distribución mundial de los nódulos polimetálicos.....	73
EXPLOTACION DE LOS NODULOS POLIMETALICOS.....	92
7. Exploración.....	93
7. 1 Exploración de los depósitos de mar profundo.....	97
7. 2 Consideraciones en la selección del sitio de extracción.....	100
8. Extracción.....	102
9. Aspectos ambientales de la extracción de los nódulos..	106
9. 1 Posibles impactos ambientales.....	103
9. 2 El fondo oceánico.....	109
9. 3 La columna de agua.....	110
METALURGIA EXTRACTIVA DE LOS NODULOS POLIMETALICOS.....	114
10. Ruta hidrometalúrgica.....	119
10. 1 Lixiviación amoniaca.....	119
10. 2 Descripción general del proceso.....	124
10. 3 Proceso Kennecott Copper Corporation.....	126
10. 4 Procesos de lixiviación ácida (H_2SO_4).....	134
10.4.1 Proceso de lixiviación con ácido sulfúrico a alta presión.....	13
10. 5 Procesos de lixiviación ácida (HCl).....	140
10. 6 Proceso Deep Sea Ventures.....	144
10.6.1 Proceso base cloruros.....	145
10.6.2 Proceso base sulfatos.....	147
10.6.3 Extracción por solventes.....	149
11. Ruta pirometalúrgica.....	156
11. 1 Procesos pirometalúrgicos.....	157
11.1.1 Fusión.....	161
11.1.2 Oxidación, sulfuración y conversión.....	162
11.1.3 Recuperación del manganeso de la escoria..	163

12. Proceso International Nickel Company.....	165
PERSPECTIVAS DE EXPLOTACION DE ESTOS YACIMIENTOS EN MEXICO..	168
13. Situación minera actual.....	168
14. Aspectos económicos y tecnológicos.....	172
15. Marco legal.....	173
CONCLUSIONES.....	180
REFERENCIAS.....	183

*NOTA: Los números entre paréntesis que aparecen después de un nombre, significa la referencia en la cual se cita y corresponden al listado de las mismas que al final se presenta.

RESUMEN

Existen innumerables estudios de muy diversos tópicos referentes a los nódulos polimetálicos que se han realizado en años recientes debido a su atractivo económico por el alto contenido de metales. En el presente trabajo se reúne por primera vez en México lo que constituye actualmente el conocimiento que sobre los nódulos se tiene. Se da un panorama histórico general y se describen los principales aspectos de la morfología y estructura, así como de la mineralogía y composición química de los mismos.

También se plantean las principales hipótesis sobre el origen y formación de los nódulos polimetálicos a la vez de presentar los mecanismos implicados para dicha formación. Se señalan los factores que influyen la distribución a nivel mundial esquematizando estas ocurrencias. Se incluyen los métodos de exploración y explotación que a la fecha se han propuesto y el posible impacto ambiental inherente que estas actividades pueden causar al ecosistema marino.

Los principales procesos de la metalurgia extractiva, tanto hidrometalúrgicos como pirometalúrgicos son descritos junto con sus implicaciones técnicas.

Adicionalmente se discuten las perspectivas de explotación de los yacimientos existentes en territorio nacional con base a la situación minera actual, a aspectos económicos, tecnológicos y el marco legal a nivel internacional.

Finalmente se sugieren vías que conduzcan a un estudio sistemático de los nódulos polimetálicos en nuestro país y se resalta la importancia que éstos tienen como fuente futura probable de suministro de ciertos metales como manganeso, cobalto, níquel y cobre.

INTRODUCCION

El mar sigue siendo para la ciencia, el lugar que dio origen a la vida en tierra. Sin el mar, la vida como hoy la conocemos no existiría.

El mar actúa como un gran termostato que recibe calor, nivelando las temperaturas extremas y moderando sus influencias. El recibe y suministra de agua a la tierra, sin la cual, los continentes estarían desérticamente inanimados.

El mar ha servido al hombre para su transportación, es el centro de recreación para el género humano, es una de sus mejores fuentes de su comida y hay para quienes inconscientemente ha servido hasta de su basurero.

Finalmente el mar es un gran almacén de minerales, pero como fuente de éstos el mar ha sido relativamente un poco explotado dada su potencialidad.

La principal razón de esta falla es la falta de un conocimiento concerniente a qué es el océano y de las ventajas que podría brindar la explotación de los depósitos de minerales marinos, a la ausencia de una tecnología rentable para la explotación de los mismos y a que no se tiene ninguna necesidad apremiante sea económica o política.

En las dos últimas décadas se ha despertado un gran interés por los asuntos del mar, debido especialmente al desorbitado crecimiento de la población, a la inequitativa distribución de la riqueza, a las grandes desigualdades científicas y tecnológicas entre las naciones y a la necesidad de encontrar nuevas y mejores fuentes de alimentos y energéticos, es decir, recursos tanto vivos como no vivos.

Los recursos minerales no renovables que se han ido depositando o formando en el mar son vastos y variados; pero no inagotables, debido a que su concentración, en general, es lenta y requiere de lapsos que varían desde unas cuantas decenas hasta millones de años.

Para que sean económicamente atractivos, estos minerales deben formar un volumen considerable de fácil extracción, la distancia de

sus depósitos a las plantas de procesamiento debe ser la menor posible.

Los minerales se concentran en el mar en profundidades que varían desde los 3500 m hasta la franja litoral; pero debido al avance de la tecnología marina, sólo son explotables aquellos que se encuentran sobre la plataforma continental, o sea, desde la isobata de 200 m hasta la línea litoral.

La República Mexicana, con sus 10000 km de costas, necesita ser explorada para localizar los depósitos minerales en su línea costera y hacia el interior de sus aguas, principalmente sobre la platforma continental.

Los recursos minerales no renovables marinos, económicamente atractivos y de gran demanda se pueden agrupar como sigue:

- Fosforitas.
- Minerales de placer.
- Materiales para la construcción (gravas, arenas, limos, arcillas).
- Depósitos del subsuelo (carbón y petróleo).
- Depósitos hidrotermales.
- Nódulos de manganeso.
- Lodos metalíferos.
- Glauconita.
- Uranio.
- Sustancias disueltas en el agua de mar.

Del listado anterior se puede ver, que intentar hablar de recur-sos minerales marinos en un sólo trabajo, resultaría ambicioso y por ende, limitado.

Es por esto, que en este trabajo, se trata de resaltar la importancia que tiene el estudio, la explotación y buen aprovechamiento de nuestros recursos; pero uno en particular: el caso de los nódulos y concreciones de ferromanganeso marinos como una fuente alternativa de abastecimiento de ciertos metales como son el cobalto, níquel, cobre, manganeso e hierro.

ANTECEDENTES HISTORICOS

El descubrimiento de los nódulos de manganeso marinos comienza durante el viaje del HMS Challenger de 1872 a 1876. Los nódulos del océano profundo fueron recolectados por primera vez el 18 de febrero de 1873, aproximadamente a 300 km al suroeste de la Isla de Ferro del Archipiélago de las Canarias (Murray y Renard, 1891) (20)*.

Los resultados de este crucero fueron únicos ya que éstos constituyeron las bases de estudio y pensamiento sobre los nódulos de manganeso durante 80 años.

Grandes cantidades de nódulos diseminados, con un gran intervalo de morfologías y estructuras internas fueron recuperados de los Océanos Atlántico, Indico y Pacífico.

Los nódulos mostraron consistir de bandas concéntricas de óxidos de ferromanganeso que rodean diversos núcleos tales como pumita, coral, nódulos de fosforita, ceniza volcánica, palagonita, dientes de tiburón y glaciares erráticos.

Una baja tasa de crecimiento para los nódulos se estableció y algunos mostraron estar quebrados in situ y subsecuentemente acrecentados con manganeso alrededor de las superficies rotas. Gran diversidad en apariencia de los nódulos se notó, pero generalmente los nódulos de un sitio en particular fueron similares en apariencia y diferentes en tamaño, forma y estructura interna para aquellos de otra estación. En muchos casos, la forma externa del nódulo depende de la forma o contorno de los núcleos y a menudo se complica por la incorporación de múltiples núcleos al nódulo.

La complejidad de formación de los nódulos está bien ilustrada por la referencia de muestras de la Estación 281 (22°21' S 150° 17' W, 4360 m) en el Pacífico sur (20). Aquí, parece que los núcleos están cubiertos por una capa de arcilla roja, esta capa resultante ha sido subsecuentemente cubierta sobre la superficie por óxidos de manganeso para dar una depositación histórica compleja.

La mayoría de los depósitos de nódulos de manganeso fueron encontrados en las aguas profundas de las regiones de los Océanos Pacífico e Indico en asociación con dientes de tiburón, huesos del

oído de cetáceos, esférulas cósmicas y arcillas oscuras color chocolate (todos indicadores de la baja tasa de sedimentación) (20). En contraste, la ocurrencia de los nódulos de manganeso parece ser más limitada en el Océano Atlántico y restringida sobre todo a la vecindad de islas volcánicas, aunque hubo indicadores de arcillas cercanas a aquellas de color chocolate del Pacífico en las aguas profundas cerca de los 22° N 50° W.

Análisis químicos revelaron que los principales componentes de los nódulos son óxidos de hierro y manganeso con apreciables cantidades de sílica, alúmina, limo, magnesio y agua. Las sensibilidades analíticas de aquel tiempo eran tales que los elementos menores como cobre, níquel y cobalto fueron comúnmente referidos como presentes en cantidades traza. Estos análisis indicaron que los nódulos pudieron ser clasificados sólo por la variedad de impurezas del manganeso conocidas como masa fangos de manganeso o mineral fangoso de manganeso. Principalmente fueron propuestas cuatro hipótesis acerca de la formación de los nódulos como un resultado del trabajo del Challenger:

- (1) El manganeso de los nódulos es derivado de la descomposición de rocas básicas y minerales volcánicos, con los cuales están casi siempre asociados a los depósitos de nódulos de mar profundo. El manganeso e hierro de estas rocas y minerales son primeramente transformados a carbonatos y subsecuentemente en óxidos, los cuales se precipitan de la solución al fango acuoso, tomando forma de concreción alrededor de varias clases de núcleos.
- (2) Ellos son formados bajo la influencia reductora de materia orgánica sobre los sulfatos del agua de mar, produciendo sulfuros y subsecuentemente oxidándolos.
- (3) Ellos provienen de la precipitación de manganeso contenido en las aguas de fuentes submarinas del fondo del océano.
- (4) Ellos son formados por los compuestos de manganeso disueltos en el agua de mar en la forma de bicarbonatos y transformados en la superficie a óxidos, los cuales son precipitados en forma permanente sobre el fondo del océano.

Además, Lockyer en 1888 (en 20), propuso un origen cósmico o meteórico para los nódulos, basado en la similitud del espectro de los nódulos de manganeso y los meteoritos y Buchanan (en 20) escribe una carta a su padre, fechada el 15 de marzo de 1874 (Stoddart, 1976 (en 20) diciendo: "no creo que los nódulos son formados por una bestia; esto mis colegas zoólogos no lo admitieron y naturalmente sería labor de ellos el comprobarlo".

Con la excepción de la segunda hipótesis, cada una de éstas han sido mejoradas y discutidas por científicos modernos, aunque Murray y Renard en 1891 (en 20) aceptaron la primera interpretación.

El personaje central en el estudio de la colección de nódulos del Challenger fue John Murray, quien toma bajo su responsabilidad la edición de los volúmenes del estudio del Challenger a la muerte del jefe de la expedición Sir Charles Wyville Thomson, en 1882. Su trabajo junto con el de A.F. Renard, quien fuera profesor de geología y mineralogía de la Universidad de Ghent, fue el resultado del informe definitivo de los depósitos del fondo del mar colectados durante la expedición (Murray y Renard, 1891) (en 20). El descubrimiento de nódulos sobre el piso oceánico fue una sorpresa para los científicos. Thomson en 1873 (en 20) describe un arrastre del 7 de marzo de 1873 como: "la draga contenía un gran número de peculiares cuerpos ovales negros aproximadamente de 1 pulgada de largo". Thomson inicialmente pensó que éstos eran fósiles, pero análisis posteriores por J.Y. Buchanan, químico de la expedición, reveló que éstos estaban constituidos de casi puro peróxido de manganeso. Buchanan, también debe tener crédito, pues fue la primera persona que vio en los nódulos una importancia económica y reconoció las posibilidades comerciales de éstos. En la mencionada carta a su padre él escribe: "el manganeso es un mineral de gran importancia comercial y es una de las principales sustancias usadas en la manufactura de polvos blanqueadores y aunque, desde luego, el fondo del mar en el presente puede nunca ser una fuente de suministro rentable, esta ocurrencia puede ciertamente volverse un hecho importante en geología".

El dragado fue el principal método utilizado para la recolección de los nódulos durante la expedición y cantidades considera-

bles fueron recolectadas en un sólo lance. Después de la expedición del Challenger, Buchanan realizó numerosos cruceros en el verano entre 1878 y 1882 a bordo de su yate Mallard, en los cuales él descubrió nódulos de manganeso sobre el lecho marino del lago Fyne (Buchanan, 1878, 1891) (en 20). Estos depósitos y otros del oeste de Escocia fueron subsecuentemente estudiados por Murray y Robert Irvine (1894) (en 20), a bordo del yate Medua en los años 1884-1892.

Para los científicos modernos, uno de los aspectos más sobresalientes del reporte del Challenger, es la excelente referencia descriptiva de los nódulos y los dibujos de los mismos. La calidad de preservación ha sido tal que aún ahora la colección de nódulos del Challenger constituye una única y valiosa colección de referencia para los científicos de este campo. Los nódulos del Challenger fueron recientemente descubiertos durante las renovaciones del Museo Redpath, en la Universidad de McGill (Stevenson y Stevenson, 1970) (en 20). Aparte de la deshidratación intensa debido al almacenaje en condiciones de sequedad y calor, los nódulos permanecen en condiciones excelentes. Interesante es que, la oxidación en la superficie de los nódulos ha provocado la formación de una fina capa superficial de birnesita.

Posteriormente a la expedición del Challenger el trabajo sobre los nódulos fue específico. Colecciones más extensas de nódulos del Pacífico fueron hechas durante las expediciones del Albatros de 1899 a 1900 y de 1904 a 1905 y los límites de la distribución de los nódulos fueron mapeados en el Pacífico ecuatorial (Agassiz, 1902, 1905; Murray y Lee, 1909) (en 20). En particular fue reconocida, la zona que tiende al este-oeste, de alta concentración de nódulos ubicada en la costa oeste de los Estados Unidos, entre las latitudes $6^{\circ}30' N$ y los $20^{\circ} N$.

Los nódulos de manganeso fueron también recolectados durante la primera expedición Valdivia de 1898 (Chun, 1908) (en 20). Seguido a esto, pocos estudios de los nódulos de mar profundo fueron realizados hasta el fin de la 2da. Guerra Mundial, aunque se recolectaron durante la expedición Carnegie de 1928 a 1929 (Revelle, 1944) (en 20) y la expedición de John Murray de 1933 a 1934 (Wiseman,

1937) (en 20) y los contenidos de manganeso de sedimentos colectados durante la expedición Meteor de 1925 a 1927 fueron determinados (Correns, 1937) (en 20). El contenido de radio de los nódulos fue reportado por Joly (1908), Piggot (1933, 1944) y Petterson (1943) y una revisión de los mecanismos de formación fue presentada por Petterson (1945) (en 20).

Como se menciona anteriormente, las concreciones marinas de agua somera, fueron descubiertas en 1878 en Loch Fine, Escocia por Buchanan y subsecuentemente colectadas en Lochs Gail y Striven y sobre Skelmorlie Bank en el estuario Clyde por Murray e Irvine. Estas fueron descubiertas en el Mar Negro durante las expediciones rusas de 1890 y 1891 y fueron conocidos en los mares del norte de Rusia antes de este siglo. En el caso de los nódulos de Loch Fine, los factores que controlan su morfología y las relaciones entre los óxidos de manganeso y los carbonatos, fueron establecidas en aquel tiempo. Buchanan (1891), estableció que los nódulos litorales de Loch Fine poseen mayores concentraciones de cobre, níquel y cobalto que los nódulos oceánicos y que el manganeso está menos oxidado en los nódulos litorales que en su contraparte de manganeso profundo.

Una sugerencia interesante, fue que el manganeso de los nódulos de Loch Fine fue derivado de los efluentes industriales; una sola firma descargó 56 000 toneladas de cloruro de manganeso en el Rfo Clyde durante los años de 1818 a 1846 (Murray y Renard, 1891) (20). Esta hipótesis no ha sido apoyada por subsecuentes hallazgos. La ocurrencia de concreciones lacustres en el hemisferio norte (Suecia, Finlandia, Unión Soviética y Norteamérica) fue también conocida desde entonces, en muchos casos desde el fin del último siglo o antes, aunque los nódulos del distrito del lago English no fueron descubiertos sino hasta la década de los 50's (Gorham y Swine, 1965) (en 20). Posteriormente nódulos fósiles fueron reconocidos en el último siglo y en principios de éste, al este de los Alpes Europeos, B́arbados, Timor y la Unión Soviética. Aunque los nódulos lacustres y marinos de aguas someras continuaron recibiendo algo de atención durante los años de interguerra, particularmen

te en la Unión Soviética, Escandinavia y Norteamérica, el interés en los nódulos de aguas profundas pareció menguar a principios de este siglo y resurgió en los años de posguerra. Después de la segunda Guerra Mundial, una colección extensa de núcleos de sedimento de mar profundo fue adquirida como resultado de la expedición sueca Deep Sea Expedition de 1947 a 1947. Investigaciones geoquímicas de 15 de estos núcleos mostraron una marcada interrelación entre manganeso, níquel y cobalto, la cual fue atribuida a la toma ("scavenging") de níquel y cobalto por óxidos de manganeso (Landergren, 1964) (20). Goldberg (1954) (20) también promovió la hipótesis de una toma coloidal para la formación de nódulos de manganeso y mostró que la incorporación de elementos traza a los nódulos de manganeso puede ser explicada en términos de la toma de los elementos del agua de mar por óxidos de hierro y manganeso. La importancia del óxido de hierro en la catálisis de la oxidación de iones manganosos divalentes en el agua de mar al estado tetravalente fue también enfatizado por Goldberg y Arrhenius en 1958. Petterson y Rodschí en 1952 también surgieron con base en datos químicos de la expedición sueca Deep Sea, que el contenido de níquel de sedimentos pelágicos es derivado en parte de fuentes cósmicas. Esta conclusión fue posteriormente disputada por Smales y Wiseman en 1955 (en 20) sobre fundamentos de la falta de similitud en la proporción de níquel, cobalto y cobre entre los sedimentos de mar profundo y meteoritos.

No fue sino hasta 1965, que hipótesis coherentes de la formación de nódulos, comenzaron a aparecer. En ese año, Mero (en 34) compara por primera vez, datos sobre la variación regional de la composición de los nódulos a través del Pacífico y Manheim (en 20) postula la influencia de procesos diagenéticos en la formación de los nódulos de aguas someras en ambientes de márgenes continentales. Desde esa época, ha habido una expansión considerable en la literatura sobre nódulos de manganeso y han sido objeto de estudios esotéricos tales como la búsqueda de elementos transuránicos (Otgonsuren et al., 1969) (en 20), monopolos eléctricos (Fleischer et al., 1968) (en 20) y esférulas cósmicas (Finkelman, 1970, 1972;

Jewab, 1970, 1971) (en 20) y aún, han aparecido en la literatura de ficción (Innes, 1965) (en 20). Ideas comunes aceptan que cualquier hipótesis de formación de los nódulos debe ser multifacética, por ejemplo, que un número de mecanismos posibles pueden contribuir a la depositación de manganeso y toma de elementos traza y cualquiera puede ser dominante en una situación dada.

El aceptar que los nódulos de manganeso pueden ser un recurso mineral, permitió a la Década Internacional de Exploración Oceánica (DIEO) llevar a cabo la conferencia sobre "Depósitos de Ferromanganeso del Piso Oceánico" en el observatorio geológico de Lamont Doherty, en enero de 1972. Esto sirvió para coordinar todos los datos existentes de nódulos (Horne, 1972) (en 20) y como un estímulo considerable a estudios posteriores del ambiente geológico, económico y legal y problemas tecnológicos asociados con el desarrollo de una incipiente industria de nódulos. Actualmente, extensos estudios del piso oceánico se están llevando a cabo por muchas naciones, particularmente en el Pacífico norecuatorial, así como en los océanos Pacífico sur e Indico, a fin de determinar las áreas óptimas para la extracción de nódulos. Las principales naciones involucradas son: los Estados Unidos, Japón, Alemania Federal y Francia. En noviembre de 1972, el Hughes Glomar Explorer inicia actividades, siendo considerado como el primer barco para la extracción de nódulos (Anónimo, 1974) (en 20). Sin embargo, subsecuentes investigaciones revelaron que esta embarcación estaba de hecho más relacionada con la recuperación de un submarino ruso hundido (Anónimo, 1975) (en 20). A pesar de esto, existe un proyecto de desarrollo de una industria extractora del océano profundo y la compañía Deep sea Ventures ha solicitado la protección diplomática de la Secretaría de Estado de los Estados Unidos para el desarrollo de la explotación de nódulos en el Pacífico norecuatorial (Deepsea Ventures Inc., 1974) (20). Debido a que la explotación de los nódulos se llevará a cabo en aguas internacionales, el régimen legal bajo el cual tendrá lugar, es de principal interés para muchas naciones y ha sido objeto de intensos debates durante la Conferencia sobre Derecho del Mar, de 1974 en Caracas y la Conferencia del Mar en Ginebra en 1975. Por lo tanto, los nódulos de manganeso marinos parecen brin-

dar toda una expectativa como recursos económico en la siguiente década.

ORIGEN Y OCURRENCIA DE LOS NODULOS POLIMETALICOS

1. Morfología

A menudo se suele manejar el término de concreciones de ferromanganeso indistintamente y en lugar de nódulos de manganeso o bien nódulos polimetálicos, la verdad es que, si bien los nódulos son una presentación de las mencionadas concreciones, no representan en su totalidad la única forma. De tal manera que en términos genéricos distintos autores (41) han propuesto clasificaciones más exactas y apropiadas sobre las concreciones de ferromanganeso. Básicamente las concreciones pueden ser divididas en cuatro categorías con base en su naturaleza deposicional:

- Manchas ("Stains").
- Aglutinaciones ("Agglutinations").
- Nódulos ("Nodules").
- Costras ("Crusts").

El primer tipo de concreción son depósitos muy delgados sobre rocas u otros materiales.

Las aglutinaciones son agrupaciones de núcleos discretos unidos por una delgada incrustación de manganeso (generalmente menor a 1 mm de espesor).

Existen incrustaciones más gruesas sobre núcleos discretos sencillos o múltiples que son reconocidos como nódulos de manganeso.

Las costras son depósitos de manganeso relativamente gruesos sobre rocas submarinas o sobre objetos relativamente grandes como cantos rodados o lozas volcánicas. Sobre la meseta Blake, una costra de óxido de manganeso forma un pavimento que puede ser continuo sobre una área de aproximadamente 5000 km² (Pratt y McFarlin, 1966) (en 41).

1.1 Forma

Aunque no existe un esquema de clasificación morfológica ampliamente utilizado, algunos investigadores en forma individual han re

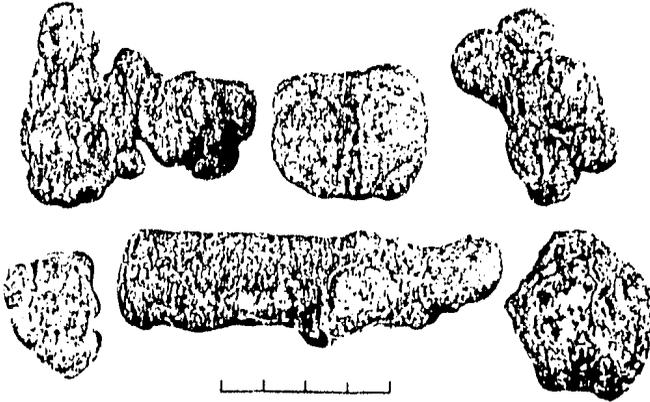
currido al uso de términos generales (esférico, elipsoidal, discoidal, etc.) al describir la forma de los nódulos de áreas particulares de estudio. Murray y Renard en 1891 reconocen tres grupos morfológicos en la extensa colección de nódulos del Challenger: 1) Más o menos piramidales o irregulares con forma de racimos de uva; 2) Elipsoidales o esferoidales; 3) Aplanados, mamilares o irregulares en forma. Goodell *et al.* (1971) (en 41) agruparon las formas de los nódulos en: 1) Esferoidales; 2) Elipsoidales; 3) Tabular discoidal; 4) Poligonal; y 5) Tubercular. Una clasificación informal pero muy descriptiva es la de Heezen y Hollister en 1971 (en 41) que incluye las formas de bola de cañón, de papa, de racimo de uvas y lozas. Horn *et al.* (1933) (en 41) describe nódulos con forma de hamburguesa en el Pacífico norte. Raab en (1972) (41) observó que la mayoría de los nódulos de la interfase agua-sedimento en el área del Pacífico norte eran notablemente asimétricos y podrían ser descritos como achatados, discoidales y elongados. Las formas esferoidales fueron observadas primordialmente en nódulos pequeños (menores a 3 cm de diámetro) o dentro de los nódulos enterrados en los núcleos recobrados.

La mayoría de las formas de los nódulos encajan en cuatro principales clases según Zingg en 1935 (41): Achatada (tabular en forma de disco), "Equant", "Bladed" y "Prolate" ("rod shaped").

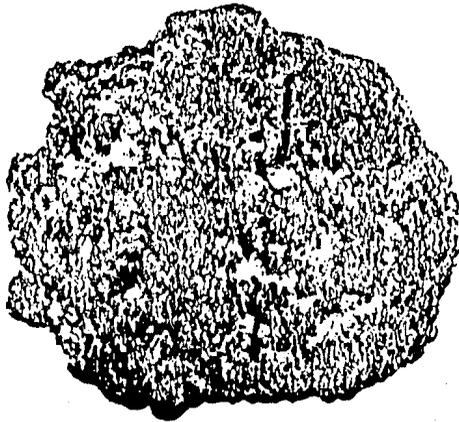
Los nódulos de manganeso se presentan en una gran variedad de formas físicas (Fig. 1). Partículas coloidales se aglomeran tendiendo a formar concreciones de forma esférica, sin embargo, en el océano existen muchas influencias que operan modificando la forma esférica (34).

La mayoría de los nódulos son esféricos y tienen un rango que va desde un centímetro hasta varias docenas de centímetros en diámetro. Sin embargo, los nódulos de forma totalmente esférica son muy raros, siendo mucho más comunes las formas discoidales o irregulares (Tabla 1).

En algunos casos, la forma del núcleo determina la futura forma del nódulo, pero generalmente está gobernada por el crecimiento irregular de las capas de oxihidróxidos de ferromanganeso, permi-



Esc. 1 cm



Esc. 1 cm

Fig. 1 Variedad en forma de nódulos de manganeso (Moorby, 1978) (de Cronan, 1980).

Tabla 1*

PRINCIPALES PARAMETROS MORFOLOGICOS DE LOS NODULOS DE MANGANESO.

Parámetro	Naturaleza y variabilidad
(1) Tamaño	Generalmente va de 0.5 cm a varios metros. Concreciones alargadas con aproximadamente 20 cm de diámetro toman la forma de tabletas.
(2) Forma externa	Numerosos términos son usados. Más frecuentemente son esferoidales (en forma de "chicharos" a "bolas de cañón"), elipsoidales (en forma de "papas"), discoidales o tabulares (en forma de "tabletas"), poligonales (forma irregular o facetada a menudo debido a la forma de los núcleos) y mamilares (intercrecimientos de esferoides o elipsoides que producen una forma parecida a un racimo de uvas). Nódulos discoidales o elipsoidales a menudo achatados de un lado. Los nódulos lacustres pueden tener forma de patillo.
(3) Textura superficial	Comúnmente mamilados, y a menudo lisos. Superficies de grandes mamilas presentan otras más pequeñas superpuestas. Muy pequeños pero prominentes botrioides dan una textura arenosa. Grandes botrioides dan una apariencia lobular. Las superficies que se encuentran en contacto ya sea con el agua o el sedimento tienen diferentes texturas.
(4) Naturaleza de los óxidos de ferromanganeso	Los nódulos pueden tener sólo una fina mancha de óxidos de ferromanganeso; los nódulos están compuestos casi por completo de óxidos. Típicamente depositados en delgadas capas concéntricas. Están parcialmente remplazadas por los núcleos según la forma de éstos. Delgadas costras de óxidos presentan variaciones entre las porciones expuestas y las enterradas; grandes nódulos presentan asimetría en este sentido.
(5) Carácter del núcleo	Puede ser cualquier superficie sólida. Se presume que puede determinar la forma final del nódulo. Si el núcleo es vidrio volcánico se puede remplazar rápidamente por óxidos de ferromanganeso. Nódulos multinúcleos presentan intercrecimientos de nódulos esferoidales o elipsoidales más pequeños.

*Tomada de Raab y Meyland, 1977 (en Glasby, 1977).

tiendo la formación de masas botrioidales, las cuales son concreciones ovales o aplanadas con algunos núcleos semejante a costras con forma de racimo de uvas y que a menudo son el resultado de la fusión de dos o más nódulos.

Cuando la orientación in situ de un nódulo es conocida, a menudo se encuentra que posee la parte superior que es relativamente simple, mientras que la parte inferior consiste de una masa de protuberancias irregulares (Fig. 2).

Muy pocas generalizaciones pueden ser hechas al relacionar la forma de los nódulos con las condiciones de depósito. De cualquier manera, la gran uniformidad de los nódulos colectados en una sola estación, sugieren las condiciones locales mejor que la historia misma de cada núcleo en cuanto a que gobiernen la forma del núcleo. Sin embargo algunas veces, más de una población morfológica puede ocurrir en el mismo sitio (13; 41).

Heath (en 23) afirma que las formas simples, especialmente las esferas, tipifican áreas de tasas deposicionales bajas o de erosión, mientras que las formas más complejas son comunes en áreas de depositación relativamente más rápida. Este problema no ha sido investigado sistemáticamente.

1.2 Tamaño

La mayoría de los nódulos tienen unos cuantos centímetros en diámetro (34), desde 0.5 a 25-30 cm, con un promedio de 3 cm. Aquellos nódulos que se libran de ser enterrados pueden alcanzar tamaños cercanos a los 30 cm. En áreas de depósito, los muestreadores a menudo recuperan un rango de tamaños, sugiriendo una regular formación de nuevos nódulos, presumiblemente balanceada debido a que un número equivalente de los más antiguos son enterrados. En muchas localidades, todos los nódulos son a groso modo del mismo tamaño, implicando un sólo evento de formación o nucleación y un subsecuente crecimiento uniforme. Tal distribución de tamaños podría ser predicha para áreas de baja tasa de sedimentación o de erosión, o para áreas que carecen de núcleos. En ese caso, el número de nódulos decrecerá exponencialmente con el tiempo (23).

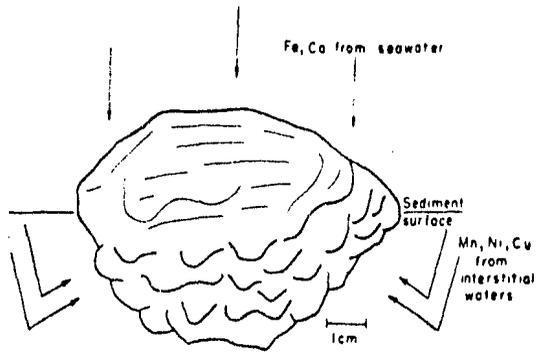


Fig. 2 Diferencias morfológicas y composicionales entre la porción expuesta y la porción enterrada de un nódulo de manganeso del Pacífico norecuatorial (Cronan, 1980).

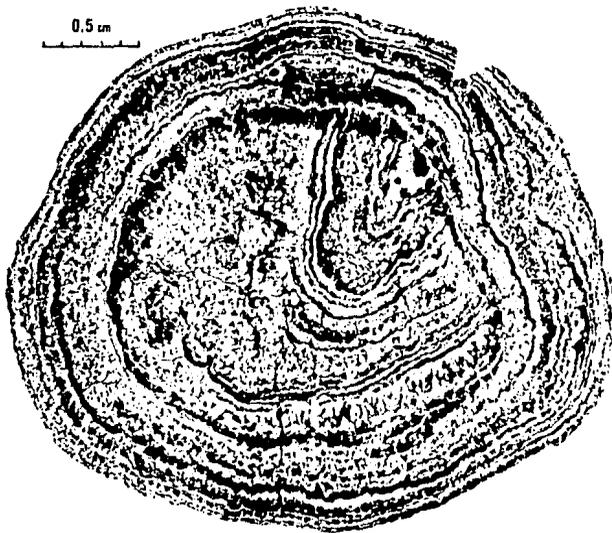


Fig. 3 Interior pulido de un nódulo de manganeso seccionado por la mitad (Sorem y Fewkes, 1979) (en Oceanus, 1982).

Los micronódulos de manganeso son un caso especial de la categoría de los nódulos, siendo granos individuales generalmente menores a un milímetro de diámetro y a menudo careciendo de un núcleo discernible (41). La mayoría de los sedimentos asociados con nódulos presentan estos micronódulos. Existe un vacío entre el tamaño de los micronódulos y los nódulos más pequeños, ya que éstos últimos se han encontrado hasta de 3 mm. El origen de esto, no está aún claro, aunque puede estar relacionado al proceso que mantiene a los nódulos en la superficie, por ejemplo, si los organismos bentónicos son los responsables de desplazar intermitentemente a los nódulos, éstos no serían capaces de distinguir a los micronódulos del sedimento asociado, y así permitir que éstos fueran enterrados tan pronto se formen. Si esta explicación es la correcta, esto sugiere que la presencia de núcleos de unos cuantos milímetros en diámetro es esencial para la formación del nódulo (23).

1.3 Textura superficial

La textura superficial de los nódulos es primordialmente determinada por elevaciones hemisféricas estrechamente espaciadas llamados botrioides, los cuales producen diferentes magnitudes de relieves que tienen un rango desde liso a granular, a botrioidal, dependiendo de su tamaño (33). La textura de la superficie de los nódulos va desde lisa hasta áspera y desde botrioidal a irregular.

Como se mencionó anteriormente, el patrón más relevante es la presencia de superficies lisas y relativamente sin accidentes en su estructura en las porciones de los nódulos expuestas al agua de mar, en contraste con las superficies dendríticas y ásperas de sus porciones enterradas (Fig. 2). Tal diferencia puede existir si las superficies lisas resultan de la disolución mientras que las áreas ásperas son de crecimiento activo. Un análisis radiométrico muestra que esta interpretación no es correcta, por lo menos donde los sedimentos son altamente oxidados, pero tal análisis no establece si la superficie lisa resulta directamente del proceso de deposición o si es debido a que las pequeñas irregularidades son

movidas por una abrasión suave de corrientes de fondo o por las actividades alimenticias de pequeños organismos bentónicos (23).

Se observa en general, que en el Pacífico central, aunque la forma y tamaño de los nódulos varían, las texturas de la superficie permanecen relativamente uniformes y posiblemente independientes del tamaño, morfología y estructura interna del nódulo.

De cualquier manera, los nódulos grandes discoidales o elipsoidales tienen una zona ecuatorial distinguible y caracterizada por una textura rugosa.

Determinaciones utilizando microscopio electrónico de barrido, muestran que la superficie del nódulo está constituida por botrioides grandes y pequeños. La textura superficial está determinada por el número de botrioides. Las superficies más ásperas en los nódulos en el área de Aitutaki, es debida a muchos y pequeños botrioides. La superficie áspera parece deberse a la presencia de botrioides comparativamente grandes. En algunos nódulos los botrioides individuales están compuestos por agregados de botrioides más grandes que son producto de diferentes tamaños de los mismos. El diámetro de un botrioides individual varía mucho y los más grandes son de tamaño menor a 1 mm.

1.4 Otras propiedades

Color:

Los nódulos de manganeso del fondo oceánico son generalmente de color negro terroso, aunque su color puede variar del negro al tostado. Aquellos nódulos con alto contenido de fierro, son generalmente café rojizos, mientras que los que presentan alto contenido en manganeso, son de color negro azulado. La mayoría de los nódulos son de apariencia mate, aunque algunos pueden tener aspecto vítreo, como los encontrados a 400 km al noroeste de Tahití y en la meseta Blake.

Dureza:

La dureza de los nódulos es variable, con un intervalo de 1 a 4 en la escala de Mohs, y su promedio es de 3. El carbono de calcio (que parece ser el cementante), cuando está presente en cantidades mayores al 5%, provoca que los nódulos sean relativamente duros y difíciles de fragmentar, mientras que cuando el porcentaje es menor al 2 ó 3%, generalmente son muy friables y fáciles de fragmentar.

Peso:

El nódulo más grande que se ha obtenido, pesaba 850 kg, localizado aproximadamente a 500 km al este de las Filipinas.

Entre otras propiedades podemos mencionar: reflexión, birrefringencia, anisotropismo, exfoliación, tamaño de grano, reactividad química y magnetismo.

2. Estructura interna

Su estructura interna suele consistir de capas concéntricas de crecimiento, que con frecuencia rodean a un núcleo que puede ser un diente de tiburón, un hueso del oído de una ballena, un micro-meteorito, arcilla roja, un grano de mineral detrítico, un fragmento de piedra pomex, basalto u otra roca (Fig. 3).

Un corte a través del centro, aún del nódulo aparentemente más simple, refleja una compleja formación de la estructura interna. En muchos, sino es que en la mayoría, las capas internas rodean a un núcleo bien definido. Este núcleo, el cual figura prominentemente en las descripciones de Murray y Renard en (1981) (20; 23), así como en muchos estudios subsecuentes, puede ser tan exótico como un diente de tiburón, o huesos del oído de cetáceos o tan comunes como terrones de lodo o fragmentos de nódulos más viejos. Otros núcleos comunes incluyen detritus orgánicos y partículas de

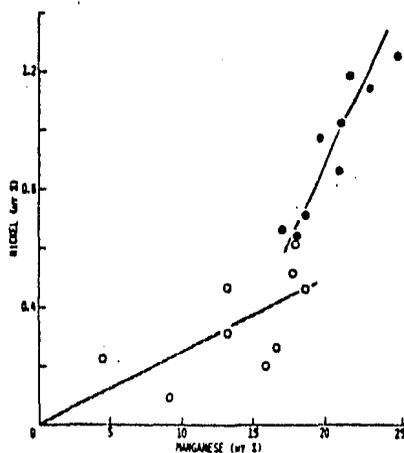


Fig. 4 Relaciones de Ni-Mn para nódulos del Pacífico que contienen solo δ - MnO_2 (círculos claros) y aquellos que contienen todo rookita y δ - MnO_2 (círculos negros) (según Calvert y Price, 1977) (en Heath, 1982).

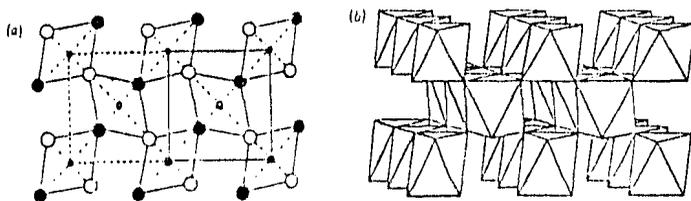


Fig. 5 Estructura de la pirolusita. (a) Proyección sobre (001): círculos claros, átomos a nivel $1/2$ de c ; círculos negros, átomos a nivel cero (según Bystrom, 1949). (b) Cadena simple de octaedros de MnO_6 paralela a c : (0,0) Mn; (0,0) oxígeno (de Burns y Burns, 1981).

triales grandes (particularmente en áreas de icebergs). En casos extremos la forma del núcleo controla la forma externa del nódulo. Frecuentemente, los núcleos parecen tener una pequeña influencia sobre las características externas de los nódulos.

Ningún patrón sistemático geográfico de los nódulos ha sido reconocido y las composiciones de los nódulos parecen ser independientes de la naturaleza de los núcleos.

El núcleo parece ser esencial para el crecimiento de los nódulos en áreas de sedimentación activa, pero estudios coordinados entre la sedimentación y los nódulos son requeridos para aprobar esta posibilidad.

Por muchos años la génesis de las capas internas de los nódulos ha estado sujeta a un fuerte debate, siendo los orígenes diagénético y autigénico los más rebatidos. A pesar de los esfuerzos de Foster (1970) y Sorem (1973) (en 23) quienes intentaron correlacionar las capas individuales entre los nódulos de una sola localidad tanto como de áreas mucho más grandes, los recientes y detallados estudios radioquímicos y mineralógicos han favorecido la proposición de la diagénesis. La evidencia más obvia de la diagénesis (aunque lejos de ser universal) es la disminución de volumen en su interior. Tal pérdida resulta de conversión de oxihidróxidos altamente hidratados depositados en la superficie de los nódulos a capas más masivas y cuerpos de minerales mejor definidos dentro del corazón del nódulo. La capa externa que es claramente homogénea, fácilmente se agrega en capas de oxihidróxidos de manganeso (altamente reflectivo) y oxihidróxidos de hierro y una capa opaca rica en silicatos. Los factores que controlan las dimensiones de las capas y su diversidad de formas (desde láminas simples a puntiagudas o hasta masas abigarradas), aún no es entendido.

A escala microscópica Burns y Burns en 1978 han registrado la apariencia de pequeños pero bien desarrollados cristales de bariata, filipsita y todorokita con la ayuda del microscopio electrónico de barrido en cortes transversales con una disposición de afuera hacia dentro del nódulo.

Tomando en cuenta que los nódulos son objetos complejos, heterogéneos tridimensionales, un conocimiento completo del carácter interno de un nódulo no puede ser obtenido utilizando un sólo método de investigación. No sólo puede ser estudiada una variedad de detalles, pues la escala de éstos cubre un intervalo desde macroscópico a submicroscópico.

2.1 Características macroscópicas

Muchos detalles pueden ser vistos macroscópicamente en una sección de un nódulo bien pulido, especialmente si la iluminación vertical es usada para resaltar las variaciones en la reflectibilidad y mejorar el contraste. Observaciones útiles incluyen grosor y continuidad de las principales capas, el número de éstas y la naturaleza de sus relaciones, grandes características texturales de ciertas capas y la distribución general de materiales óxidos y no óxidos. Además, otras estructuras tales como fracturas, discontinuidades y la naturaleza general de los núcleos de los nódulos a menudo se observan claramente.

Diferencias macroscópicas comunes de las características internas se mencionan a continuación.

La mayoría de los nódulos en corte transversal presentan capas prominentes conformes en un intervalo de espesor de 1/4 a 1 mm, las cuales representan la estructura de capas concéntricas comúnmente visibles en nódulos rotos.

Esta disposición de capa gruesa, así llamada para distinguirla de las laminaciones mucho más finas y delicadas, presentes siempre en los nódulos, es visible debido a las diferencias reflectivas entre las capas adyacentes o debido a la presencia de delgadas separaciones ricas en arcillas entre una capa y otra. Es interesante que las capas gruesas formen un número de patrones, los cuales no son al azar y son encontrados repetidamente en nódulos de muchas localidades.

En un sólo nódulo, las capas individuales son en general extensas, pero el patrón de la capa gruesa es pocas veces del todo uniforme.

Las capas internas tienden a conformarse según la forma del núcleo, el cual es un fragmento de nódulos más viejos o de rocas. Partiendo del núcleo hacia el exterior las capas tienden a seguir cada vez menos la forma del núcleo, a medida que se aleja de éste, pero aún en nódulos grandes la forma exterior refleja la forma del núcleo. Núcleos angulosos generan nódulos angulosos y núcleos muy pequeños resultan en nódulos esféricos. Otros patrones comunes en la disposición de las capas incluyen zonas festonadas, "pinch-outs", cambios de facies y disconformidades angulosas. Las capas festonadas en los márgenes exteriores de un nódulo muestran la estructura interna de formas botrioidales o de protuberancias, comunes en la mayoría. No están restringidas a las partes externas y pueden ser encontradas a cualquier nivel dentro del nódulo.

Las otras características mencionadas, desaparecen en una capa o conjunto de capas. Las capas pueden adelgazarse gradualmente o pueden cambiar su textura conforme son delineadas lateralmente, con o sin cambio de espesor. La más relevante terminación de capas, es mostrada donde la estructura rota de un fragmento de un nódulo más antiguo está arriba de la línea en un ángulo agudo por capas sucesivas, las cuales se incrustan a todo el fragmento. Esta estructura pasa a disconformidades poco reconocibles, donde las capas en el fragmento del núcleo parecen paralelas a aquellas del material incrustante. El significado de esta característica y otras al trabajar con la historia compleja del crecimiento de un nódulo, han sido resumidas por Sorem y Foster en 1968 (en 23) y descritas en detalle por Foster en 1970 (en 44).

Otra característica relevante de la disposición de capas gruesas es la semejanza en espesor de una capa con la siguiente y en muchos nódulos hay además una semejanza en las laminaciones internas de las capas contiguas, que sugiere una repetición regular o aún cíclica en la depositación. Un estudio de los detalles finos de las laminaciones ha permitido el reconocimiento de la textura de las zonas.

2.2 Características microscópicas

Al observar una sección pulida de un nódulo de manganeso al microscopio petrográfico, tal vez la característica más relevante sea la textura compleja de muchas capas, las cuales macroscópicamente parecen estar carentes de estructura y se observan como una sola capa homogénea. Como se mencionó anteriormente, el hábito predominante del material del nódulo es botrioidal, el cual es visto en cortes transversales pulidos como capas coloformes. Bajo el microscopio, se encuentra que la mayoría de las capas gruesas, tienen una textura coloforme interna compleja y mineralógicamente, no son uniformes. Al microscopio, las capas homogéneas son pocas veces más gruesas que 0.01 mm y la mayoría son tan delgadas como 0.001 mm ó menos. Aún más, existe una gran variedad de patrones en la disposición de las capas, variando desde arcos amplios con un radio mucho más grande que el grosor de una capa individual, hasta patrones intrincados y ramificados donde la curvatura del radio es del mismo orden de magnitud que el grosor de las capas involucradas. Los cambios laterales en la textura son comunes y corresponden a los cambios de facies macroscópicas y a las disconformidades ya descritas. Las capas varían mucho en densidad y continuidad, tanto como en dureza. Los contactos entre diferentes materiales son en algunas zonas, tajantes y en otras, difusos. Las capas más densas en general adquieren un buen pulido, mientras que las capas porosas e impuras comúnmente presentan orificios. Uno u otro tipo de capas puede ser cristalino o amorfo, pero en muchos, sino la mayoría del material constituyente de los nódulos, el amorfo parece predominar.

Es necesario enfatizar que el reconocimiento del material cristalino, al microscopio óptico puede ser difícil debido al tamaño de grano extremadamente fino y a la ausencia de cristales completos visibles.

En vista de estas complejidades, puede ser que no existe una estructura de los nódulos de manganeso de una manera ordenada, tal que los nódulos pueden ser caracterizados microscópicamente, sobre una base de rutina. Afortunadamente, los detalles finos y las es-

estructuras sobre las cuales son sobrepuestas, no son completamente al azar y algunos patrones pueden ser encontrados repetidos en muchos nódulos. Esto responde al uso recurrente de términos tales como corteza, núcleo y otros, dados por diferentes autores. Por lo menos dos dificultades importantes atienden a uso de términos como éstos; no hay disponible una buena definición de los términos y segundo, no todas las características comunes de los núcleos están incluidas. Probablemente la introducción de nuevos términos, puede y debe mantenerse al mínimo y los términos petrográficos y mineralógicos ya establecidos, serán adecuados generalmente si se usan con cuidado. Para minimizar la confusión, vale pena establecer una compilación de nomenclatura para la investigación de los nódulos.

Otro acercamiento al uso sistemático es el tratar de categorizar ciertas características internas comunes y principales en los nódulos, de tal forma que un mínimo de detalles en la descripción sean requeridos para transmitir observaciones a otros. El único intento realizado es la clasificación de la zona de Foster que está basada en las texturas visibles en secciones con ampliaciones menores a 100 aumentos (100 X). La investigación de Foster en 1970 (en 23), reveló que existe una clara relación entre muchas características texturales, la mineralogía y la composición química. El siguiente resumen de esta clasificación fue presentado recientemente (Sorem y Foster, 1972) (en 44):

En estudios detallados de nódulos colectados al oeste de Baja California, fueron reconocidos cinco patrones texturales distintivos llamados "zonas" de acuerdo a la secuencia de las láminas. Las zonas difieren en homogeneidad, patrones texturales y composición, son clasificados como: masivas, moteadas, compactas, columnares y laminadas. Las zonas moteada y columnar son las más abundantes y las restantes lo son menos. Una discusión detallada del origen e interpretaciones texturales de varios tipos de zona, ha sido dada por Foster (1970) del cual las siguientes descripciones son presentadas y zonas semejantes han sido observadas en muchos nódulos en un amplio rango de localidades muestreadas.

Zonas moteada y masiva:

Las zonas moteada y masiva contienen la proporción más grande de material cristalino, pero difieren en el patrón textural y contenido de arcilla y material amorfo. Estas zonas contienen las concentraciones más elevadas de Mn, Ni y Cu. La zona masiva es una unidad densa, compuesta predominantemente de láminas regulares pero difusas de intercrecimiento microcristalino de todorokita y birnesita con menores cantidades de detritos clásticos. Los contenidos aproximados de la zona masiva, fueron: 32% de Mn, 4% de Fe, 2% de Ni, 0.8% de Cu y en algunos lugares el Mn llegó hasta el 60%, el Ni hasta el 7% y el Cu hasta el 2%. La zona moteada difiere en que contiene aproximadamente 15% de arcilla y material amorfo en la cual las láminas muestran un patrón caótico y discontinuo. Este tipo de zona contiene aproximadamente 21% de Mn, 12% de Fe, 1% de Ni y 0.5% de Cu.

Los otros tipos de zona se presentan principalmente de material amorfo laminado y opaco y difieren principalmente en el contenido de arcilla y la influencia de la intrincada disposición de capas coloformes. Estas zonas contienen las concentraciones más elevadas de Fe, Ca, Ti y Si.

Zona compacta:

La zona compacta texturalmente es similar a la zona masiva, excepto que está compuesta en su mayoría de material amorfo laminado bien definido. De cualquier forma, intercrecimientos de "lentes" de birnesita y todorokita, generalmente corresponden al 3% de la zona. La zona compacta contiene 19% de Mn, 17% de Fe, 0.6% de Ni y 0.2% de Cu. Esta zona contiene las láminas más reflectivas encontradas en los nódulos.

Zonas laminar y columnar:

La zona columnar consiste de columnas orientadas radialmente de material amorfo laminado. El espacio adyacente entre las columnas está relleno por arcilla. Las láminas que componen a la columna, presentan una textura coloforme y cada columna característicamente muestra un delicado patrón de ramificaciones. En algunas partes, las columnas radiales son cortas, densamente empaçadas y uniformes lateralmente, dando una apariencia de capa con disposición concéntrica. Estas unidades son llamadas zonas laminadas. Las zonas columnar y laminada son similares químicamente, conteniendo 16% de Mn, 16% de Fe, 0.4% de Ni y 0.25% de Cu, pero su composición puede variar.

3. Mineralogía

La interpretación de muchas características internas pueden depender del conocimiento que se tenga del estado externo actual del nódulo, así una investigación completa de la estructura del mismo puede incluir un examen tanto del exterior como del interior. Por estas razones un estudio completo requiere del uso de una variedad de equipo especial, esto incluye: el microscopio petrográfico, el microscopio electrónico de barrido, difracción de rayos X, y un amplio surtido de técnicas analíticas (44).

Debido al gran número de óxidos y oxihidróxidos de hierro y manganeso que se conocen, muchos de los cuales son poco cristalinos y difíciles de identificar por técnicas convencionales de difracción de rayos X, ha surgido una confusión considerable alrededor de la mineralogía de los nódulos de ferromanganeso. Esta confusión se debe a la controversia tanto en la equivalencia de los mineales de ocurrencia natural y aquellos preparados artificialmente, como a la facilidad con la cual otros cationes diferentes al hierro y al manganeso pueden ser substituidos en las estructuras cristalinas para dar minerales diferentes.

El uso reciente de la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (23), y técnicas de difracción electrónica de área selecta, han contribuido para esclarecer esta confusión.

Los minerales de hierro y manganeso reportados en los nódulos de ferromanganeso incluyen: δ - MnO_2 (vernadita), birnesita ((Ca, Na) $(Mn^{2+}, Mn^{4+})_7O_{14} \cdot 3H_2O$ = manganita de 7 Å = manganato-manganeso), todorokita ((Ca, Na, K, Ba, Mn^{2+}) $_2MnO_{10} \cdot H_2O$ = ¿buserita? = manganita de 10 Å), psilomelano ((Ba, K, Mn, Co) $_2Mn_5O_{10} \cdot xH_2O$), nsutita (γ - MnO_2), pirolusita (β - MnO_2), criptomelano ((K, Ba) $_{1-2}Mn_6O_{16} \cdot xH_2O$), rancieita ((Ca, Mn) $Mn_4O_9 \cdot 3H_2O$), ferrihidrita ($5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$), goe-tita (α - $FeOOH$), hidrogoetita (oxihidróxidos mezclados), akaganeita (α - $FeOOH$), lepidocrocita (γ - $FeOOH$), feroxiita (δ - $FeOOH$), hematita (α - Fe_2O_3), maghemita (γ - Fe_2O_3) y magnetita (Fe_3O_4), (10). Los nódulos del océano profundo sin embargo, presentan abundancia en δ - MnO_2 , todorokita, birnesita, y oxihidróxido férrico amorfo.

El δ - MnO_2 tiene granos muy finos (reflectados en picos amplios de difracción a 2.43 y 1.41 Å) y es el componente virtual de todos los nódulos del océano profundo, puede ser considerado como una forma finamente cristalina de birnesita (Bricker, 1965) (23), pero en la actualidad la mayoría de los investigadores lo consideran como una fase aparte. La estructura del δ - MnO_2 es desconocida y se ha observado que incorpora rápidamente elementos como Co y Ce. La todorokita con sus líneas de difracción características de 9.6-9.8 y 4.8 Å es también abundante en los nódulos del océano profundo, particularmente en aquellos ricos en Cu y Ni (Fig. 4). Su estructura no ha sido determinada directamente, pero su morfología cristalina fibrosa (9), su patrón de difracción electrónica (Chuckrov *et al.*, 1979) (en 23) y su ultraestructura revelada por microscopía electrónica de transmisión (Turner y Buseck, 1979) (23) señalan una estructura de armazón conteniendo canales largos rodeados por octaedros de (MnO_6). Esta estructura análoga a la holandita o psilomelano puede acomodar cationes grandes o agua en sus túneles y cationes más pequeños pueden sustituirse en el armazón de (MnO_6).

La birnesita es la tercera fase más encontrada en los nódulos de manganeso del océano profundo y es caracterizada por líneas de

difracción a 7.07-7.3 Å y 3.5-3.6 Å. Es más abundante en las costas de ferromanganeso depositados rápidamente (cerca de fuentes hidrotermales) o en los nódulos de sedimentos hemipelágicos. Debido a que muchos nódulos de mar profundo contienen zeolita y filipita, las cuales tienen una línea de difracción de rayos X intensa a 7 Å, algunas de las ocurrencias reportadas para la birnesita (Barnes, 1977) (en 23), deben ser estudiadas de manera crítica. La estructura de la birnesita natural no ha sido determinada pero los estudios de difracción electrónica del $Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$ señalan hacia una estructura del tipo de la calcofanita con juegos de octaedros de MnO_6 con un lado compartido, separados por capas de agua e iones hidróxilo los cuales pueden acomodar cationes grandes. Tanto la birnesita como la todorokita parecen incorporar rápidamente Ni, Cu y Zn, como es predicho por los datos de relación de radios catiónicos y de estabilización de energía del campo cristalino (9).

El hierro y el manganeso son dos constituyentes importantes de los sedimentos marinos, su presencia se ha hecho clara y evidente por el color que sus óxidos hidratados imparten a los sedimentos. De tal forma que los matices naranja, café y rojo indican la predominancia de óxidos de Fe III y silicatos, en tanto que las coloraciones café oscuro, chocolate y negro significan la presencia de óxidos de Mn IV. Los colores verde pálido o azul, por otro lado, pueden ser indicadores de óxidos de Fe III y mezcla de óxidos de Fe II - Fe III o silicatos.

No sólo el Fe y el Mn predominates actúan sobre otros metales pesados, sino que la cristalinidad y estructura de las fases de óxidos hidratados contribuyen a la toma y remoción de otros elementos de transición (por ej. Cu, Ni, Co, Ti) y metales pesados (por ej. Zn, Mo, Pb, Ce) del agua de mar y agua intersticial de los sedimentos. Otros rasgos característicos del Fe y el Mn es que su mineralogía y su geoquímica en los ambientes marinos están fuertemente influenciados por reacciones de óxido-reducción.

Un gran número de fases de óxidos hidratados y oxihidróxidos de Fe y Mn son conocidos, y muchos de ellos han sido sugeridos e identificados en los sedimentos marinos. Sin embargo algunas de estas fases son metaestables o tan poco cristalinas que los intentos

por identificarlos por técnicas convencionales de difracción de rayos X han sido infructuosos. A la fecha, crecientes aplicaciones de difracción de electrones han permitido la caracterización de diversos óxidos finamente granulados u óxidos amorfos de Mn y Fe del ambiente marino. La extremada criptocrystalinidad de algunas de las fases ha impedido también determinar en algunos casos sus estructuras cristalinas. Sin embargo, modelos estructurales de algunas de estas fases irreconocibles han sido deducidas por medio de la morfología del cristal observándolos con el microscopio electrónico y por espectroscopía de infrarrojo.

Síntesis de productos idénticos a los que se presentan naturalmente de los óxidos de Fe y Mn son conocidos, pero los métodos preparativos frecuentemente requieren de condiciones extremas, que aquellas encontradas en los ambientes marinos. No obstante, condiciones de síntesis pueden proveer alteraciones sobre los tipos posibles de fases de óxidos de Fe y Mn encontrados en los sedimentos marinos.

3.1 Nomenclatura

Debido a que el hierro y el manganeso forman un gran número de compuestos con el oxígeno, es esencial el establecer una nomenclatura consistente y aceptada para las diversas fases. Varios factores sin embargo, inducen problemas en la nomenclatura. Primero, el polimorfismo es predominante, así que para una composición química dada (por ej. FeOOH) puede aplicarse una variedad de fases diferentes (por ej. goetita, akaganeita, lepidocrocita, feroxihita) mostrando cada una, diferente estructura cristalina. Segundo, la sustitución atómica es común, así que para una fase dada (por ej. $\alpha\text{-MnO}_2$) pueden ser sugeridos una variedad de nombres dependiendo del catión principal presente (por ej. hollandita, criptomelano, manjiroita, coronadita). Tercero, la cristalinidad de las fases es a menudo muy pobre, así que algunos constituyentes que se esperaba ocurrieran no han sido identificados por técnicas convencionales de difracción. El análisis por difracción de rayos X ha sido

la principal técnica utilizada para caracterizar las distintas fases de óxidos de Fe y Mn, pero, una creciente aplicación es ahora hecha de datos obtenidos del microscopio electrónico de difracción de área selecta, a partir de microscopía de Mössbauer de las fases base hierro y por microscopía de infrarrojo (9). El aumento de la resolución en las técnicas de difracción electrónica, está permitiendo el descubrimiento de intercrecimientos complejos de estructuras periódicas variables en algunos de los óxidos de Mn hidratados que ocurren naturalmente (Turner y Buseck, 1979; Chukhrov *et al.*, 1979) (10). Tal intercrecimiento coherente y desordenado, que tiene dimensiones de unas cuantas unidades de celda (por ej. décimas de Å) señalan una complejidad adicional sobre la clasificación y nomenclatura de los óxidos de Fe y Mn predominantes.

3.2 Oxidos de manganeso

Un gran número de óxidos de manganeso incluyen a los estados de oxidación, Mn (II), Mn (III) y Mn (IV); (9). Ellos comprenden minerales hidratados estables en ambientes acuáticos así como fases refractorias a altas temperaturas. Oxidos y silicatos anhídros o dehidroxilados a altas temperaturas como la braunita, tefroita, spesartina, rodonita y otros similares pueden ser productos significantes de reacción cuando los sedimentos pelágicos, silíceos y carbonatados son subducidos a lo largo de las zonas de Benioff. Nuestra atención debe ser fijada hacia las fases de Mn hidratadas más oxidadas a baja temperatura, aunque, hay algunos óxidos de Mn (IV) anhídros a altas temperaturas (por ej. pirolusita, ramsdelita, nsutita) y se incluyen debido a que ellos constituyen las bases para la clasificación estructural de los minerales de óxidos de Mn (IV).

La mayoría de las fases de los óxidos de Mn sintéticos y de ocurrencia natural son enlistados en la Tabla 2, junto con datos cristalográficos disponibles y en la Tabla 3 se presentan muchas de las ocurrencias reportadas para las fases individuales.

Tabla 2*

* TABLA 2. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS Y FÍSICAS DE VARIOS MINERALES DE MANANITA Y FERRO.

Mineral (Fórmula)	Fórmula Aproximada	Forma Cristalina	Parámetros de Celda (Å)	Estructura (y otros datos estructurales)
Ferrosilita	β -MnO ₂	Tetragonal	a ₀ =4.39; c ₀ =2.85	Brucita
Ramsdellita	MnO ₂	Ortorómbico	a ₀ =4.51; b ₀ =10.70; c ₀ =2.85	Ramsdellita (goethita, goethita)
Goethita (α-MnO ₂)	γ'-MnO ₂ α-MnO ₂	Hexagonal Hexagonal	a ₀ =4.65; b ₀ =4.41; c ₀ =2.80; β=94.45	Ferrosilita y ramsdellita
Hollandita	(Ba, Sr) ₁₋₂ Mn ₂ O ₁₅ OH ₂	Tetragonal	a ₀ =9.26; c ₀ =2.66	Cation-desordenada (Mn ²⁺ , goethita (triclinica), etc., agregamiento)
Criptomelano	(K, Ba) ₁₋₂ Mn ₈ O ₁₆ OH ₂	Tetragonal	a ₀ =9.84; c ₀ =2.68	Hollandita
Manjirita	(Na, K) ₁₋₂ Mn ₃ O ₁₆ OH ₂	Tetragonal	a ₀ =9.92; c ₀ =2.86	Hollandita
Coronadita	Pb ₁₋₂ Mn ₈ O ₁₆ · xH ₂ O	Tetragonal	a ₀ =9.89; c ₀ =2.86	Hollandita
Psilomelano	(Ba, K, Mn, Ca) ₂ Mn ₅ O ₁₀ · xH ₂ O	Monoclinico	a ₀ =9.56; b ₀ =2.68; β=113.45; γ=92.30	Psilomelano
Todorokita	(Ca, Na, K, Ba, Mn ²⁺) ₂ Mn ₅ O ₁₂ · xH ₂ O	Monoclinico	a ₀ =9.79; b ₀ =2.85; c ₀ =9.59; β=90°	Desconocido
Woodruffita	(Zn, Mn) ₂ Mn ₅ O ₁₂ 4H ₂ O	Tetragonal	a ₀ =8.42; c ₀ =9.28	Desconocido, puede estar relacionado con la todorokita
Busierita	Na, Mn óxido hidratación	Pseudohexagonal	a ₀ =2.88; c ₀ =10.11	Desconocido
Litioforita	[Mn ⁴⁺ ₅ Mn ²⁺ ₀ O ₁₂] ²⁻ [Al ₄ Li ₂ (OH) ₁₂] ²⁻	Monoclinico	a ₀ =5.06; b ₀ =8.70; c ₀ =9.58; β=110.77°	Litioforita
Chalcophanita	Zn ²⁺ Mn ₅ O ₁₂ · 3H ₂ O	Triclinico	a ₀ =7.54; b ₀ =7.54; c ₀ =8.22; β=90°; γ=120°	Chalcophanita
Birnesita	(Ca, Na)(Mn ²⁺ , Mg) Mn ₆ O ₁₄ · 3H ₂ O	Pseudohexagonal	a ₀ =2.87; c ₀ =7.05	Parcialmente determinada
Birnesita sintética	Na ₂ Mn ₁₄ O ₂₇ · 9H ₂ O	Ortorómbico	a ₀ =8.54; b ₀ =13.23; c ₀ =14.26	Parcialmente determinado
δ-MnO ₂	(MnO ₂) ₂ · xH ₂ O	Pseudohexagonal	a ₀ =2.87; c ₀ =4.7	Birnesita desordenada, (ferrosilita)
Vernadita	(Fe, Ca, Na, Mg presentes)			
Groutita	α-MnOOH	Ortorómbico	a ₀ =4.56; b ₀ =10.70; c ₀ =2.85	Ramsdellita (goethita)
Festknechtita	β-MnOOH	Hexagonal	a ₀ =3.32; c ₀ =4.71	Brucita (pyrochroita, anakinita)
Manganita	γ'-MnOOH	Monoclinico	a ₀ =8.88; b ₀ =5.25; c ₀ =5.71; β=90°	Manganita, rutilo desordenado
Goethita	α-FeOOH	Ortorómbico	a ₀ =4.65; b ₀ =10.02; c ₀ =3.04	Ramsdellita (groutita)
Alaganeita	β'-FeOOH	Tetragonal	a ₀ =10.48; c ₀ =4.51	Hollandita
Leptodrocroita	γ-FeOOH	Ortorómbico	a ₀ =3.86; b ₀ =12.54; c ₀ =3.07	Leptodrocroita
Ferrosyhyta	δ'-FeOOH	Hexagonal	a ₀ =2.95; c ₀ =4.53	Cation-desordenada, goethita
Ferrosyhyta	Fe ₂ O ₃ · 9H ₂ O	Hexagonal	a ₀ =5.08; c ₀ =9.4	Amorfo, relacionado a hematita
Hematita	α-Fe ₂ O ₃	Hexagonal	a ₀ =5.04; c ₀ =13.77	Corundum (ilmenita)
Magnetita	γ-Fe ₂ O ₃	Cúbico o tetragonal	a ₀ =8.32; b ₀ =8.338; c ₀ =25.014	Espinel
Magnetita	Fe ₃ O ₄	Cúbico	a ₀ =8.391	Espinel
Ilmenita	FeTiO ₃	Hexagonal	a ₀ =5.09; c ₀ =14.08	Ilmenita (hematita)
Anakinita	α-(OH) ₂	Hexagonal	a ₀ =2.465; c ₀ =4.85	Brucita (pyrochroita)
Anakinita	Mn(OH) ₂	Hexagonal	a ₀ =3.322; c ₀ =4.734	Brucita (anakinita)
Espejita	Mn ₃ O ₄	Tetragonal	a ₀ =5.76; c ₀ =3.44	Espinel desordenada

*Tomada de Burns y Burns, 1961 (en Emiliani, 1981).

OCCURENCIAS DE MINERALES DE ÓXIDOS DE MANGANESO REPORTADAS EN EL AMBIENTE MARINO.

MINERAL	FÓRMULA	TIPO DE OCURRENCIA	DONDE SE ENCUENTRA	REFERENCIAS	OBSERVACIONES
Óxido de Manganés Vernadita	$(MnO_2) \cdot xH_2O$ (Fe,Ca,Mn,Mg) también presentes	Nódulos	Todos los océanos	Buser y Grütler (1956); Burns y Fuerstenau (1966); Barnes (1967); Chuhrov et al. (1978); Lyle et al. (1977); Scott et al. (1972) et al.	Caracterizado por líneas amplias y difusas en patrones de difracción de 2.40-2.45 y 1.40-1.42 Å. -MnO ₂ nombrada vernadita por Chuhrov et al.
		Costras	Océano Atlántico medio		Óxidos de Mn poco cristalinos con líneas a 2.45-1.42 Å encontrados en costras de la zona de fractura Atlántica.
			Al sur de las Galápagos	Corliss et al. (1978)	Costras de Mn-Fe sobre basalto al sur de la fractura de las Galápagos, constituidas principalmente por δ-MnO ₂ .
		Sedimentos	Hondanada Bauer	Dasch et al. (1971)	Sedimentos metalíferos muestreados en 9°S, 102°W a 750 km de la cresta de la cordillera del Pacífico Este, conteniendo smectita, δ-MnO ₂ y goethita, todos poco cristalinos.
Birnesita	$(Ca,Mn)(Mn^{2+}, Mg) Mn^{4+}_6 O_{14} \cdot 3H_2O$	Nódulos	Varios océanos	Buser (1959); Menzies (1965); Burns y Fuerstenau (1966); Soren (1967); Cronan et al. (1969)	Caracterizado por líneas en patrones de difracción de 7.0-7.2 y 3.3-3.6 Å. Originalmente llamada manganita de 7 Å por Buser (1979).
			Cordillera del Pacífico Este	Lonsdale et al. (1980)	Nódulos de manganeso esféricos, suaves y de baja densidad de una elevación submarina del Pleistoceno, 35 km al este del eje de expansión de la placa pacífico-cóccica (9°N, 104°W) constituidos principalmente por birnesita cristalina.
		Costras	Cuenca Lau	Bertine (1974)	Costras de ferromanganeso delgadas constituidas por birnesita y todorokita, altamente intemperizadas sobre basalto toleítico.
			Flancos de Stromboli Mar Mediterráneo	Bonatti et al. (1973)	Rocas café obscuro pulverizadas no estratificadas de una profundidad de 250 m sobre los flancos del volcán Stromboli, conteniendo birnesita con óxidos de hierro amorfo y sílice.
			Falla Galápagos	Corliss et al. (1978)	Costras de Mn sobre óxidos de hierro y monzonita de elevaciones hidrotermales a 20 km al sur de la falla de las Galápagos (0°N, 86°W), consistiendo de birnesita pura o birnesita más todorokita.
			Sedimentos	Golfo de México	Glover (1977)
Todorokita	$(Ca,Mn,K,Mg) Mn^{2+}_2 Mn^{4+}_5 O_{12} \cdot xH_2O$	Nódulos	Todos los océanos	Straczek et al. (1960); Hewett et al. (1963); Mannheim (1965); Soren (1967); etc; Lyle et al. (1977)	Caracterizada en patrones de difracción por líneas en 9.5-9.7 y 4.8-4.85 Å.
			Fiordos de British Columbia	Grill et al. (1968)	Nódulos suaves y friables esféricos y discoidales dragados de la ensenada Jervis que consisten principalmente de todorokita encerrada en rocas de granodiorita.
		Costras	Cuenca Lau	Bertine (1974)	Todorokita y birnesita ocurren en costras dragadas.
			Golfo de Aden	Glasby et al. (1971)	Todorokita y birnesita ocurren en costras friables sobre basaltos alterados sobre las crestas de las cordilleras; todorokita también se encontró debajo de lava reciente.
			Cordillera del Pacífico Este	Lonsdale et al. (1980)	Todorokita bien cristalizada ocurre con óxidos amorfos como cubiertas y tablas hialocústicos como matriz, dragada de elevaciones submarinas (9°N, 104°W).

CONTINUACION TABLA 3*
OCURRENCIAS DE MINERALES DE OXIDOS DE MANGANESO REPORTADAS EN EL AMBIENTE MARINO.

MINERAL	FÓRMULA	TIPO DE OCURRENCIA	DONDE SE ENCUENTRA	REFERENCIAS	OBSERVACIONES
			Cordillera del Pa- cífico Este	Dasch et al. (1971)	Datos de hierro y manganeso de los depósitos discretos de partículas diseminadas más que cubiertas granuladas; sedimentos de 95, 102% consisten de micronódulos; se presenta principalmente todorokita bien cristalizada.
			Mar Rojo	Bischoff (1969)	La todorokita se presenta con manganita bien cristalizada en muestras de la Cuenca Atlantis II.
		Sedimentos	Mar Mediterráneo	Buckley et al. (1974)	La todorokita ocurre con costras de foraminíferos bentónicos (Rhabdammina) y otros detritos orgánicos en los 25 cm superiores de la cubierta alrededor de un cyprus.
Buserita	No dada	Nódulos		Giovanoli et al. (1971, 1975); Jeffries y Stamm (1976); Giovanoli y Burki (1978)	En varias publicaciones, Giovanoli ha realizado analogías con la fase encontrada a 9.5-9.7 Å en los nódulos de manganeso con la fase sintética "manganita de 10 Å", preparada en el laboratorio; el mismo nombre a esta fase sintética buserita, para la cual no existen análisis químicos publicados.
Psilomelano o romanechita	(Ba, K, Mn, Co) ₂ Mn ₅ O ₁₀ ·xH ₂ O	Nódulos	Océano Índico	Bezrukov y Andruschenko (1972)	El material identificado como psilomelano en nódulos del Océano Índico es poco cristalino y tiene líneas a 3.35 (w), 3.22 (m), 2.45 (vs), 2.22 (w) y 1.42 (vs).
			Pacífico	Fleishmann y Von Helmsdahl (1977)	El psilomelano fue identificado en dos nódulos del Pacífico utilizando medidas de difracción de área selecta.
		Sedimentos	Pacífico	Dymond et al. (1973)	Sedimentos de cerca del basamento de DSDP contienen psilomelano bien cristalizado.
			Pacífico	Murata y Erd (1964)	Psilomelano asociado con dolomita, montmorillonita, pirita, plagioclasa y mica se encontró en muestras de sedimentos del terciario tardío cerca del basalto basal durante excavaciones experimentales del Proyecto Mohole en el sitio Guadalupe.
Woodroffita	Zn ₂ Mn ₂ O ₁₂ · 4H ₂ O	Sedimentos	Mar Rojo	Bischoff (1969)	Woodroffita asociada con manganita ocurre en la Cuenca Atlantis II.
Pirolusita	β-MnO ₂	Nódulos	Pacífico	Bezrukov y Andruschenko (1972)	La pirolusita se supone estar presente en un nódulo del Océano Índico por la apariencia de una línea a 3.18 Å.
Ramsdellita	MnO ₂	Nódulos	Golfo de México	Manheim (1965)	A pesar de que la ramsdellita, o sus lita son superadas, los datos de difracción de rayos X parecen acercarse más a la nsutita (γ-MnO ₂).
Nsutita	γ-MnO ₂	Nódulos	Golfo de Maine, Pacífico, Báltico	Manheim (1965)	Una forma de nsutita es reportada en un nódulo del Pacífico de la Estación 286 del Challenger.
Criptomelano	KMn ₈ O ₁₆ ·xH ₂	Nódulos	Golfo de Maine, Báltico, Pacífico	Nohara (1972); Chukhrov et al. (1978)	La presencia de criptomelano en nódulos ha sido reportada por investigadores rusos y japoneses.
Rancielita	{Ca,Mn}Mn ₂ O ₉ ·3H ₂ O	Nódulos	Guyot Horizon	Sorem (1967)	Varios nódulos del Guyot Horizon, en el Pacífico Oeste, tomados a 720-770 brazas contienen todorokita con rancielita poco cristalina y cuarzo, más cuarzo y óxidos de hierro amorfos.
Grounita	γ'-MnOOH	Sedimentos	Mar Rojo	Bischoff (1969)	Grounita ocurre con manganita (γ'-MnOOH) en muestras de la Cuenca Atlantis II.
Manganita	γ-MnOOH	Nódulos			La γ-MnOOH probablemente no ocurre en los nódulos; muchos autores tienen confusión de la "manganita de 10 Å" (buserita) con manganita.
		Sedimentos	Mar Rojo	Bischoff (1969)	La manganita, en ocasiones asociada con todorokita y grounita, ocurre localmente en la Cuenca Atlantis II, puede ocurrir por la oxidación o intemperismo de la manganosiderita preexistente.

*TOHADA DE BURNS Y BURNS, 1981.

Una de las fases más identificadas en los nódulos de manganeso y sedimentos metalíferos es aquella caracterizada por las líneas de difracción de rayos X a 9.6-9.7, 4.8-4.85, 2.4-2.45 y 1.40-1.42 Å. Tales líneas ocurren en patrones de rayos X del mineral de todorokita, originalmente reportado en ambientes no marinos (Yoshimura, 1934) (en 10) y derivado de un hidrato sódico de óxido de Mn sintético (Feitknecht y Marti, 1945; Wadsley, 1950) (en 10). Esta fase fue originalmente llamada "manganita de 10 Å" (Buser, 1959) (en 10), pero recientemente fue renombrada buserita (Giovanoli et al., 1971) (en 10). Las todorokitas de rocas continentales típicamente contienen tanto Mn^{2+} como Mn^{4+} con una relación promedio de Mn^{2+}/Mn^{4+} alrededor de 0.2 (Levinson, 1960; Frondel et al., 1960; Straczek et al., 1960) (en 10). Las todorokitas también tienen iones de Ca^{2+} , así como concentraciones significativas de Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} y otros. La buserita sintética, por otro lado, contiene iones de Na^+ . Sus patrones de rayos X contienen líneas a 10.1-10.2 y 5.0-5.1 Å, las cuales son valores significativamente más grandes que aquellas correspondientes a las líneas medidas en muestra de nódulos de manganeso, sedimentos metalíferos y depósitos continentales de todorokita. La posición de la línea de difracción a 10.1-10.2 y 5.0-5.1 Å explica la nomenclatura original adoptada por Buser en 1950 de "manganita de 10 Å" para la fase sintética manganita-manganosa, que se cree está presente en los nódulos de manganeso (Buser y Grüter, 1956) (en 10). Una variedad de los derivados de la buserita pueden ser sintetizados por reacciones de intercambio de cationes (Giovannoli et al., 1975) (en 10). El Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} y otros semejantes tienen espaciamientos tipo "d" más pequeños que la de la buserita madre (por ej. las líneas de difracción ocurren a 9.6-9.8 y a 4.8-4.9 Å). Es significativo que los intentos por sintetizar un Mn^{2+} derivado de la buserita da lugar a mezclas de birnesita (manganita de 7 Å) y manganita (γ - $MnOOH$), mientras que los derivados de Ca^{2+} de la buserita, tiene líneas alrededor de 10 y 5.0 Å, las cuales son significativamente más altas que las líneas correspondientes a la todorokita de depósitos marinos. Actualmente las relaciones de composición y correlaciones estructurales entre la todorokita y la buserita son desconocidas (10). Burns y Burns

adoptan la terminología de todorokita para óxidos y base Ca^{2+} hidratados de Mn (IV) natural, encontrado en los nódulos de manganeso y sedimentos marinos y restringen el nombre de buserita a los productos de síntesis con base Na^+ . Tanto la buserita como la todorokita son térmicamente inestables y se descomponen a birnesita a temperaturas moderadas.

Otro mineral identificado en las mediciones por difracción de rayos X de los depósitos marinos es la birnesita, la cual fue primeramente descubierta en depósitos no marinos (Jones y Milney, 1956) (en 10). Sin embargo, una fase de algunos nódulos de manganeso, con patrones de difracción comparables, fue llamado originalmente manganita de 7 \AA (Buser, 1959) (en 10) y correlacionado con otro óxido hidratado de manganeso sintético, el cual es reconocido actualmente como birnesita polimorfa. Tanto el mineral natural como las birnesitas sintéticas son caracterizadas por líneas de difracción a $7.0\text{-}7.3$ y a $3.5\text{-}3.6 \text{ \AA}$, así como otras alrededor de $2.45\text{-}2.40$ y a $1.42\text{-}1.40 \text{ \AA}$. La zeolita mineral de filipsita también tiene una línea intensa alrededor de los 7 \AA y es predominante en los sedimentos marinos. Aunque la birnesita es encontrada en costras de ferromanganeso cerca de los centros de expansión oceánica y de fuentes hidrotermales, es considerada como un constituyente raro de los nódulos de manganeso (Chukhrov et al., 1978) (10).

Un mineral de óxido de Mn (IV) desordenado y poco cristalino con líneas de difracción difusas a $2.40\text{-}2.45$ y $1.40\text{-}1.42 \text{ \AA}$ sólo es encontrado en sedimentos marinos y es llamado delta- MnO_2 . Aunque puede ser una birnesita estructuralmente desordenada, el $\delta\text{-MnO}_2$ es tratado como una fase separada en los sedimentos marinos debido a sus propiedades físicas distintivas, así como por su composición química.

Recientemente Chukhrov et al., han propuesto que el $\delta\text{-MnO}_2$ sea llamado vernadita debido a sus propiedades tan semejantes con el mineral del mismo nombre.

3.3 Oxidos de Hierro

Las diversas fases de óxidos, óxidos hidratados y oxihidróxidos de hierro se enlistan en la Tabla 2. Esta tabla también contiene recientes datos cristalográficos e información sobre la composición química y estructura cristalina de cada fase. Ejemplos de ocurrencias reportadas en nódulos de ferromanganeso, costras y sedimentos marinos son dados en la Tabla 4.

Los minerales de oxihidróxidos férricos son potencialmente las más importantes fases de "base hierro" en los sedimentos marinos y puede ser precursor de la formación de ciertas arcillas minerales (smectitas, montronitas). La goetita (α -FeOOH) es el más estable y abundante FeOOH polimorfo y su ocurrencia en el ambiente marino está bien documentada. El raro mineral akaganeita (β -FeOOH), el cual ocurre en ciertos suelos y rocas extraterrestres (Taylor *et al.*, 1973) (10), ha sido reportado por investigadores rusos (Chukhrov *et al.*, 1978) (10) en sedimentos metalíferos de la hondonada Bauer. La composición de la akaganeita, la cual es más compleja que la indicada por la forma β -FeOOH (Keller, 1970) (en 10) puede ser más abundante que la ahora aquí reconocida por las técnicas existentes de difracción. Como se describirá posteriormente el β -FeOOH puede ser sintetizado bajo condiciones apropiadas del ambiente marino. Sin embargo, la criptocristalinidad y estado de los cristales de la akaganeita no son propensos a patrones definitivos de difracción. Además muchas de las características (distancias reticulares d_{hkl}) de la akaganeita se sobrepone en aquellos otros minerales tales como birnesita, filipsita, cuarzo y otros FeOOH polimorfos. Como un resultado de la presencia de la akaganeita ésta es difícil de determinar en los sedimentos marinos.

Recientemente, una variedad de δ -FeOOH no magnético ha sido identificado en los nódulos de manganeso y sedimentos marinos. Esta fase magnéticamente desordenada es designada como delta-FeOOH y llamada feroxihita. El nombre de ferridrita fue dado a un óxido pardo-café de hierro hidratado amorfo y formado por la oxidación bacteriana del ión Fe^{2+} acuoso (Chukhrov *et al.*, 1973) (10). Esto parece corresponder a la fase llamada $Fe(OH)_3$ amorfo, gel de óxido hidratado de

TABLA 4°
OCURRENCIA DE MINERALES DE OXIDO DE HIERRO REPORTADOS EN EL AMBIENTE MARINO.

MINERAL	FÓRMULA	TIPO DE OCURRENCIA	DONDE SE ENCUENTRA	REFERENCIAS	OBSERVACIONES
Ferrihidrita	$5Fe_2O_3 \cdot 9H_2O$	Lagos, ríos y aguas oceánicas		Chukhrov et al. (1973); Scherthan y Fischer (1973)	Formada por oxidación bacterial de Fe^{2+} en ríos, lagos y océanos; dependiendo de las condiciones de formación, la ferrihidrita cambia a goetita o hematita.
		Nódulos (?)		Calvert (1978)	Se admite que ocurre en nódulos de manganeso.
Goetita	$\alpha-FeOOH$	Nódulos		Buser y Grütter (1956)	Identificada en los ácidos de lixiviación residuales.
		Concreciones	Plano Abisal de Mares	Gager (1968); Johnson y Glasby (1969); Manheim (1978); Smith (1968)	Identificada en nódulos por espectroscopía Mössbauer.
		Concreciones	Meseta Abisal	Manheim (1975)	La goetita criptocristalina fue encontrada con óxidos de Mn amorfos, pirita y menor cantidad de clorita y neohidrita, en tres nódulos friables del Plano Abisal de Mares al norte de Puerto Rico (25°N, 63°W).
		Elevación submarina	Cordillera del Pacífico Este	Bonatti (1967)	Más del 80% del drapado en la Estación Amph 02 sobre los flancos de la Cordillera del Pacífico Este consisten de rocas rojizas, friables y porosas, las cuales mostraron ser goetita poco cristalizada.
		Partículas en sedimentos	Trinchera Romanche	Bonatti et al. (1976)	Material poco cristallino asociado con concreciones de pirita; la goetita reemplaza parcial o totalmente a la pirita.
			Mar Rojo	Bischoff (1969)	La goetita es el mineral más abundante en sedimentos de las Cuencas Atlántica II y Discovery.
(Hidrogoetita)			Pacífico NE Equatorial	Heint et al. (1976)	Reportadas como finas y opacas en sedimentos del sitio C de DOMES.
		Nódulos	Pacífico del Sur	Skornikova y Andruschenkov (1976)	Los patrones de difracción de láminas compactas café de nódulos al norte de Nueva Guinea (Estación 3996) están de acuerdo con la hidrogoetita estándar de Mikheev's.
		Material interior de las cañales pas y remanentes fecales	Oeste de la costa africana	Emelyanov (1971)	Reportado como ópticamente idéntico a la lepidrocrocita.
Akaganaita	$\beta-FeOOH$	Nódulos	Océano Pacífico	Goncharov et al. (1973)	Akaganaita identificada por espectroscopía Mössbauer.
		Sedimentos metalíferos	Cuenca Bauer	Chukhrov et al. (1978b)	Reportada en depósitos de sedimentos metalíferos ricos en hierro, en la Cuenca Bauer en el Océano Pacífico; akaganaita poco cristallina es un mineral abundante cerca de las fuentes hidrotermales submarinas, pero la identificación por DRX de su morfología cristallina es muy difícil.
Lepidrocrocita	$\gamma-FeOOH$	Nódulos	Pacífico	Chukhrov et al. (1978); Goodell et al. (1971); Glasby (1968); Okada et al. (1972)	La lepidrocrocita ha sido reportada en nódulos por investigadores rusos, todos los autores referidos aquí sugirieron que mezclas de grano fino de lepidrocrocita con alguna otra especie de óxido de hierro puede ocurrir en nódulos.
		Sedimentos	Océano Índico	Harrison y Peterson (1965)	Reportado como constituyente menor asociado con goetita y maghnetita de un núcleo de 23°50'S, 73°53'E.
			Mar Rojo	Bischoff (1969); Strangway et al. (1969)	Encontrada en sedimentos de las Cuencas Discovery y Atlantis II (Estación 119K, 127K respectivamente).
Ferrosulfita	$\delta-FeOOH$	Nódulos	Mares Báltico, de Kara, Blanco y Océano Pacífico	Chukhrov et al. (1976)	El material de hierro de los nódulos marinos está compuesto de óxido (mineral) de arcilla y óxido férrico) café amarillento y el cual consiste de una mezcla de $\delta-FeOOH$ y partículas de arcilla o de una mezcla de $\delta-FeOOH$ y goetita.

CONTINUACION TABLA 4*

OCURRENCIA DE MINERALES DE OXIDO DE HIERRO REPORTADOS EN EL AMBIENTE MARINO.

MINERAL	FÓRMULA	TIPO DE OCURRENCIA	DONDE SE ENCUENTRA	REFERENCIAS	OBSERVACIONES	
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Sedimentos	Mar Rojo	Strangeway et al (1969) Bischoff (1969)	Núcleos de la Cuenca Atlántica II (B3K y B4P) contienen hematita, según Bischoff (1969) parece ser formada por deshidratación de goetita y limonita; Bischoff sugiere que los sitios pueden estar cercanos a zonas de descarga de salmueras ya que el B4P está localizado en la parte más profunda de la cuenca.	
			Pacífico NE Ecuatorial	Hein et al (1976)	Componente de fases de óxidos opacos en sedimentos del sitio C de DOMES.	
		Nódulos	Pacífico Sur	Andrushchenkov y Skorniyakova (1965)	Reportado como láminas hexagonales de hematita identificadas con microscopio de luz reflejada en goetita coloidal en nódulos de ferromanganeso.	
Magnetita	$\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$	Nódulos	Océano Antártico	Goodell et al (1971)	Se encontró magnetita en cinco nódulos y puede presentarse en otros del Pacífico Sur, Mar de Escocia y Pasaje Drake; se piensa que es un producto de deshidratación de la lepidocrocita.	
			Costras	Cuenca Lau, Pacífico	Gertine (1974)	En muestras dragadas de costras rojas de basalto toleítico, la magnetita se intemperizó a magnetita y óxidos de hierro rojo.
			Sedimentos	Océano Indico	Harrison y Peterson (1965)	En muestras del Océano Indico, se piensa ocurre en sedimentos como magnetita parcialmente oxidada con menos lepidocrocita y goetita.
				Mar Rojo	Miller et al (1966)	Reportado por Miller et al en un tubo dragado en la Estación 543 de la Cuenca Atlántica, y a parecer de Strangeway et al, se presenta en pegu. Las cantidades finamente granuladas en la Cuenca Discovery, Cuenca Chain y Cuenca Atlantis II.
Magnetita	Fe_3O_4	Nódulos	Varias muestras	Carpenter et al. (1972)	El comportamiento termomagnético de los nódulos sugiere la presencia de magnetita y magnetita.	
			Sedimentos	Pacífico NE Ecuatorial	Hein et al. (1976)	Constituyente de sedimentos del sitio C de DOMES.
			Esférulas con cubierta de hierro		Chester y Aston (1976)	Esférulas con diámetro inferior a 100 micras que consisten de un núcleo metálico de hierro recubierto por una capa de magnetita de posible origen cósmico.
Limonita	FeTiO_3	Sedimentos	Pacífico NE Ecuatorial	Hein et al. (1976)	Posible origen terrígeno para la limonita en sedimentos marinos; componentes de grano fino en sedimentos del sitio C de DOMES.	

*TOMADA DE BURNS Y BURNS, 1981.

Fe (III), especies férricas coloidales o polímero de óxido férrico hidratado.

3.4 Relaciones estructurales entre los óxidos de Fe y Mn

Las propiedades físicas y químicas de las fases de óxidos de Fe y Mn en los depósitos marinos están relacionadas fundamentalmente con la estructura cristalina de los minerales constituyentes. La posición del átomo en la celda unitaria no sólo influye a la morfología del cristal y tamaño de grano de los minerales, sino que éste también afecta a las propiedades de adsorción y toma de metales de las fases en contacto con agua de mar y agua intersticial de los sedimentos. La mayoría de las estructuras cristalinas de las fases enlistadas en la Tabla 2 son conocidas. Sin embargo, hay algunas excepciones importantes para ciertos metales ampliamente distribuidos en los depósitos marinos. De tal manera que las estructuras cristalinas son desconocidas o no han sido aclaradas completamente para la todorokita, birnesita, δ - MnO_2 (ver_nadita), ferroxihita y ferridrita, debido a que estos minerales están finamente granulados con un sólo cristal. En un intento por modelar las estructuras para estos minerales, se sintetizaron las características estructurales de las fases de óxidos y oxihidróxidos de Mn y Fe, cuya estructura cristalina no ha sido resuelta (10).

Datos disponibles de la estructura cristalina para los diferentes óxidos y oxihidróxidos de Fe y Mn, no sólo revelan que algunos MnO_2 y $FeOOH$ polimorfos sean isoestructurales sino que también indican que hay una jerarquía en los tipos de estructuras semejante en algo a la clasificación de los silicatos formadores de rocas. De tal manera que con los silicatos independientes, en cadena, en anillo, en tramas o en láminas, los cuales están relacionados unos con otros por diferentes eslabones de "unidades fundamentales tetraédricas de SiO_4^{-4} ", así como el MnO_6 básico, $(Mn(O,OH)_6)^{\equiv}$ u octaedros de $(Fe(O,OH)_6)^{\equiv}$ en los óxidos de ferromanganeso y pueden estar conectados de diferentes formas. En las estructuras de los minerales de óxidos de Fe y Mn, los enlaces se presentan al compartir el lado o la esquina del octaedro.

3.5 Cadena estructural

La base para describir las estructuras cristalinas de óxidos de Mn (IV) y oxihidróxidos de Fe (III), es la estructura de la pirolusita (β - MnO_2), posee una estructura idéntica a la del rutilo (TiO_2), en la cual cada átomo de metal está rodeado por seis átomos de oxígeno localizados en los vértices de un octaedro distorsionado y teniendo manganeso en su centro.

El octaedro de (MnO_6) comparte sus lados para formar cadenas sencillas de octaedros, corriendo paralelas al eje cristalográfico d. Esto tiene influencia sobre la morfología de la pirolusita, la cual frecuentemente tiene un hábito (forma) acicular. Todos los octaedros de (MnO_6) en la pirolusita son equivalentes y la distancia promedio Mn-O es de 1.88 Å. Las cadenas de (MnO_6) son enlazadas alternadamente con cadenas vecinas compartiendo las esquinas a través de átomos de oxígeno de los octaedros adyacentes para dar la simetría tetragonal de la pirolusita. La estructura cristalina se muestra en la Fig. 5. Las cadenas más sencillas de octaedros de (MnO_6) enlazados en la pirolusita poseen ciertas semejanzas con las cadenas de (SiO_4^{-4}) de los piroxenos en la mineralogía de silicatos.

La manganita (γ - $MnOOH$) tiene una estructura semejante a la de la pirolusita. Los enlaces de hidrógeno ocurren entre los grupos OH^- en el lado compartido del octaedro en una cadena y los oxígenos compartidos, de la esquina del ápice pertenecientes a las cadenas adyacentes, contribuyen a la hendidura basal pronunciada y a la forma acicular de la manganita.

La ramsdelita (MnO_2) está formada de cadenas dobles alternantes de octaedros de (MnO_6) enlazados (Fig. 6) y por lo tanto asemejan las dobles cadenas de los anfíboles en la mineralogía de silicatos. Los octaedros están encadenados por sus lados compartidos opuestos, produciendo así cadenas continuas semejantes a la pirolusita a lo largo del eje C. Tal par de cadenas está enlazado alternadamente por su lado compartido, estando una cadena desplazada con respecto a la otra, a lo largo del eje C, de tal forma que un octaedro de una cadena, comparte un lado con cada uno de los dos octaedros de

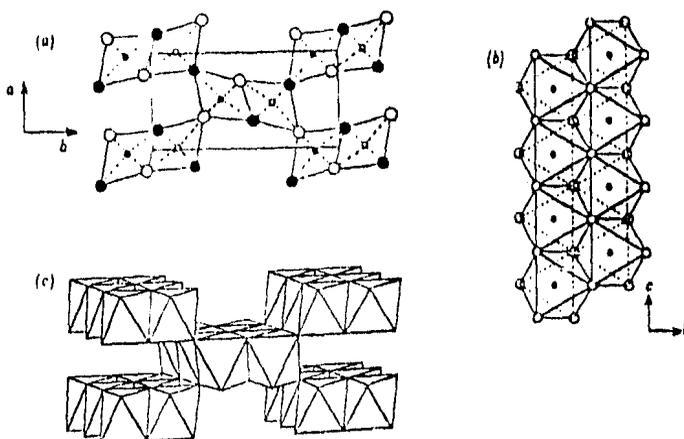


Fig. 6 Estructura de la ramsdelita (a) Proyección sobre (001) círculos claros, átomos a nivel $1/2$ de c ; círculos negros, átomos a nivel $3/4$ de c (según Bystrom, 1949). (b) Cadena doble de octaedros de MnO_6 a lo largo del eje c . (c) Cadenas dobles de octaedros de MnO_6 paralelas a c : (○,●) Mn; (○,●) oxígeno (Burns y Burns, 1981).

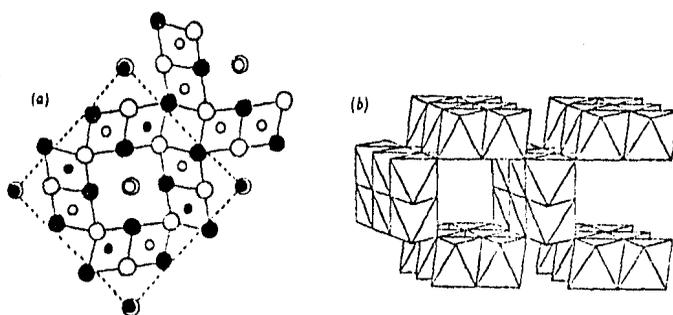


Fig. 7 Estructura tipo de la holandita. (a) Proyección sobre (001) círculos claros, átomos a nivel cero; círculos negros, átomos a nivel $1/2$ de c (según Bystrom y Bystrom, 1950). (b) arreglo estructural de la holandita que muestra túneles entre los octaedros de MnO_6 paralelos al eje c : (○,●) Mn; (○,●) oxígeno; (○,○) Ba, K, Pb, Na o H_2O .

la otra cadena. Las dobles cadenas de los octaedros enlazados están además unidos alternadamente a dobles cadenas adyacentes por medio de la esquina con átomos de oxígeno compartidos, para dar una simetría ortorrómbica y una forma acicular a la ramsdelita. Estas características son ilustradas en la Figura 6. Todos los octaedros tienen configuraciones idénticas con un promedio de la distancia Mn-O de 1.89 Å.

El grupo de nsutita (γ -MnO₂) consiste de intercrecimientos estructurales irregulares entre las unidades de pirolusita y ramsdelita. Los segmentos de cadena alternantes del eje C de cadena de unidades básicas sencillas o dobles son azarosos, tal que ninguna periodicidad regular o superestructura es aparente. El desorden en la trama provoca que la nsutita y las fases de δ -MnO₂ sintéticas tengan intensos defectos, vacancia y no son estequiométricos. Estos factores, junto con el pequeño tamaño del cristal de las fases natural y sintética, en consecuencia dan origen a una infinidad de "fases por difracción de rayos X de polvos", así como a la línea observada de ampliación asimétrica y selectiva para la nsutita. El ϵ -MnO₂ depositado electrolíticamente, consiste de un arreglo de O⁻² hexagonal compacta análoga a la pirolusita y nsutita y difiere del β -MnO₂ y del δ -MnO₂ por tener Mn⁴⁺ azarosamente distribuido en intersticios octaédricos (de Wolff et al., 1978) (en 10). La presencia de unidades estructurales dominantes de pirolusita y ramsdelita en el δ -MnO₂ y el α -MnO₂ naturales y sintéticos, establece un importante precedente para otros óxidos de Mn (IV) de ambientes marinos llamados criptomelano, psilomelano, todorokita.

La goetita (α -FeOOH) es isoestructural con la ramsdelita y con la groutita (α -MnOOH) y consiste de cadenas dobles de octaedros de (Fe(O,OH))₆ enlazados, en los cuales los enlaces de hidrógeno juegan un papel importante. La lepidocrocita (δ -FeOOH) tiene una estructura basada en un arreglo de oxígenos dispuestos en forma de cubos completos (a diferencia del arreglo hexagonal compacto en el caso de la goetita), no se asemeja con ninguna fase de óxido o hidróxido de manganeso conocidos.

3.6 Estructura de anillo o de armazón

La estructura del α - MnO_2 y de los minerales del grupo del criptomelano-holandita, esta basada en la estructura de la ramsdelita. Los octaedros de MnO_6 comparten nuevamente sus lados y forman cadenas dobles que corren a lo largo del eje c. Los octaedros de la doble cadena comparten sus esquinas con cadenas dobles adyacentes para dar un armazón tridimensional (comparable con los silicatos - tales como las zeolitas y feldespatos) con simetría tetragonal. Esto produce una cavidad grande la cual acomoda agua así como cationes monovalentes y divalentes tales como Ba^{2+} , Pb^{2+} , K^+ y Na^+ en la holandita, coronadita, criptomelano y mangiroita respectivamente. Un desorden de K^+ , Ba^{2+} y otros semejantes así como de agua, ocurre en las cavidades que probablemente no estan llenas a más de la mitad; de lo contrario una repulsión desfavorable entre cationes - ocurriría, cuando los pares Ba^{2+} - Ba^{2+} , K^+ - K^+ y otros, esten tan cercanos como 2.86 \AA (dimensión c_b), (Tabla 2). Por otro lado cantidades significativas de H_2O , K^+ , NH_4^+ y otros son necesarios para prevenir el colapso de la estructura del α - MnO_2 sintético, de otra manera submicroheterogeneidades son formadas y en su lugar la piro-lusita y ramsdelita son interdispersadas coexistiendo con regiones de α - MnO_2 en el mismo cristal. De cualquier forma la holandita y criptomelano naturales parecen ser estables a temperaturas muy altas debido a que retienen iones de Ba^+ y K^+ . Una propiedad significativa de la estructura en forma de tamiz de la holandita, es que esta muestra propiedades pronunciadas de intercambio de cationes, lo cual puede ser una característica importante al considerar la toma de elementos por los sedimentos marinos.

Para mantener un balance de cargas en el acomodo de la estructura, los cationes intercambiables de mayor tamaño (Ba^{2+} , K^+ , Na^+ y Pb^{2+}) y los octaedros de MnO_6 enlazados deben contener una proporción de iones de manganeso, en estados de oxidación menores a Mn (IV), es decir Mn (II) y Mn (III). Esto se refleja en las distancias promedio metal-ión-oxígeno de los octaedros de MnO_6 a 1.98 \AA , la cual es significativamente más grande que las distancias Mn-O promedio en la piro-lusita (1.88 \AA) y la ramsdelita (1.89 \AA), reflejando un radio iónico más grande para el Mn^{2+} y tal vez para el Mn^{3+} .

La no estequiometría y el balance local de cargas de las octaedros de los octaedros de (MnO) por el balance de cationes grandes en los túneles o huecos son un factor importante en la estructura de la holandita.

La estructura de la akaganeita (β -FeOOH) es isoestructural al grupo de la holandita (Fig.7). Su estructura acomoda moléculas de H₂O así como iones OH, Cl, F, SO₄⁼ y NO₃⁻ en sus grandes cavidades: La β -FeOOH sintética tiene cristales en forma de huso los cuales parecen al microscopio electrónico estar contruidos de subcristales paralelos con forma de varillas o agujas, empaçados con disposición ortogonal; Las varillas son típicamente de 60 Å cuadrados de sección y de más de 6000 Å en longitud. Cuando son ensamblados en paquetes paralelos regulares, se observan cristales de aproximadamente 600 Å de ancho con sus extremos puntiagudos. La evidencia sugiere que estas varillas son huecas.

El psilomelano tiene una estructura relacionada con la holandita. Consiste de cadenas triples de octaedros de MnO₆ unidas por dobles cadenas (semejante a la ramsdelita) para formar una serie de túneles o tubos corriendo en dirección del eje b (Fig.8).

La dimensión "bo" (2.88 Å) del psilomelano corresponde a la "co" de la pirolusita, ramsdelita y holandita. Los túneles son ocupados por moléculas de Ba²⁺, K⁺ y H₂O. Así, la estructura del psilomelano posee semejanza a la estructura de la holandita la cual se descompone a altas temperaturas. El psilomelano también tiene propiedades de intercambio de cationes y requiere de cierto manganeso de estados de oxidación menores a Mn (IV) para balancear la carga de cationes que se intercambian (Ba²⁺, K⁺). La estructura del psilomelano difiere de la pirolusita, ramsdelita y holandita por tener tres sitios distintos de octaedros.

Dos de ellos (los sitios M₁ y M₃), tienen cada uno distancia promedio metal-ión-oxígeno de 1.91 Å, que es significativamente menor que el sitio M₂ que es de 1.99 Å, indicando que este sitio es el más enriquecido en el balance inferior de cationes (Fig.8).

Los sitios M₂ del psilomelano son un factor importante en las recientes hipótesis del mecanismo de toma de Ni²⁺ y Cu²⁺ en la todo-

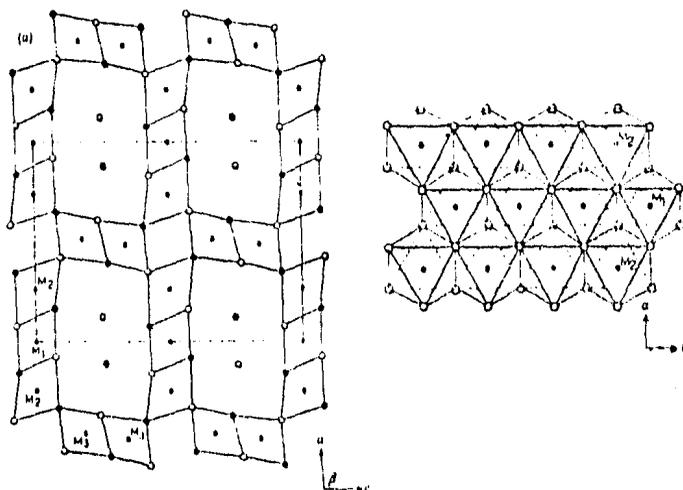


Fig. 8 Estructura del psilomelano (según Wadsley, 1953) (a) Proyección (010), mostrando cuatro tuneles. (o) átomos a nivel cero; (●) átomos a nivel 1/2 de b: (o,●) Mn; (o,●) oxígeno; (●,●) Ba, K, o H₂O. (b) Cadena de MnO₆ (Burns y Burns, 1981).

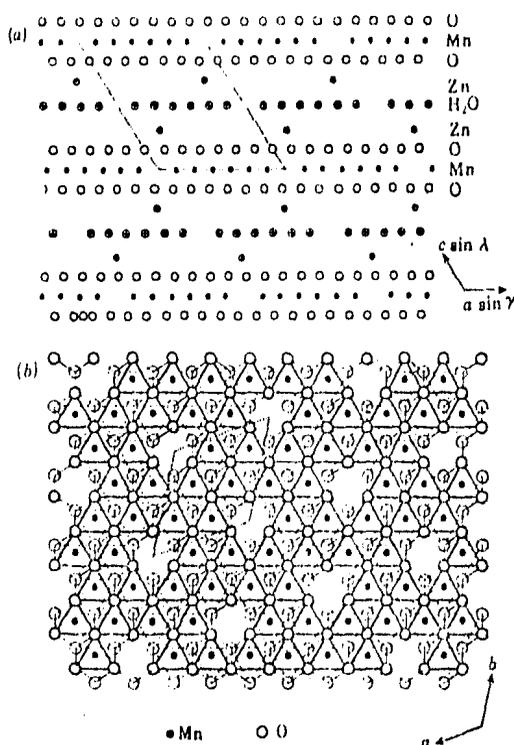


Fig. 9 Estructura de la calcofanita (según Wadsley, 1955). (a) Proyección sobre b. Notar que cada siete Mn es una vacancia. (b) Vista normal al plano de la capa de octaedros de MnO₆. Notar que los átomos de Mn son adyacentes a una vacancia (Burns y Burns, 1981).

rokita en los nódulos de manganeso de mar profundo (9). No se conoce una fase de oxihidróxidos de hierro que se isoestructural con el psilomelano.

Hay que señalar que las estructuras del psilomelano (Fig.8) y la holandita (Fig.7) muestran que aunque los minerales tienen, túneles de diferentes tamaños en una dimensión los anchos del túnel son idénticos en otra dimensión. Esta semejanza de los túneles en una dimensión, teóricamente permite intercrecimientos de los dos minerales, por analogía con la pirolusita y ramsdelita en la nsutita y ϵ - MnO_2 . Recientemente la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de los minerales fibrosos de óxidos de manganeso reveló intercrecimientos complejos en los túneles de las estructuras del psilomelano y holandita (Turner y Buseck, 1979) (10). Los intercrecimientos no aparecen periódicamente en orden y estructuras aisladas han sido observadas con anchos mayores a las triples cadenas del psilomelano. Estas observaciones son de particular importancia en las estructuras postuladas para la todorokita (9).

3.7 Estructura de capas

Un importante grupo mineral que ocurre en el sedimento marino es el grupo de la birnesita (δ - MnO_2). Determinaciones de la estructura completa no ha sido revelada para estas fases, pero se sabe que poseen una estructura en forma de capas.

El modelo estructural para tales óxidos de Mn (IV) con estructura de capas se tiene en la calcofanita, $ZnMn_3O_7 \cdot 3H_2O$, la cual se ilustra en la Fig.9. La estructura de la calcofanita consiste de juegos sencillos de moléculas de agua entre capas que comparten un lado del octaedro de MnO_6 , con átomos de Zn localizados entre las capas de agua y la capa de oxígenos de MnO_6 . La secuencia a lo largo del eje c es $-O-Mn-O-Mn-O$ (Fig.9) y la distancia perpendicular entre dos capas consecutivas de MnO_6 es aproximadamente 7.17 \AA . Las moléculas de agua son agrupadas en anillos hexagonales dobles y abiertos, mientras que las oquedades existen en la capa de los octaedros de MnO_6 enlazados de tal forma que seis de cada siete de octaedros son ocupados por manganeso. Cada octaedro comparte lados con 5 octaedros vecinos y es adyacente a una oquedad. Es significativo el hecho de que los átomos de Zn estén localizados por arriba y por abajo de las oquedades en la capa de manganeso y están

coordinados a tres oxígenos de la capa de MnO_6 . Cada átomo de Zn completa su coordinación con tres moléculas de agua para formar un poliedro irregular de coordinación. Las composiciones químicas de las calcofanitas naturales son diferentes a la fórmula ideal $Zn^{2+}Mn_3^{4+}O_7 \cdot 3H_2O$. No solo el contenido de agua es variable sino que hay una deficiencia en los iones de manganeso $4+$ y el número de cationes excede usualmente de 4 por unidad de fórmula. Esta tendencia indica que algún Mn^{2+} sustituye a Mn^{4+} en los octa edros enlazados estimando que el promedio más grande de la distancia Mn-O es 1.95 \AA . Cationes adicionales también pueden ocurrir en posiciones entre las capas de agua y las capas de oxígeno de MnO_6 .

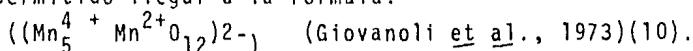
La existencia de oquedades ordenadas en las capas de octa edros de MnO_6 y la proximidad de cationes divalentes de la intercapa de estas oquedades son, características importantes en las estructura propuesta para la birnesita.

De las medidas de difracción de electrones de placas de birnesita sintética (Giovanoli *et al.*, 1970) (10) se ha sugerido que las capas del lado compartido de los octa edros de MnO_6 separados por aproximadamente 7.2 \AA a lo largo del eje c, encierran juegos de moléculas de agua y grupos de oxihidrilos, haciendo una analogía con la calcofanita. De cualquier manera, en la birnesita uno de los seis sitios de octa edros en la capa de MnO_6 enlazados, no se encuentra ocupado y se considera que los iones Mn^{2+} y Mn^{3+} se encuentran por arriba y por abajo de estas oquedades. Los iones Mn^{2+} y Mn^{3+} se cree que están coordinados a los oxígenos tanto en la capa de MnO_6 como en el juego de H_2O . De cualquier forma la posición del Na en la capa intermedia es incierta.

La estructura poco cristalina del δ - MnO_2 , vernadita, es considerada como una birnesita desordenada en la cual no hay un apilamiento periódico a lo largo del eje c de los lados compartidos de las capas de octa edros del (MnO_6).

La litioforita también posee una estructura de capa, en las cuales, las capas de octa edros de MnO_6 compartidas alternan con capas de octa edros de $((Al, Li)(OH)_6)$. La secuencia a lo largo del eje c es :-O-Mn-O-OH-(Al, Li)-)-OH-O-Mn-O- y dos capas consecutivas de (MnO_6) que están separadas aproximadamente 9.5 \AA . Las oquedades

des no ocurren en los conjuntos de capas de octa edros de MnO_6 enlazados, a litioforita aunque puede haber oquedades entre juego y juego. Similarmente las oquedades ordenadas características de la gibsitita, $(Al(OH)_3)$, no se encuentra la capa de octa edros enlazados a $(Al,Li)(OH)_6$ en la litioforita. Por otro lado la sustitución de Mn^{2+} por Mn^{4+} en las capas de MnO_6 es requerido para mantener un balance de cargas. Recientes estudios de difracción de electrones y de rayos X a la litioforita estequiométrica han permitido llegar a la fórmula:



3.8 Deducciones de la estructura de la buserita.

Los modelos estructurales para la buserita han sido deducidos a partir de su morfología cristalina y el mecanismo propuesto para su síntesis. Análisis con el microscopio electrónico indican que la buserita sintética tiene una forma de placas, sugiriendo que esta también tiene una estructura de capas como la birnestia la cual se deshidrata rápidamente. (Giovanoli et al, 1970, 1971 (en 10)) La buserita es sintetizada por la oxidación de suspensiones acuosas de $(Mn(OH)_2)$ en NaOH. La estructura del $Mn(OH)_2$ (pirocroita) consiste de capas de octa edros de $Mn(OH)_6$ con lados compartidos en los cuales cada octa edro comparte sus lados con seis octa edros vecinos para formar una capa bidimensional. La feitsknechtita (β - $MnOOH$) tiene una estructura similar. Las capas sucesivas separadas por 4.74 \AA son mantenidas juntas por enlaces de hidrógeno. Ha sido sugerido (Feitsknecht y Marti, 1945; Buser, 1950) (en 10) que la estructura de la manganita de 10 \AA (buserita), por analogía con la litioforita, consiste de capas de octa edros de $Mn^{IV}O_6$ - entre mezclados con capas de $Mn^{II}(OH,H_2O)_2$ relativamente no oxidados dando la reflexiones basales prominentes alrededor de 10 \AA y 5 \AA en patrones de difracción de rayos X de polvos. Los iones Na^+ , Mn^{2+} y Mn^{3+} se cree están localizados adyacentes a las oquedades en las capas de octa edros de $Mn^{IV}O_6$ y que son intercambiables por cationes más pequeños como Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} Zn^{2+} y Mg^{2+} permitiendo una contracción de la estructura (Giovanoli et al., 1975). (10).

3.9 Deduciones sobre la estructura de la todorokita.

Un modelo estructural para la todorokita ha sido inferido a partir de la morfología cristalina (9). Los especímenes de todorokita, típicamente consisten de agregados fibrosos de pequeños cristales con forma de agujas, semejando a muchos especímenes de criptomelano, holandita, acaganeita y psilomelano. Aún más, las microfotografías electrónicas de la todorokita muestran que los cristales consisten de "vigas" estrechas o cuchillos alargados a lo largo de un eje (paralelo al eje -b) y mostrando dos hendiduras perfectas paralelas a los planos (0, 0, 1) y (1, 0, 0). Los grupos minerales de la holandita y psilomelano muestran también hendiduras perpendiculares paralelas al alargamiento de los cristales aciculares. Esta semejanza sugiere que la todorokita debe tener una estructura cristalina parecida a aquella de la holandita y del psilomelano (Figs. 8 y 7).

Esta correlación es aún sostenida cuando las comparaciones son hechas entre los parámetros de celda de la todorokita, psilomelano y los minerales del grupo de la holandita resumidos en la tabla 2. Si la todorokita posee un armazón estructural análogo al del psilomelano, entonces es posible que los iones Mn^{2+} y Mn^{4+} ocurran juntos en posiciones específicas (comparados a los sitios M_1 , M_2 , M_3 del psilomelano) en cadenas de octaedros de MnO_6 con un lado compartido, los cuales están colocados de tal manera que es posible acomodar cationes grandes y moléculas de agua, recíprocamente los cationes divalentes son necesarios para estabilizar estas estructuras minerales. De esta manera, los sitios ocupados por el Ni^{2+} y Cu^{2+} en la estructura de la todorokita y el enriquecimiento de estos metales en ciertos nódulos de manganeso marinos y sedimentos metalíferos, pueden ser interpretados como substituciones atómicas de estos cationes por iones de Mn^{2+} en la estructura del psilomelano (9). Los cationes más grandes de Ca^{2+} y los cationes relacionados con el grupo I y II (Ba^{2+} , Na^+ , K^+ y Ag^+) Los cuales son también constituyentes esenciales de la todorokita, pueden ser acomodados en túneles grandes de la estructura del psilomelano tipo zeolita (Fig.8).

Recientemente, Chukrov et al (1979) (10), describen los patrones de difracción de área selecta de la todorokita de varias localidades. Los patrones revelan que junto con los siguientes parámetros de celda reportados para la todorokita: $a_0 = 9.75 \text{ \AA}$, $b_0 = 2.84 \text{ \AA}$ y $c_0 = 9.59 \text{ \AA}$, especies con $a_0 = 14.6 \text{ \AA}$ y 24.38 \AA pero teniendo parámetros b_0 y c_0 idénticos (2.84 y 9.59 \AA respectivamente), ocurren en ambiente natural. Así, la todorokita con $a_0 = 14.6 \text{ \AA}$ fué obtenida del núcleo de un nódulo de ferromanganeso colectado en el Océano Pacífico. Chukrov et al. sugirieron que existen algunas todorokitas polimorfos teniendo diferentes parámetros de a_0 , los cuales son múltiplos de 4.88 \AA . Estos resultados pueden correlacionarse con las observaciones de intercrecimientos en los canales múltiples en la todorokita (Turner y Buseck 1980)(en 10).

3.10 Modelo estructural del oxígeno compacto.

Las correlaciones estructurales discutidas en las secciones anteriores, hacen énfasis en los diferentes enlaces de los octaedros de MnO_6 . Una aproximación alternativa, la cual es particularmente útil en las fases de oxihidróxidos de hierro, en el considerar intersticios en los armazones de oxígeno estrechamente empacados.

Como se discutió previamente, la goetita (α - FeOOH) es isoestructural con la ramsdelita (MnO_2) y consiste de octaedros de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{O}, \text{OH})_6$ con un lado compartido y enlazado en dobles cadenas (Fig. 7). Por otro lado, la estructura del $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{OH})_2$ o amakinita, así como la del $\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OH})_2$ isoestructural o pirroita, consisten de capas bidimensionales de octaedros de $\text{Fe}(\text{OH})_6$ con un lado compartido. Estructuras alternativas del α - FeOOH y del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ pueden ser visualizados como armazones hexagonales de oxígeno estrechamente empacados en los cuales los cationes de Fe^{3+} y Fe^{2+} están distribuidos en un arreglo ordenado entre los sitios de los octaedros (Figs. 10a y 10b). El δ - FeOOH polimorfo tiene también una distribución ordenada de iones Fe^{3+} entre los sitios de los octaedros (Fig. 10c), pero hay un desorden de los iones O^{2-} y OH^- . La estructura de la feroxiita (δ' - FeOOH), se cree que contiene iones Fe^{3+} en los sitios de los octaedros del arreglo hexagonal de los oxígenos estrechamente empacados, pero los iones Fe^{3+} es-

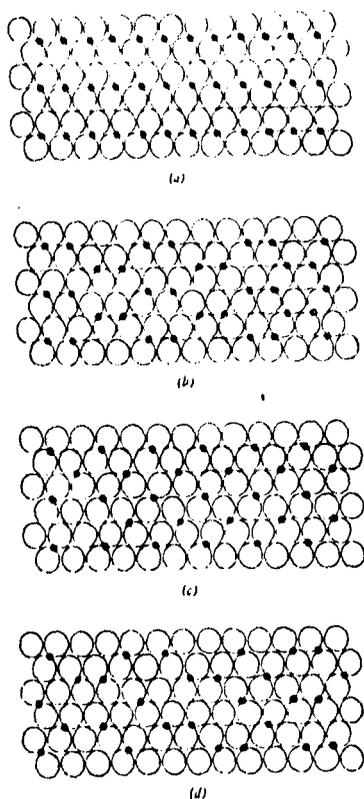


Fig. 10 Redes cristalográficas hexagonales compactas de oxígeno y sitios catiónicos de (a) amakinita, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, y pirocroita, $\text{Mn}(\text{OH})_2$; (b) goetita, $\alpha\text{-FeOOH}$, groutita, $\alpha\text{-MnOOH}$, y ramsdellita; (c) $\delta\text{-FeOOH}$; (d) feroxihiita, $\delta\text{-FeOOH}$: círculos grandes, oxígeno; círculos pequeños, Fe o Mn (Burns y Burns, 1981).

tan en su mayoría distribuidos al azar en los sitios de los octaedros con un ligero grado de ordenamiento entre ellos (Fig. 10d). A este respecto el $\delta^1\text{-FeOOH}$ se asemeja con el $\epsilon\text{-MnO}_2$. Los cristales muy pequeños observados por medio de microscopía electrónica con un diámetro de 30 a 100 Å, indican que el ordenamiento se extiende solamente sobre unas cuantas unidades de celda.

La hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) consiste de armazones hexagonales de iones O^{2-} compactos en los cuales 2/3 de los sitios de los octaedros en cada capa están ocupados por cationes Fe^{3+} . La estructura de la ferrihidrita muestra que esta relacionada con la hematita (Towe y Bradley, 1977; Chukrov et al., 1973)(en 10). Algunos de los iones O^{2-} son reemplazados por moléculas de H_2O , y ocupados por Fe^{3+} en los sitios de los octaedros entre cuatro capas sucesivas y están considerados como:

----1/3----2/3----1/3----1/3----2/3----1/3----

esta periodicidad idealizada existe en pocas capas; las desviaciones de esto contribuyen a las propiedades de la ferrihidrita poco cristalina y amorfa.

3.11 Minerales asociados

Además de los óxidos hidratados y oxihidróxidos de hierro y manganeso descritos en las secciones anteriores, los nódulos de manganeso siempre contienen cantidades apreciables de otros materiales (Golberg y Arrhenius, 1958; Arrhenius, 1963)(en 9, en 34), algunos de los cuales parecen ser esenciales para la nucleación y crecimiento de los óxidos de ferromanganeso. La mayoría de los nódulos seccionados contienen un núcleo que consiste, como ya se explicó, de testas silíceas y calcáreas de organismos, pumicita o vidrio natural y huesos de peces entre otros. Sin embargo diversos minerales asociados autigénicos o detríticos han sido identificados en las concreciones de óxidos de ferromanganeso alrededor de estos núcleos.

Una compilación de los minerales asociados reportados en los nódulos de manganeso se presenta en la Tabla 5. Muchos de los minerales asociados han sido identificados en los ácidos residuales de lixiviación de los nódulos, los cuales parecen concentrar, recrista

Tabla 5*

DATOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA MINERALES ASOCIADOS EN NODULOS DE MANGANESO.

55.

Minera	El acortamiento de las cuat o líneas más intensas				Índice hkl (100)	Referencias de ocurrencias en nodulos de manganeso
Cuarzo	1.16 (100)	3.14 (100)	1.117 (17)	1.541 (15)	5-430	1,5,6,7,9,12, 18,19,20,21, 22
Feldespato						3,5,7,9,12, 20,21,22
K-feldespato (orthoclase)	4.22 (70)	3.77 (80)	3.31 (100)	3.24 (65)	19-931	5,6,21
Sanidina	3.27 (75)	3.25 (100)	3.25 (75)	1.22 (90)	19-1227	177
Plagioclasa						177,21
Labradorita	3.759 (70)	3.210 (70)	3.203 (70)	3.181 (100)	18-1202	5
Micas						3,5,7,20
Biotita	10.1 (100)	3.37 (100)	2.66 (80)	2.45 (80)	2-45	16
Olivina	2.791 (100)	2.533 (60)	2.475 (60)	1.761 (50)	7-159	5,17
Stilpnomelano	12.3 (100)	4.16 (100)	2.69 (70)	2.55 (100)	18-634	20
Pyroxeno (augita)	2.991 (100)	2.893 (30)	2.528 (40)	2.518 (30)	11-654	3,5,12,16,17, 20
Amfíboles						16,17,20,21
Hornblenda	8.51 (55)	3.29 (25)	3.14 (100)	2.720 (35)	21-149	3,16
Prenhita	3.46 (90)	3.08 (100)	2.55 (100)	1.77 (70)	7-333	177
(Opalo)					Amorfo	3,16
Minerales arcillosos						1,12,19,20
Kaolinita	7.17 (100)	4.366 (60)	3.579 (80)	2.945 (45)	14-164	20,21
Pyrophyllita	9.14 (40)	4.57 (50)	3.04 (100)	2.40 (40)	2-714	177
Talco	9.35 (100)	4.59 (45)	3.12 (40)	2.479 (30)	19-770	177
Chlorita	30.0 (60)	15.0 (90)	4.97 (75)	4.53 (100)	12-231	1,5,7
Montmorillonita	30.0 (60)	15.0 (90)	4.97 (75)	4.53 (100)	12-231	1,2,4,5,8, 11,10,17,18
Nontronita	13.1 (100)	13.5 (100)	4.51 (60)	3.49 (50)	13-508	3,5,16,20
Illita	25.8 (100)	12.4 (80)	4.47 (80)	3.33 (50)	7-333	17,21,22
Zeolitas:						2,5,12
Mordenita	9.10 (90)	6.61 (90)	3.48 (100)	3.22 (100)	6-239	2,177
Phillipsita	7.19 (100)	4.13 (40)	3.19 (85)	3.14 (35)	20-923	1,2,5,10,18, 19,20,21
Erionita	11.4 (100)	6.61 (75)	4.32 (65)	3.75 (65)	22-854	177
Epistilbita	8.89 (90)	3.87 (70)	3.45 (100)	3.21 (90)	19-213	177
Analcita	5.60 (60)	3.43 (100)	2.927 (50)	2.226 (40)	19-1180	127
Clinoptilolita	8.92 (100)	3.96 (55)	3.90 (55)	2.974 (80)	22-1236	17
Apatita	3.08 (25)	2.811 (80)	2.717 (100)	2.261 (35)	21-145	1,3,15,16
Calcita	3.035 (100)	2.285 (18)	2.075 (18)	1.913 (17)	5-586	13,15
Mangano calcita	2.95 (100)	2.24 (50)	1.85 (80)	1.81 (70)	2-714	15
Arayonita	3.396 (100)	3.273 (52)	2.760 (46)	1.977 (65)	5-453	14
Rutilo	3.25 (100)	2.487 (50)	2.188 (25)	1.6874 (60)	21-1276	3,12,16
Anatasa	3.52 (100)	2.378 (20)	1.892 (15)	1.6999 (20)	21-1272	3,12,16
Usurita	3.442 (100)	3.101 (97)	2.120 (80)	2.104 (76)	5-448	3,12,16
Espinelas						3,16
Magnetita	2.967 (30)	2.532 (100)	1.616 (30)	1.485 (40)	19-629	17
Ilmenita	2.74 (100)	2.54 (85)	1.86 (85)	1.72 (100)	3-781	177

Continuación Tabla 5*

Referencias:

1. P.F. Andrushchenko and N.S. Skornyakova (1965). In: *Manganese Deposits of the Soviet Union*. Israel Progr. Sci. Transl., Jerusalem, 1970, pp. 101-124.
2. P.F. Andrushchenko and N.S. Skornyakova (1969). *Oceanology*, 9: 229-242.
3. G. Arrhenius (1963). *The Sea, 3. The Earth Beneath the Sea*, pp. 655-727.
4. F. Aumento, D.E. Lawrence and A.G. Plant (1968). *Geol. Surv. Can., Pap.*, 68-32; 30 pp.
5. E. Bonatti and Y.R. Nayudu (1965). *Am. J. Sci.*, 263: 17-39.
6. W. Buser and A. Grütter (1956). *Schw. Min. Petrogr. Mitt.*, 36: 49-62.
7. S.E. Calvert and N.B. Price (1970). *Contr. Miner. Petrol.*, 29: 215-233.
8. G.P. Glasby (1972a). *Mar. Geol.*, 13: 57-72.
9. H. G. Goodell, M.A. Meylan and B. Grant (1971). *Antarc. Res. Ser.*, 15: 27-92.
10. J.B. Grant (1967). M.S. Thesis, Florida State University, 100 pp.
11. M. von Heimendahl, G.L. Kubred, D.W. Fuertenau and G. Thomas (1976). *Deep-Sea Res.*, 23: 69-79.
12. V.N. Hering (1971). *Stahl Eisen*, 91: 452-459.
13. D.F. Hewett, M. Fleischer and N. Conklin (1963). *Econ. Geol.*, 58: 1-51.
14. P.F. McFarlin (1967). *J. Sedim. Petrol.*, 37: 68-72.
15. F.T. Manheim (1965). *Occ. Publ. Univ. Rhode Island*, 3: 217-76.
16. J.L. Mero (1965a). *The Mineralogical Resources of the Sea*. 213 pp.
17. M.A. Meylan (1968). M.S. Thesis, Florida State University, 177 pp.
18. A. Okada and M. Shima (1970). *J. Oceanogr. Soc. Jap.*, 26: 151-158.
19. A. Okada, T. Minakuchi and M. Shima (1972a). *J. Oceanogr. Soc. Jap.*, 28:39-47.
20. J. Ostwald and F.W. Frazer (1973). *Miner. Deposita*, 8:303-311.
21. R.E. Smith, J.D. Gassaway and H.N. Giles (1968). *Science*, 161: 780-781.
22. J.S. Stevenson and L.S. Stevenson (1970). *Can. Mineral.*, 10: 599-615.

*Tomada de Burns y Burns, 1977 (en Glasby, 1977).

lizar o floccular algunos de estos con goetita, mientras que se lixivian los óxidos de manganeso. Esto sugiere que algunos de los minerales asociados son poco cristalinos y aparentemente amorfos en el residuo de lixiviación de los nódulos.

El mineral asociado más común en los nódulos de manganeso, es el cuarzo de origen autigénico o detrítal (Harder y Minsches, 1967) (en 9), el cual puede estar asociado con sílica opalina. Otros minerales detrítales reportados incluyen: feldspatos, piroxeno, anfíboles, rocas volcánicas tales como rutilo, barita, anatasa. Alteraciones submarinas de los minerales primarios en basaltos o vidrio volcánico, producen diversos minerales arcillosos y zeolíticos, los que incluyen: hilita, montmorilonita, nontronita y filipsita (Goodell et al. 1971) (en 9).

Microfotografías electrónicas (Fewkes, 1973; Margulis y Glasby, 1973; Woo, 1973) (en 9), muestran cristales completos indicando que algunos de los minerales de arcilla y zeolita pueden tener orígenes autigénicos y crecer contemporáneamente con los óxidos de ferromanganeso. Los minerales de origen biológico incluyen calcita, aragonita y apatita, además de algo de cuarzo u ópalo. Los carbonatos y fosfatos son más abundantes en nódulos de manganeso de profundidades someras. Las esférulas cósmicas constituyen otra inclusión no autigénica en los nódulos (Jedwab, 1979) (en 9). Los minerales identificados en las esférulas, constituyen menos de 10^{-6} de la masa total de los nódulos del piso oceánico, los cuales incluyen hematita, trevorita (NiFe_2O_4), hierro metálico y goetita.

4. Composición química

Aunque la composición química general de los nódulos de manganeso marinos se conoce desde hace muchos años, su interés se ha incrementado por numerosos análisis y muestreos sistemáticos. Mero (1965) (34) publicó la primera compilación extensa de análisis (Tabla 6), la cual utilizó para delinear diversas regiones del piso oceánico basándose en el contenido de los principales metales en los nódulos. Estudios regionales de la química total de los nódulos (Cronan, 1972; Horn et al., 1973; Glasby y Lawrence, 1974; Skorniakova y Andrusshenko, 1974; Friederich et al., 1974) (en 15 y 20) reafirman que

PORCIENTOS EN PESO MÁXIMO, MÍNIMO Y PROMEDIO DE 27 ELEMENTOS EN NUDULOS DE MANGANESO DE LOS OCEANOS PACIFICO Y ATLANTICO.

Elemento	Porcientos en peso (base peso seco) ¹					
	Océano Pacífico, estadísticas sobre 54 muestras			Océano Atlántico, estadísticas sobre 4 muestras		
	Máximo	Mínimo	Promedio	Máximo	Mínimo	Promedio
B	0.06	0.007	0.029	0.05	0.009	0.03
Na	4.7	1.5	2.6	3.5	1.4	2.3
Mg	2.4	1.0	1.7	2.4	1.4	1.7
Al	6.9	0.8	2.9	5.8	1.4	3.1
Si	20.1	1.3	9.4	19.6	2.8	11.0
K	3.1	0.3	0.8	0.8	0.6	0.7
Ca	4.4	0.8	1.9	3.4	1.5	2.7
Sc	0.003	0.001	0.001	0.003	0.002	0.002
Ti	1.7	0.11	0.67	1.3	0.3	0.8
V	0.11	0.021	0.054	0.11	0.02	0.07
Cr	0.007	0.001	0.001	0.003	0.001	0.002
Mn	41.1	8.2	24.2	21.5	12.0	16.3
Fe	26.6	2.4	14.0	25.9	9.1	17.5
Co	2.3	0.014	0.35	0.68	0.06	0.31
Ni	2.0	0.16	0.99	0.54	0.31	0.42
Cu	1.6	0.028	0.53	0.41	0.05	0.20
Zn	0.08	0.04	0.047	-	-	-
Ga	0.003	0.0002	0.001	-	-	-
Sr	0.16	0.024	0.081	0.14	0.04	0.09
Y	0.045	0.016	0.033	0.024	0.008	0.018
Zr	0.12	0.009	0.063	0.064	0.044	0.054
Mo	0.15	0.01	0.052	0.056	0.013	0.035
Ag	0.0006	-	0.0003 ²	-	-	-
Ba	0.64	0.08	0.18	0.36	0.10	0.17
La	0.024	0.009	0.016	-	-	-
Yb	0.0066	0.0013	0.0031	0.007	0.002	0.004
Pb	0.36	0.02	0.09	0.14	0.08	0.10
L.O.I. ³						

¹Determinado por espectroscopía de emisión de rayos X.

²Promedio de 5 muestras en las cuales Ag fue detectado.

³L.O.I.= Pérdidas por ignición a 1100°F durante una hora.
Las representaciones L.O.I. están basadas en un peso total de muestras base seco.

*Tomada de Mero, 1965.

son ricos en metales incluyendo Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Ni, Pb, Mo y Ti.

Las áreas ricas en cobre, níquel, cobalto y manganeso que Mero delinea en el océano Pacífico han sido muestreadas exhaustivamente - por diversos grupos científicos y compañías mineras. Recientes recopilaciones de datos analíticos ahora disponibles (Frazer y Arrhenius, 1972; Horn et al., 1973)(en 44) dan detalles adicionales de las variaciones geográficas de la composición de los nódulos y generalmente apoyan las conclusiones originales de Mero. Un fuerte interés económico en las últimas investigaciones se observa por el hecho de que la mayoría de los análisis publicados desde el trabajo de Mero, sólo dan el contenido de los principales metales (Tabla 7) mientras que Mero presentó esencialmente un análisis completo. Desde el punto de vista científico aparecen desafortunadamente muy pocos datos de análisis completos disponibles.

Desde el final del último siglo enormes cifras de nódulos han sido analizados químicamente. Algunos miles de análisis han sido publicados en la literatura (Monget et al., 1976)(en 23) y una cifra similar existe en los archivos de los principales consorcios de extracción de nódulos. La Tabla 8 muestra que la composición química de los nódulos varía significativamente entre un océano y otro. Las posibles explicaciones para tales diferencias en la composición de los depósitos de óxidos de ferromanganeso pueden ser atribuidas a una combinación de factores, los cuales incluyen la disponibilidad y comportamiento químico de los elementos en ambientes marinos, a las propiedades cristal químicas y adsorptivas de las fases autigénicas de las concreciones, a su tasa de acumulación y por ende al tiempo disponible de los elementos para ser incorporados en ellas, y a la naturaleza físicoquímica del ambiente de depósito.

Debido a que el análisis total de los nódulos frecuentemente incluye al núcleo, las variaciones en el tipo de este (dientes de tiburón, fragmentos de roca volcánica, sedimentos litificados, fragmentos de nódulos más viejos entre otros) pueden ser también una fuente de variabilidad química entre una región y otra.

Es necesario señalar aquí que el promedio relativo global en el océano Atlántico de los nódulos estos son ricos en Fe, mientras que en el océano Pacífico lo son en Mn, Cu y Ni, y los nódulos en el

CONTENIDO DE LOS PRINCIPALES METALES EN NODULOS DE MANGANESO REPORTADOS COMUNMENTE.

Mn	Fe	Co	Cu	Ni	Localización	Referencias
36%	-	-	-	-	Pacífico Norte	Drake <u>et al.</u> (1978).
30	6	0.25	1.2	1.4	Pacífico Norte (7.18°N, 120-160°W)	Lenoble, 1981.
29	-	0.25	1.15	1.35	Pacífico Norte	Lenoble, 1981.
24	14	.5	.5	1	Pacífico	Vetter, 19
20-25	15	.1-1	.14	.1-1	Pacífico	Goldberg, 1975.
20-30	5-15	= 2-3%			Pacífico	Halbach, 1982.
8.2-41.1	2.4-26.6	.01 a 2.3	.03 a 1.6	.1 a 2	Pacífico	Naciones Unidas, 1970.
35	1	0.2	2.3	1.9	Mundial	Mero, 1965.
41%	23%	= 3%			Mundial	Broecker, 1974.
23.36%	8.15	0.25	1.02	1.16	Mundial	Horn <u>et al.</u> (1972).

*Todos los datos están dados en por ciento en peso (%).

-Datos no reportados.

Tabla 8*

COMPOSICION ELEMENTAL PROMEDIO DE NODULOS ABISALES DE LOS PRINCIPALES OCEANOS^a

Elemento	Pacífico	Atlántico	Indico
Mn	19.3	15.5	15.3
Fe	11.8	23.0	13.4
Ni	0.85	0.31	0.53
Cu	0.71	0.14	0.30
Co	0.29	0.23	0.25

^aSegún Cronan, 1976. Valores en por ciento en peso.

*Tomada de Heath, 1982 (en Rubey, 1982).

océano Indico tienen un carácter intermedio.

Cronan (1980)(15) da una tabla más detallada sobre la abundancia promedio de los elementos en los depósitos de ferromanganeso - (Tabla 9).

Una manera de entender las variaciones en la composición química es dada por el estudio de las fuentes de suministro y el comportamiento de los elementos en ambiente marino. A continuación se tratan estos aspectos que ayudaran a profundizar sobre las ya mencionadas variaciones.

4.1 Fuentes de suministro de los principales metales

Tres principales hipótesis han sido propuestas para explicar por qué los sedimentos de mar profundo son ricos en Mn, Ni, Co, Cu y Fe. La primera sugiere que estos elementos en particular son derivados del intemperismo continental (la fuente más obvia). Cuando una roca se fractura durante procesos de intemperismo, el Mn y el Fe tienden a asociarse con partículas ligeras y muy finas que permanecen suspendidas por largos períodos cuando alcanzan el océano; estos elementos son en consecuencia esparcidos uniformemente sobre la mayor parte del piso oceánico. Las partículas más pesadas, relativamente libres de manganeso y hierro, no viajan muy lejos de las orillas de los -- continentes y son establecidas principalmente en sedimentos cercanos a la costa.

La segunda hipótesis está basada en el fenómeno referido como enriquecimiento secundario o diagénesis temprana. Conforme una capa de sedimento dada va sepultándose cada vez más profundo, el oxígeno gaseoso atrapado es eventualmente consumido por bacterias, una vez que este oxígeno es agotado, el sedimento se vuelve anaeróbico; la bacteria aeróbica es entonces remplazada por otra bacteria que utilice -- iones sulfato como agente oxidante. Bajo estas condiciones, el Mn -- cambia sus estados de oxidación de +4 a +2. En estado de oxidación +4 el Mn es bastante insoluble y tiende a permanecer fijo en el sedimento; por lo contrario, el Mn en estado de oxidación +2 es considerablemente más soluble y puede moverse a través de los poros del sedimento. Esta hipótesis sugiere que una vez que el sedimento está sepultado profundamente, se producen condiciones reductoras dentro y el Mn atrapado es así liberado.

Tabla 1*

CONTENIDO PROMEDIO DE MANGANESO EN LOS NODULOS DE TUDOROKITA EN LAS AGUAS MARINAS DE LAS ZONAS DE LA CUESTA DEL PACÍFICO, ATLÁNTICO Y DEL INDICO, JUNTO CON EL PROMEDIO MUNDIAL, LA ABUNDANCIA EN COSTAS Y LAZOS EN EL PACÍFICO, JUNTO CON EL FACTOR DE ENRIQUECIMIENTO PARA CADA ELEMENTO EN LOS DEPOSITOS DE TUDOROKITA.

Elemento	Océano Pacífico	Océano Atlántico	Océano Índico	Océano del sur	Promedio mundial	Abundancia en costas	Factor de enriquecimiento	Aguas marinas	Lagos
B	0.0277	-	-	-	-	0.0010	27.7	-	-
Ca	2.054	1.88	-	-	1.949	2.36	0.82	0.81	0.32
Mg	1.710	1.89	-	-	1.753	2.33	0.76	0.55	0.16
Al	3.060	3.27	2.49	-	2.84	0.23	0.34	1.60	1.16
Si	8.320	9.20	11.40	-	8.64	20.15	0.36	8.76	5.36
P	0.339	0.678	-	-	0.224	0.109	2.19	0.91	0.15
K	0.753	0.527	-	-	0.6427	2.09	0.307	1.32	0.40
Cl	1.960	2.56	2.37	-	2.47	4.15	0.495	2.40	1.14
Se	0.00097	-	-	-	-	0.0022	0.441	-	-
Fe	0.674	0.421	0.612	0.640	0.547	0.570	1.14	0.212	0.318
Zr	0.053	0.053	0.044	0.060	0.0560	0.0145	1.13	0.012	0.001
Cr	0.0013	0.007	0.0029	-	0.0045	0.01	0.35	0.002	0.006
Mn	19.79	15.78	15.10	11.69	16.02	0.095	168.6	11.88	12.61
Ni	11.96	29.76	14.74	15.78	15.55	5.63	2.76	21.67	21.59
Co	0.335	0.319	0.230	0.240	0.264	0.0025	113.6	0.608	0.613
Cu	0.634	0.308	0.464	0.450	0.430	0.0075	64.0	0.014	0.022
Zn	0.392	0.116	0.294	0.210	0.259	0.0055	47.01	0.002	0.003
Cd	0.068	0.084	0.069	0.060	0.078	0.007	11.15	0.011	0.051
Ga	0.001	-	-	-	-	0.0015	0.056	-	-
Br	0.085	0.093	0.066	0.080	0.0825	0.0375	2.20	-	-
Y	0.031	-	-	-	-	0.0033	9.39	0.002	0.002
Zr	0.052	-	-	0.070	0.0648	0.0165	1.92	0.004	0.045
Hf	0.044	0.049	0.029	0.040	0.0412	0.0015	274.66	0.004	0.003
Mo	0.002 ⁻⁶	0.574 ⁻⁶	0.191 ⁻⁶	-	0.511 ⁻⁶	0.665 ⁻⁶	0.032	-	-
Nb	0.0006	-	-	-	-	0.00007	85.71	-	-
Ce	0.0007	0.0011	-	-	0.00079	0.00032	39.55	-	-
Th	0.00017	-	-	-	-	0.00002	11.50	-	-
U	0.0050	-	-	-	-	-	-	-	-
Sr	0.276	0.438	0.182	0.100	0.2012	0.0425	4.73	0.287	0.910
La	0.016	-	-	-	-	0.0030	5.33	-	0.027
Rb	0.0031	-	-	-	-	0.0003	10.33	-	-
W	0.006	-	-	-	-	0.00015	40.00	-	-
Pb	0.939 ⁻⁶	0.932 ⁻⁶	-	-	0.935 ⁻⁶	0.132 ⁻⁷	70.83	-	-
Au	0.260 ⁻⁶	0.302 ⁻⁶	0.811 ⁻⁷	-	0.248 ⁻⁶	0.402 ⁻⁶	0.62	-	-
Hg	0.82 ⁻⁴	0.16 ⁻⁴	0.15 ⁻⁶	-	0.50 ⁻⁴	0.00 ⁻⁵	6.25	-	-
Tl	0.017	0.0077	0.010	-	0.0129	0.000045	286.66	-	-
Pd	0.0046	0.127	0.093	-	0.059	0.00125	72.72	0.002	0.063
Bi	0.0006	0.0005	0.0014	-	0.0008	0.000017	47.05	-	-

*Modificado de Cronan (1976c). Datos de depósito de aguas marinas soreras y de Lagos de Calvert y Price, 1977.

¹Datos de Goodell et al. (1971).

²Datos de Taylor (1964).

Nota: Los exponentes denotan potencias Base diez v.g. ⁻⁶ = $\times 10^{-6}$.

*Tomada de Cronan, 1980.

Tabla 10*

VARIACIONES EN LA COMPOSICION PROMEDIO DE NODULOS DE MANGANESO DE DIFERENTE MINERALOGIA.

(a) Océano Pacífico (Cronan y Tooms, 1969)

	Mn	Fe	Ni	Co	Cu	Pb	Zn
Todorokita	19.53	9.07	0.985	0.172	0.562	0.033	-
δMnO ₂	15.30	13.70	0.390	0.790	0.107	0.115	-

(b) Océano Atlántico (Cronan, 1975b)

	Mn	Fe	Ni	Co	Cu	Pb	Zn
Todorokita	19.85	16.39	0.62	0.29	0.17	-	0.09
δMnO ₂	17.35	21.45	0.26	0.47	0.078	-	0.073

(c) Océano Índico (Cronan y Moorbj, en preparación)

	Mn	Fe	Ni	Co	Cu	Pb	Zn
Todorokita	20.0	9.5	0.844	0.130	0.689	0.076	0.103
δMnO ₂	14.7	19.3	0.250	0.360	0.079	0.142	0.054

*Tomada de Cronan, 1980.

La tercera hipótesis sugiere que el Mn, Ni, Co, Cu y Fe están siendo aportados a el océano por las regiones de vulcanismo submarino.

Resumiendo, existen tres principales hipótesis que intentan describir el enriquecimiento de los metales en cuestión en los sedimentos de mar profundo.

- separación durante intemperismo continental
- migraciones ascendentes dentro del sedimento (diagénesis)
- liberación debido a vulcanismo en las montañas submarinas

Por consiguiente, las evidencias disponibles no son suficientes para determinar cual de estas hipótesis es la fuente dominante. Sin embargo, todas son de hecho complementarias y uno y otro mecanismo predomina según la región del océano; Por ej. En cuencas anóxicas - impera la diagénesis pero adicionalmente tenemos aporte desde los ejes de expansión como puede ser el caso del Golfo de California o bien la Cuenca de Guaymas.

4.2 Comportamiento de los elementos mayores (los más abundantes)

Una característica común de los elementos que muestran enriquecimiento en los sedimentos de mar profundo, es que todos ellos presentan una valencia +2. Los elementos tales como el Cr y Th que no muestran este comportamiento poseen una valencia mayor a +2.

El manganeso es el principal constituyente metálico de los nódulos (de ahí que lleven su nombre), este parece ser más abundante en áreas de baja sedimentación pelágica, por debajo de la profundidad de compensación de carbonato de calcio (profundidad a la cual este carbonato se ha disuelto totalmente), como aquella encontrada en el Pacífico norecuatorial y sureste. La más baja concentración de manganeso ocurre en nódulos del Pacífico oeste y noroeste (14; 34). - Existen muchas excepciones a estas tendencias, no obstante, debidas a influencias estructurales, topográficas y volcánicas

La mayoría de los datos químicos publicados sobre nódulos de manganeso indican una relación recíproca entre hierro y manganeso. Las relaciones manganeso-hierro son en consecuencia frecuentemente utilizadas como una medida de la variabilidad química.

La elevada concentración de manganeso se da como el resultado de la fractura y separación de los principales elementos que forman a la roca en ambientes naturales durante los procesos de intemperismo, transporte, depositación, diagénesis y subducción.

Una de las características químicas más importantes de los nódulos es su mayor enriquecimiento en Mn que en Fe relacionándolos con sus abundancias relativas. La separación de estos dos elementos en ambientes acuáticos es una función del pH y Eh. Un incremento en estos parámetros permite la precipitación del Fe antes que el Mn. El Mn es por consiguiente más soluble que el Fe en la mayoría de los -ambientes naturales. De cualquier manera el pH y Eh no son los únicos parámetros que controlan la precipitación del Fe y el Mn. Otras iones en solución tales como los fosfatos o complejos orgánicos, -- pueden alterar la estabilidad del Fe y el Mn. No obstante, la in-fluencia de los complejos orgánicos y de las especies iónicas sobre la estabilidad del Fe y Mn, el pH y el Eh parecen ejercer mayor in-fluencia en la precipitación selectiva de los óxidos de Fe y Mn en ambientes naturales. Los potenciales redox y pH generalmente se incrementan de las zonas lacustres a lo largo de la costa hacia mar profundo, y el Fe es selectivamente removido en las primeras zonas per-mitiendo que el Mn sea enriquecido en las segundas. Este proceso está bien bién ilustrado por la naturaleza del enriquecimiento de Fe y por la alta relación de Fe/Mn de muchos nódulos en pequeños lagos, los cuales reciben el aporte de metales de las vecindades inmediatas - (Dean y Ghosh, 1980)(en 15), así como por una relación intermedia y poco variable de Fe/Mn de concreciones en lagos más grandes (por ej. el sistema de los grandes lagos) y en ambientes cercanos a la costa también se ha notado (Manheim, 1965; Cronan y Thomas, 1970; Calvert y Price, 1977)(en 15), y una baja relación de Fe/Mn para nódulos de mar profundo. Sin embargo, el Mn no es siempre enriquecido en mayor pro-porción que el Fe en los nódulos de mar profundo. Aquellos que se for-man en áreas en las que se tiene una alta tasa de entrada de material detrítico con hierro asociado o cerca de fuentes potenciales volcánicas de hierro, tiene a menudo relaciones más altas que la unidad (Cronan, 1975)(en 15).

Los datos disponibles indican una división de hierro y manganeso entre los dos principales tipos mineralógicos de los nódulos, siendo

favorecido el contenido de manganeso en nódulos ricos en todorokita mientras que el hierro lo es en nódulos ricos en $\delta\text{-MnO}_2$ (Tabla 10). Las causas de estas tendencias no están del todo claras, pero se piensa que el enriquecimiento de Mn en los nódulos ricos en todorokita puede ser debido a procesos de fraccionamiento químico, como los sugeridos por Lyle *et al.*, (1975) (en 15). Alternativamente la mayor movilidad diagenética del Mn que del Fe bajo condiciones pobremente oxidantes, permite su enriquecimiento en todorokita, cuya formación, como se menciona, es favorecida en condiciones menos oxidantes, que aquellas requeridas para formar $\delta\text{-MnO}_2$.

El mayor contenido de hierro en nódulos ricos en $\delta\text{-MnO}_2$ es difícil de explicar empezando por que el hierro no es un constituyente de esta fase. Se puede relacionar con la posible necesidad de intercrecimiento epitaxial entre el $\delta\text{-MnO}_2$ y el $\text{FeOOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ para estabilizar el primero. El $\delta\text{-MnO}_2$ alcanza su mayor abundancia en nódulos sobre afloramientos de rocas tales como elevaciones submarinas (sea mounts) y las cordilleras oceánicas medias, las cuales pueden recibir hierro de fuentes volcánicas y del agua de mar, pero no reciben manganeso de agua intersticial como en el caso de los nódulos ricos en todorokita.

4.3 Comportamiento de los elementos menores (los menos abundantes)

Para explicar el comportamiento de los elementos menores en los nódulos es importante considerar la naturaleza de las fases de los elementos mayores, con las cuales están asociados, así como su comportamiento en ambientes marinos.

La naturaleza mineralógica de las fases de los elementos mayores en los nódulos de mar profundo parece ejercer una considerable influencia sobre la composición de los elementos menores de los depósitos. Investigaciones de análisis químicos totales en los tres océanos han demostrado que los nódulos ricos en todorokita son a su vez ricos en Ni, Cu y Zn, mientras que aquellos ricos en $\delta\text{-MnO}_2$ lo son en Co y Pb. Estos estudios han sido apoyados por estudios de microscopía electrónica de barrido en muestras de nódulos individuales (Burns y Fuerstenau, 1966; Sano y Matsubara, 1970) (en 15).

Las causas de la distribución de los elementos entre las dos fa-

ses principales de los nódulos de mar profundo no son totalmente claras. Para explicar las causas de la distribución se tienen dos argumentos según el elemento del que se trate: el primero es la incorporación espontánea de ellos mismos a fases mineralógicas distintas; y el segundo son las condiciones bajo las cuales diferentes minerales se forman independientemente en los nódulos y que influyen en la composición de los elementos menores en los depósitos.

Como se mencionó en secciones anteriores la estructura de la todorokita no es completamente conocida, pero basándose en consideraciones de los radios iónicos el mineral parece contener iones Mn^{+2} los cuales pueden ser sustituidos por cationes divalentes tales como Zn^{2+} , Ni^{2+} y Cu^{2+} . Burns y Burns (1978) (en 15) han sugerido que un 8% en peso de Ni y Cu pueden ser acomodados en los nódulos de todorokita de mar profundo. Esto obviamente deberá explicar en parte el enriquecimiento de estos elementos en los nódulos de todorokita y la baja concentración en aquellos de δ - MnO_2 , los cuales contienen Mn^{4+} y que será más difícil sustituirlo por otros iones.

Moorby (1978) (en 15) ha demostrado a partir de una lixiviación selectiva con hidroxiclóruo de hidroxilamina (43), que los nódulos ricos en todorokita contienen la mayoría de su Ni, Cu y Zn en las fases reducidas de manganeso, apoyando fuertemente el concepto de que estos elementos son por lo menos parcialmente sustituidos en la red cristalina de la todorokita. Una conclusión similar fue propuesta por Arrehnius et al (1979) (en 15). McKenzie (1971) (en 15) ha demostrado que las preparaciones sintéticas de todorokita pueden aceptar grandes concentraciones de Ni y Cu. Sin embargo se ha encontrado que, algunos nódulos ricos en todorokita de ambientes costeros no son ricos en Ni y Cu, en contraste con las variedades de mar profundo (Grill et al, 1968; Cronan y Tooms, 1969; Calvert y Price, 1970) (en 15). Esto demuestra que la mineralogía de estos nódulos no es el único factor que determina la composición del mismo. Nódulos de este tipo han sido formados rápidamente por la precipitación de manganeso movilizado diagenéticamente, el cual se ha separado de sus elementos asociados normalmente, permitiendo que estos sean contenidos en otras fases. Este factor asociado al poco tiempo disponible para la toma de elementos menores es debido a la rápida tasa

de crecimiento de estos nódulos y puede parcialmente contribuir a su bajo contenido de Ni y Cu.

El enriquecimiento de cobalto en nódulos ricos en δ - MnO_2 puede deberse a la capacidad de este elemento en su estado de oxidación más alto para sustituirse por Mn^{4+} (Golcberg, 1961; Sillen, 1962) (9 y 15) o como $Co^{3+}OOH$ por $Fe^{3+}OOH$ (Arrhenius, 1963; Burns, 1965; Arrhenius et al, 1979)(en 15). Si este es el caso, un requisito para su enriquecimiento en los nódulos debería ser la oxidación del Co^{2+} disuelto en el agua de mar a iones Co^{3+} , los cuales serán favorecidos bajo condiciones altamente oxidantes y se piensa que favorecen la formación de δ - MnO_2 (9,15). No obstante una considerable diferencia en los radios iónicos entre estas 2 especies (0.775 y 0.540 Å respectivamente) parece limitar esta posibilidad y la adsorción del plomo en δ - MnO_2 puede ser la explicación más probable. Tal conclusión ha sido también apoyada por Van der Weijen y Kruissink, (1977)(en 15) basándose en experimentos de adsorción.

El papel de la adsorción en el enriquecimiento de metales en los nódulos no está bien entendida. Es conocido que los óxidos de hierro y manganeso hidratados son caracterizados por áreas de superficie específica y son capaces de interaccionar con los cationes en solución. Stumm y Morgan (1970)(46) consideran que la adsorción de Cu, Zn y Pb sobre estos óxidos puede explicar la fijación inicial de los metales en los nódulos y Krauskopf (1956)(en 15) ha reportado experimentos en los cuales algunos elementos fueron eliminados rápidamente del agua de mar por adsorción sobre los óxidos de manganeso. Murray y Brewer (1977)(en 15) han discutido ampliamente el papel de la adsorción en la remoción de metales del agua de mar sobre los minerales de los óxidos de hierro y manganeso. Experimentos de lixiviación selectiva sobre los nódulos descritos por Fuerstenau et al, 1973 (en 15) han indicado que es posible extraer mucho del Ni y Cu de los nódulos y cerca de la mitad de su Co sin extraer la mayoría de los constituyentes en solución. Estos datos son importantes desde el punto de vista de procesamiento comercial de los nódulos y en el presente contexto, se podría sugerir que el Ni y Cu, y en menor medida el Co no están presentes en el arreglo de los minerales en las muestras examinadas, pero están adsorbidos sobre su superficie. Fuerstenau et al, (1973)(en 15) particularmente favorece

esta conclusión para Ni y Cu en nódulos ricos en hierro. No obstante, para nódulos más grandes, el mayor enriquecimiento de Ni y Cu no ocurre en nódulos ricos en hierro sino en variedades ricas en manganeso y pobres en hierro los cuales contienen todorokita; en tal situación la sustitución en el arreglo del mineral así como la adsorción son probables.

Es evidente que con los datos disponibles no podemos categorizar inequívocamente la incorporación de elementos menores por los nódulos solamente en términos de sustitución en la red o adsorción en la superficie, ya que es probable que ambos procesos sean importantes. El mecanismo de adsorción, tanto en nódulos amorfos como en cristalinos parece llevarse a cabo, sin embargo, el enriquecimiento de Ni y Cu en algunos nódulos ricos en todorokita, y en aquellos ricos en $\delta\text{-MnO}_2$ la sustitución puede ser el mecanismo de incorporación predominante.

5. Hipótesis sobre el origen y la formación de los nódulos polimetálicos

La formación y crecimiento de los nódulos de ferromanganeso es quizá uno de los más intrigantes problemas sin resolver en química y geoquímica marina. Su presencia y su interesante geoquímica ha sido conocida por más de un siglo (24). Hasta ahora muchas preguntas acerca de su formación permanecen sin contestar.

Innumerables trabajos han sido objeto de estudio para establecer el principio que da origen a los depósitos de óxidos de ferromanganeso pero en particular sobre los nódulos. Aunque mucho se ha hecho al respecto y que quizá la mayoría de las investigaciones tienden de una manera o de otra a dejar esclarecido este problema, todo se resume a especulaciones. Es por ello que en esta sección se presenta de una manera resumida las principales hipótesis que conforman a la fecha (1984) el total de esfuerzos por resolver este enigma, cabe aclarar que no obstante que ninguna de ellas es contundente, si todas sirven de apoyo para tratar de entender mejor el mencionado y tan cuestionado misterio.

El origen de los nódulos de manganeso, en particular los enriquecidos en metales menores involucra la consideración de dos principales cuestiones: De dónde vienen los metales? ; y Quienes o cuáles -

son los mecanismos que los concentran en los nódulos del piso oceánico?

5.1 Fuente de metales

Por muchos años existió una controvérsica entre los seguidores de J. Murray (Murray y Renard, 1891)(en 7; en 15), quien considero que los elementos en los nódulos e incrustaciones eran principalmente derivados de vulcanismo submarino, y los seguidores de A. Renard (Murray y Renard, 1891) quien considero que los elementos se derivaron principalmente por aporte continental. Sin embargo en la década de los 50s y 60s hubo la tendencia de conjuntar las dos hipótesis (Skorniakova *et al.*, 1962; Arrhenius *et al.*, 1964; Cronan, 1967)(en 15), y la posibilidad de aporte cósmico (Pettersen, 1959) (en 15); y por el reciclamiento diagenético de los elementos a través de la columna de los sedimentos (Lynn y Bonatti, 1965)(en 15). Esto permitió a Cronan (1967)(en 15) concluir que los elementos de cualquier fuente son un constituyente potencial de los nódulos de manganeso y por lo tanto el problema no solo es establecer una fuente de elementos en los nódulos sino el diferenciar a los elementos según la fuente de la cual provienen.

La fuente de los elementos menores es el principal problema, ya que el Cu, Ni, Co y aún Fe y Mn estan presentes en el agua de mar - en muy bajas concentraciones. Varios autores han sugerido al agua de mar como una fuente y tanto para agua intersticial de los sedimentos como para rocas ígneas y emanaciones del piso oceánico se han utilizado sus datos químicos como evidencia. Bonatti *et al.*(1972)(en 15) clasifica aunque cualitativamente, los depósitos de óxidos de ferromanganeso basandose en las fuentes potenciales de los elementos, dividiendo a estos en variedades hidrogenéticas, hidrotermales, halmirolíticas y diagenéticas. Los depósitos hidrogénicos son definidos como aquellos que sus constituyentes se derivan de la lenta precipitación de los elementos del agua de mar (Fe y Mn sedimentarios), Renard prefiere este mecanismo de formación; Los depósitos hidrotermales son definidos como aquellos en los cuales los elementos son suministrados al medio por actividad hidrotermal en áreas de flujo de calor asociado a vulcanismo, mecanismo propuesto por Gumbel (1878)(en 15); Los depósitos halmirolíticos son definidos

como aquellos en los cuales los elementos son principalmente derivados de alteración submarina de material basáltico (halmirolisis) sobre el piso oceánico, Murray prefiere este mecanismo de formación; Los depósitos diagenéticos son definidos como aquellos en los cuales los elementos son suministrados particularmente por su redistribución posdeposicional en la columna del sedimento, un mecanismo primeramente propuesto por Murray e Irvine (1894)(en 15). De una manera más detallada las fuentes de los metales que actualmente tienen apoyo se describen a continuación.

5.2 Intemperismo continental seguido por transporte

Esta es la fuente clásica para todos los elementos disueltos en el agua de mar. Recientes investigaciones realizadas por Turekian y sus colegas (23), sin embargo sugieren que la abundancia de partículas, cambios en salinidad y pH, y las condiciones altamente reductoras en las confluencias río-océano, extrae virtualmente todos los metales disueltos en sistemas fluviales, escapando sólo una pequeña parte o residuo hacia el océano abierto. Esta sugerencia ha sido probada para un sin número de ríos. Aún si esto es correcto, puede ser balanceado por una diagénesis subsecuente.

5.3 Aporte debido a actividad hidrotermal submarina

Bonatti (1975)(10) ha revisado gran parte de la literatura que describen la asociación de óxidos de hierro y manganeso en costras y sedimentos metalíferos con centros de expansión oceánica. Estos óxidos de ferromanganeso han sido formados por la interacción de fluidos hidrotermales con agua de mar oxigenada. El manganeso y el hierro parecen ser el resultado del agua de mar colada a través de los basaltos fracturados del manto oceánico, calentandose y lixiviando los metales pesados de la litósfera oceánica (Bischoff y Dickinson, 1975)(en 6). También pueden provenir aportes de fuentes del manto profundo. Los metales disueltos pueden presentar un transporte efectivo como cloruros complejos, aún cuando la concentración de cloruros de las soluciones hidrotermales es comparable a la del agua de mar. Sin embargo, los fluidos hidrotermales percolados a través de los estratos sedimentarios durante la circulación del subfondo, no solo son más ricos en hierro y manganeso, sino que

el fluido se vuelve más salino particularmente si este circula a través de depósitos evaporíticos (evaporitas). Como resultado se tiene que la capacidad de las soluciones hidrotermales para transportar metales, en forma de cloruros complejos solubles, es alta. Bonatti (1975)(en 10) reporta verdaderas fuentes termales que descargan soluciones de FeCl_2 en la falla de Afar (rift Afar).

Cuando las soluciones hidrotermales emergen de las zonas de -- fractura submarina o de las crestas de las cordilleras entran en - contacto con el agua de mar oxigenada y fría. Los cloruros de Fe^{2+} , Fe^{3+} y Mn^{2+} disueltos, son entonces susceptibles de hidrólisis y - reacciones de oxidación durante las cuales los óxidos amorfos de - goethita, akaganeita y vernadita poco cristalinos, son las fases - posibles de formarse. La cinética y termodinámica de las reacciones (Stumm y Morgan, 1970)(46) son tales, que la oxidación de los complejos de Fe^{2+} disueltos, ocurre antes que para los complejos de Mn^{2+} . La velocidad de oxidación influenciará la naturaleza y tipo de la fase de FeOOH inicialmente formada; la akaganeita poco cristalina o coloidal esta predestinada a formarse por la rápida oxidación de - FeCl_2 o la hidrólisis de FeCl_3 ; la goethita es favorecida por reac - ciones más lentas. La oxidación incompleta de los complejos de Mn^{2+} contribuye a la formación de todorokita y birnesita.

La gran distribución de manganeso y hierro cerca de los centros de expansión oceánica, fue discutida recientemente por Corliss et al., (1978)(en 9), quienes notaron la frecuente ocurrencia de congregaciones consistiendo de óxidos de hierro amorfos y las bien cristalizadas birnesita y todorokita, con o sin nontronita en diversas localidades incluyendo las áreas Tag (Scott et al., 1972)(en 10), y Famous (Hofett et al., 1978)(en 10) sobre la cordillera del Atlántico medio, el golfo de Aden (Cannet et al., 1970)(en 10), la falla de las Galapagos (Moor y Vogt, 1976)(en 10), los depósitos Mound (Corliss et al., 1978)(en 10), la cordillera del Pacífico este (Bonatti y Joensuu, 1966)(en 10) y el noroeste del Pacífico (Piper et al., 1975)(en 10). Corliss et al. (1978)(en 10) sugirieron que la baja - percolación de los fluidos hidrotermales a través de los sedimentos pelágicos produce esta serie de minerales. Cuando existe suficiente sedimento presente de manera tal que los fluidos hidrotermales se -

enfrien lentamente bajo condiciones reductoras mientras se percolan a través del sedimento, el Fe y Si precipitan fuera como nontronita. Cerca de la superficie, los fluidos intersticiales se vuelven ligeramente más oxidados y los óxidos de Fe(III) y sílica amorfa precipitan en lugar de la nontronita. En la interfase de los sedimentos con las aguas de fondo bien oxigenadas, los óxidos de Mn, todorokita y birnesita precipitan, quizá iniciado por intercrecimiento epitaxial con los óxidos de Fe (Burns y Burns, 1975)(en 10). Los depósitos formados bajo condiciones oxidantes cuando existe una cubierta inadecuada de sedimentos no producen nontronita. En algunos casos en lugar de precipitar el Fe^{3+} como oxihidróxido de Fe (III) amorfo (akaganeita y feroxihita) y sílica, se convierte a goetita, seguida por la precipitación de los óxidos de Mn, todorokita, birnesita y vernadita. Las fases de óxidos de Fe (III) y Mn (IV) formados bajo estas condiciones están obligados a permanecer en estados coloidales o criptocristalinos, siendo vulnerables de transportarse por las corrientes oceánicas y depositándose lejos de los centros de expansión activa o zonas de fractura. Aquí junto con las fases de $FeOOH$ y MnO_2 terrígenas, reaccionan diagenéticamente durante el sepultamiento en los sedimentos.

5.4 Producto de diagénesis

Los óxidos de Fe y Mn en su estado de oxidación más alto son derivados de fuentes terrígenas, de actividad hidrotermal submarina e intemperismo de basaltos del piso oceánico, que son sepultados a la larga en sedimentos pelágicos junto con detritus biógenos y otros materiales detritales. El tipo y cantidad de materia biógena depende de la proximidad del piso oceánico a las zonas de alta productividad cerca del ecuador o los polos (Greenslate *et al.*, 1973; Lyle, 1978; Lyle *et al.*, 1977)(en 23). Durante el sepultamiento, los procesos diagenéticos involucran reacciones redox de detritus biógenos con óxidos amorfos o poco cristalinos de Mn (IV), Mn (III) y Fe (III), produciendo especies de Mn (II) y Fe (II) solubles.

La fuente diagenética de metales es más importante donde existe un fuerte gradiente químico en los sedimentos. Uno de los mejores ejemplos de este proceso es la movilización diagenética de manganeso

(Lynn y Bonatti, 1965; Li et al., 1969)(en 15). Es bien conocido que en áreas donde las condiciones reductoras prevalecen por debajo de la interfase sedimento-agua, el Mn^{4+} en el mineral de dióxido de manganeso es reducido a manganeso divalente el cual pasa a la solución en el agua intersticial de los sedimentos. Entonces migran hacia arriba para ser reoxidados en la superficie de los sedimentos y reprecipitar como MnO_2 .

Este es un proceso cíclico, que permite un continuo enriquecimiento de manganeso en las partes más altas de la columna sedimentaria, en muchos lagos y en áreas de márgenes continentales donde las condiciones reductoras son encontradas a poca profundidad.

En los nódulos de mar profundo la difusión ascendente de manganeso en los sedimentos más profundos no parece ser una ruta importante de suministro de este elemento, como lo demuestran los trabajos de Elderfield (1976)(en 15), y Bender (1971)(en 15).

5.5 Mecanismos de concentración

Ocho procesos básicos han sido propuestos para describir la disponibilidad de los metales para la incorporación en los nódulos de ferromanganeso del piso oceánico, estos son:

- transporte vertical por sedimentación de partículas
- precipitación de aguas de fondo
- difusión ascendente de metales desueltos en agua intersticial
- reacciones autigénicas en sedimentos superficiales
- actividad bacteriana en sedimentos superficiales y sobre los nódulos
- actividad de microfauna epibentónica sobre los nódulos
- incorporación preferencial de metales disueltos en minerales específicos de oxihidróxidos de hierro y manganeso
- vulcanismo local del piso oceánico

El mecanismo real involucra una combinación de estos procesos y puede variar geográficamente.

- Transporte vertical por sedimentación de partículas.- Estudios recientes de la distribución de yamaños de partículas del material suspendido en el agua del océano McCave, 1975)(en 23) y de la cap-

tura de detritos por redes de sedimentos (Cobler y Dymond, 1980; Honjo 1978; Spencer et al., 1978)(en 23) han demostrado que la mayoría del material particulado que alcanza el piso oceánico es transportado en "pellets" fecales grandes (cientos de micrómetros) mas que por una lenta sedimentación de "lutite veil" (Arrhenius, 1954)(en 23) formado por partículas de arcilla individual.

Un análisis del plancton (Bostrom et al., 1978; Martin y Knauer, 1973)(en 23) y de la distribución vertical de metales de transición disueltos en la columna de agua (Bender y Gragner, 1976; Bender et al., 1977; Boyle et al., 1977; Bruland et al., 1978; Sclatee et al., 1976)(en 23) muestran que el plancton superficial extrae metales en la misma proporción con que extrae nutrientes principales como fosfatos, nitratos y sílice. Las vías fisiológicas que involucran estos procesos, son poco entendidas, pero la distribución de los metales con otros nutrientes, sugiere un panorama complejo para algunos metales (por ejemplo Ni), siendo incorporado este en ópalo o restos de organismos calcáreos y de otros metales (como el Cu) alojado en el citoplasma. En todos los casos, los metales son acarreados en partículas grandes, con cierta ganancia o pérdida de estos hacia el piso oceánico, donde una disolución subsecuente y reacciones de descomposición pueden liberarlos para reaccionar con sedimentos o nódulos o bien escapar hacia aguas oceánicas más profundas.

La coincidencia del Pacífico Norecuatorial de nódulos enriquecidos en Cu y Ni, con la franja ecuatorial de alta productividad biológica, ha sido señalada por varios investigadores (Greenslate et al., 1973; Lyle, 1978; Lyla et al., 1977)(en 23). Esta coincidencia es una evidencia circunstancial fuerte de la importancia de los detritos orgánicos en la determinación de la composición de los nódulos de manganeso. Los esfuerzos comunes de la MANOP (Manganese Nodules Program), incluyen la ubicación de trampas de sedimentos en 5 sitios con un amplio intervalo de productividad biológica superficial para establecer el flujo vertical de metales relacionados a la composición de los nódulos y propiedades de los sedimentos. Los datos de flujo publicados (Martin y Knauer, 1980; Spencer et al. 1978)(en 23), dan valores de 10 a 50 g/cm²/10⁶ años para hierro y uno o más para manganeso y 0.35 para cobre, sin embargo, existen

más valores de flujo para adecuar al registro las velocidades de acumulación observadas en sedimentos pelágicos (5.5, 1.6 y 0.03 respectivamente)(Heath et al., 1970)(en 23) o en 3 nódulos del Pacífico norecuatorial (0.7, 2,6 y 0.15 respectivamente)(Heath et al., 1970)(en 23). Es necesario que se adecuen los estudios coordinados de trampas de sedimentos y nódulos para valorar el balance - de flujo y es posible que el papel que juega la sedimentación de - partículas a lo largo de la columna de agua sea importante.

- precipitación de aguas de fondo.- Muchos de los perfiles detallados de metales traza disueltos en el agua de mar, se han hecho posible gracias al reciente perfeccionamiento de técnicas analíticas, mostrando los perfiles máximos bien definidos cerca del fondo. Tales máximos implican fuentes de fondo, pero ellos también constituyen un importante almacén para suministrar metales de transición - a los oxihidróxidos que precipitan al piso oceánico. Aunque se asume que las aguas de fondo influyen la composición de los nódulos y costras de ferromanganeso, no ha sido hasta ahora determinado si - las variaciones geográficas en la composición de las aguas se refleja en la composición de los oxihidróxidos expuestos.

- difusión ascendente de metales disueltos en agua intersticial.- Como se discutió previamente las reacciones diagenéticas permiten incrementar el contenido de metales en agua intersticial. El gradiente de concentración resultante debe dar lugar a la difusión - de éstos metales hacia la superficie de los sedimentos. Dentro de la zona de migración del Mn^{2+} en los sedimentos ecuatoriales del Atlántico por ejemplo (Froelich et al., 1979) (en 23), el flujo ascendente es aproximadamente $5 \text{ g de Mn/cm}^2/10^6$ años, un valor comparable a la velocidad de incorporación de sedimentos pelágicos.

Donde la zona de reducción del Mn es separada del piso oceánico por una capa oxidante, ocurre un transporte ascendente aún por bioturbación de los oxihidróxidos (Froelich et al., 1979), debido a reacciones diagenéticas en la capa superficial o por la persistencia de iones metálicos reducidos debido a la baja cinética de las reacciones de oxidación.

- reacciones autigénicas en sedimentos superficiales.- Dos evidencias indican la alteración de partículas detritales en el piso oceánico antes de ser sepultadas. Primero, el flujo de metales y -

nutrientes medido por trampas de sedimentos excede la velocidad de acumulación de los mismos componentes en los sedimentos; segundo, un cuidadoso exámen microscópico de la capa de sedimentos superficiales colectada con nucleadores de caja (Adelseck y Berger, 1975) (en 23) revelan la presencia de testas de microorganismos frágiles que se disuelven fácilmente y que están ausentes en capas sedimentarias más profundas.

No es sorprendente la presencia de tales reacciones, ya que el tiempo que permanecen los pellets fecales en el piso oceánico, puede ser de uno o dos órdenes de magnitud más grande que el tiempo que tardan en sedimentarse a través de la columna de agua. Sin embargo se conoce que una degradación ocurre durante dicha sedimentación (Honjo, 1976) (en 23) .

Se conoce muy poco sobre la tasa y naturaleza de éstas reacciones ya que son imposibles de medir a nivel laboratorio debido a la dificultad de reproducir las condiciones del piso oceánico y a que la operación para obtener las muestras del fondo causa pérdidas y alteraciones en las capas superficiales del sedimento. Se han realizado mediciones in situ (Smith, 1978; Smith et al, 1978, 1979; Hinga et al, 1979) (en 23) de la respiración de organismos bentónicos, que confirman que toda la materia orgánica que se esparce sobre los sedimentos pelágicos, retorna al océano antes de ser sepultada; no hay datos comparables para los metales de transición. - actividad bacteriana en sedimentos superficiales y sobre nódulos.- Las bacterias oxidantes de Mn se conocen y se han cultivado a partir de núcleos obtenidos del mar profundo (Ehrlich, 1963, 1971; - Trimble y Ehrlich, 1968) (en 23). Es incierto aún el papel que juegan tales bacterias en la depositación de Mn de los nódulos in situ. En experimentos recientes se demuestra una actividad bacteriana mínima en nódulos recién recobrados, pero que se incrementa con el paso del tiempo, lo que sugiere que hay activación de estados latentes de las bacterias o contaminación por bacterias de aguas más someras. La baja actividad bacteriana de nódulos recién colectados contrasta con las altas concentraciones de bacterias oxidantes de Mn en la zona de óxido-reducción de Mn en sedimentos del Pacífico Ecuatorial de 1° N , 140° W (Rosson et al , 1979) (en 23).

- actividad de microfauna epibentónica sobre los nódulos.- Greenslate (1974) y Dugolinski et al. (1977) (en 23) han demostrado que los foraminíferos y otros microorganismos, cubren la superficie de los nódulos de manganeso. Tales organismos pueden contribuir al crecimiento del nódulo al producir una estructura durable y los oxihidróxidos pueden depositarse sobre la región más friable. No existe ninguna evidencia directa de que los organismos que habitan la superficie puedan afectar la tasa de depositación de los metales o las fases de los oxihidróxidos.

- incorporación preferencial de metales disueltos en minerales específicos de oxihidróxidos de hierro y manganeso.- a partir de los trabajos de Burns (1967)(en 23), Cronan y Tooms (1969) (en 23) ha sido clara la correlación estadística entre la abundancia de todorokita/ $\delta\text{-MnO}_2$ y el contenido de Cu y Ni en los nódulos de ferromanganeso. Las micropruebas mineralógicas han mostrado la fuerte preferencia del Cu y Ni por las capas de todorokita dentro de los nódulos. Aunque la correlación entre las altas abundancias de metales traza y la presencia de todorokita es clara, la relación causa-efecto no lo es.

- vulcanismo local del fondo oceánico.- A partir del descubrimiento de los nódulos de mar profundo realizada por el Challenger, se ha especulado acerca del aporte de los metales de transición debido a vulcanismo submarino. El descubrimiento de fuentes hidrotermales en las cordilleras oceánicas medias, asociadas con concreciones de ferromanganeso, ha renovado el interés en esta fuente de metales. Debido a que el área de distribución de los nódulos ricos en metales traza no coincide con la distribución del vulcanismo oceánico, la actividad hidrotermal influye en la composición global y en la tasa de crecimiento de los nódulos más que en la composición de una sola región de los mismos. Es necesario hacer estudios posteriores antes de que la influencia local de la actividad hidrotermal pueda ser eliminada. Lupton y Craig (1978)(en 23) han demostrado que en las aguas medias de origen hidrotermal, el ^3He está siendo transportado hacia el oeste de la cordillera del Pacífico Este, cerca de los 15°N , 30°S y corre paralelo, en forma de nube, a la banda de nódulos enriquecidos con Co y Ni, al sureste de Hawaii. Sin embargo otros autores han discutido este mecanismo para saber si afecta realmente a los nódulos.

6. Distribución mundial de los nódulos polimetálicos

Los nódulos de manganeso están presentes en casi todas las profundidades y latitudes, tanto en el océano abierto como en mares interiores. Estos también se encuentran en sedimentos lacustres de las regiones templadas y frías (12). Aunque la mayoría de los nódulos y costras de ferromanganeso se encuentran en la superficie del sedimento, algunos ocurren sepultados en capas más profundas (13).

Hasta aquí, los temas anteriores nos brindan las bases para deducir que las variaciones geográficas están en función de innumerables factores que se han discutido y que la distribución de los nódulos de manganeso es el reflejo de los mencionados factores.

La amplia ocurrencia de los nódulos (Fig. 11) es conocida hace más de un siglo y el entendimiento de su distribución puede ser acreditada gracias a los esfuerzos de investigadores que han participado en muchos de los viajes oceanográficos, entre los cuales podemos citar al H.M.S. Challenger, el Albatros, el Vityas, el Tanin, el Vema, el Horizont, el Gosnold, el Atlantis, el Valdivia, el Gloman Challenger, el Gloman explorer entre otros. Se nota a partir de los respectivos reportes, que las mayores concentraciones de los depósitos de ferromanganeso del océano mundial ocurren en el Pacífico norte. En los océanos Atlántico e Indico los depósitos están distribuidos en forma de parches y son menos extensivos, quizá debido a que las condiciones son menos favorables para el desarrollo de los nódulos.

La distribución de los nódulos ha sido mapeada en función de la ocurrencia de los mismos y por el contenido de los principales metales de interés comercial. Existen regiones delineadas según el contenido de los diferentes metales en los nódulos y dichas regiones se han dividido en provincias (13, 20 y 34).

Solo hasta hace pocos años, se han hecho esfuerzos por relacionar la composición a la naturaleza del ambiente de depósito y así intentar el predecir que tipo de nódulos deben de ocurrir en alguna área dada. Las variaciones regionales en la composición de los nódulos están relacionadas en gran parte a las diferencias entre los ambientes en que se forman los nódulos. Es evidente, que la habilidad

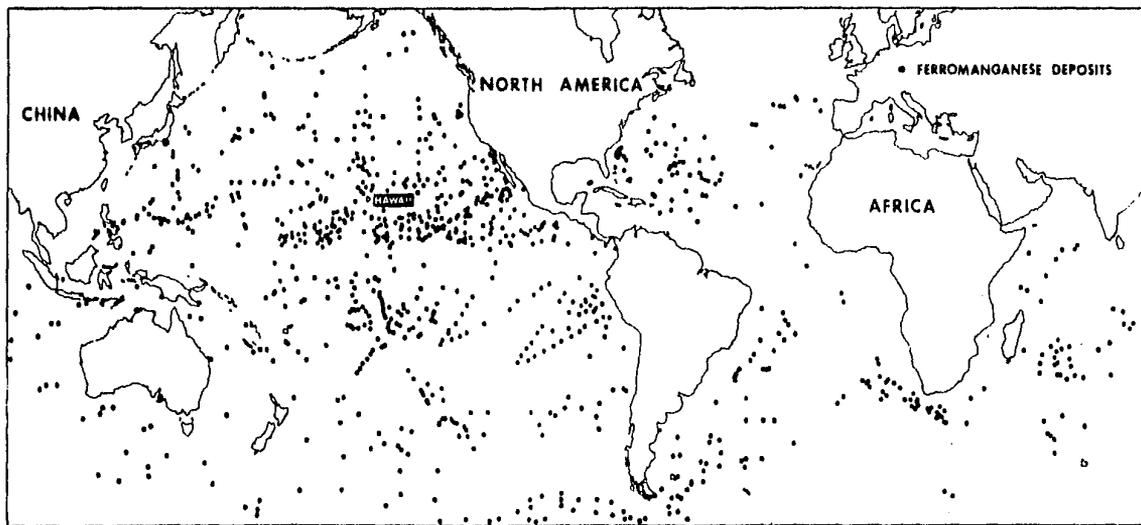


Fig. 11. Distribución mundial de depósitos de ferromanganeso superficiales del piso oceánico, datos obtenidos en base a dragas y núcleos. La mayor ocurrencia se presenta en el Pacífico Norte al sur de Hawaii.

para caracterizar la composición de los nódulos en términos de estos ambientes, ayudará a la localización de nuevos depósitos de importancia económica.

Hasta hace solo 30 años, casi toda la información sobre la distribución fue obtenida a partir de las operaciones de dragado. Menard (1964)(en 14), por ejemplo, concluyó que había altas concentraciones de nódulos sobre gran parte del Pacífico sur, ya que han sido reportados en la mayoría de los dragados en esta área. Con el advenimiento del nucleador de mar profundo, una herramienta más se vuelve disponible para la estimación de la distribución de los nódulos, - particularmente debajo de los sedimentos superficiales. Mero (1965) (34) ha discutido técnicas por las cuales el número y tamaño de los nódulos recuperados se utiliza para estimar la concentración en el área muestreada. Además, Skorniakova y Zenkevitch (1961)(en 14) han reportado la concentración de los nódulos superficiales usando una draga de mar profundo.

La fotografía submarina es el método más utilizado actualmente para estimar la distribución de los nódulos. Esta herramienta puede proveer información exacta y se han hecho estimaciones de tonelajes sobre el piso oceánico. Un último recurso desarrollado en últimas fechas para conocer la distribución, es la televisión submarina que puede ser utilizada particularmente en la exploración de los depósitos económicos de los nódulos. Sin embargo, la mayor parte de la información disponible sobre la distribución mundial de los nódulos, esta basada en datos de dragado y fotografía de fondo (Skorniakova y Abdrushenko, 1970; Ewing et al., 1971)(en 14).

Antes de describir la distribución mundial de los nódulos es importante considerar algunos de los factores que determinan esta distribución. Uno de los más importantes es la tasa de acumulación de los sedimentos asociados con los nódulos. En general, para tasas de sedimentación baja, se dan altas concentraciones de nódulos en la superficie de los sedimentos (Ewing et al., 1971)(en 14; 25), de tal manera que las más altas concentraciones de nódulos comunmente se encuentran en áreas de arcillas rojas o lodos silícicos donde las tasas de sedimentación son bajas, a menudo del orden de $1-3 \text{ mm}/10^3$ años o menos (Hayes et al., 1969; Obdike y Foster, 1970)(en 14).

La abundancia de los nódulos sin embargo, no esta restringida solo a tales áreas y concentraciones más altas se encuentran donde la sedimentación es inhibida por aspectos dinámicos del océano como - pueden ser corrientes de fondo.

Un segundo factor importante que determina la abundancia y distribución de los nódulos en el océano es el tiempo disponible para su acumulación. Esto probablemente se puede asociar a la tasa de expansión del piso oceánico, considerando que las costras de los depósitos de ferromanganeso se incrementan en espesor conforme se alejan del centro de expansión y por ende el sustrato de rocas se hace más viejo.

Un tercer factor que es necesario considerar y que esta sujeto a controversia, es la disponibilidad de núcleos adecuados alrededor de los cuales los nódulos crezcan, esto es debido a que se encuentran altas concentraciones de nódulos con núcleos basálticos en regiones de actividad volcánica (7).

Es necesario también considerar que la concentración de los nódulos es altamente variable dentro de pequeñas áreas, de tal manera que los mapas de distribución mundial estan: construidos en base a - concentraciones promedio (25, 26 y 27). Para distribuciones a pequeña escala se deben considerar otros factores como son variaciones topográficas locales (Moore y Heath, 1966) (23), en las que se ha notado, concentraciones más altas en las pendientes de las elevaciones submarinas.

Océano Pacífico

La distribución en el Pacífico es más conocida que en los otros océanos, altas concentraciones ocurren en la banda este-oeste del - Pacífico norte, aproximadamente entre 6°30' y 20°, la cual se extiende desde cerca de América central hasta la trinchera de las Marianas y varia en profundidad desde 3200 a 5900 (Ewing et al., 1971)(en 14; 25). Los límites del área parecen estar determinados por el incremento en la tasa de sementación hacia el margen del Pacífico y hacia el Ecuador. Hacia el norte el crecimiento del nódulo es inhibido por el incremento de aporte terrígena y biógena, al este por turbiditas y depositación hemipelágica y hacia el sur por la zona ecuatorial de rápida acumulación de carbonato.

Aunque los nódulos e incrustaciones son mucho menos comunes en las áreas marginales del Pacífico norte que en la cuenca central ellos son localmente abundantes en algunas áreas marginales del continente y han sido encontrados en algunas cuencas del Golfo de California, siendo localmente numerosos.

Por lo que respecta al Pacífico sur, en este la distribución es más irregular, posiblemente como un resultado de la mayor diversidad topográfica y sedimentológica. Algunas de las más grandes concentraciones de nódulos en el Pacífico sur se presentan en el triángulo de la cuenca del Pacífico suroeste limitada por las islas Australes, la trinchera de Tongo-Kermadec y la cordillera Antártica Pacífica.

Mero (1965)(34) reconoce cuatro tipos de depósitos: nódulos ricos en hierro encontrados al sur y oeste del Pacífico y cerca de América central; nódulos ricos en manganeso encontrados al este del Pacífico (Fig. 12a); nódulos ricos en cobre y níquel encontrados en el Pacífico central y este (Figs. 13a y 14a); y nódulos ricos en cobalto localizados sobre topografías elevadas en el centro, sur y --oeste del Pacífico (Fig. 15a). Cronan (1967) (en 14) confirma esta distribución con más análisis, y otros investigadores también han descrito la geoquímica regional de los nódulos en el Pacífico (Price y Calvert, 1970; Woodell et al., 1971; Horne et al., 1973; Piper y Williamson, 1977; Arrhenius et al., 1979; Calvert, 1978).

Océano Atlántico

La distribución de los nódulos en el Atlántico (Fig. 11) es más limitada que en el Pacífico, probablemente como un resultado de los diferentes patrones de sedimentación entre los dos océanos. El Atlántico recibe una gran cantidad de detritos terrígenos comparado con el Pacífico, las tasas de sedimentación son a menudo muy altas como para permitir que se desarrollen los nódulos. Otro factor que inhibe el crecimiento de los nódulos en el Atlántico es su poca profundidad comparada con la del Pacífico.

El manganeso es más alto en depósitos de áreas profundas sobre los lados de la cordillera del Atlántico medio y en los depósitos de la Meseta Blake y la cordillera Walvis en las cuales la todorokita

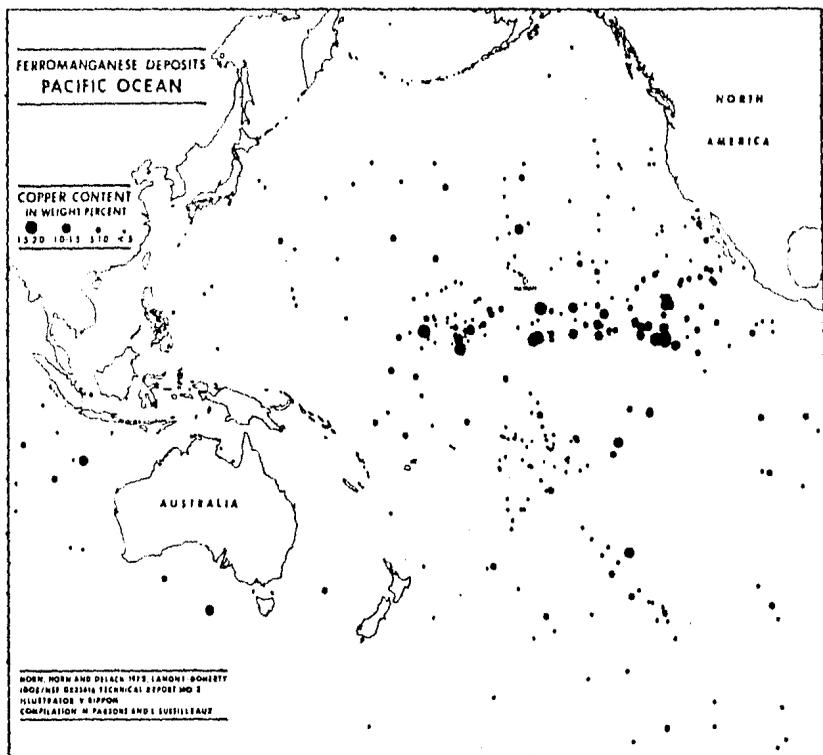


Fig. 13a. Contenido de cobre en depósitos de ferromanganeso del Océano Pacífico. Análisis químicos revelan una banda de nódulos ricos en cobre al sur de las Islas Hawaiianas.

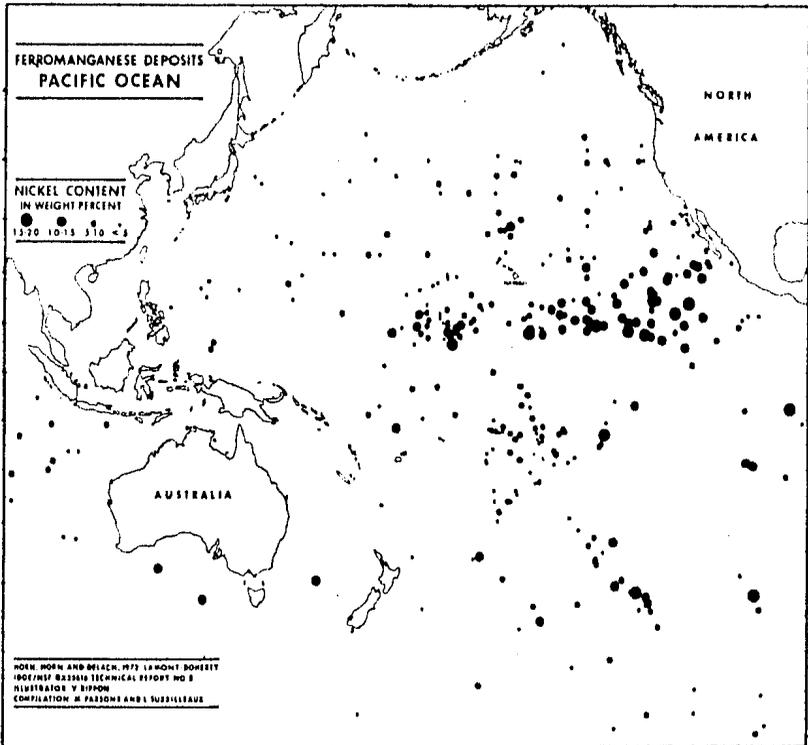


Fig. 14a. Contenido de níquel en depósitos de ferromanganeso del Océano Pacífico. Nódulos ricos en níquel están ampliamente distribuidos al sureste y suroeste de Hawaii.

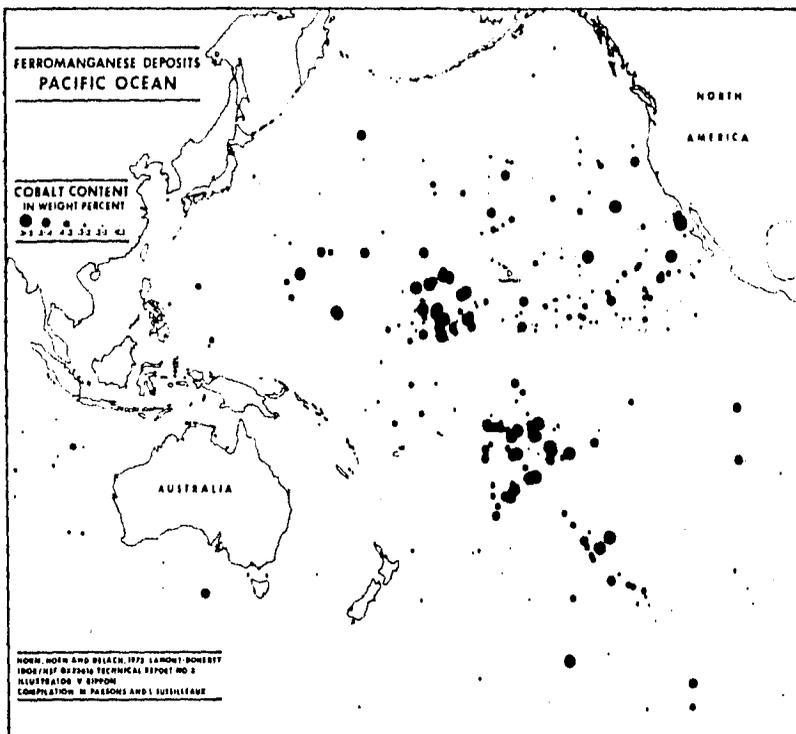


Fig. 15a. Contenido de cobalto en depósitos de ferromanganeso del Océano Pacífico. Altos valores de cobalto se obtuvieron de muestras de crestas y flancos de elevaciones submarinas. Concentraciones de nódulos ricos en cobalto al suroeste de Hawaii reflejan montañas submarinas con costras de ferromanganeso. Regiones someras también son caracterizadas por altos valores de cobalto por ejemplo la Placa Manihiki y el Archipiélago Tuamotu.

parece ser la fase principal (Fig. 12b). En contraste, el hierro es más alto en muestras del Pasaje Drake y el área del mar de Escocia, donde en ocasiones excede a 40% y es en general ligeramente enriquecido en δ - MnO_2 . El níquel es más alto en la cuenca Cape con intervalos de 1 a 5% y es a veces más bajo sobre el resto del Atlántico sur, en general es más bajo en la parte norte, especialmente sobre áreas elevadas como la cordillera del Atlántico medio. La distribución de cobre y zinc es similar en cierta forma a la del níquel (Figs. 13b y 14b), estos elementos son generalmente más altos en cuencas y bajos en áreas elevadas del océano. El cobalto varía más o menos opuestamente al comportamiento del níquel, cobre y zinc, siendo más alto en regiones elevadas como las cordilleras y más bajo en cuencas. (Fig. 15b), aunque esta última característica no es del todo distintiva.

Océano Indico

La distribución de nódulos y concreciones de ferromanganeso en este océano parece ser en gran medida reflejo de la fisiografía (Fig. 11). Esta región puede ser dividida en una serie de cuencas y áreas elevadas que tienden a presentar depósitos de composición claramente definida (Cronan y Tooms, 1969; Berzrukov y Andrushenko, 1972; Summerhayes y Willies, 1975; Cronan y Moorby, 1976; Frakes y O'Brian, 1980) (en 15).

El manganeso es más elevado en la cuenca central Indica y algo más bajo en la cuenca Wharton y al sureste de Australia. Como podría ser esperado el hierro varía de forma inversa al manganeso. Los elementos menores tienden a comportarse de manera similar a las otras regiones, el níquel, cobre y zinc son enriquecidos en los nódulos de cuencas donde la relación Mn/Fe es alta, particularmente en las cuencas Norton y Central Indica y mucho más bajo en áreas elevadas. El cobalto es en general bajo en áreas de cuencas y más alto en elevaciones submarinas.

Las causas de las variaciones regionales en la composición de los nódulos abisales del océano Indico, son posiblemente las mismas que las de los océanos Pacífico y Atlántico.

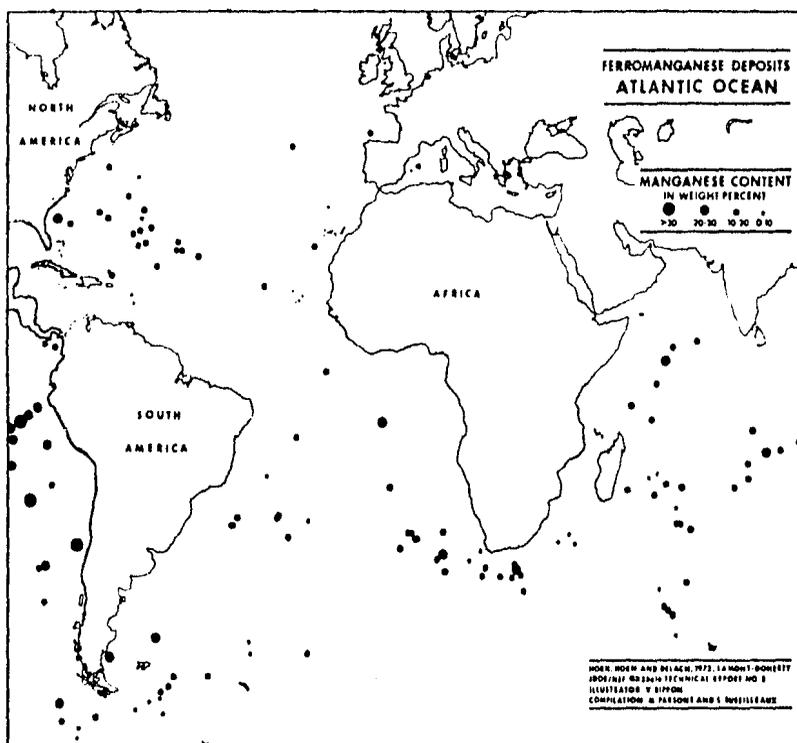


Fig. 12b. Contenido de manganeso en depósitos del Océano Atlántico. Si se compara este mapa con la Fig. 12a., es evidente que los nódulos ricos en manganeso están restringidos al Océano Pacífico (Horn et al., 1972).

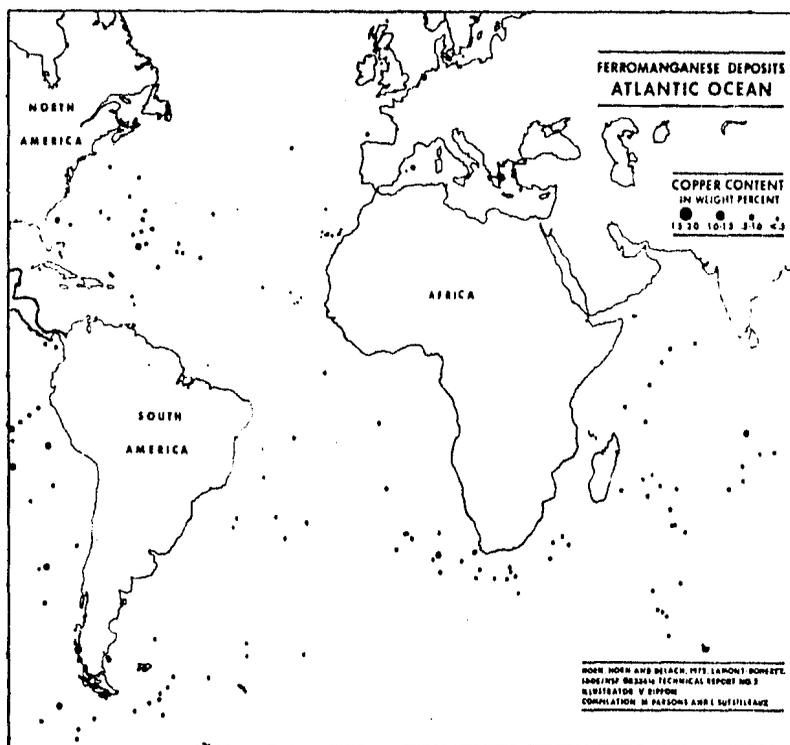


Fig. 13b. Contenido de cobre en depósitos de ferromanganeso del Océano Atlántico. Análisis revelaron depósitos muy pobres en cobre (generalmente menores a 0.25%) (Hern et al., 1972).

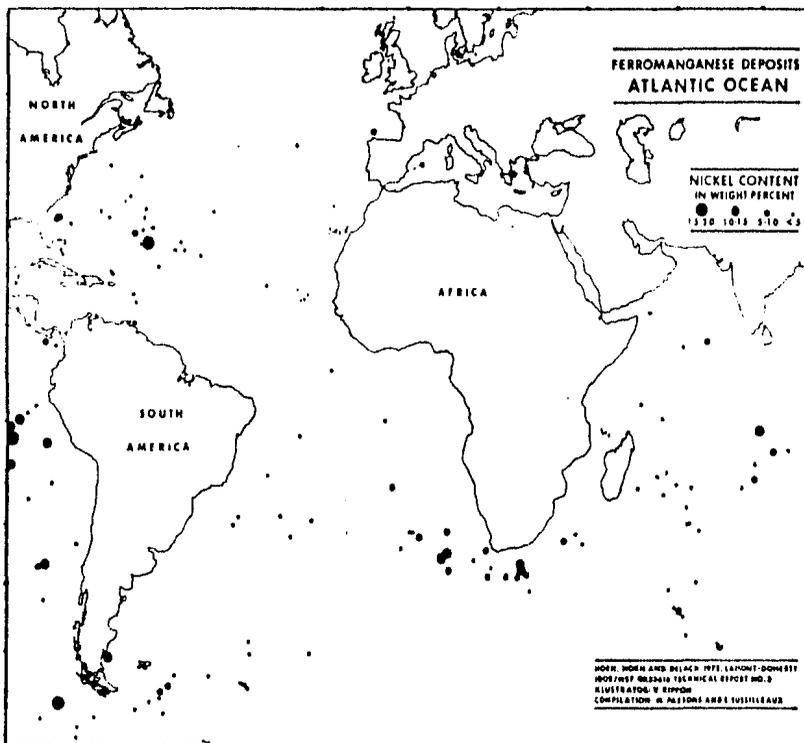


Fig. 14b. Contenido de níquel en depósitos de ferromanganeso del Océano Atlántico. Análisis químicos han indicado que los depósitos son considerablemente más bajos que en el Océano Pacífico (Hern et al., 1972).

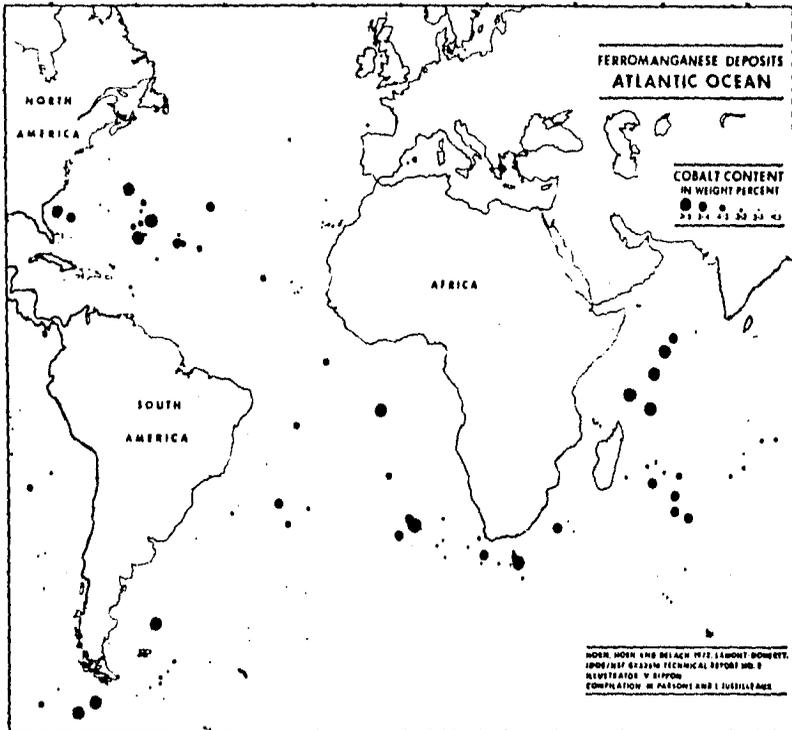


Fig. 15b. Contenido de cobalto en depósitos de ferromanganeso del Océano Atlántico. Valores de cobalto menores a 0.5% están restringidos a picos y crestas submarinos (Horn et al., 1972).

EXPLORACION DE LOS NODULOS POLIMETALICOS

Durante muchos años arena, grava, fosforita, estaño y otros metales han sido extraídos provechosamente de las playas y de los depósitos de aguas someras. A principios de los 60s, la atención comenzó a dirigirse hacia los depósitos del piso oceánico. Hasta entonces, fue claro que grandes extensiones del piso oceánico son cubiertas por billones de toneladas de nódulos, los comúnmente llamados "nódulos de manganeso", los cuales pueden ser extraídos por las cantidades que poseen de ciertos metales a saber, cobalto, níquel, cobre y manganeso.

La recuperación eficiente de los minerales del piso oceánico no es una tarea fácil. Los depósitos de nódulos, por ejemplo, típicamente se encuentran de 4 a 6 Km de profundidad. Maquinaria de extracción compleja debe de realizar esta operación y soportar el trabajo en condiciones de extremadamente altas presiones. El piso oceánico en las regiones de los depósitos de nódulos está compuesto de fangos silíceos o calcáreos no consolidados, esto hace un medio difícil para la propulsión del equipo de extracción, y el soportar y controlar un tubo de 4 a 6 Km de largo desde la superficie resulta también una tarea bastante compleja.

Aunque ellos son encontrados en todos los océanos del mundo, la ley del mineral (por ciento del contenido de metal) y la cobertura (peso por unidad de área) varía grandemente de un lugar a otro. Los nódulos en el Pacífico Este, entre las zonas de fractura Clarión y Clipperton por ejemplo, parecen contener las más altas concentraciones de níquel y cobalto (31). Con base a fotografía submarina principalmente, la cobertura de los nódulos se estima posiblemente superior a los 100 Kg/m².

Operaciones a gran escala requieren entre una y tres millones de toneladas de nódulos extraídos por año. Se ha estimado que solo en el área Clipperton-Clarión podría soportar de 25 a 50 proyectos de extracción durante un período de 30 años.

El interés comercial de los nódulos de manganeso comenzó en los años 60s con los primeros trabajos de exploración por varias

compañías estadounidenses, a mediados de los años 70s, sin embargo, estas compañías y otras formaron consorcios internacionales (Tabla 11) para extender sus inversiones en los proyectos. En los últimos diez años, los consorcios incluyendo a todo el grupo francés y a todo el grupo japonés, han obtenido una gran cantidad de información detallada sobre la distribución geográfica de los nódulos. De hecho, cuatro de ellas demandaron licencias de exploración sobre diez sitios específicos del fondo oceánico, las cuales fueron aceptadas a principios de 1982 bajo el Acta de Recursos Minerales del Piso Oceánico. Las localizaciones exactas de los sitios son confidenciales, aunque todas caen dentro de las zonas de fractura Clipperton y Clarión. Los consorcios están ahora renegociando entre ellos mismos para intentar eliminar traslapamientos de actividades y duplicidad de información.

Desde un punto de vista tecnológico existen varios aspectos que se deben contemplar para llevar a cabo la extracción de los nódulos de manganeso de mar profundo, estos son:

- el programa o proyecto de exploración para encontrar un "depósito económicamente explotable".
- el sistema de colección así como de extracción para la recuperación eficiente de los nódulos.
- el sistema de transportación para acarrear los nódulos extraídos hacia las plantas de procesamiento situadas en la costa.
- el sistema de procesamiento para la recuperación de los metales del mineral, es decir la "metalurgia extractiva" propiamente.

7. Exploración

La exploración para buscar minerales en el mar y la evaluación de los resultados implican una serie de actividades análogas a las que se realizan en tierra: con un detenido estudio geológico se definen las regiones favorables para ejecutar programas amplios de exploración por reconocimiento topográfico, geológico, geofísico, geoquímico, etc., y los resultados logrados llevan a una prospección más detallada para localizar yacimientos de minerales que

Tabla 11*

COMPOSICIÓN DE LOS PRINCIPALES CONSORCIOS DE EXTRACCIÓN OCEÁNICA Y OTROS DATOS.

PARTICIPANTES	Compañía matriz (o componentes)	Ciudad de origen de la compañía matriz	Participación %
OCEANIC MINING ASSOCIATES (formada en mayo 1974). Gastos estimados a la fecha: \$80 millones.			
Essex Minerals Co.	U.S. Steel Corp.	U.S.	25
Union Seas, Inc.	Union Minière	Bélgica	25
Sun Ocean Ventures	Sun Company, Inc.	U.S.	25
Sardin Ocean, Inc.	Ente Nazionale Idrocarburi (ENI)	Italia	25
FERRICOTT CONSORTIUM (formado en enero 1974). Gastos estimados a la fecha: \$50-60 millones.			
Ferricott Minerals Company	Sohio (British Petroleum owns majority of stock)	U.S.	40
HFZ Deepsea Enterprises, Ltd.	Rio Tinto-Zinc Corp., Ltd.	Inglaterra	12
Consolidated Gold Fields, PLC	Mitsui	Inglaterra	12
U. Petroleum Development, Ltd.	British Petroleum Co., Ltd.	Inglaterra	12
Noranda Exploration, Inc.	Noranda Mines, Ltd.	Canadá	12
Mitsubishi Group	Mitsubishi Corp. Mitsubishi Metal Corp. Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.	Japón	12
OCEAN MANAGEMENT, INC. (formada en febrero 1975). Gastos estimados a la fecha: \$45-50 millones.			
Inco, Ltd.	Inco, Ltd.	Canadá	25
AHR (Arbeitsgemeinschaft Meeres-technisch-gewinnbare Rohstoffe)	Metallgesellschaft AG Preussag AG Salzgitter AG	Alemania occidental	25
SEUCO, Inc.	Mitsui	U.S.	25
Deep Ocean Mining Co., Ltd. (DOMCO)	23 compañías	Japón	25
OCEAN MINERALS COMPANY (formada en noviembre 1977). Gastos estimados a la fecha: \$120 millones.			
Ancor Ocean Minerals Co.	Standard Oil of Indiana	U.S.	30.7
Lockheed Systems Co., Inc.	Lockheed Aircraft Corp. Lockheed Missiles and Space Co., Inc.	U.S.	30.7
Ocean Minerals, Inc.	Billiton BV (Royal Dutch/Shell group) BKW Ocean Minerals (subsidiaria de Royal Bos Kallis Westminster Group, NV)	Holanda	30.7 7.9
AFERNOD (Association Francaise pour l'Etude et la Recherche des Nodules). Formada en 1974, Francia. Gastos estimados a la fecha: \$45 millones (\$38 millones entre 1980 y 1982).			
Participantes:			
Centre National pour l'Exploitation des Océans (CNEXO)			
Commissariat à l'Energie Atomique (CEA)			
Société Métallurgique de Nickel (SLN)			
Chantiers de France-Dunkerque			
DEEP OCEAN MINERALS ASSOCIATION (DOMA) Formada en 1974, Japón (como corporación pública).			
Miembros	Miembros		Miembros
Compañías comerciales	Compañías transportadoras	Industrias Pesadas y de Construcción de Buques	
L. Itoh and Co., Ltd. Kawasaki-Gosho, Ltd. Marubeni Corp. Mitsubishi Corp. Mitsui and Co., Ltd. Nichimen Co., Ltd. Nissbo Iwai Corp. Sumitomo Corp.	Iino Kaifu Kaisha, Ltd. Mitsui O.S.K. Lines, Ltd. Nippon Yusen K.K. Compañías cables The Fujikura Cable Works Ltd. Sumitomo Electric Industries, Ltd.	Hitachi Shipbuilding and Engineering Co., Ltd. Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd. Kawasaki Heavy Industries Co., Ltd. Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. Mitsui Engineering and Shipbuilding Co., Ltd. Nippon Kōkan K.K. Sumitomo Heavy Industries, Ltd. Ebara Engineering Co., Ltd. Mitsubishi Electric Co., Ltd.	
Compañías metalúrgicas y de extracción	Equipamientos eléctricos	Compañías de acero	
Dowa Mining Co., Ltd. Furukawa Company, Ltd. Japan Metals and Chemicals Co., Ltd. Mitsubishi Metal Corp. Mitsui Mining and Smelting Co., Ltd. Nippon Mining Co., Ltd. Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd. Nippon Mining Co., Ltd. Pacific Metals Co., Ltd. Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.	Nippon Electric Co., Ltd. Victor Co. of Japan, Ltd. Pesquería Kyokuyo Co., Ltd.	Kawasaki Steel Corp. Kobe Steel, Ltd. Nippon Steel Corp. Ebara Engineering Co., Ltd. Sumitomo Metal Industries, Ltd.	

*Formada de Ambsbaugh y Voort, 1982 (en Oceanus, 1982).

puedan explotarse económicamente. Sin embargo, al realizar tales reconocimientos en el mar, particularmente debajo de él y lejos de las costas, se plantean multitud de problemas adicionales.

Las condiciones del mar y del tiempo crean dificultades para efectuar con seguridad y precisión levantamientos desde embarcaciones de superficie, que requieren bastante estabilidad para obtener datos exactos. Además, la distancia que separa al hombre de ciencia a bordo de un buque del fondo del mar crea una enorme barrera en la mayoría de las investigaciones en aguas pelágicas y la intensa presión hidrostática en aguas profundas pasada la plataforma continental impiden recurrir a técnicas de buceo autónomo para realizar levantamientos del fondo. De manera análoga, las operaciones desde sumergibles capaces de descender a profundidad están restringidas a algunos trabajos sencillos, si bien las posibilidades de expansión en esta esfera son mayores. Otro factor desfavorable es la difusión de la luz, que se reduce a distancias muy cortas, la visibilidad y la iluminación óptica.

La exploración para buscar minerales debajo del agua fue iniciada por la industria del petróleo, que ha conseguido adaptar las técnicas geofísicas y de perforación que se emplean en tierra a los trabajos frente a las costas, como los que están efectuando en la plataforma y el talud continental de muchas regiones del mundo. En general, las técnicas actuales pueden utilizarse en aguas muy profundas.

También hay que señalar que la búsqueda de minerales y la evaluación de yacimientos en el mar tienen bases comunes con otras investigaciones científicas del fondo oceánico. La prospección ha hecho un uso directo de los instrumentos y técnicas de muestreo de oceanografía y los programas de investigación y desarrollo de la marina también han aportado una valiosa contribución.

Es evidente que la industria del petróleo, las nuevas industrias de ingeniería oceánica y los programas oficiales de investigación emprendidos por los países desarrollados continuarán desempeñando un papel importante en el progreso de la exploración de minerales en el mar. Es de esperarse que los resultados de estas

actividades beneficiarán a todos los países que buscan recursos en el medio marino.

En la mayor parte de los casos, mediante la actual tecnología mineralógica marina es posible localizar y evaluar muchos tipos de yacimientos a un costo que era de esperarse resultase bastante más elevado que el de las mismas operaciones en tierra, pero no es eficaz para localizar algunos enterrados a gran profundidad debajo de la superficie. En la actualidad, los factores limitantes suelen ser la capacidad de los medios técnicos y el elevado costo de la posible explotación de los yacimientos, que solo pueden justificarse cuando se trata de productos de mucho valor, que se obtienen a un precio que resulta competitivo en el mercado mundial y quizá cuando estos sean minerales estratégicos, minerales escasos y materiales a granel cuando el transporte es un factor importante.

En cualquier programa de extracción, uno de los primeros requerimientos es el de encontrar y definir un sitio de extracción conveniente. En la extracción oceánica, como en cualquier otra actividad minera, la localización de un mineral sólo es un paso en el programa de exploración. Una evaluación general del sitio de extracción debe ser realizada incluyendo el criterio siguiente: La batimetría y topografía del sitio potencial de extracción puede ser determinada con precisión vía registradores de profundidad. Información adicional sobre la topografía del fondo puede ser obtenida por observación directa de televisión, que pueden estimar la población de los nódulos. Estos factores son importantes para determinar la posibilidad de extracción efectiva y económica de los nódulos de un sitio dado.

El ensayo del material de los nódulos requiere de la recolección y análisis de las muestras de nódulos. La colección de muestras es llevada a cabo con canastillas, técnicas de muestreo por dragas y cualquier otra aproximación que permita coleccionar muestras de nódulos a bordo del buque.

El ensayo de las muestras es llevado a cabo a bordo, durante el crucero de exploración. Las razones de esto son primordialmente económicas. El costo de operación en un barco oceanográfico es

relativamente alto y es deseable evitar el reconocimiento y exploración de áreas de nódulos de bajo grado. Analizando las muestras a bordo para conocer el grado del mineral es posible determinar si una área permite más exploraciones o si el contenido del metal de las muestras es tan bajo que no lo permite.

Análisis de minerales complejos tales como los nódulos de manganeso no son particularmente difíciles en un laboratorio en tierra, pero las tareas de análisis adquieren nuevas dimensiones cuando éstos, son corridos a bordo durante operaciones en alta mar. Procedimientos rutinarios de laboratorio tales como pesado y disolución de muestras se convierten en operaciones muy difíciles si ellas son usadas en un análisis de muestras de nódulos a bordo. Por lo tanto, el método ideal de análisis debe requerir poca preparación de la muestra y muy poca manipulación siendo lo mejor cuando se navega.

7.1. Exploración de Depósitos de Nódulos de Mar Profundo.

En general, existen dos técnicas básicas de exploración para depósitos de nódulos de mar profundo. Una técnica emplea el uso de un malacate y cable con el cual una cámara o TV submarina puede ser bajada para reconocer el depósito de nódulos, también una draga, un nucleador u otro dispositivo de muestreo puede ser bajado al fondo oceánico para obtener muestras de los nódulos. En sistemas eficientes, muestras de nódulos y fotografías pueden ser obtenidas al mismo tiempo utilizando sistemas de TV y grabación se puede realizar un registro continuo.

Una segunda técnica de muestreo de los depósitos es el uso de dispositivos de caída libre, los cuales son dejados caer en el océano libremente hasta alcanzar el fondo a una velocidad de 35 a 70 m/min. Los dispositivos de caída libre, dependiendo de su diseño tomarán una muestra de nódulos o sedimento del fondo sobre una área de 0.1 a 0.2 m², liberando su balastre y regresando a la superficie nuevamente a una velocidad similar a la de caída.

Sobre el dispositivo de caída libre en lugar de una draga pueden ser colocados una cámara, un nucleador, un muestreador de agua

u otro dispositivo de datos múltiples. En algunos diseños tanto la cámara como la draga pueden ser montados en el mismo vehículo.

Sistemas de TV para grandes profundidades pueden proporcionar datos de alta calidad respecto a la continuidad de los depósitos, incluyendo tanto la densidad superficial como el rango de tamaños, de tal manera que estos datos no pueden ser proporcionados con otras técnicas de muestreo. Además, los sistemas de TV pueden ser usados para registrar velocidades de las corrientes, para determinar cambios en la elevación del piso oceánico y la dirección de la pendiente máxima, para recaudar información sobre obstáculos que pudieran impedir la operación del equipo de extracción y para detectar cambios repentinos en la topografía del fondo; todos estos son factores importantes en el estudio de cualquier depósito antes de la extracción.

El grupo alemán AMR ha montado su cámara de TV sobre una narria la cual puede ser remolcada justo arriba del piso oceánico a relativamente altas velocidades superiores a los 2 nudos. Usando una cámara de nivel luminoso bajo, es posible observar el piso oceánico hasta una distancia de 15 m. Estando a bordo, el sistema alemán emplea un aparato muy elaborado equipado con procesador de señales, con el cual es posible determinar automáticamente tanto el tamaño máximo y mínimo de los nódulos que están siendo observados como su contenido metálico. El equipo también puede determinar el porcentaje de cobertura que junto con el tamaño promedio de los nódulos proporciona la densidad superficial de los mismos.

Cámaras fijas son bajadas al piso oceánico a través de una línea de cable, y mediante el uso de instrumentos acústicos, éstas pueden ser mantenidas justo arriba del piso oceánico tomando hasta mil fotografías en un solo descenso mientras el barco se encuentra a la deriva (al pairó).

Cámaras fijas pueden ser también diseñadas con disparadores de contacto con el fondo de tal manera que la cámara solo podrá tomar una sola fotografía cada vez que se lance.

Los dispositivos de muestreo consisten en dragas para rocas, dragas diseñadas específicamente para coleccionar nódulos, nucleadores para sedimento, dragas de varios tipos y nucleadores de paleta.

Los muestreadores de paleta son generalmente diseñados para tomar un núcleo cuadrado, con dimensiones laterales de 20 x 20 cm a 30 x 40 cm y con una penetración en sedimento que varía de 20 a 50 cm. Estos dispositivos son particularmente útiles ya que aseguran muestras no disturbadas de los nódulos y sedimentos y que permiten obtener con precisión datos de su concentración en el punto muestreado. Estos dispositivos son también útiles para reunir datos respecto a la condición original de la interfase nódulo-sedimento.

Actualmente, la mejor combinación para delimitar los depósitos de nódulos, consiste de un sistema de TV y de un nucleador de paleta. La exploración de los depósitos de nódulos por unidad de área con estos aparatos, es sin embargo, lenta y el tiempo que requiere la vuelve costosa. El reconocimiento regional aún a considerable menor costo puede ser hecho a través del uso de los instrumentos de caída libre.

Los instrumentos de caída libre diseñados específicamente para el estudio de los depósitos de nódulos fueron inicialmente desarrollados por la Kennecott Copper Corporation (Schatz, 1971) (en 35) y subsecuentemente por CNEXO y otros grupos. Estos aparatos consisten de un armazón ligero en el cual se montan una o más esferas de vidrio para darles flotabilidad, una draga o cámara para tomar muestras o fotografías, pesas para llevar el dispositivo hasta el piso oceánico, las cuales son liberadas para permitir el regreso a la superficie y un mecanismo para activar la cámara y flash y/o cerrar la draga, banderas, radioboyas y luces intermitentes para facilitar la localización del dispositivo. Un número de estos aparatos pueden ser colocados en una estación o sobre un patrón predeterminado de estaciones para proveer un alto grado de certidumbre relativa a la densidad superficial, distribución de tamaño y clasificación de los nódulos en una área específica. El éxito para recuperar estos aparatos es mayor al 90% y teniendo precauciones se acerca al 100%. Una mayor ventaja de los aparatos de caída libre es que pueden ser fácilmente desplegados desde una embarcación pequeña y el capital inicial de la inversión es relativamente bajo. Además, pueden ser desplegados mientras el barco está ocupado en

otras actividades de investigación. Mientras que tales actividades duales son difíciles de realizar con el sistema de líneas de cable. En cualquier programa de exploración de nódulos, una determinación de la topografía del piso oceánico, la profundidad promedio, el relieve del área y la pendiente de las colinas abisales, son importantes. En general, las ecosondas estándar para mar profundo son utilizadas para estas determinaciones. Vehículos remolcados que soportan varios instrumentos acústicos cerca del piso oceánico, proporcionarán un mayor grado de resolución que aquellos sistemas que utilizan transductores acústicos colocados en el barco. Algunos intentos han sido hechos usando ecosondas de alta resolución, alta frecuencia y radiación estrecha, para obtener un mejor grado de resolución topográfica que las que brindan las ecosondas estándar de 12 KHz. Pruebas sísmicas de alta frecuencia han sido también utilizadas para conocer y diferenciar aquellas áreas que contengan depósitos de nódulos y aquellas áreas que consistan de rocas "out crops" o sedimentos llanos. Sonares de barrido lateral colocados en vehículos remolcados han tenido cierto éxito delineando las áreas desnudas dentro de los depósitos de los nódulos (Longsdale, 1974) (en 35)

El posicionamiento de las muestras y dispositivos de muestreo, especialmente en el piso oceánico, es importante. En general, sistemas de navegación por satélite son ahora utilizados para el posicionamiento del buque bajo un buen control, posicionamiento con aproximadamente 0.2 Km de error puede asegurarse con este sistema. Aparatos con transductores acústicos han sido empleados para posicionar los dispositivos de muestreo en el piso oceánico con buena exactitud. Alta exactitud en el reconocimiento de los depósitos puede ser obtenida, sin embargo, la posición del área de depósito con referencia a alguna marca en tierra es tan solo tan buena como el sistema de posicionamiento en la superficie.

7.2. Consideraciones en la Selección de los Sitios de Extracción.

Existen muchos factores involucrados en los cálculos para determinar el valor económico de un depósito de nódulos de manganeso.

Los más importantes de estos son: el contenido de metales de los nódulos, la extensión del área de depósito, la densidad superficial de los nódulos por unidad de área de piso oceánico, la continuidad de los depósitos con respecto al contenido de metales y tamaño, la distribución de tamaños de los nódulos en el depósito, la profundidad, la distancia al puerto o factibilidad del proceso en el sitio de extracción, la topografía del piso oceánico en el área de depósito, la velocidad de las corrientes a través de la columna de agua, las características físicas de los sedimentos asociados, la frecuencia y distribución de obstáculos para los sistemas de extracción en el depósito, la rapidez con que los nódulos pueden ser procesados, y condiciones atmosféricas en una época dada. De las consideraciones anteriores, ciertos estándares mínimos satisfacen a todos los otros factores, sin embargo, el factor dominante en determinar la extracción económica de un depósito específico, en la mayoría de los casos, es el contenido de metales en los nódulos. Debido a esta consideración, son los depósitos de nódulos en el Océano Pacífico, específicamente los depósitos que se encuentran entre el Ecuador y los 20°N y entre 110 y 180°W los que son de gran interés real. En general, el grado de los nódulos excede a la sumatoria Ni, + Cu, + Co = 2.8% de peso seco, si la concentración superficial promedio de los nódulos excede a 5 Kg/m² del piso oceánico, si la pendiente del piso oceánico no exceda al 10%, si el porcentaje de material ganga extraído con los nódulos no excede a 20% y si las condiciones atmosféricas del área permiten por lo menos 250 días al año de operación, el depósito debe ser considerado como de grado económico.

Kaufman (1974) (en 35) reseña algunas de las consideraciones involucradas en la determinación de si un depósito es o no aceptable para la extracción y concluye que para los sistemas de extracción considerados por su compañía, el depósito deberá presentar por lo menos 20% de Mn, 1% de Ni, 0.8% de Cu y 0.2% de Co. Además, la concentración superficial debe ser superior a 5 Kg/m². Algunos de los factores anotados por Kaufman que afectan al tamaño de una área requerida para contener un depósito extraíble son: que en el área de depósito, los obstáculos que deben ser evitados por el sistema de

extracción representen solo aproximadamente del 15 al 25% de dicha área. Considerando este y otros factores, desarrolla una fórmula que puede ser utilizada para determinar el área total requerida para contener un depósito económicamente explotable, es decir, un área con una cantidad suficiente de nódulos con una distribución de tamaños y con un contenido de metales tal que se cubran los costos de operación y genere suficientes ganancias para amortizar el capital de inversión así como pagar una tasa aceptable de retorno de la inversión.

8. Extracción.

Después de que las actividades de exploración han definido un depósito, cuyos criterios se discutieron previamente, la extracción de los nódulos es el siguiente paso en una operación comercial. Hasta lo que se conoce, ninguna operación de extracción comercial de nódulos, es submarina actualmente, por lo tanto, la discusión de los métodos de extracción deberá restringirse a sistemas prototipo.

Aunque muchas técnicas de extracción de nódulos de manganeso de mar profundo han sido propuestas, se pueden presentar básicamente en dos diferentes tipos de sistemas, una draga de succión hidráulica y una draga tipo canastilla de acción mecánica. Tres formas de sistema hidráulico están bajo consideración, una accionada por una bomba centrífuga de dragado, otra accionada por inyección de aire dentro de una tubería y una tercera que es una combinación de las otras dos.

Esencialmente el sistema hidráulico como se muestra en la Figura 16, consiste de una tubería larga la cual está suspendida desde el barco en la superficie; presenta una cabeza colectora diseñada para coleccionar y enviar a los nódulos desde la superficie de los sedimentos hasta la base de la tubería, al mismo tiempo que elimina el material de tamaño excesivo creando un flujo de aguas ascendente (dentro de la tubería) que lleva consigo a los nódulos a extraer. En 1970, la Deep Sea Ventures Inc., una subsidiaria de la Teneco, Co., probó con éxito una draga de ascenso de aire, como fue

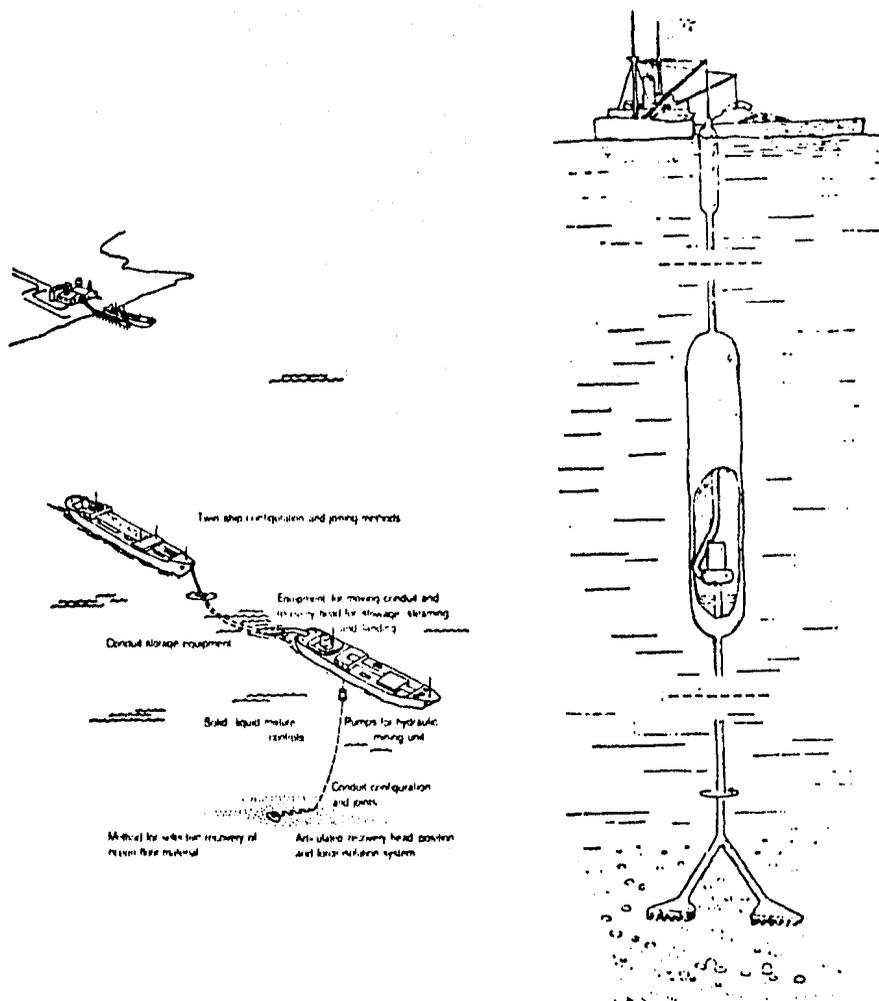


Fig. 16. Dos tipos de sistema de dragado hidráulico para la extracción de nódulos de manganeso. El sistema de la izquierda es el propuesto por el Grupo Deep Sea Ventures. El sistema de la derecha es el propuesto por J. L. Mero, consistiendo de un bombeo centrifugado.

mostrado en experimentos hechos a 760 m en la meseta Blake en una área de 250 000 Km² al sureste de la costa de los Estados Unidos. En aquella prueba, se reportó que cerca de 60 000 ton. de nódulos fueron recuperados a tasas que varían de 10 a 50 ton/h a través de un tubo de 24 cm de diámetro. Como los nódulos de la meseta Blake son generalmente de bajo ley, la mayoría de estos nódulos recuperados fueron simplemente bombeados y devueltos al mar. Nuevos proyectos están siendo desarrollados para ampliar el rango de operación de dragado a profundidades de 4 500 m.

En general, el capital estimado hacia 1977, del costo de producción del sistema de extracción hidráulico a una tasa promedio anual de un millón de toneladas de nódulos era entre 30 y 100 millones de dólares (35).

El segundo tipo general de sistema planeado para la extracción de nódulos a gran escala es el sistema de dragado de canastillas o de línea continua de canastillas (CLB, continuous line bouquet). Este sistema consiste esencialmente de una embarcación en la superficie, una gasa de cable al cual son fijadas las dragas de canastilla a intervalos de 25 a 50 m y una máquina de tracción sobre la embarcación capaz de mover al cable, tal que las canastillas descendan al fondo del océano a lo largo de un lado de la gasa del cable, rozando el piso oceánico para coleccionar a los nódulos mientras que el otro lado de la gasa regresa a la superficie para descargar en la embarcación los nódulos coleccionados. Este sistema de dragado de nódulos se ilustra en la Figura 17. Este sistema de recuperación ha sido probado en una serie de experimentos, el primero a 1500 m de profundidad en 1968; después a 3500 m en 1970 (Masuda et al., 1971) y finalmente a gran escala a 4700 m en 1972 (15). Debido a la gran simplicidad, los costos del sistema CLB son relativamente bajos, del orden de los 10 millones de dólares para dos millones de toneladas por año según estimaciones en 1977 (15), dicho costo de operación incluye la recuperación de nódulos a cualquier profundidad menor a 5500 m.

El sistema CLB puede ser instalado prácticamente sobre cualquier tipo de embarcación capaz de surcar el océano abierto y de

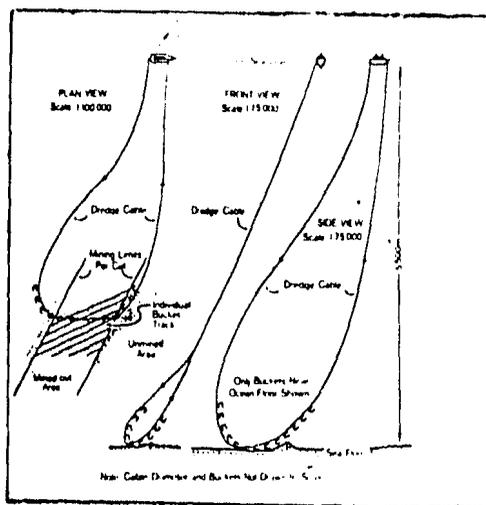


Fig. 17. Vista de planta, frontal y lateral del sistema de extracción de nódulos de dragado con canastillas o línea continua de canastillas (CLB), propuesto por Masuda (Mero, 1977) (en Glasby, 1977).

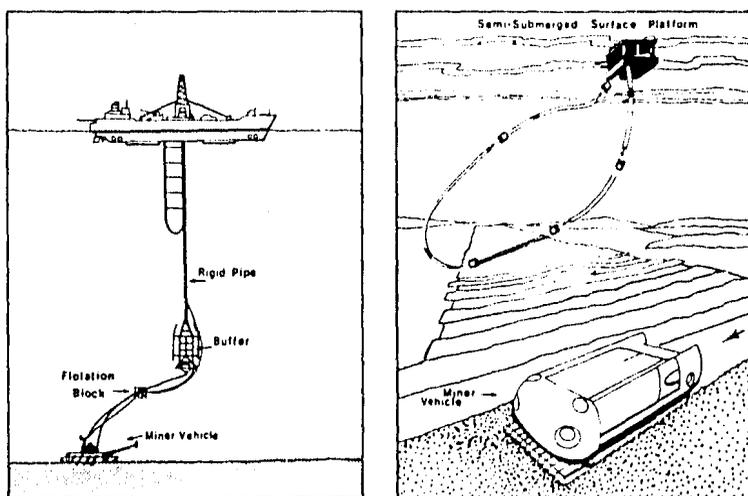


Fig. 13. Otros sistemas de extracción de nódulos. El sistema de la derecha consta de un vehículo que se desliza sobre el piso oceánico colectando los nódulos y bombeándolos a la superficie. El sistema de la izquierda es el propuesto por el grupo francés y consiste de un vehículo y una línea de tubo flexible (Oceanus, 1982).

soportar una carga de 3000 ton. En adición a su simplicidad, el sistema CLB posee un alto grado de flexibilidad por ser capaz de trabajar en depósitos con nódulos de rango variable de tamaños y concentración, así como sobre áreas de piso oceánico de gran relieve topográfico y un rango de situaciones características de sedimento consolidado. Un sistema CLB dado puede ser fácilmente modificado para operar en cualquier profundidad y todas las partes sumergidas del sistema son llevadas a la superficie varias veces al día para inspección y reparación, siendo esto una ventaja más del sistema ya que se trata de una serie de canastillas operando como una banda sin fin.

Existe la posibilidad del procesamiento de los nódulos para la extracción de metales a bordo de una embarcación (Mero, 1972) (35). Sin embargo, debido a los grandes requerimientos de energía así como a la falta de plantas de energía diseñadas para altamar, es probable que los nódulos sean transportados a puerto donde haya disponibilidad de energéticos a costos inferiores, siendo esta alternativa quizá la más adecuada.

A los dos métodos anteriormente descritos podemos añadir algunos otros que solo son variantes de los primeros debido a que el principio es el mismo y solo existen diferencias de tipo operacional. Estos diseños se esquematizan en la Figura 18.

9. Aspectos Ambientales de la Extracción de los Nódulos de Manganeso.

La extracción de los nódulos de manganeso del piso oceánico no tienen una historia paralela para referirse de ella para una evaluación de los posibles efectos ambientales. Los sitios de extracción estarán localizados generalmente a miles de kilómetros alejados de tierra firme, en alta mar, con 5000 m de profundidad entre la plataforma de extracción y los minerales a ser extraídos. Las complejas interacciones tanto físicas, químicas, biológicas y geológicas entre atmósfera-oceano, columna de agua y agua-sedimentos, tendrán que ser examinadas antes de que el efecto de la extracción de los nódulos sobre el ambiente pueda ser conocido.

Recientemente, la protección del ambiente marino ha sido lograda, debido a que el mar profundo estaba muy lejos de ser afectado por las actividades humanas.

Es un hecho de que las actividades humanas pueden tener un profundo impacto nocivo sobre el ambiente marino y sus recursos. La contaminación de los depósitos de petróleo, gas y aceite tanto lejos de la costa como aquellos implantados en tierra, así como las descargas de desechos al océano han denigrado el ambiente marino.

Con la extracción del lecho oceánico, nos encontramos frente a una nueva fuente de contaminación que requiere ser observada. La intervención en la explotación y aún por una vigorosa exploración de los nódulos de manganeso y sulfuros polimetálicos repercutirá al ambiente marino. Como con otras actividades humanas que interactúan con sistemas costeros y de mar profundo, las decisiones para proceder con la extracción del lecho marino, deben ser acompañadas de acciones que reduzcan los riesgos ambientales y que den lugar a la suspensión de operaciones donde los daños parezcan graves.

Leyes, reglas y regulaciones nacionales e internacionales deberán proveer la regulatoria legal y política que determine la manera de buscar medidas para preservar, proteger y utilizar responsablemente nuestros recursos marinos vitales. Su ejecución efectiva y una actitud de conciencia ambiental por parte de los industriales y gobierno será crucial.

Actualmente el conocimiento científico existente de sistemas y procesos de mar profundo es rudimentario y el conocimiento que se tiene hasta ahora del posible impacto ambiental de la extracción es muy limitado.

Se han realizado estimaciones del impacto ambiental producido por la extracción de los nódulos (40). Considerables investigaciones han sido realizadas en años recientes, pero existen escasos indicios de este problema. Aún los datos de ecosistemas base, particularmente de comunidades bentónicas, son muy escuetos. Estudios de los efectos reales de extracción han sido limitados a pocas pruebas a corto plazo tanto en la superficie como en el fondo y ningún estudio a largo plazo de cualquier clase ha sido realizado.

Ninguna prueba de cualquier aproximación de operaciones a gran escala ha sido posible (16).

De tal manera que actualmente nadie conoce en realidad las implicaciones ambientales de la extracción. Es necesario dirigir nuestra atención a estos problemas y generar la administración ambiental requerida.

9.1. Posibles Impactos Ambientales.

Impactos ambientales adversos ocurrirán en o cerca del piso oceánico, en la columna de agua, en la superficie como un resultado de la explotación de los nódulos de manganeso.

La turbidez ocasionada por la explotación de yacimientos superficiales mediante dragado y por la utilización de sustancias químicas provocada por el beneficio y recuperación de minerales en el mar podría causar daños a los organismos que habitan en el fondo o hacer que quedaran enterrados, pero todavía se desconocen casi por completo los posibles efectos sobre los regímenes biológicos bentónicos y su susceptibilidad a los cambios del medio.

Puesto que los estudios del impacto ambiental relacionados con la extracción de nódulos de manganeso están más adelantados que aquellos para sulfuros polimetálicos, nos basaremos en la extracción de nódulos como punto de referencia.

Los nódulos deberán ser posiblemente recuperados del piso oceánico por medio de un colector, el cual será arrastrado o conducido a lo largo del lecho oceánico. Los sedimentos obtenidos junto con los nódulos en el sistema CLB se espera que sean lavados en las canastillas durante su regreso a la superficie. En el método hidráulico, la transportación de los nódulos a la superficie, tanto el sedimento del fondo como el agua deberán ser llevados junto con los nódulos. Uno de los papeles del colector de fondo es el de reducir la cantidad de sedimento llevado a la superficie, pero cualquier sedimento regresado al océano o cerca de la superficie puede causar daños. Ambos métodos, tanto el hidráulico como el CLB, perturbarán la comunidad bentónica durante el proceso de extracción. La biota

bentónica será destruida, tanto a través de perturbaciones directas como a través de la creación de una nube de sedimentos que afectará a muchas grandes áreas. Los nódulos extraídos a la superficie estarán acompañados por agua y sedimentos oceánicos, la descarga de cualquier agua de fondo, sedimentos y fragmentos de nódulos sobre la superficie creará una nube que puede tomar hasta años en sedimentarse (Gibb, et al., 1971 (en 2) al fondo. El efecto de las nubes es desconocido, podría ser en detrimento del fitoplancton u otros niveles de la cadena alimenticia, sin embargo, se piensa que el agua más fría rica en nutrientes del piso oceánico, no causará ningún efecto nocivo y puede ser incluso benéfica para la productividad marina (40).

El procesamiento en el mar por otro lado, podría también tener consecuencias ambientales nocivas como el resultado de la deposición de inmensas cantidades de desechos con restos de metales y la descarga intencional o accidental de reactivos altamente tóxicos. El procesamiento en o cerca de áreas costeras y su consecuente contaminación podrían bien cambiar el carácter básico de las áreas costeras. El dragado a gran escala de yacimientos superficiales frente a la costa, en particular frente a las zonas costeras muy pobladas, implicará una cierta interferencia con otros usos del mar y los fondos marinos entre ellos la pesca, el transporte marítimo, la eliminación de desechos, las actividades recreativas y las obras de construcción y demás trabajos de ingeniería civil en el fondo.

9.2. El Fondo Oceánico

Recientes investigaciones sugieren que el bentos es más diverso y es una fuente más importante de lo que se pensaba. Pero solo existe información muy limitada, que considera a éstas como unidades bentónicas y virtualmente nada es conocido acerca de las relaciones bentónicas con las capas oceánicas superiores o el posible impacto de: a) agitación, remoción y disturbación sustancial del bentos; b) inducir a estos organismos y sedimentos asociados hacia

la superficie. Como un punto de partida sin embargo, conocemos que las comunidades bentónicas son poco o totalmente inadaptadas a los cambios ambientales de cualquier clase, puesto que la temperatura, salinidad, concentraciones químicas y muchas otras características son virtualmente constantes en cualquier localidad dada.

La extracción afectará al piso oceánico sustancialmente. El raspar o aspirar el fondo matará a los organismos que viven enterrados o sobre el sedimento. Una máquina de extracción de nódulos de mil toneladas podría probablemente remover a más de cuatro mil toneladas de sedimento. La mayoría de este sedimento será rápidamente redistribuido sobre el piso oceánico matando cualquier organismo existente. Sin embargo, la nube de sedimentos suspendidos será formada como resultado de estas operaciones. Dependiendo del tamaño de partícula, este material puede tomar de meses a años en sedimentarse. Este sedimento suspendido podría ser letal para la fauna bentónica en áreas distantes al sitio de las operaciones de extracción.

Otra cuestión que se desconoce es la tasa de recolonización en las áreas perturbadas. El metabolismo de la comunidad bentónica en el mar profundo, puede ser hasta de tres ordenes de magnitud más lenta que en aguas someras. Debido al lento crecimiento de los nódulos, la fauna directa o indirectamente es dependiente sobre los nódulos y podría tomar más de mil años para regresar a los niveles de abundancia natural en las áreas minadas.

9.3. La Columna de Agua.

Los nódulos acompañados por alguna cantidad de sedimentos, organismos vivos y agua serán transportados a la superficie. Cualquiera que sea el método de extracción utilizado, un poco de agua y sedimento serán liberados durante el ascenso a lo largo de la columna de agua. Asumiendo que todos los materiales son descargados en o cerca de la superficie, una nube será formada por las partículas suspendidas. Queda incierto que tan largo será el tiempo que emplearán en sedimentarse aunque las partículas serán bastante rápido dispersadas lateralmente.

Recientes estudios ambientales de la extracción del océano profundo (por ejemplo, las pruebas de la Deep Sea Ventures del sistema hidráulico en mil metros de profundidad sobre la meseta Blake en 1972 y el sistema CLB en 4100 m de profundidad en 1972) (35) indican que las nubes superficiales pueden no presentar efectos nocivos al ambiente marino como se pensó originalmente. Sin embargo, esta conclusión es preliminar y requiere de ser reforzada o bien rebatida por aún más investigaciones. Estos estudios ambientales fueron conducidos bajo el auspicio de la Administración Atmosférica Oceanográfica Nacional de los Estados Unidos.

La depositación de los sedimentos y agua de fondo en las áreas superficiales podrían dar como resultado diversos tipos de impactos ambientales. En las capas superiores del océano es donde el fitoplancton existe, donde la fotosíntesis toma lugar y donde parte del oxígeno terrestre es producido. La depositación de sedimentos sobre la capa superior de esta zona limitará la penetración de la luz, ésto, podría resultar en una reducción sustancial del fitoplancton y en una fotosíntesis inhibida y entonces afectará a los primeros niveles de la cadena alimenticia. Y conforme las partículas del sedimento se hunden, la bacteria fijada a ellos puede utilizar oxígeno en zonas de escasa producción del mismo, afectando adversamente a otros organismos.

Además del impacto sobre la producción del fitoplancton, primeros estudios del DOMES sugieren que las descargas superficiales de los desechos extraídos puede también tener resultados nocivos a largo plazo debido a la exposición de los metales pesados a la biota marina. Aún más estudios deben considerar si tales descargas podrían causar acumulación de metales tóxicos en la cadena alimenticia, resultando un abatimiento significativo del almacén de zooplancton y consecuentemente afectar al atún u otras especies de peces. Los mamíferos y aves marinas que dependen de este stock para su alimentación también podrían ser afectados. De las dos de las más significantes consideraciones ambientales incluyen toxicidad y bioacumulación.

Algunas localidades de extracción propuestas también son áreas de pesquerías de atún y otras especies. Es poco claro aún si las pesquerías y la minería de mar profundo serán compatibles. Estudios han mostrado que el atún es atraído hacia las discontinuidades del medio ambiente creadas por la extracción oceánica. Sus periodos de desove y áreas de residencia podrían ser influenciados por esta atracción, con el riesgo de una destrucción sustancial de las formas larvarias debido a las nubes creadas. Hasta la fecha sin embargo, las investigaciones no han determinado si las descargas de sedimentos a la superficie serán en detrimento para los stocks de peces comerciales ya sea directa o indirectamente a través de efectos sobre la cadena alimenticia.

DOMES también ha notado que los ambientes varían según el área de extracción propuesta, de tal manera que la selección del sitio podría ser una etapa crítica. Por ejemplo, los desechos de un sitio de extracción, seleccionado impropriamente podría afectar adversamente a arrecifes coralinos y a sus comunidades de peces asociadas. Por último, podemos mencionar los impactos sobre grandes distancias que podrían alterar los patrones de migración de ciertos peces. Sin embargo, y en contra de esta tendencia de subestimar los efectos nocivos, existe quien opina (35) que dado que las operaciones de extracción ocuparan un solo pequeño porcentaje del área oceánica total, por ejemplo del orden de 0.0001% del área total solo en el Océano Pacífico, de tal manera que aún si se dieran efectos nocivos ellos deberán de confinarse a áreas relativamente pequeñas; puede haber algunas perturbaciones de la biota en el piso oceánico durante las operaciones de extracción, sin embargo, las áreas donde los nódulos son encontrados son los grandes desiertos del océano mundial, en cuanto se refiere a las formas de vida macroscópica; cualquier bacteria u otra forma de vida que pueda ser destruida en alguna área de extracción dada puede ser reemplazada por otras poblaciones de áreas adyacentes, puesto que el sistema de extracción, cualquiera que sea este no afectara a cerca del 75% del área de depósito. El piso oceánico mismo deberá ser relativamente poco perturbado por la extracción de nódulos ya que

el objetivo en cualquier operación de extracción será el de coleccionar solo aquellos nódulos que se encuentren en la superficie de los sedimentos y perturbarlos lo menos que sea posible, siendo la razón principal el que resulta poco económico el extraer material y sedimentos ganga a la superficie.

Finalmente, podemos decir que en el presente no existen datos empíricos de los efectos causados por la descarga de desechos provenientes de extracción de nódulos marinos. No se tiene una idea real de la seriedad del problema. Si los desechos son descargados dentro del océano profundo, sobre la plataforma continental o cerca de la costa, los metales tóxicos, otros elementos traza y reactivos tóxicos utilizados en el procesamiento y operaciones de extracción, es un hecho que podría tener serios impactos sobre los organismos y el ecosistema.

METALURGIA EXTRACTIVA DE LOS NODULOS POLIMETALICOS

Los nódulos de manganeso son minerales complejos de naturaleza química particular, como se ha discutido previamente. Debido a esta particularidad, los nódulos de manganeso no pueden ser tratados mediante rutas metalúrgicas convencionales y por tal motivo, requieren de un proceso de extracción único y adecuado a sus propiedades específicas. A pesar de que las investigaciones sobre los nódulos de manganeso se han incrementado y han recibido mayor atención en las últimas décadas, pocos detalles se han publicado respecto a su metalurgia extractiva, y la mayoría de los estudios los ha realizado la industria privada, permanecen en sus archivos y solo han sido registradas como patentes. No obstante, se cuenta quizá con los elementos suficientes para hacer una revisión detallada, si bien limitada con base a las rutas de procesamiento conocidas actualmente.

La naturaleza y el potencial de los depósitos de los nódulos ha sido bien delineada, sin embargo, una breve descripción de aquellas propiedades más importantes será útil para la selección de un proceso de extracción.

Como la mayoría de los depósitos oxidados y en contraste con los depósitos de sulfuros, los nódulos no pueden ser beneficiados por medios físicos de bajo costo.

Los nódulos están compuestos por conglomerados de partículas coloidales, de tal manera que si se pudiera separar partículas individuales de óxidos de manganeso y óxidos de hierro, una clara separación de cobalto del níquel y cobre podría ser efectuada. Sin embargo, métodos como flotación, separación magnética y otros son efectivos para tamaño de partícula de cerca de 100 μm , y no a rangos de tamaño de 100 Å como las que constituyen a los nódulos por lo que los métodos para el procesamiento de los nódulos tendrá que estar basado en técnicas químicas que permitan dicha separación. Los nódulos generalmente contienen aproximadamente 30% de material ganga, el cual consiste de diversos minerales arcillosos incluyendo la montmorilonita, clorita, caolinita, filipsita y

fracciones biogénicas de carbonato de calcio y silicatos. Ninguno de los minerales de cobre, níquel y cobalto han sido encontrados separados en los nódulos, de tal forma que el concepto de tamaño de liberación no tiene aplicación. En lugar de esto, los valores metálicos están distribuidos en las fases de los óxidos de manganeso: todorokita, birnesita y MnO_2 . La asociación de los elementos menores con los principales minerales no está bien entendida, sin embargo se plantean dos teorías bajo las cuales se contemplan dichas asociaciones: fenómeno de adsorción y fenómeno de sustitución estructural.

Los nódulos son friables y fácilmente molidos teniendo un índice de trabajo de un molino de rodillos operando en circuito cerrado de 7 kilowatt-hora/tonelada.

La porosidad y área superficial interna de los nódulos son muy altas. La porosidad es generalmente mayor que el 50%, con un tamaño de diámetro de poro que va de 0.1 a 0.001 micrometros, y el área superficial es del orden de 200-300 m^2/g . Debido a la alta porosidad, los nódulos generalmente contienen de 30 a 40% de agua de mar, junto con su contenido de sales. La estructura porosa de los nódulos ha conducido a considerarlos como eficientes absorbedores o catalizadores. Muchos esquemas de extracción de nódulos involucran una lixiviación directa debido a que el costo de remoción del agua es un problema para todos los procesos que involucran secado, reducción con alta temperatura y pirometalurgia.

Podría suponerse que la porosidad del mineral favorecería la lixiviación rápida, sin embargo, se han producido datos (40) que muestran que son necesarios varios días para una lixiviación directa a baja temperatura. Como resultado, varios de los procesos bajo consideraciones comerciales utilizan agentes reductores para atacar la materia del óxido de manganeso tetravalente, liberando simultáneamente los valores metálicos, eliminando la lixiviación lenta y haciendo que el manganeso sea aprovechado para su recuperación si así se desea.

Con el fin de obtener altas recuperaciones de los valores metálicos, es necesario liberarlos por un rompimiento de la estruc-

tura cristalina de los óxidos de manganeso. Esto puede ser llevado a cabo por la reducción de manganeso del estado tetravalente al estado divalente.

Todos los procesos de extracción de los nódulos involucran básicamente la reducción del manganeso en los nódulos para liberar los metales, separación de los metales liberados del manganeso y ganga, separación y refinación de estos minerales para obtener los productos de cobre, níquel y cobalto. Esta secuencia de pasos puede ser realizada por medio de dos rutas básicas: vía hidrometalurgia y/o vía pirometalurgia.

En la fase metalúrgica el problema para desarrollar un proceso para los nódulos debe inicialmente contemplar el contenido de los valores metálicos.

La primera reacción es que se trata de un mineral de manganeso contaminado, sin embargo, una consideración para su competencia en el mercado, es la humedad la que impurifica un 30% al mineral, no permitiéndole competir económicamente con el mineral seco, con una pureza del 45 al 50% disponible a bajo costo comercialmente. No es posible que el manganeso de los nódulos oceánicos compita con los minerales terrestres de alto grado, mientras estos permanezcan accesibles comercialmente.

El siguiente valor más alto es el níquel. Los nódulos contienen tanto o más níquel que los depósitos de laterita comercial. Aunque el costo de extracción será más elevado, algunos de los otros valores metálicos pueden ser recuperados para pagar la mina, por ejemplo, el cobre.

El níquel como primer blanco de recuperación ha sido muy recomendado. La demanda está creciendo de 6 a 7% anualmente. El suministro de mineral de alto grado distintos de aquellos que contienen manganeso, no son tan abundantes. El precio ha fluctuado, pero en general ha estado creciendo regularmente. No existen metales sustitutos para la mayoría de las aplicaciones del níquel.

Aceptado al Ni y al Cu como elementos principales, se debe seleccionar una ruta de proceso. La fundición debe ser considerada primero. Asumiendo que los minerales contienen de 30-40% de hume-

dad y no son tratables mediante beneficio físico, el mineral total debe ser, por lo tanto, secado y debe elevarse la temperatura hasta la fusión para recuperar menos del 3% en peso de valores metálicos. Estudios económicos han indicado que el Ni, Cu y Co no son pagados por la fusión.

En la fusión se produce una escoria de manganeso que puede ser utilizada para producir ferromanganeso y de este modo aumentar la rentabilidad. Desafortunadamente esta escoria estará muy lejos de nuestro propósito ideal debido a que será claramente de un bajo grado (30-40%) y contendrá muchas impurezas, especialmente Cu y P. Aún si suponemos que esta escoria de manganeso es liberada a un costo nulo, es probable que no pueda competir con los minerales terrestres a los precios actuales. Por lo tanto parece que cualquier proyecto comercial será más riesgoso si se entrelaza a la necesidad de hacer provechosa la producción de manganeso.

Por consiguiente nos encontramos en la necesidad de orientarnos a los procesos de baja temperatura que no incluyen la recuperación de manganeso pero que afortunadamente nos dan la producción opcional de éste si así se desea.

En los procesos hidrometalurgicos de los nódulos, los metales son solubilizados por una fuerte lixiviación o por una combinación de procesos reducción-lixiviación. La lixiviación puede ser dada por uno de los ácidos más comunes tales como el ácido sulfúrico o ácido clorhídrico, o por una base tal como sosa o amonio. La base preferida es amonio debido a que puede ser recuperada y reciclada en el proceso.

Es claro que en cualquier proceso hidrometalurgico un factor económico clave será el costo neto del reactivo. El reactivo debe ser muy barato o debe ser recirculado a un bajo costo. El mejor reactivo será aquel que reaccione la menor cantidad de éste con la mayor cantidad de ganga incluyendo al manganeso.

El ácido sulfúrico es el reactivo mejor conocido y el más barato de todos los reactivos hidrometalurgicos. Este ha sido utilizado con los nódulos. Sin embargo, la lixiviación a temperatura y presión ambiente requiere varios días que da como resultado una

solubilización de cantidades sustanciales de manganeso y fierro y que reacciona con ganga arcillosa, consumiendo media tonelada de ácido por tonelada de nódulos. Como resultado de considerables trabajos, se ha encontrado que a una presión alta de lixiviación (500 psig) ($3.5 \times 50 \text{ Pa}$) a 450°C puede extraerse el Ni, Cu y Co, con una solubilización despreciable de Mn y Fe consumiendo 0.3 ton de ácido por ton de nódulos. Esto identifica la ruta preferida de lixiviación con ácido sulfúrico, pero introduce el alto costo del equipo de presión para un ambiente corrosivo. El costo de 271 Kg de ácido sulfúrico por ton de nódulos es sustancial y la recirculación de este ácido es definitivamente antieconómica.

De esta manera se observa otro reactivo que si sea recirculable. El ácido clorhídrico es posible, pero tiene mayores desventajas. El ácido al reaccionar con los nódulos, solubiliza a todos los metales incluyendo manganeso y fierro. El manganeso es reducido a MnCl_2 , que ocasiona a menudo dificultades para vender el producto.

La recirculación del cloruro es difícil. No se ha encontrado una recirculación barata del HCl como agente selectivo.

Este razonamiento sugiere el proceso de lixiviación por medio de la reducción amoniacal, como el desarrollado por Caron (1) y utilizando ventajosamente primero en Nicaro para las lateritas de níquel.

La lixiviación selectiva con carbonato de amoníaco-amonio extrae Ni, Cu y Co como aminas complejas y deja el Fe y el Mn en las colas.

Hay poca o ninguna reacción con la ganga arcillosa y el reactivo es recuperable por medio de una simple destilación. Si la economía trabaja para las lateritas, debe trabajar también para los nódulos, con Cu y Co pagando el costo minero y una utilidad adicional. Finalmente trabajaremos en nuestras colas un mineral de Mn de bajo grado que puede ser utilizado si el precio de los minerales competitivos se eleva haciéndolo económicamente justificable.

R Sridher et al. (1) han desarrollado un proceso que reúne

todos los anteriores. El proceso emplea los pasos pirometalurgicos bien conocidos de secado, reducción selectiva, fusión, oxidación, sulfuración y la conversión para producir una mata que contenga aproximadamente 90% de Ni y Cu y aproximadamente 75% de Co, también como una escoria que contenga más del 95% de Mn. La escoria es fácilmente tratada para la recuperación de Mn. La mata pesando solo aproximadamente el 5% de peso seco de los nódulos en bruto, es procesada hidrometalurgicamente. Una lixiviación oxidante por medio de presión y varios pasos con soluciones purificantes producen la recuperación de Ni, Cu y Co por rutas convencionales.

10. Ruta Hidrometalurgica.

Procesos que han sido desarrollados para rutas hidrometalurgicas basadas en los reactivos previamente discutidos: i) lixiviación amoniacal; ii) lixiviación con ácido sulfúrico y iii) lixiviación con ácido clorhídrico. Las secciones siguientes están destinadas a describir detalladamente tanto la química como implicaciones técnicas de cada uno de estos procesos.

10.1. Lixiviación Amoniacal.

La lixiviación de amonio ha sido ampliamente utilizada como una de las técnicas hidrometalurgicas estándar para la extracción de Cu, Ni, y Co (Caron, 1924; Forhard et al., 1948; Shimakage et al., 1968, 1969; Kunda et al., 1970 (19). Esta técnica es ventajosa sobre la lixiviación ácida, en la que el Cu, Ni y Co forman complejos amoniacales solubles en rangos de pH alcalinos, en los cuales los constituyentes ácidos solubles no reaccionan. Consecuentemente, la lixiviación con amonio ha sido también investigada para la extracción de metales de los nódulos de manganeso por muchos investigadores (Brooke and Prosser, 1969; Rolf, 1969; Brooks et al., 1970; Brooks and Martin, 1971; Redman, 1972, 1973; Wilder, 1972, 1973; Skarbo, 1973; Hand et al., 1974) (en 19). El diagrama pH-Eh para Cu, Ni y Co en presencia de NH_3 , se observa en la Figura 19. Como se puede observar en los diagramas, es teóricamente posible

Fig. 19. Diagramas Pourbaix (pH-Eh) que muestran las zonas de estabilidad de los complejos amoniacales de Cu, Ni y Co, actividad de las especies iónicas $a = 1$ (Fuerstenau, 1977) (en Glasby, 1977).

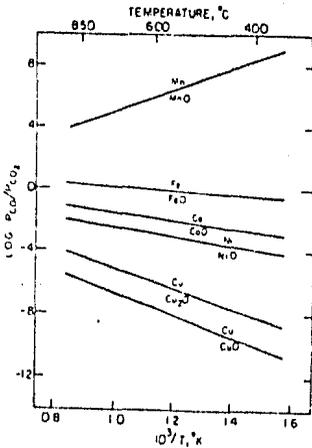
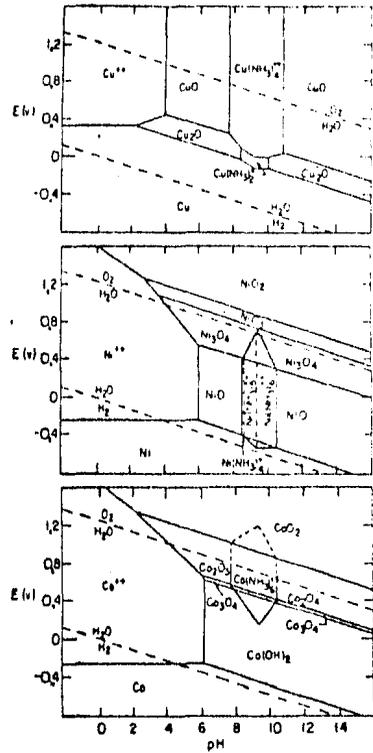


Fig. 20. Diagrama de equilibrio de la presión parcial de CO/CO_2 vs $10^3/T$ para la reducción de óxidos de varios metales en los nódulos (según Hoover, 1972) (en Glasby, 1977).

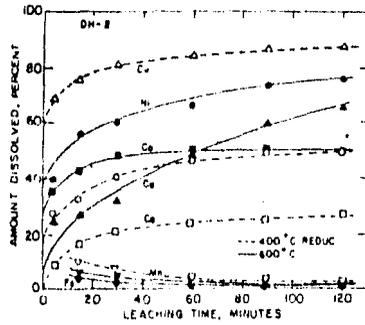


Fig. 21. Lixiviación con amoníaco de un nódulo reducido con una mezcla de gases de CO-CO_2 (60% - 40%) a 200 cc/minuto de flujo. La lixiviación se realizó con una mezcla de amoníaco a 1.6 N y con borato de amonio 1.6 N (según Han et al., 1974) (en Glasby, 1977).

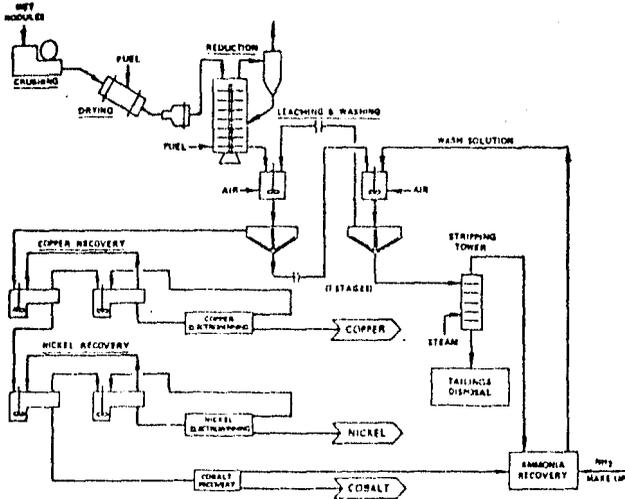


Fig. 22. Proceso de lixiviación amoniacal.

disolver estos óxidos bajo las condiciones apropiadas de pH y Eh. Sin embargo, en la práctica, las velocidades de reacción de estos óxidos son muy lentas. Por lo tanto, la mayoría de los estudios que han sido llevados a cabo utilizando amonio como solvente son precedidos por un tratamiento de prerreducción. Como se muestra en la Figura 20, los óxidos de Cu, Ni y Co pueden ser preferencialmente reducidos antes que los óxidos de Mn y Fe y, de esta manera, la lixiviación con amonio de Cu, Ni y Co puede ser mejorada sin la introducción de Mn y Fe en la solución. Se debe notar sin embargo, que la velocidad de disolución óptima en solución amoniacal puede ser obtenida solo por propia reducción. Por ejemplo, el Cu_2O es más fácilmente disuelto en solución de amonio que el cobre metálico.

Resultados típicos de la lixiviación con carbonato de amoniaco-amonia de nódulos de manganeso después de la prerreducción es dada en la Figura 21, en la cual se muestra la velocidad de lixiviación con el 48% a 100 mallas de una muestra dada. La Tabla 12, resume los resultados para una hora de lixiviación de una muestra prerreducida.

Los resultados claramente muestran que la reducción a 400°C es mejor para la disolución de cobre que la reducción a 600°C , mientras que la recuperación de níquel es más alta para nódulos reducidos a 600°C . La recuperación de cobalto en algún nódulo es incrementada por la reducción a la más alta temperatura, pero es natural en otros nódulos. Han et al., (1974) (en 19) han mostrado también que el comportamiento de la lixiviación amoniacal está relacionado con la naturaleza de los poros en varios nódulos de manganeso.

Es también interesante hacer notar que como en el caso de la lixiviación ácida, solo la mitad del cobalto en los nódulos puede ser recuperado por lixiviación amoniacal.

Redman (1972, 1973) (19) reporta recuperaciones de 91% de Ni, 88% de Cu, 72% para Co y 83% para Mo para nódulos lixiviados durante tres horas a 25°C , con $\text{NH}_3\text{-CO}_2$ acuoso después de la prerreducción a 600°C . Wilder (1973)(19) propuso un segundo paso de lixiviación con amonio de nódulos prerreducidos a 800°C . En el pri-

Tabla 12*

RESULTADOS DE LIXIVIACION CON CARBONATO DE AMONIO-AMONIO DE UNA MUESTRA DE NODULOS DESPUES DE LA PREREDUCCION.

Sistema de lixiviación		% de recuperación				
		Ni	Cu	Co	Mn	Fe
Carbonato	400°C	43	85	22	4	1
Carbonato	600°C	65	44	50	4	2
Sulfato	400°C	68	95	50	10	0
Sulfato	600°C	74	60	50	42	0

Condiciones de reducción: dos quemadores con una mezcla de gases, CO:CO₂ (60%: 40%) a 400°C y 600°C.

Condiciones de lixiviación: una hora a 25°C con NH₃ 1.6 M y (NH₄)₂ CO₃ 1.6 M ó con NH₃ 1.6 M y (NH₄)₂ SO₄ 1.6 M.

*Tomada de Fuertenau y Han, 1977(en Glasby, 1977).

Tabla 13*

RESULTADOS DE LA LIXIVIACION CON AMONIO A ALTA TEMPERATURA Y ALTA PRESION DE LOS NODULOS DE MANGANESO SIN PREREDUCCION.

% de recuperación:					% de recuperación:					
Ni	Cu	Co	Mn	Fe	Ni	Cu	Co	Mo	Mn	Fe
Cond. de lixiviación A ¹ :					Cond. de lixiviación B ¹ :					
80	100	20	0	0	05	95	84	07	-	-

Condiciones de lixiviación "A": una hora de lixiviación de nódulos DH-2 con NH₃ 2M (NH₄)₂ CO₃ 2M a 170°C y 43.21 kgf/cm² abs. (Han y Fuerstenau, 1970).

Condiciones de lixiviación "B": una hora de lixiviación de los nódulos con NH₃ 6M y (NH₄)₂ SO₄ 6M a 250°C y 50.25 kgf/cm² abs. (Skarbo, 1973b).

*Tomada de Fuerstenau y Han, 1977 (en Glasby, 1977).

mer paso de lixiviación, el cual fue conducido por una hora a 25°C con una solución débil de carbonato de amoniaco-amonio, 9.6% del Ni y 97% del Cu fue recuperado. En la segunda lixiviación, la cual fue conducida por cuatro horas a 80°C con una solución concentrada de carbonato de amoniaco-amonio, 50% de Ni y 2% del Cu fue recuperado en los nódulos.

Haan et al., (1974) (19) también investigaron la lixiviación de nódulos prereducidos con soluciones de sulfato de amoniaco-amonio. La Tabla 12 muestra también que la recuperación de Mn es de 40% para prereducción a 600°C, probablemente debido a la reacción de MnO con sulfato de amonio.

Skarbo (1973) (19) demostró un proceso que involucra reducción simultánea y lixiviación con el uso de sulfato manganoso acuoso junto con sulfato de amoniaco-amonio, durante cuatro horas a 60°C con 5.9 M de NH₃, 1 M. de (NH₄)₂SO₄ y 0.5 M. de MnSO₄, recuperando 89% del Cu, 88% de Ni, 92% de Co y 25% del Mo en los nódulos.

Brooks and Prosser (1969) (19) llevaron a cabo la lixiviación con amoniaco sin prereducción usando 5 M. de NH₄OH saturado con (NH₄)₂SO₄ a 110°C por dos horas en un autoclave y obtuvieron recuperaciones 41% de Ni y 77% del Cu en una muestra dada. En 1970, pruebas similares fueron corridas en la Universidad de California usando 2 M. de NH₄OH y 2 M. de (NH₄)₂CO₃ a 170°C y los resultados típicos son mostrados en la Tabla 12. Como se mostró en la Fig. 19, los complejos amoniacales de los metales en cuestión son más estables que los óxidos de los metales correspondientes bajo condiciones a la que las pruebas anteriores fueron sometidas. Las reacciones de conversión de los óxidos metálicos a los complejos amoniacales respectivos se vuelven más favorables a alta temperatura. Esto se observó más claramente por los resultados de las investigaciones de Skarbo, las cuales están en la Tabla 13.

10.2. Descripción General del Proceso.

El proceso global de lixiviación de los nódulos en forma de diagrama de flujo es mostrado en la Fig. 22.

Este tiene muchas semejanzas al proceso Caron usado en Nicaro para minerales de níquel lateríticos cubanos. La Kennecott Copper Corp., mantiene patentes sobre modificaciones de este proceso aplicable a los nódulos.

El mineral de los nódulos es quebrado y secado ya sea en un lecho fluido o en horno rotatorio para remover de 30 a 45% de la mezcla libre asociada con los nódulos.

El producto secado es llevado hasta la malla 20 y es reducido ya sea en un lecho fluido o en un horno de calentamiento múltiple. Quemado a una temperatura de 593.3°C usando un gas reductor con una composición de 8% de H_2 y CO con un remanente de N_2 y CO_2 , produciendo recuperaciones de aproximadamente 90% de Ni, Cu y Co.

Los valores metálicos son lixiviados del mineral reducido usando un licor lixivante de carbonato de amoniaco-amonio que contiene 50 a 100 gpl de NH_3 y de 30 a 60 gpl de CO_2 . El aire es economizado en la lixiviación gracias a la oxidación de los metales reducidos para hacer a ellos solubles como aminas complejas en el licor de carbonato amoniacal.

La pulpa entra a un circuito de decantación a contracorriente donde el metal solubilizado es lavado de la ganga de nódulos reducida en capas delgadas. Las coías de la operación de lavado son sujetas a evaporación para recuperar el amonio.

El licor impregnado de la decantación a contracorriente en la operación de lavado y que contiene Ni, Cu y Co solubilizados, entra a un circuito de separación de intercambio iónico. El cobre es primeramente extraído del licor usando 10% en volúmen de LIX 64 N., en queroseno. De la fase orgánica carga de cobre es extraído usando níquel-cobre de la solución del circuito de extracción de níquel para eliminar amonio y níquel. Una segunda extracción con H_2SO_4 diluido es usado para eliminar NH_3 y Ni hasta bajos niveles. La fase orgánica cargada de cobre es despejada usando una solución de 150 gpl de H_2SO_4 . El electrolito resultante es tratado por electrometalurgia convencional para recuperar el cobre. Una vez extraído el cobre, se procede a la extracción de níquel. La fase orgánica que contiene 40% en vol. de LIX 64 N y

níquel extractado es extraído con el 10 gpl de Na_2SO_4 y aproximadamente una solución de 50 gpl de níquel. Como en el caso del cobre, el níquel es llevado a electrobeneficio. El cobalto es recuperado del "sal refinada" de LIX por precipitación.

Como se citó al inicio de la anterior descripción general del proceso de lixiviación del amonio, la compañía Kennecott tiene registrado este proceso bajo su firma. A continuación se describe detalladamente lo que constituye el proceso Kennecott como un caso particular y que representa quizá el más aceptado.

10.3. Proceso Kennecott Copper Corporation (KCC)

El rasgo distintivo de todos los trabajos de la Kennecott, es que la lixiviación es llevada a cabo con soluciones amoniacales, siendo el objetivo recuperar Ni, Cu, Co y Mo en solución y desechar Mn y Fe en los residuos sólidos. La operación clave de varios procesos Kennecott, es la extracción por solventes para la separación de cobre y níquel de los licores amoniacales. Esto ha sido objeto de numerosas patentes y ha sido descrito en diversas publicaciones.

El esquema original de la extracción selectiva por solventes involucra, la extracción secuencial de cobre seguida por níquel, utilizando LIX 64 N como el extractante para ambos metales (Agarwall et al., 1976) (37) (1). Uno de los principales problemas en utilizar LIX 64 N con soluciones amoniacales acuosas es que la extracción de amonio ocurre dentro de la fase orgánica. Esto tiene que ser removido antes de que los metales sean extraídos con ácido sulfúrico, de lo contrario el sulfato de amonio se incrementa en los circuitos extracción-electrobeneficio. Debido a la necesidad de incluir NH_3 en los circuitos de cobre y níquel, un total de 26 etapas de extracción de NH_3 fueron requeridas para la extracción selectiva. Análisis detallados de este diagrama de flujo, indican que podría ser simplificado, adoptando una co-extracción de Ni y Cu, seguida por extracción selectiva (Agarwall et al., 1976 (en 37) y esta opción ha sido objeto de subsecuentes publicaciones de la Kennecott (Brown C.G. et al., 1977; Agarwall

J.C. and Klumpar I.V., 1978) (en '37).

El diagrama de flujo del proceso de coextracción selectiva es mostrado en la Figura 23. La composición del licor alimentado es Ni 6.2., Cu 5.7, Co 0.2, NH_3 90 y CO_2 55 g/l. El extractante es 40% LIX 64 N en queroseno y toda la extracción y pasos de "despojo" son llevados a cabo en asentadores mezcladores a una temperatura de 40°C. La coextracción de Ni y Cu en la fase orgánica, requiere tres pasos. Una extracción mayor al 99.9% de ambos metales es registrada. Cerca del 5% del amonio es también extraído y la fase orgánica cargada contiene 2.5 g/l de NH_3 , esta cantidad es disminuida a 0.005 g/l de NH_3 en las dos secciones de extracción de amoníaco. En la primera sección de extracción de amoníaco éste es separado de la fase orgánica en dos pasos por contacto con una solución de bicarbonato de amonio, conteniendo 17 g/l de NH_3 . El amoníaco es recuperado de la solución acuosa original. Las pequeñas cantidades residuales de amoníaco son eliminadas en la sección secundaria de extracción y por contacto en dos pasos con una solución de sulfato de amonio, conteniendo 27 g/l de NH_3 . La concentración de este licor acuoso extraído es mantenida por medio de una alimentación ajales. El níquel es entonces selectivamente extraído de la fase orgánica libre de NH_3 por contacto con el electrolito gastado del electrobeneficio del níquel. El electrolito gastado contiene 40 de H_2SO_4 , 50 de Ni, 100 de Na_2SO_4 y 15 g/l de H_3BO_3 . El electrolito cargado para la extracción de níquel contiene 75 g/l de Ni a pH 3. La relación Ni-CU de esta solución es de 25 000:1, y es adecuado para ser alimentado a electrobeneficio de Ni sin más tratamiento. La transferencia de Ni de la fase orgánica a la fase acuosa es un proceso lento que requiere cerca de 25 minutos de tiempo de contacto. En una planta piloto se requirió de 6 pasos para la extracción de níquel para lograr el tiempo de contacto necesario pero el diseño comercial propuesto involucra solo 3 pasos, donde cada paso consiste de dos mezcladores en serie alimentando a un solo tanque (Agarwall y Klumpar, 1978) (37). Después del despojo, la fase orgánica contiene 3.8 g/l de Cu y 0.4 g/l de Ni. El cobre junto con el níquel remanente, es eliminado en la sección de extrac

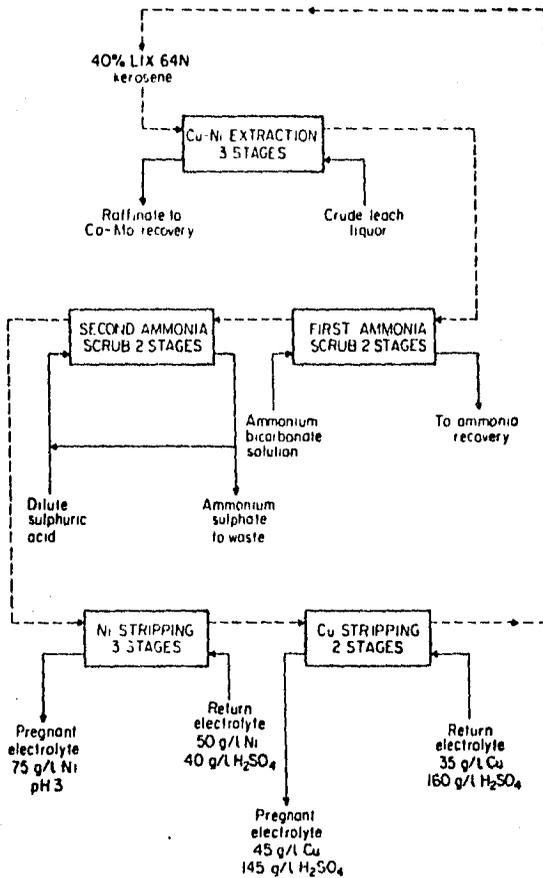


Fig. 23. Diagrama de flujo de la extracción por solventes Kennecott (Manhemius, 1982).

ción de cobre, por contacto en 2 etapas con el electrolito de retorno del circuito de electrobeneficio de cobre. El electrolito gastado contiene 160 g/l de H_2SO_4 y 35 g/l de Cu y el contenido de cobre es incrementado a 45 g/l en la sección de despojo de cobre. El níquel el cual también es transferido junto con el electrolito de cobre, no afecta al electrobeneficio de cobre, si la concentración es mantenida por debajo de 20 g/l. Esto se logra por un derrame de las celdas electrolíticas de cobre. La fase orgánica despojada, contiene aproximadamente 0.5 g/l de Cu y es reciclada a extracción.

El desarrollo y optimización de este diagrama de flujo fue considerablemente expédito debido al uso de un desarrollado modelo de computadora por la KCC (Brown et al., 1977)(37). El sistema de extracción es complejo químicamente, debido a que existe una competencia entre los metales y el amonio por el reactivo oxima, complejando la amina en la fase acuosa y la aparente posibilidad de la extracción de una amina compleja de níquel. El desarrollo de un exitoso modelo por computadora para tal sistema fue todo un logro. El modelo se encontró particularmente útil para este sistema, debido a que la extracción de níquel por LIX 64 N ha decrecido marcadamente por el incremento en la concentración de amoníaco en la fase acuosa. Por otra parte, la lixiviación es mejorada por el incremento en la concentración de amonio. Usando estudios por computadora, el modelo permite optimizar estos dos efectos.

En ninguna de las descripciones de estos procesos publicados es mencionada la extracción de cobalto por medio de una fase orgánica. Podemos considerar, por lo tanto, que el cobalto en los liques de alimentación dos se encuentra en estado cobáltico, ya que el complejo de amonio cobáltico no es extraíble por LIX 64 N. El cobalto en estado cobaltoso es extraído por LIX 64 N y en la fase orgánica es inmediatamente oxidado y se vuelve difícil la extracción. KCC mantiene las patentes sobre la extracción de cobalto de las soluciones de LIX. Un método involucra el uso de una solución que contiene HCl 2.5 M y 150-200 g/l de NaCl. Una relación de fase acuosa-orgánica de aprox. 2:1 es usada y las

soluciones son mezcladas durante 30-60 minutos a una temperatura de 50 - 60°C (Skarbo, 1974) (en 37). Bajo estas condiciones, aproximadamente el 90% del cobalto es eliminado y las pérdidas en la capacidad del metal de la fase orgánica es mantenida por debajo del 3%. En una segunda patente (Skarbo, 1975)(en 37) mezclas de ácido sulfúrico concentradas con ácido acético glacial, metanol u otros alcoholes más bajos son citados. La mezcla ácida de despojo, disuelve a la oxima que contiene cobalto, dejando que el queroseno u otros diluyentes como una fase separada. En el paso de la mezcla ácida, la oxima libera al cobalto y la oxima es recuperada por la adición de agua a la mezcla ácida para reducir su solubilidad. Entonces, la oxima se redisuelve en la fase orgánica. Alguna descomposición de la oxima se presenta y la capacidad de carga del metal de la fase orgánica es reducida en aproximadamente 2.5%.

Aunque la coextracción selectiva del diagrama de flujo descrito anteriormente parece ser la opción preferida, un proceso alternativo de extracción por solventes selectivos comprende la extracción secuencial de cobre y níquel, como metal u óxido, sin tener que utilizar métodos electrolíticos. Esto es logrado por el despojo de cobre libre de una solución de LIX 64 N cargada de Ni, con una solución concentrada de carbonato de amoniaco-amonio. La eliminación de amoniaco de la fase acuosa de despojo precipita al carbonato básico de níquel. Una pulpa del carbonato básico de níquel puede ser reducida con hidrógeno a presión para producir níquel metálico en forma de polvos. Alternativamente el carbonato básico puede ser calcinado para producir óxido de níquel. Este puede ser comercializado como tal, o reducido a altas temperaturas para obtener níquel metálico en polvo. El diagrama de flujo de este proceso es mostrado en la Figura 24.

KCC no tiene detalles publicados sobre los procesos de lixiviación para producir las soluciones amoniacaes alimentadas para su extracción por solventes. Sin embargo, la literatura de patentes indica que el proceso preferido es la lixiviación directa de los nódulos sin pretratar utilizando soluciones de carbonato de

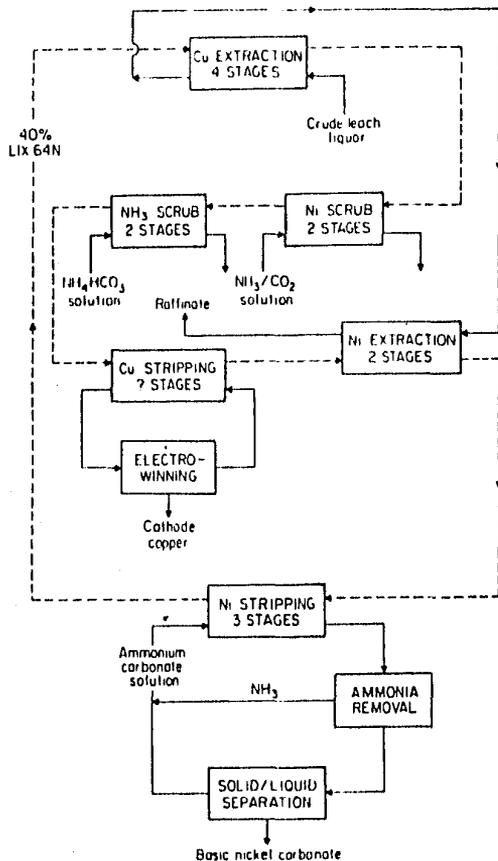


Fig. 24. Proceso Kennecott para la obtención del carbonato de níquel (Manhemius, 1982).

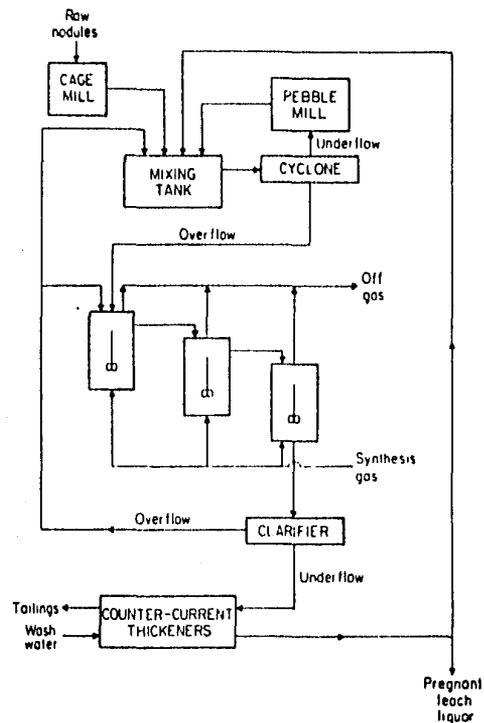
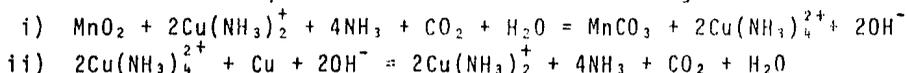


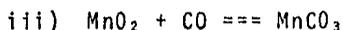
Fig. 25. Proceso de lixiviación cuprous (KCC) (Manhemius, 1982).

amoniaco-amonio conteniendo iones cuprosos. Los iones cuprosos, son estabilizados en la solución por la complejación amfónica, y que actúan como agentes reductores reduciendo al dióxido de manganeso en los nódulos, liberando Ni, Cu, Co y Mo en la solución, mientras que los iones manganosos precipitan como carbonato manganeso insoluble. Los iones cuprosos son continuamente regenerados durante la lixiviación por la introducción de monóxido de carbono en los reactores de lixiviación (Szabo, 1976) (37).

Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:



La reacción global neta para la reducción es la suma de las ecuaciones i) y ii).



En la ausencia de cobre en solución, la reacción iii) no ocurre y así el cobre puede ser considerado como agente catalítico de la reducción del dióxido de manganeso por monóxido de carbono.

Una descripción del diagrama de flujo de la lixiviación a presión atmosférica es dado en la pat. U.S. 3983017 (Szabo, 1976) (en 37) y es mostrada en la Figura 25. Los nódulos sin pretratar son pasado a -3360 micrometros en un molino de presión (cage mill) y alimentados a un tanque mezclador donde ellos son rebajados (slurried) con el reciclo del licor impregnado y el licor clarificado. La pulpa es pasada a través de un hidrociclón, donde las partículas de los nódulos mayores son removidas y reducidas en tamaño en un molino de bolas para ser regresadas al tanque mezclador. El flujo superior ("overflow") del hidrociclón junto con parte del licor clarificado son alimentados al primero de los tanques de lixiviación de agitación inducida (impelled-agitated leaching tanks). La corriente de lixiviación a presión y temperatura ambiente que contiene cerca de 5% de sólidos, es llevada a cabo en una serie de tres a seis tanques. La composición del licor lixivante obtenido según especificaciones de la patente debe estar en los siguientes límites: de 60-140 g/l de NH_3 , de 20-60 g/l de CO_2 , de 2-20 g/l ó

más de Cu, de 8-20 g/l de Ni, de 0.5-4 g/l de Co y de 10-20 g/l de Cl. El cloro proviene presumiblemente del agua de mar que contienen los nódulos en verde húmedos. La concentración necesaria de los iones cuprosos en el licor es mantenida por la introducción de un gas al reactor de lixiviación. La síntesis de gas contiene 40-60% de CO, de 30-45% de H₂, de 6-12% de H₂O y cerca de 1% de N₂. El gas de salida de los reactores consiste principalmente de hidrógeno con algo de amoníaco y monóxido de carbono que no reaccionó. La pulpa del último tanque es pasada al clarificador, donde es llevada a una densidad de 40-50% de sólidos. Esta pulpa es entonces lavada a contracorriente con una solución acuosa de carbonato de amoníaco - amonio. El lavado se realiza en una serie de tres a ocho espesadores y producen unas colas para la recuperación o deposición de carbonato manganeso, y el licor cargado que contiene níquel, cobre, cobalto y molibdeno. Una parte de este licor es reciclado al tanque mezclador y el remanente va hacia separación y recuperación de los metales. El flujo superior del clarificador es enfriado en un intercambiador, de esta manera, parte es recirculado al primer reactor de lixiviación y el resto es retornado al tanque mezclador.

Mejoras a estos procesos, involucran el uso de reactores de lixiviación a presión y son revelados en otras patentes (Barnes, Kust y Koi, 1976) (en 37). Los nódulos en verde pulverizados son lixiviados a 35-55°C con soluciones de carbonato de amonio-amoníaco en la cual la concentración de los iones cuprosos es mantenida por arriba de 2 g/l, usando monóxido de carbono a presiones de 3-5 a 7 Kg/cm² (50-100 psi). El gas es introducido a contracorriente con el flujo de rebaje en el tren de lixiviación, mientras que los nódulos de manganeso son inyectados a los diversos tanques de lixiviación simultáneamente. El calor de la reacción es eliminado por los intercambiadores de los intercambiadores de calor, de tal forma que cada intercambiador está operando a la misma temperatura. Bajo estas condiciones se dice que la eficiencia del proceso de lixiviación es mejor, permitiendo que el tamaño de los reactores pueda ser reducido.

La posibilidad de recuperar cobre y níquel por extracción con solventes directamente de las pulpas producidas por la lixiviación de iones cuprosos, sin previo asentamiento y filtración es descrita en otras patentes (Pemsler y Litchfield, 1976) (en 37). La pulpa de lixiviación es diluída con solución de carbonato de amonio para obtener una pulpa de aproximadamente 17 a 20% en peso de sólidos, con un pH de 9.5. Esto es alimentado a tanques de mezcla-asentamiento en cascada, donde el Ni y Cu son coextraídos a 40°C con solución de LIX 64 N. Baja velocidad de mezcla es utilizada para mantener una fase orgánica continua y una suspensión uniforme con un tamaño de gota de la pulpa del orden de 1 mm de diámetro. Bajo estas condiciones se encontró satisfactoriamente que la extracción de metales podría ser lograda, mientras que las pérdidas de LIX 64 N, por adsorción y "entrainment" en la pulpa van de 100 a 200 ppm. El control adecuado de la operación de mezclado, el contenido de sólidos de la pulpa y especialmente el pH, fueron importantes para minimizar las pérdidas del reactivo. Por ejemplo, a pH = 11 las pérdidas de reactivo fueron casi de 2 g/l de pulpa.

10.4 Proceso de Lixiviación Ácida (H_2SO_4)

Se han realizado numerosos estudios referentes a la lixiviación selectiva de elementos menores de los nódulos con ácido sulfúrico (Hoover, 1967; Brooke y Procer, 1969; Fuerstenau et al., 1973; Hubred, 1973; Han y Fuerstenau, 1975) (en 19). En general, bajo condiciones que han sido usadas en la lixiviación ácida, es posible extraer la mayor parte del Ni y Cu y aproximadamente la mitad del Co sin destruir mucho de los constituyentes mayores. Resultados típicos de lixiviación ácida, tales como los presentados en la Figura 26, para una muestra dada, demuestran que la cantidad total de Cu y Co, y aún de Mn disueltos no dependen significativamente del tiempo, en períodos largos. Por otro lado, las cantidades de Ni y Fe disueltos exhiben una marcada dependencia del tiempo en largos períodos. Esto es una consecuencia de las velocidades de disolución de Cu y Co que son limitadas por la difusión de poro y el Ni está siendo limitado por reacciones heterogé-

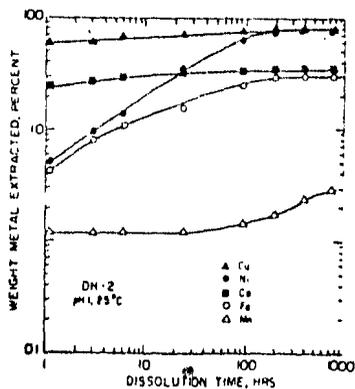


Fig. 26. Velocidades de disolución de ciertos metales de una fracción de un nódulo a pH = 1 y 25°C (según Han, 1971) (en Glasby, 1977).

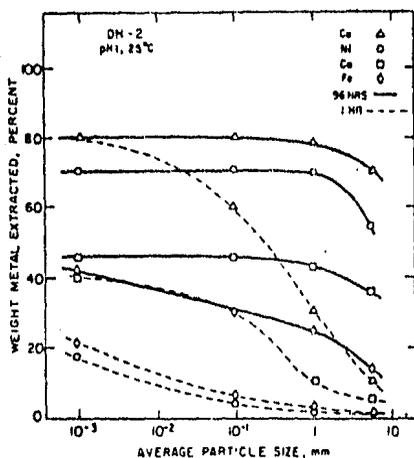


Fig. 27. Influencia del tamaño de partícula sobre la cantidad extraída de cobre, níquel, cobalto y hierro de un nódulo a diferentes tiempos de lixiviación.

neas así como también por la difusión de poro (Fuerstenau et al., 1973; Han y Fuerstenau, 1973, 1975) (en 19). Así, la extracción de Cu y Co es marcadamente afectada por el tamaño de partícula, mientras que este factor está muy limitado en la disolución de Ni. Estos fenómenos están ilustrados en la Figura 27, la cual presenta la cantidad de metal extraído en un amplio intervalo de tamaño de partícula para tiempos de lixiviación cortos (una hora) y largos (96 horas). Si el tamaño de partícula de los nódulos ha sido reducido a 1 micrómetro, las cantidades de Cu y Co disueltos son casi independientes del tiempo de lixiviación. Por otro lado, las cantidades de Ni y Fe dependen del tiempo de lixiviación aún para partículas de 1 micrómetro.

Las Figuras 28 a 30 presentan el efecto del pH sobre la temperatura de disolución de Ni, Cu y Co respectivamente, de muestras de nódulos a 100 x 150 mallas de cinco diferentes localidades. Estas Figuras muestran que el comportamiento de lixiviación de Ni y Cu es similar para nódulos de diferentes localidades. Por otro lado, la disolución de cobalto depende fuertemente de la naturaleza del nódulo que está siendo lixiviado. La recuperación de Co en cuatro de las muestras de nódulos es baja, posiblemente esto está relacionado a la incorporación del Co en la estructura de los minerales de hierro en los nódulos. En el caso del nódulo 2P-52, el contenido de Fe del nódulo es bajo (solo 5%) y el cobalto total está probablemente asociado con las partículas de óxido de manganeso, y por tanto es más fácilmente atacado por el ácido.

Hay dos explicaciones de la lixiviación de Co en medio ácido. Aproximadamente la mitad del Co en los nódulos no reacciona con el ácido (Han y Fuerstenau, 1975) (en 19). Esto puede indicar que la fracción insoluble de Co en los nódulos existe en un estado de oxidación más alto y/o en asociación estructural con las principales fases de óxidos, como se mencionó en el párrafo anterior. Se ha observado por medio de análisis de microscopía electrónica (Burns y Fuerstenau, 1966) (en 19) que el cobalto se presenta en la fase principal del óxido de hierro. Sin embargo, debe hacerse notar que ninguna relación se ha observado en la lixiviación ácida

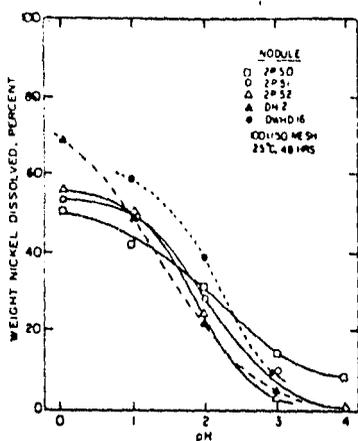


Fig. 28. Comportamiento de la disolución de níquel de varios nódulos de manganeso en función del pH (según Fuerstenau *et al.*, 1973) (en Glasby, 1977).

Fig. 29. Comportamiento de la disolución de cobre de varios nódulos de manganeso en función del pH (según Fuerstenau *et al.*, 1973) (en Glasby, 1977).

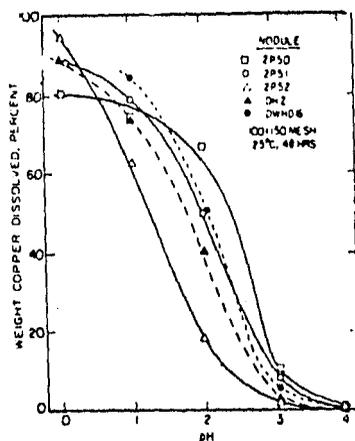
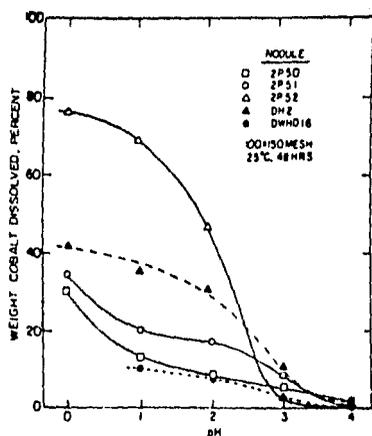


Fig. 30. Comportamiento de la disolución de cobalto de varios nódulos de manganeso en función del pH (según Fuerstenau *et al.*, 1973) (en Glasby, 1977).



entre la extracción de Fe y la extracción de Co. A pH = 0.5, la disolución del Co no excede a 45% aún cuando el 80% de Fe fue disuelto (Han y Fuerstenau, 1975) (en 19).

La dependencia de la temperatura de disolución es en general más fuerte para Ni enseguida Fe, Mn, Cu y Co en este orden (Ulrich et al., 1973; Han y Fuerstenau, 1975) (en 19). La extracción de cobre y cobalto no varía mucho con la temperatura en contraste con la extracción de níquel. La aparente energía de activación de Ni, Cu y Co para un nódulo típico son 12, 2.5 y 2.5 Kcal/mol respectivamente (Han y Fuerstenau, 1975) (en 19). Los valores más bajos concuerdan con la velocidad de reacción que está limitada por la difusión de poro.

Deber mencionarse que en la lixiviación ácida, la máxima recuperación permanece independiente del tamaño de partícula de los nódulos (Han, 1971) (en 19). Esto es una consecuencia de las características físicas y químicas de los nódulos en el que los poros de estos están todos abiertos y los elementos menores tienen entonces canales a la superficie de los nódulos. Por lo tanto, existe siempre un contacto directo bien establecido entre estas especies sobre la superficie y el solvente introducido en los poros mismo.

Una de las desventajas de la lixiviación ácida es que hay otros constituyentes solubles en el ácido a los deseados en los nódulos. Estos compuestos inorgánicos solubles (zeolitas, carbonatos y arcillas) pueden ser equivalentes al 20% en peso de los nódulos, si uno asume que el peso molecular equivalente de estos compuestos es de 100. Esto naturalmente incrementa el consumo de ácido.

La selectividad de elementos individuales en la lixiviación ácida puede en general llevarse a cabo ajustando la temperatura, el tiempo de retención de los nódulos en el reactor y el tamaño de partícula para una clase y concentración dada del solvente.

10.4.1. Procesos de Lixiviación con Acido Sulfúrico a Alta Presión.

Este proceso, como se muestra en la Figura 31, está basado en la adaptación del proceso Moa Bay para lateritas usado previamente

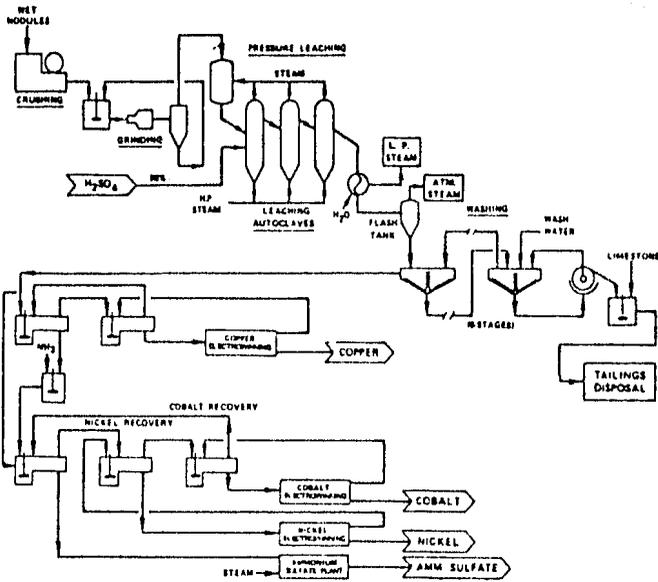


Fig. 31. Proceso de lixiviación con ácido sulfúrico (Agarwal et al., 1976).

por Freeport Sulphur en Cuba (Boldt, 1967; Carlson y Simon, 1961) (en 1). Otros han considerado su aplicación para nódulos de manganeso (Hanig, 1973; Hubred, 1973; Ulrich et al., 1973) (en 1).

Los nódulos son puestos en contacto con ácido sulfúrico en autoclaves a una temperatura de 232°C y a una presión de saturación correspondiente a cerca de 500 psig. ($3.5 \times 10^6 \text{Pc}_1$).

La pulpa lixiviada es lavada en un sistema de seis pasos de decantación a contracorriente. El licor impregnado contiene menos de 5 g/l de H_2SO_4 y es neutralizado a pH = 2 con amoníaco para permitir la separación de cobre por intercambio iónico (LIX). El cobre es entonces despojado del reactivo LIX por solución ácida y electrobeneficio. El refinado de la extracción de cobre es neutralizado a pH = 6 con amoníaco para llevar a cabo la coextracción de níquel y cobalto con el reactivo LIX. El níquel y el cobalto son selectivamente despojado y cada metal es recuperado por electrobeneficio de la solución de ácido sulfúrico.

Hay un subproducto de sulfato de amonio el cual es eliminado del refinado de LIX por cristalización evaporativa. La producción es de aproximadamente 0.10 toneladas por tonelada de mineral de nódulos.

Las colas son depositadas después de la neutralización del pequeño contenido de ácido con caliza.

10.5. Procesos de Lixiviación con Acido Clorhídrico.

El proceso de clorinación ha sido reconocido como uno de los métodos extractivos que promete, especialmente para el tratamiento de los minerales de bajo grado. Las primeras aplicaciones de este proceso fueron en la refinación de metales preciosos tales como oro (Coyle et al., 1966)(en 19). La aplicación de la clorinación a metalurgia para procesar varias clases de óxidos metálicos ha sido investigada por un buen número de investigadores (Ketteridge y Wilmshorst, 1964; Amirova et al., 1965, 1966; Lukmanova et al., 1965; Lippert et al., 1969) (en 19).

La extracción de metales de los nódulos de manganeso por una técnica de clorinación ha sido reportada por la DSV (Cadwel, 1973) (37). En este proceso, el paso de clorinación es realizado con exceso de HCl (g) para transformar los óxidos de Mn, Ni, Cu y Co a los cloruros correspondientes. Por control de la temperatura, la clorinación del óxido de hierro es inhibida. La única característica de este proceso es el de recuperar el cloruro como un subproducto, esto ha sido de principal interés para la industria química en el pasado. Un estudio detallado del mecanismo y cinética de la clorinación de cobre, níquel y cobalto de los nódulos ha sido recientemente completado por Hoover (1972) (en 19).

La termodinámica del proceso de clorinación ha sido descrita en detalle por Kellag (1950) (en 19). Para los cinco óxidos de principal interés en los nódulos, los diagramas de equilibrio bajo diferentes presiones parciales de oxígeno y cloro fueron calculadas para varias temperaturas (Hoover, 1972) (en 19). Los diagramas para 400°C son presentados en la Fig. 32. El pequeño círculo en la esquina superior derecha de cada figura representa la presión de oxígeno entre 0.01 y 0.1 atm., el cual es el rango posible de interés en una operación típica de clorinación selectiva. Es claro de estas figuras que para operaciones bajo condiciones controladas, el hierro y el manganeso no serán clorinados y una clorinación selectiva de los óxidos de níquel, cobre y cobalto puede ser llevada a cabo.

Resultados típicos de clorinación de cierto nódulo a 1050°C como una función de la relación Cl_2/O_2 está dada en la Fig. 33. Estos resultados muestran que es posible algún grado de separación de los metales como cloruros, siendo lo último en clorinar Fe y Mn.

Un mérito inherente del proceso de clorinación es que la recuperación selectiva puede ser realizada por vaporización o condensación de estos cloruros. Como se puede ver en la Fig. 34, la presión de vapor de varios cloruro metálicos difiere significativamente a una temperatura dada y puede ser indicativo del éxito potencial de transporte de un cloruro metálico.

Fig. 32. Diagramas de equilibrio de óxidos bajo diferentes presiones por ciclos de oxígeno y cloro, a 400°C (según Hoover, 1972) (en Glasby, 1977).

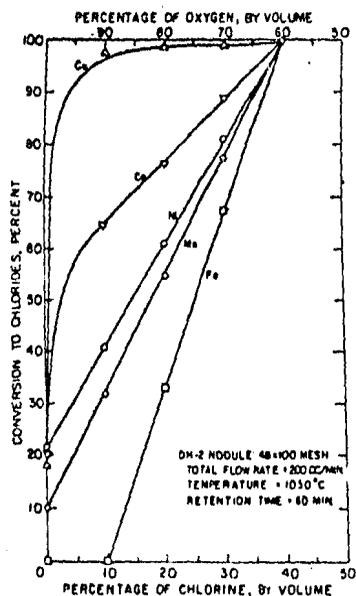
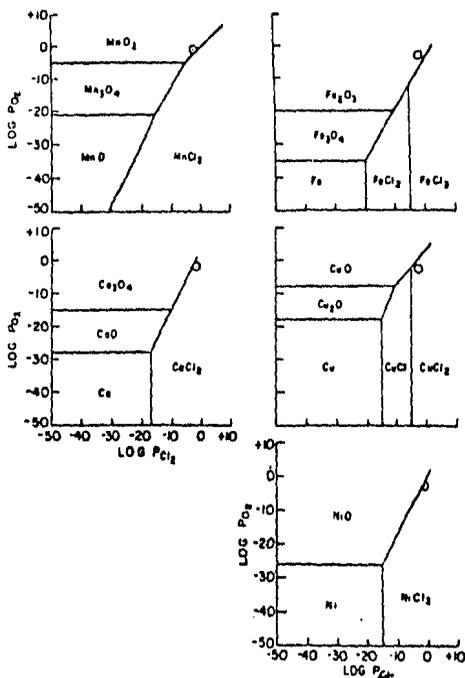


Fig. 33. Clorinación de un nódulo en función de la relación cloro/oxígeno a 1050°C (según Hoover, 1972) (en Glasby, 1977).

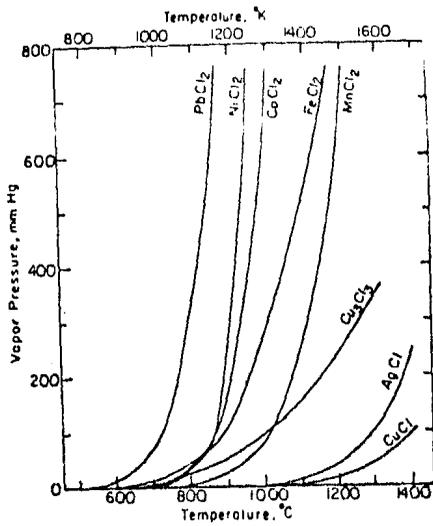


Fig. 34. Presión de vapor de varios cloruros metálicos en función de la temperatura (según Hooyer, 1972) (en Glasby, 1977).

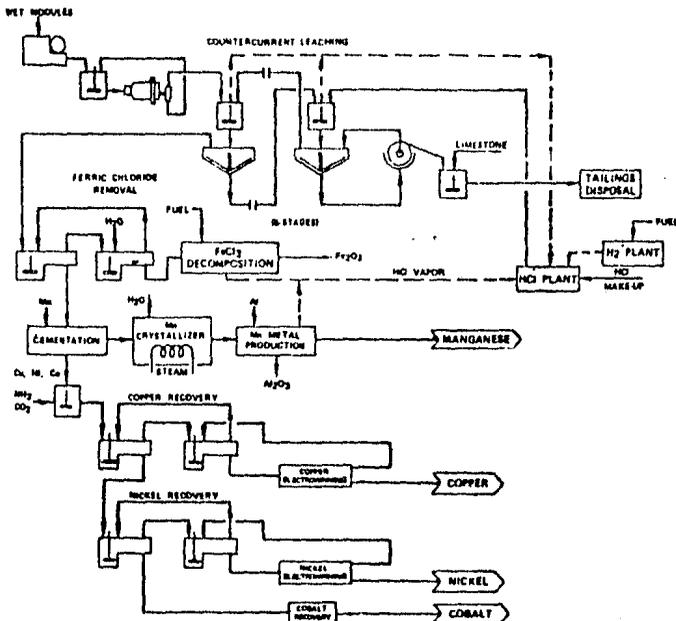


Fig. 35. Proceso de lixiviación con ácido clorhídrico (Agarwal et al., 1976).

Proceso de Lixiviación con Acido Clorhídrico a Baja Presión.

Este proceso como se muestra en la Figura 35, está basado en la combinación de los procesos descritos por U.S. Patent 2,832,165 (Kane y Cardwell, 1974) (1) y con el esquema de separación metálica descrita en la patente alemana 2,152,696 (Coltrinari, 1972) (1), ambas patentes están asignadas a la Deep Sea Ventures Inc.

Los nódulos son reducidos y lixiviados con HCl acuoso en un sistema de lixiviación a contracorriente a presión atmosférica. El ácido clorhídrico convierte al níquel, cobre, cobalto y la mayoría de los valores de fierro y manganeso en los nódulos a sus respectivos cloruros solubles, aproximadamente la mitad del consumo total de HCl es requerida para la reducción de manganeso del estado de oxidación cuatro al estado de oxidación dos y este HCl es oxidado a cloro. El cloruro férrico es selectivamente eliminado de la solución enriquecida en metales por una extracción por solventes utilizando extractantes tales como triálquil, fosfatos o aminas aromáticas. El cloruro férrico es despejado de la fase orgánica con agua para obtener una solución de cloruro férrico, la cual es concentrada y descompuesta a Fe_2O_3 y HCl, este último es reciclado al proceso.

El manganeso reciclado es utilizado para cementar y coprecipitar al cobre, níquel y cobalto en solución; la solución de cloruro de manganeso de la cementación es entonces concentrado para precipitar cristales de cloruro de manganeso los cuales son procesados aún más por remoción con aluminio metálico para producir manganeso metálico. La mezcla con precipitado de cobre, níquel y cobalto es disuelta en una solución de carbonato de amonio. El cobre y el níquel son recuperados de esta solución por intercambio iónico selectivo seguido por electrobeneficio (Merigold y Sudderth, 1972) (en 1). El cobalto es recuperado del refinado por precipitación.

10.6. Proceso Deep Sea Ventures

La aproximación tomada por la DSV para el procesamiento de los nódulos de manganeso es único en un aspecto, además de la recuperación de níquel, cobre y cobalto, los procesos están tan bien dise

ñados para recuperar el manganeso de los nódulos. Para esto, la ruta base cloruros parece ser favorecida, aunque la DSV ha registrado patentes sobre varias rutas base sulfatos.

La mayoría de los procesos producen un licor de lixiviación que contiene Mn, Ni, Cu y Co en soluciones de cloruros o de sulfatos. En el caso de las soluciones de cloruros, el hierro puede estar presente en el licor de lixiviación. Estos metales son separados por un proceso de extracción por solventes el cual parece estar bien desarrollado y estandarizado. El mismo proceso aparece, con variaciones menores en por lo menos seis patentes asignadas por la DSV (37) y es aplicable tanto a licores de cloruros como de sulfatos. Con licores de cloruros, sin embargo, el hierro puede ser fácilmente extraído con aminas extractantes y por lo tanto puede ser tolerado en los licores impregnados, mientras que para los licores de sulfatos, la extracción de hierro es más difícil y los procesos de sulfatos la DSV están diseñados para dejar al hierro en los residuos sólidos de lixiviación.

La mayoría de muchas otras patentes de la DSV están referidas ya sea con operaciones iniciales por ejemplo, pretratamiento de los nódulos y operaciones de lixiviación, o con métodos de recuperación del manganeso como metal u óxido, de los licores de cloruro de manganeso producidos por el proceso de extracción por solventes.

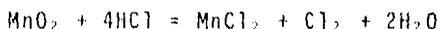
Procesos Iniciales

Un buen porcentaje de patentes de la DSV están relacionadas con las alternativas de las operaciones iniciales, por ejemplo, el pretratamiento y lixiviación de los nódulos en verde. Como el objetivo es disolver al manganeso, es necesario reducirlo de su estado tetravalente al divalente y esto es logrado ya sea previo o durante las operaciones de lixiviación. Tanto las rutas base cloruros como sulfatos han sido investigadas.

10.6.1. Proceso Base Cloruro.

Los métodos más directos para producir un licor de cloruros es la disolución de los nódulos en ácido clorhídrico concentrado.

El ácido es suficientemente reductor para reducir al manganeso a su estado divalente soluble. El producto de la oxidación de la reacción es cloro elemental:



La lixiviación directa de los nódulos de manganeso en ácido clorhídrico es citada por lo menos en cuatro patentes de la DSV (37). Los nódulos son llevados a -500 micras y así puestos en contacto a contracorriente con HCl 11M a 100°C en un sistema de lixiviación de cinco estados. El licor impregnado es una mezcla de MnCl_2 , FeCl_3 , CuCl_2 , NiCl_2 y CoCl_2 con un pH de 1-2 (Kane y Cardwell, 1974; MacCutchem *et al.*, 1975; Cardwell y Kane, 1976) (en 37). Una modificación de este proceso involucra una división en arenas finas de los nódulos molidos en un hidroclasificador previo a la lixiviación. Los finos son tratados en sistema de lixiviación de tres estados con flujo a contracorriente de una solución de HCl 11 M. Esta solución es luego contactada a contracorriente con la fracción de arenas en un sistema de cinco estados. Gas adicional de HCl es incorporado durante la lixiviación de las arenas (Cardwell *et al.*, 1975) (37).

La ventaja de la lixiviación directa con ácido clorhídrico es que los nódulos contienen aproximadamente 30% de mezcla y no tienen que ser previamente secados para la lixiviación. Sin embargo, como se mostró en la ecuación anterior, aproximadamente la mitad del ácido clorhídrico es oxidado a cloro durante la lixiviación. Este cloro puede ser ya sea agotado como subproducto o reconvertido a HCl por reacción con hidrógeno. También la mayoría del hierro presente en los nódulos se registra en la solución de lixiviación. Una forma alternativa de utilizar el HCl consiste en la clorinación a temperaturas alrededor de 500°C con HCl gaseoso (Cardwell y Kane, 1976) (en 37). Una ventaja de este procedimiento es que al pasar vapor de agua sobre el mineral caliente después de la clorinación, el hierro puede ser convertido a Fe_2O_3 insoluble y es por lo tanto eliminado del licor subsecuente, producido por la disolución del mineral clorinado en ácido diluido a pH 2.

La disolución de hierro puede también ser prevenida por clorinación de los nódulos en un baño fundido de la sal de cloruro (Kane y McCutchen, 1975; Kane y Cardwell 1975) (en 37). Los nódulos son molidos a -710 micrones, secados y mezclados con una mezcla de 48% NaCl y 52% MgCl₂. Esta es calentada a 200°C por una hora y luego a 600°C para formar una masa líquida y mantenerla durante seis horas. El porcentaje de conversión de varios metales a las formas de cloruros es como sigue: Mn 35.5, Fe 0.0, Ni 76.5, Cu 92.3, y Co 72.5. Los cloruros metálicos son recuperados del baño fundido de cloruro elevando la temperatura a 1000°C para volatizarlos. Ellos son después sacados del reactor junto con una corriente de gas de nitrógeno y posteriormente condensados en agua. La extracción de Mn por este procedimiento puede ser mejorada hasta 80% por una prerreducción de los nódulos con monóxido de carbono a 600°C previa a la clorinación.

La clorinación de Mn, Ni, Co y Cu puede ser realizada a temperaturas más bajas utilizando aluminio sólido o cloruro férrico (Sandberg y Cardwell, 1976) (en 37). Una nueva prerreducción con carbón por ejemplo, mejora la extracción de manganeso. Los nódulos prerreducidos son mezclados con AlCl₃ anhidro y calentados a 140°C por dos horas. Después al irse enfriando, la mezcla es lixiviada con ácido diluido a pH 2 para dar una extracción de metales mejor al 95%.

10.6.2. Proceso Base Sulfatos.

El licor de lixiviación de sulfatos puede ser producido usando SO₂ como agente reductor. El manganeso puede ser selectivamente convertido a MnSO₄ al reaccionar con nódulos de -149 micra con SO₂ en ausencia de oxígeno en un reactor de lecho fluidizado. La reacción es exotérmica y la temperatura se eleva a aproximadamente 100°C durante la reacción (Kane y Cardwell, 1974) (en 37). El mineral lixiviado reacciona con agua a contracorriente en tres fases produciendo una solución pura de sulfato de manganeso, de la cual el manganeso metálico puede ser recuperado por electrólisis

acuosa. El Ni, Co y Cu pueden ser extraídos del residuo sólido por suspensión en agua y pasando a una corriente de aire que contiene 10% de SO_2 . Bajo estas condiciones el Ni, Co y Cu y cualquier remanente de Mn se disuelve como sulfatos mientras el hierro permanece insoluble. Alternativamente, la sulfatación selectiva de manganeso es eliminada y los nódulos en verde reaccionan directamente con una mezcla de SO_2/O_2 para formar los sulfatos de Mn, Ni, Co y Cu, los cuales pueden ser lixiviados con agua (Kane y Cardwell, 1975) (en 37).

Una variación interesante consiste en el uso del mineral de hierro sulfhídrico (sulfhidric iron ores) como agente reductor y sulfatante, ésta es revelada en U.S. Pat 3809624 (Kane y Cardwell, 1974) (en 37). Un ligero exceso de mineral de hierro es mezclado con los nódulos y los dos son llevados a 140-710 micras. Posteriormente ellos son quemados en exceso de aire a 400-600°C para formar óxido de hierro y sulfatos metálicos. La lixiviación del mineral caliente con ácido diluido a pH de 2 da una solución que contiene los sulfatos de Mn, Ni, Cu y Co.

La electrolisis acuosa de las soluciones de sulfato de manganeso produce un gasto de electrolito que es básicamente ácido sulfúrico diluido. Este no puede ser recirculado en el proceso base sulfatos anterior y presenta problemas. Una aproximación alternativa, en la cual la menor parte del ácido sulfúrico es recirculada, está descrita en U.S. Pat 3923615 (Kane y Cardwell, 1975) (37). Los nódulos en verde son llevados a -297 micras y lixiviados con el electrolito recirculado que contiene 4% en peso de H_2SO_4 . La lixiviación es realizada por cerca de 14 horas a 60°C, durante la cual la mayoría del Ni y Cu se disuelve. El sulfato ferroso es luego añadido al licor de lixiviación durante 6 horas más. El sulfato ferroso actúa como un agente reductor y solubiliza al manganeso y al cobalto. El hierro ferroso es oxidado a óxido férrico el cual aparece en el residuo. Aire es burbujeado a través de la solución durante la hora final de lixiviación para asegurar la total oxidación del hierro. Las extracciones obtenidas por este proceso fueron: Mn 91%, Ni 84%, Co 87%, Cu 81%.

10.6.3. Extracción por Solventes.

Para soluciones de cloruros, básicamente el proceso de extracción por solventes de la DSV consiste de cinco pasos:

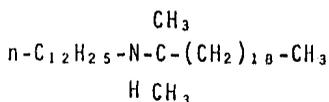
- extracción selectiva de fierro con una amina secundaria, seguido por despojo con ácido diluido para producir una solución de cloruro férrico.
- extracción selectiva de cobre con LIX 64 N, seguida por despojo con el electrolito de retorno para producir sulfato de cobre electrolítico.
- coextracción de níquel y cobalto con Kellex 100.
- Despojo selectivo de níquel del Kellex con retorno del electrolito para producir una solución de cloruro o sulfato de níquel.
- Despojo selectivo de cobalto con HCl concentrado para producir una solución de cloruro de cobalto ácida. Esta es tratada por reextracción de cobalto en trisoetilamina, seguida por despojo con el electrolito de retorno para producir una solución de cloruro de cobalto adecuada para el electrobeneficio.

En el caso de los licores de lixiviación de sulfatos, el hierro no está presente en la alimentación para la extracción por solventes, es dejado en los residuos y por lo tanto el proceso de extracción por solventes para licores de sulfatos involucra solo los últimos cuatro pasos.

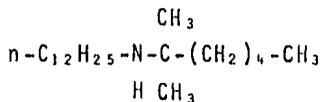
El diagrama de flujo del proceso de extracción por solventes está dado en la Figura 36.

Remoción de Fierro.- El fierro es extraído del licor de cloruros a un pH de 1 a 2, con una solución de 15 a 20% en volúmen de una amina secundaria en queroseno, conteniendo un % en volúmen igual de isodecanol como una fase modificadora.

Dos tipos de amina secundaria son citadas en las patentes: ya sea N-lauryl-N-(1,1-dimetileicosil)-amina (I), o N-lauryl-N-(1,1-dimetilhexil)-amina (II).



(I)



(II)

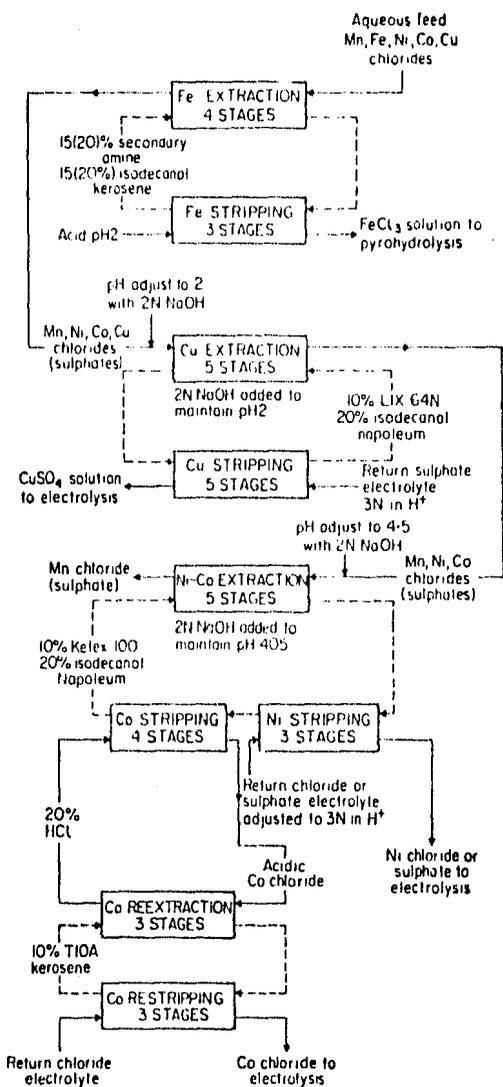
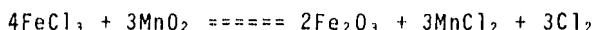


Fig. 36. Diagrama de flujo del proceso de oxidación por solventes (Manhemius, 1980).

La extracción es realizada en cuatro asentadores-mezcladores. El despejo es realizado con ácido diluido a pH = 2 en tres asentadores mezcladores para producir una solución acuosa de cloruro férrico. Esto es luego pasado a un reactor donde el agua es evaporada y el FeCl_3 es hidrolizado reaccionando con agua a una temperatura de 200°C para formar HCl y Fe_2O_3 . Alternativamente, la solución atacada de cloruro férrico puede ser reciclada para lixiviar a los nódulos en verde, mientras el hierro es convertido a óxido y el manganeso es disuelto (McCutchen *et al.*, 1975) (en 37).



El óxido de hierro es reportado en los residuos de lixiviación.

Remoción de cobre.- El licor de lixiviación de cloruros o sulfatos libre de hierro tiene el pH ajustado a aprox. 2 por la adición de una solución de NaOH 2N. El cobre es entonces extraído selectivamente con una solución que contiene 10% en vol de LIX 64 N, más de 20% en vol de isodecanol en napoleum, un diluyente parafínico. Cinco o seis asentadores-mezcladores son usados para la extracción y el pH es mantenido en 2 en cada estado por adición de NaOH . El cobre es despojado de la fase orgánica cargada en cinco estados con el electrolito de retorno del paso de electrobeneficio, el cual tiene una concentración de H^+ de por lo menos 3N. En una patente el cobre es extraído con una solución orgánica conteniendo 10% en vol de Kellex 100 en lugar de LIX 64 N. En este caso, solo cuatro estados de extracción y tres estados de despojo son utilizados.

Remoción de Níquel y Cobalto.- El refinado del paso de la eliminación de cobre contiene níquel, cobalto y manganeso en el licor de cloruros o bien sulfatos. El pH de este licor es ajustado aproximadamente a 4.5 con una solución de NaOH 2N. y así el níquel y el cobalto son extraídos juntos en una fase orgánica que contiene 10% en vol. de Kellex 100 y 20% en vol de isodecanol en queroseno o napoleum. Cinco estados de extracción son usados y el pH es mantenido al valor deseado por adición de NaOH .

El níquel es luego despejado selectivamente de la fase orgáni-

ca la cual contiene también cobalto, por contacto en tres pasos con una solución acuosa 3N en iones H^+ . Esta solución es vuelta al electrolito del electrobeneficio de níquel adicionando ácido para mantener e incrementar la concentración de iones hidrógeno a los valores deseados. Es interesante notar que el electrobeneficio de níquel es realizado utilizando un electrolito de cloruro de níquel cuando el licor de lixiviación es base cloruros (Cardwell et al., 1975; McCutchen et al., 1975; Cardwell y Kane, 1976) (en 37), y el electrolito es de sulfato de níquel cuando el licor de lixiviación es base sulfatos (Kane y Cardwell, 1974; Kane y Cardwell, 1975) (en 37).

Después del despojo de níquel, el cobalto es despojado de la fase orgánica por contacto en cuatro pasos con una solución al 20% en peso de HCl. Esto produce una solución de cloruro de cobalto ácida que es inconveniente para el electrobeneficio de cobalto y con el fin de conservar la solución de HCl concentrada para utilizarse nuevamente, el cobalto es reextraído en una solución de 10% en vol de tri-isooctilamina en queroseno o napoleum. Esta extracción es llevada a cabo en tres asentadores. El despojo es realizado también en tres pasos con electrolito retornado del paso de electrobeneficio de cobalto.

En una patente, una solución de LIX 64 N al 10% en vol es usada en lugar de Kellux para la coextracción de níquel y cobalto (37). En este caso, solo tres pasos de extracción son usados pero aparte de esto, el proceso es idéntico al descrito anteriormente.

El refinado acuoso final del proceso de la extracción por solventes es básicamente soluciones de cloruro de manganeso o sulfato de manganeso. Estos son aún más purificados por precipitación de las impurezas de metales pesados como sulfuros, por la adición de sulfuro de hidrógeno o sulfuro de amonio (McCutchen y Kane, 1975; Kane y Cardwell, 1975; Cardwell y Kane, 1976) (en 37), dando como resultado soluciones puras de cloruros o sulfatos de manganeso.

Dos métodos alternativos de producción de soluciones de cloru

ro de manganeso de los licores de lixiviación son descritos en otras patentes. En ambos casos, el hierro es primeramente eliminado de los licores por extracción amínica y los metales remanentes son eliminados juntos de la solución por precipitación. Esto es acompañado, ya sea por cementación con manganeso metálico (Cardwell y Kane, 1974) (en 37), o por el uso de H₂S para producir un precipitado total de sulfuros metálicos (Cardwell y Kane, 1976) (en 37). Estos precipitados requerirán aún más procesamiento. Los métodos usados no son revelados pero involucran posiblemente redisolución, seguida de extracción por solventes para la separación de los metales.

Recuperación de Manganeso.- La recuperación de manganeso metálico de las soluciones de sulfato de manganeso, pueden ser logradas por electrobeneficio acuoso (Kane y Cardwell, 1974 y 1975) (en 37). Sin embargo, un problema surge en la depositación del ácido sulfúrico generado en el paso de electrobeneficio. Una solución parcial de este problema es revelada en una patente que se discutirá más adelante.

La recuperación de manganeso a partir de los licores de cloruro de manganeso requiere de una nueva tecnología y un número de soluciones posibles ha sido desarrollado por la DSV. La recuperación de manganeso metálico ya sea por reducción con aluminio metálico o sal ("subhalide"), o electrolisis en sales fundidas, o recuperación de manganeso como un óxido por pirohidrolisis de MnCl₂.

Reducción con Aluminio.- La operación de una celda de reducción de aluminio está descrita en U.S. Pat. 3832165 (Kane y Cardwell, 1974) (en 37). El MnCl₂ · 4H₂O es cristalizado y secado del licor acuoso. Los cristales son adicionados a una tina de cloruros fundidos contenidos en un recipiente refractario. La tina contiene cerca de 50% de cloruro de manganeso y el balance es cloruros alcalinos y alcalinotérreos. Existe un gradiente vertical de temperatura en la tina con una temperatura en la región superior de 1150°C y una de fondo de 1300°C. Una cantidad estequiométrica de costras de aluminio es adicionada junto con el cloruro de manganeso. El manganeso metálico fundido es perforado por fondo del re-

recipiente de reacción y el vapor de cloruro de aluminio es eliminado en la zona superior a través del vapor de salida.

El vapor de cloruro de aluminio es pasado a través de una torre que contiene los fragmentos de aluminio añadidos para precalentarlo y para recuperar cualquier cloruro de manganeso formado. La torre es mantenida a una temperatura superior al punto de ebullición del cloruro de aluminio.

El vapor de cloruro de aluminio es posteriormente pasado a un reactor donde es puesto en contacto con vapor de agua a aproximadamente 400°C. El óxido de aluminio se forma y es recuperado como un subproducto y el HCl es colectado y recirculado para la lixiviación.

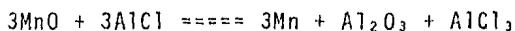
Electrólisis en sales fundidas: un método alternativo para producir manganeso metálico fundido, que no requiere de un suministro de pedacería de aluminio, es la electrólisis en sales fundidas (Barton y Cadwell, 1974) (en 37). La sal de manganeso es reducida en una celda de electrólisis que contiene una mezcla de sales fundidas. Un componente de la mezcla es la sal de un reactivo metálico, preferiblemente magnesio o aluminio. Los electrodos en la celda son inherentes y la intensidad del voltaje no es suficiente para reducir catódicamente a la sal de manganeso a manganeso metálico. El proceso está creado para llevar a cabo la reducción de la sal del reactante metálico al estado elemental. El metal reactante reacciona entonces con la sal de manganeso para dar manganeso metálico y para reformar la sal metálica reactante. De esta manera, no hay una pérdida neta significativa del metal reactante de la celda. El halógeno elemental es formado y eliminado en el ánodo.

El reactor usado está en dos partes, siendo la porción superior la celda electrolítica que contiene los electrodos. El flujo de corriente es horizontal. La porción inferior es una sección colectora del manganeso fundido. El baño de la sal fundida en la sección de la celda, es una mezcla de una sal alcalina, una sal alcalinatérrea, la sal metálica reactante y la sal de manganeso. Las sales alcalinas y alcalinotérreas útiles son los

cloruros, bromuros y yoduros de Na, K, Cs, Rb, Li, Ca, Ba, Sr y Mg. La mezcla de sales contiene cerca de 10 a 25% en peso de la sal metálica reactante y más del 10% en peso de la sal de manganeso. Con el fin de mantener el metal reactante fundido como gotitas dispersadas en la mezcla de sales y de esta manera obtener la máxima área superficial que reaccione con la sal de manganeso, es necesaria la presencia de un agente antiaglomerante en la mezcla tal como B_2O_3 , $Na_2B_2O_4$ ó $K_2B_2O_4$, a una concentración de 10^{-3} a 10^{-2} % en peso. El manganeso es obtenido en estado fundido en la parte inferior del reactor, la cual es mantenida a una temperatura de 1260 - 1300°C. Con el fin de prevenir pérdidas de sales por volatilización, hay una gradiente de temperatura en el reactor y la superficie superior del baño de sales es mantenida en un intervalo 800 - 1000°C.

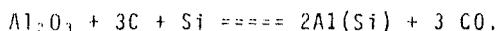
Pirohidrólisis.— La obtención de óxido de manganeso más que de manganeso metálico está descrita en otra patente (Cadwell y Kane, 1976) (en 37). El cloruro de manganeso hidratado, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, el cual es cristalizado de los licores de cloruros purificados, es primero secado a sal anhidra. Esta, es pasada a un reactor de pirohidrólisis donde reacciona con vapor a 550°C para formar óxido de manganeso y HCl que puede ser recirculado.

Los óxidos de manganeso pueden ser convertidos a manganeso metálico por reacción con las subsales de uno de los así llamados metales transportadores los cuales comprenden aluminio, silicio o titanio de acuerdo a la U.S. Pat. 3950162 (Schobert et al., 1976) (en 37). El proceso, consiste de tres reactores en circuito cerrado. El óxido de manganeso es cargado a un reactor de reducción donde reacciona con una monosal de aluminio.

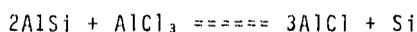


La reacción es realizada a cerca de 1350°C en presencia de fluoruro de calcio, el cual actúa como fundente para los óxidos metálicos. El manganeso metálico fundido es extraído (tapped) del reactor de reducción. El óxido de aluminio junto con el fundente

es eliminado como una escoria y es pasado a una fusión carbotérmica. Aquí, el óxido de aluminio es reducido con carbón a aproximadamente 2100°C. El silicio está presente de tal manera que una aleación de silicio rica en aluminio es formada. Esto previene la formación de carburo de aluminio.



La aleación fundida es pasada al reactor de subsales, donde reacciona a aproximadamente 1150°C con tricloruro de aluminio, que viene del reactor de reducción para formar nuevamente el monocloruro de aluminio:



Principios similares pueden ser usados para reducir el cloruro de manganeso con monocloruro de aluminio para formar manganeso metálico.

11. Ruta Pirometalúrgica.

Investigaciones sobre fundición de nódulos han sido llevadas a cabo tanto a escala de laboratorio como de planta piloto (Beeck y Messner; 1970; Vasilchikov et al., 1968) (en 19). El propósito ha sido una reducción selectiva y recuperación de los metales primeramente en un producto metálico y dejando la mayor parte del manganeso y hierro en una escoria fundida. Los nódulos son precalentados a 1000°C y fundidos a aproximadamente 1400°C durante una hora en presencia de *5% en peso de coque y 5% en peso de SiO₂. Altas recuperaciones de Cu, Ni, Co, Mo y Fe han sido logrados.

El proceso de recuperación de los metales es dependiente de la naturaleza de los productos metálicos. Estos pueden ser quebrados y depositados seguido necesariamente por un paso de separación física o química. El producto metálico debe entonces ser tratado por un proceso hidrometalúrgico y/o pirometalúrgico para recuperar los elementos individualmente. Si el proceso de lixiviación es elegido, los pasos subsecuentes serán similares a aquellos tratamientos discutidos primeramente en la sección de hidrometalurgia.

11.1. Procesos Pirometalúrgicos.

El proceso mostrado en la Figura 37, utiliza los pasos bien conocidos de la pirometalurgia: secado, reducción selectiva, oxidación, sulfuración y producción de una mata.

La Figura 38, muestra esquemáticamente los pasos del proceso pirometalúrgico para nódulos de manganeso. Después de la extracción, transportación y almacenamiento, los nódulos sin pretratar contienen aún cerca del 30% de humedad. Esto es eliminado en la primera parte del quemado a contracorriente en el horno de reducción. Conforme los nódulos viajan a través del horno, son secados, deshidratados, precalentados y reducidos selectivamente. Los reductores son suministrados por la combustión del combustible en cantidades subestequiométricas de aire y por la adición por separado de reductores líquidos o sólidos a la zona de reducción. Los reductores sólidos pueden ser también cargados con la alimentación. Los reductores no utilizados en los gases que la zona de reducción son quemados en la zona de calentamiento. Si es necesario se puede suministrar calor por medio de quemadores laterales para secar y precalentar los nódulos a la temperatura de reducción. Los nódulos calientes y reducidos son fundidos en un horno eléctrico para producir una aleación que contiene 90% o más de níquel y cobre y una escoria que contiene aprox. 97% de manganeso. Esta aleación fundida es transferida a un convertidor de sople rotatorio para eliminar esencialmente todo el manganeso y cerca del 10% del hierro mediante oxidación. La aleación es sulfurada y convertida en la misma unidad eliminando la mayor y parte del hierro remanente para producir una mata adecuada para el tratamiento hidrometalúrgico.

Reducción Selectiva.

La Figura 39 muestra las estabilidades termodinámicas de los óxidos de manganeso y de los óxidos de níquel, cobre, cobalto y hierro. Se aprecia que es termodinámicamente posible reducir los óxidos sólidos de níquel, cobre, cobalto y hierro a estado metálico, mientras que el manganeso permanece como óxido manganeso

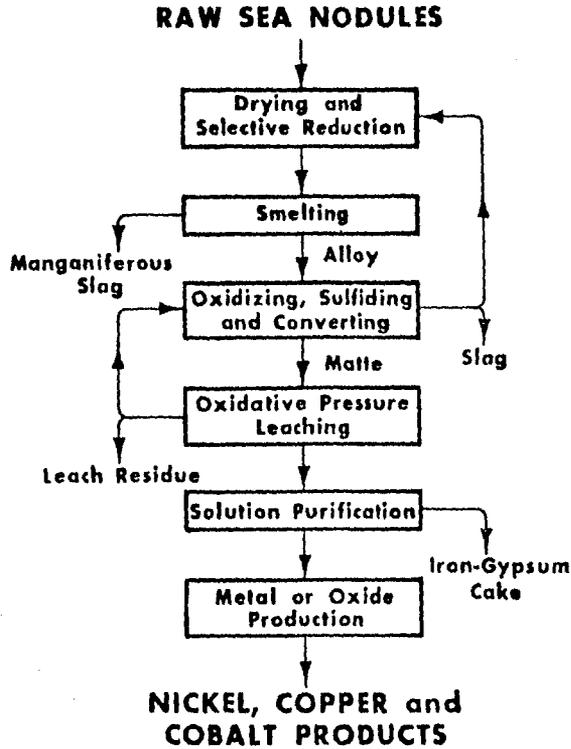


Fig. 37. Proceso para la recuperación de cobre, níquel y cobalto de nódulos marinos (Sridhar et al., 1976).

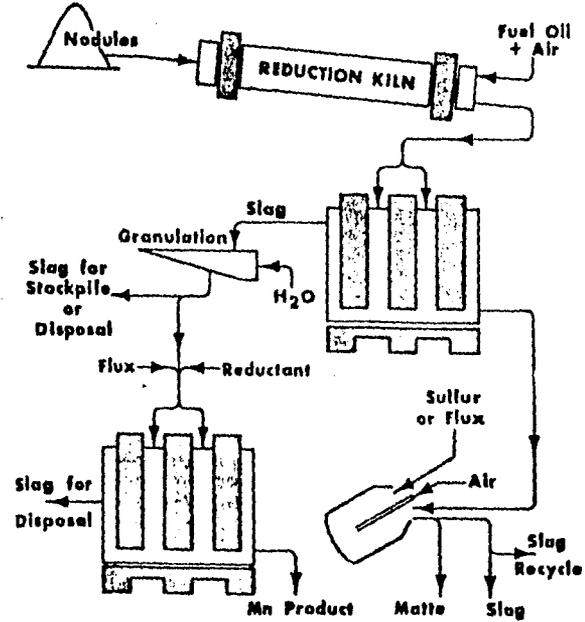


Fig. 38. Diagrama de flujo esquemático del procesamiento pirometalúrgico de nódulos marinos (Sridhar et al., 1976).

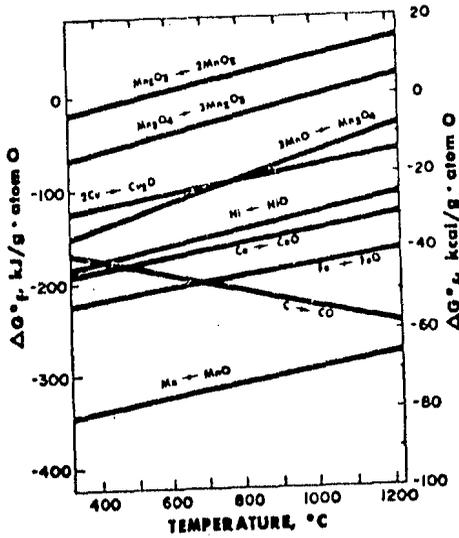


Fig. 39. Energías libres estándar de formación de algunos óxidos metálicos (Sridhar et al., 1976).

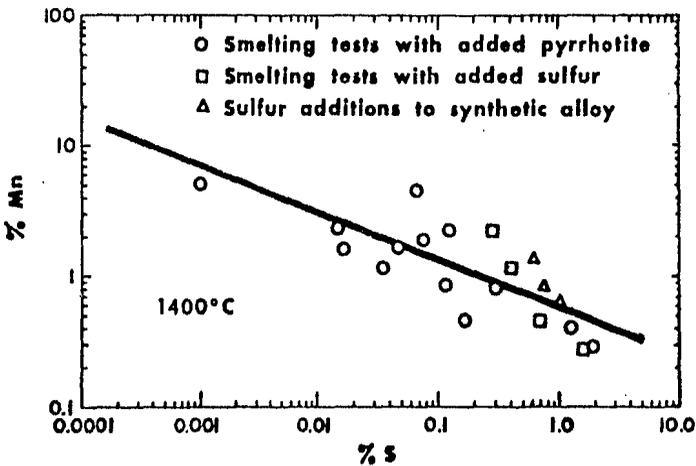


Fig. 40. Relación de manganeso y azufre en la aleación producida por la reducción de nódulos marinos (Sridhar et al., 1976).

sólido en un amplio intervalo de temperatura. Por lo tanto, la reducción deberá llevarse a cabo a la más alta temperatura como sea posible para conservar la energía durante los pasos de fusión subsecuentes. Se ha encontrado experimentalmente que 1000°C es la temperatura máxima de operación en el precalentamiento y reducción en el horno rotatorio ya que si se trata a mayores temperaturas, los nódulos reducidos se volverán pastosos y tapanán el horno.

La reducción fue primeramente estudiada en el laboratorio. La muestra de nódulos es calentada 1000°C por 105 minutos, manteniendo esta temperatura durante otros 30 minutos para simular un tiempo total de residencia en el horno de 135 minutos. Posteriormente se pasa sobre la muestra una mezcla de gases cuya composición es 8.7% de H₂, 6.7% H₂O, 14.7% CO, 6.7% CO₂ y 63.2% N₂ para simular el gas reductor producido por la combustión de C Bunker en 60% de aereación. Los moles de este gas reductor suministrado por kilogramo de nódulos se controlan para simular la relación esperada en un horno industrial. Fue también llevada a cabo una prueba (47) adicionando coque antracítico para observar sus efectos sobre la reducción. En la práctica algunas cantidades de carbón han estado presentes en los desechos calcinados del horno para prevenir la reoxidación durante su transferencia y para llevar a cabo la reducción final en el horno eléctrico. La muestra reducida es llevada a -100 mallas y sometida a una lixiviación con una solución de cloruro - alcohol para determinar el grado de metalización.

Resultados típicos muestran que el níquel, cobre y cobalto son fácilmente reducidos. Se ha observado que con la adición de coque, la reducción de hierro y cobalto se incrementa previamente a la reducción. Se llevan los nódulos a -48 mallas para incrementar la reducción de níquel aprox. un 8%. Sin embargo, la pulverización podría incrementar el polvo en el horno y es preferible emplear los gruesos de los nódulos de llegada y llevar a cabo la reducción final en la etapa de fusión. Un análisis por difracción de rayos X de muestras reducidas revelaron la presencia de

níquel y cobre metálico. Una fase principal de silicato manganeso y ninguna fase metálica conteniendo manganeso. Esto sugiere que el manganeso fue reducido totalmente a su estado divalente 2^+ y combinado con la sílica. No obstante, algo de manganeso, aprox. 15% se disuelve durante la lixiviación alcohol-cloruro. Se ha observado en el laboratorio que el silicato de hierro se disuelve durante la lixiviación comportándose de una manera similar el silicato de manganeso. La predicción termodinámica de que el manganeso no puede ser reducido ha sido confirmada con el remanente de este en la escoria de aprox. 97% en el siguiente paso de fusión.

Otro factor importante que tiene que ser considerado cuando se tratan los nódulos en un horno es aquel de los finos. Esto se ha examinado en un horno a escala de 15 cm de diámetro equipado con cámara de combustión. Esto permite que se lleven a cabo pruebas de reducción a velocidades de 4m/s. Los finos generados tuvieron una cantidad semejante a aquella producida por minerales reductores saprolíticos de níquel (lateritas) en los hornos.

11.1.1. Fusión.

Los diagramas de fase indican que los nódulos reducidos pueden ser fundidos a temperaturas superiores a los 1300°C para producir una ganga fluida y una aleación fundida. Si la composición de los nódulos fuera muy diferente de los nódulos tratados por Sridhar et al., (45), es necesario que se añada un fundente. Tales adiciones se harán en un horno de reducción con un calentamiento previo a la fusión.

Se han llevado a cabo pruebas de laboratorio simulando la fusión en horno eléctrico con nódulos prerreducidos y mezclados con pequeñas cantidades de coque, precalentando la mezcla en un crisol a 1000°C por una hora y fundida a $1380 - 1420^{\circ}\text{C}$ por una hora. Se adiciona coque para proveer alguna reducción adicional y para mantener una atmósfera reductora durante la fusión. Una tapa de grafito es puesta sobre el crisol. Resultados similares podrían ser obtenidos mezclando los nódulos secos de llegada con cantidades

apropiadas de coque, prereduciendo en crisol a 1000°C por una hora y la fusión como se describió anteriormente. En algunas pruebas, cantidades variables de pirrotita o azufre fueron también adicionadas al crisol para simular el azufre recogido del combustible en el horno, reducido y reciclado para convertirlo a la escoria.

Los resultados de fusión demuestran que más del 90% de níquel, cobre y cobalto son recuperados en la fase aleada mientras el 97% del manganeso es rechazado en la fase de la escoria. La recuperación de los valores metálicos se incrementa con el contenido de manganeso en la aleación, lo cual es una medida de la reducción. Se ha encontrado que el grado de la aleación y la recuperación de los metales podría ser optimizada realizando la fusión con aleaciones que contengan 1% de manganeso. Sin embargo, si el manganeso es recuperado de esta escoria, la reducción deberá ser controlada para aleaciones con aproximadamente 1.5% de Mn. Además de las altas recuperaciones de Ni, Cu y Co, más del 86% de Mo también se recupera.

11.1.2. Oxidación, Sulfuración y Conversión.

Las pruebas de fusión (47) conducidas con adiciones de pirrotita o azufre a la carga del crisol han demostrado que el contenido de azufre final de la aleación depende del contenido de manganeso. Este comportamiento se confirma adicionando azufre a la aleación sintética que contiene manganeso. El sulfuro de manganeso se forma y flota sobre la superficie fundida. Las relaciones entre el manganeso y el azufre en la aleación a 1400°C durante un experimento se muestran en la Figura 40. Si la aleación contiene aproximadamente 1.5% de Mn, su contenido de azufre no puede exceder a 0.1%. Una vez que la mata es producida, el manganeso debe ser eliminado antes de la sulfuración si se quiere llevar a cabo una alta eficiencia de azufre.

La aleación fundida es por lo tanto oxidada con aire para bajar el contenido de manganeso a menos del 0.1%. El manganeso es así fundido con sílica y eliminado como una escoria fluida. Aproximadamente del 10 al 15% del hierro es incorporado a la escoria

durante esta operación. La aleación es entonces sulfurada con azufre elemental y aproximadamente 90% es recuperado en la mata. Se adiciona más azufre para combinarse con el níquel, cobre y cobalto como Ni_3S_2 , Cu_2S y Co_9S_8 , respectivamente.

El baño sulfurado es convertido en la manera usual para eliminar el hierro como una escoria de silicato de hierro. Se han encontrado valores bajos de cobre y níquel en la escoria en los primeros estados de conversión permitiendo esto que la escoria pueda ser desechada. La recuperación de cobalto en la mata depende de la cantidad de hierro remanente en la mata después de la conversión. Si al final del soplo existe un 5% de hierro, entonces aproximadamente 80% de cobalto en la aleación y casi todo el níquel y cobre serán recuperados en la mata. Alternativamente, si el contenido de hierro en la mata es más bajo de 0.8%, solo 40% del cobalto será recuperado en la mata. Las escorias del soplo final de conversión serán recicladas al estado inicial de conversión o al horno de reducción.

La mayor parte del Mn, V, Pb, Zn y Ti son eliminados durante la conversión. La mata después de la conversión contiene aprox. 25% de Cu, aprox. 40% de Ni, aprox. 5% de Fe, de 20 a 25% de S, menos de 0.01% de Mn, 0.002% de Mo, 0.05% de P, menos de 0.005% de V, menos de 0.005% de Pb, menos de 0.003% de Zn, menos de 0.0005% de Ti, 0.07% de Sb y 0.04% de As.

11.1.3. Recuperación del Manganeso de la Escoria.

La mayoría del manganeso es comercializado en la forma de ferro manganeso grado estándar. Si el manganeso es recuperado de los nódulos marinos tendrá que competir con este mercado. Las especificaciones ASTM para este producto son: 74-82% de Mn, 7.5% de C (max), 1.2% de Si (max), 0.35% de P (max) y 0.05% de S (max). No existen limitaciones ASTM para el cobre, cobalto y níquel pero es deseable mantener a estos elementos a niveles bajos. La principal dificultad de las especificaciones es la del fósforo. Para lograr dicha especificación, la relación Mn/P en la escoria de los nódulos fundidos deberá ser mayor o igual a 260, ya que solo es de 100.

Se ha encontrado que la cantidad de fósforo remanente en la escoria dependen del grado de reducción durante el paso de fusión. Un ejemplo de esta relación ha sido reportado por Vasil'chikov et al. (1968) (45) en el cual la relación Mn/P de la escoria de los nódulos marinos fue de 2600 cuando el contenido de manganeso en la aleación fue casi de 17.6%. Por lo tanto se estableció que controlando la reducción para producir aleaciones que contengan más o igual a 1.5% de Mn se producen escorias con la relación deseada.

Cierta escoria con 34.3% de Mn, 2.3% de Fe, 0.08% de Cu, 0.04% de Ni, 0.02% de Co y 0.12% de P, fue posteriormente reducida por fusión con adición de cal en un horno de grafito a 1620°C. Esto produce un ferromanganeso con 82% de Mn, 5.8% de C, 6.8% de Si, 5.8% de Fe, 0.35% de Cu+Co+Ni, 0.04% de S y 0.25% de P. Esta aleación está dentro de las especificaciones de la ASTM excepto para el silicio. Esta deficiencia puede ser corregida por un buen control en la adición de la cal, la temperatura y la cantidad de reductor durante la reducción de la escoria o bien por una subsecuente oxidación del silicio. En esta prueba (45), aproximadamente 95% del manganeso en los nódulos marinos fue recuperada como ferromanganeso.

Se debe señalar que en algunos de los procesos propuestos para el tratamiento de los nódulos por ejemplo la reducción selectiva en el proceso de lixiviación con amonio, no se efectúa la separación del manganeso y el fósforo durante la extracción de los valores metálicos. Los residuos de algunos de estos procesos también contienen más cobre, níquel y cobalto que las escorias de la fusión de los nódulos.

Las propiedades físicas de la escoria también parecen ser más adecuadas que los residuos de lixiviación que contienen manganeso. Si existe una tecnología adecuada, la escoria fundida podría ser tratada directamente para recuperar el manganeso con un ahorro considerable de energía. Por supuesto, podría ser fundida y quebrada o granulada para subsecuentes tratamientos por métodos convencionales. Estas formas podrían ser almacenadas y reformadas sin la introducción de grandes cantidades de agua en los procesos de

producción de ferromanganeso. Ninguna de estas propuestas puede aplicarse en residuos de lixiviación los cuales deben poseer contenidos de mezclas tan altas como aquellas de los nódulos sin pretratar. La capacidad de los procesos INCO de fusión-lixiviación para la recuperación del manganeso en una forma comercial como un subproducto, utilizando prácticas convencionales, mejoran considerablemente la flexibilidad económica de estos procesos. Las escorias también serían más fácilmente distribuidas sin efectos nocivos al medio ambiente como aquellos que podrían provocar los residuos de lixiviación.

12. Proceso International Nickel Company (INCO).

Las aproximaciones de la INCO para el procesamiento de los nódulos difiere de los descritos antes, en que la separación inicial de manganeso y hierro de los otros metales es llevado a cabo pirometalúrgicamente. Una combinación de quemado y fusión es usado para producir una escoria que contiene la mayor parte de manganeso y una mata conteniendo Ni, Cu y Co junto con otras impurezas. La mata es posteriormente tratada hidrometalúrgicamente para recuperar los valores metálicos, mientras que la escoria puede ser, ya sea eliminada o convertida a ferromanganeso comercial por medio de reducción por fusión (45).

El primer paso del proceso es la reducción selectiva de los nódulos sin pretratar en horno rotatorio. Los nódulos son secados y precalentados en la primera parte del horno y posteriormente son reducidos a 1000°C para convertir la mayor parte del Ni, Cu y Co y una parte de hierro al estado metálico. La atmósfera reductora, necesariamente es producida por combustión del combustible con cantidades subestequiométricas de aire por adición a la zona de reducción del reductor separadamente, este puede ser coque. El tiempo total de residencia en el horno es de aproximadamente 2 horas. Los nódulos reducidos calientes son entonces pasados a un horno eléctrico para la fusión produciendo una escoria fluida que contiene al manganeso y una aleación fundida que contiene a los metales reducidos. La fusión es llevada a cabo durante una hora a 1380-

1420°C bajo atmósfera reductora, los fundentes son añadidos si es necesario. Pruebas simuladas de los procesos de reducción y fusión han mostrado la siguiente recuperación de metales en la fase aleada: Ni, 93-98%; Cu, 85-95%; Co, 90-98%; Fe, 80-90%; Mn, 0.5-2.5%. La fase aleada, la cual representa el 6-8.5% en peso del nódulo original alimentado, también contiene la mayor parte de Mo, As, Sb y Zn presentes en la alimentación. El siguiente paso es la producción de una mata por sulfuración de la aleación con azufre elemental. Con el fin de lograr una alta eficiencia de azufre, es necesario bajar el contenido de manganeso en la aleación a menos del 0.1%. Esto se logra mediante la oxidación previa de la aleación con aire para oxidar el manganeso, el cual es eliminado como una escoria fluída fundida con sílica. También entra en esta escoria aprox. 10 a 15% del hierro. El azufre elemental es entonces adicionado para formar una mata, la cual es previamente convertida para eliminar el hierro remanente. La mata producida en esta forma contiene principalmente: Cu 25%; Ni 40%; Co 5%; Fe 5%; S 20-25%, junto con cantidades menores de Sb, P, As y Mn.

El ferromanganeso comercial puede ser producido a partir de la escoria obtenida en la operación de fusión. El principal problema se presenta en la especificación de fósforo para el ferromanganeso; la relación Mn/P en los nódulos es de aproximadamente 100 mientras que en ferromanganeso ha sido mayor a 250. La distribución de fósforo así como la de manganeso entre la fase aleada y la escoria depende de la reducción de los nódulos. Se ha establecido que controlando la reducción para producir aleaciones que contengan 1.5% de Mn o menos se producen escorias con relaciones Mn/P aceptables. El ferromanganeso puede ser producido a partir de esta escoria por medio de una fusión reductora con adición de cal a aproximadamente 1000°C.

Los valores metálicos son recuperados de la mata por métodos hidrometalúrgicos. La mata es llevada a -44 micras y luego lixiviada con ácido sulfúrico a presión con oxígeno. Las condiciones de lixiviación elegidas son 100 g/l de H₂SO₄, y 9% de densidad de pulpa con una presión parcial de 1.0 Mpa (150 psi). La lixivía-

ción es realizada a 110°C con un tiempo de residencia de 2 horas. Bajo estas condiciones se logra una extracción del metal de 99% y el 99% del S como sulfuro es oxidado a sulfato. Parece que es tas condiciones son adecuadas con el fin de minimizar la cantidad de residuo el cual es aproximadamente del 1% en peso de la mata alimentada. Sin embargo parece que por la tendencia de oxidar azufre a sulfato en la mata más que a azufre elemental, se presenta un problema por la depositación eventual de este sulfato.

El licor de lixiviación contiene Ni, 40%; Cu, 24%; Co, 5%; Fe, 5%; H₂SO₄ libre, 20 g/l. Los detalles de los procedimientos de separación no son dados excepto que el hierro es eliminado por oxidación y precipitación con caliza a pH de 3.5. Esto tiene la ventaja de eliminar muchas de las impurezas por coprecipitación. Las impurezas que quedan en la solución libre de hierro son Mn, Bi, Se y Zn, a concentraciones menores a 10 ppm. Se sugiere que un probable esquema de separación para obtener una solución pura de níquel involucra una extracción con solventes con el reactivo LIX 64 N para eliminar cobre y la extracción por solventes, la oxidación selectiva y la precipitación para eliminar el Co.

PERSPECTIVAS DE EXPLOTACION DE ESTOS YACIMIENTOS EN MEXICO.

A primera impresión, por todo lo anterior descrito, se deja sentir que la posibilidad de una explotación de los depósitos de nódulos de manganeso marinos a corto plazo, parece difícil, pues como sabemos un proyecto de explotación de estos yacimientos y como en cualquier otra actividad minera, involucra no solo cuestiones técnicas sino que también está sujeta en gran medida a consideraciones económicas, tecnológicas, legales y en muchos de los casos, políticas. Se ha hablado mucho acerca de las posibilidades de explotación de estos recursos, argumentando solo que estos constituyen una rica fuente potencial de ciertos metales, que para muchos países, son considerados como metales estratégicos. Diversas investigaciones se han llevado a cabo para decidir si esta explotación es redituable o si resulta o no conveniente desde diferentes enfoques. La verdad es que aún para aquellos países considerados como desarrollados, estas posibilidades se vislumbran lejanas, ya sea por limitaciones en los precios de mercado o bien por regulaciones de carácter legal, y aún más, existe hasta quien asegura que esta nueva fuente de metales resulta absolutamente innecesaria (11).

Es evidente que para el caso particular de México, la situación no es menos grave tomando en cuenta nuestras limitaciones tanto económicas como tecnológicas. Sin embargo, para comprender mejor nuestras perspectivas de desarrollo en este campo en específico es útil contemplarlo bajo los siguientes aspectos:

- Situación minera actual.
- Aspectos económicos y tecnológicos.
- Marco legal

13.. Situación Minera Actual.

Reservas en Tierra.

La mayoría de los depósitos de níquel, cobre y manganeso sobre la tierra, son tridimensionales, están usualmente aislados y muchos

están ocultos (algunos profundamente sepultados); las rocas que contienen a tales depósitos heterogéneos por ningún medio han sido muestreados todos los que se supone tienen concentraciones trabajables. Los depósitos de nódulos son discontinuos, pero relativamente homogéneos, son cuerpos minerales bidimensionales que yacen sobre el piso oceánico, ocultos "solo" por un vasto grosor de agua, pero estos han sido muestreados aunque en amplios rangos, si bastamente en el océano. Paradójicamente, puede ser más fácil el proveer estimaciones de las cantidades de metales en los depósitos de los nódulos que en los depósitos terrestres (4).

La mayoría de los datos publicados de las reservas en tierra, están basados en estimaciones de la industria extractiva de los depósitos que están siendo explotados y que han sido establecidos como económicos. Las estimaciones comunes son de aproximadamente 54×10^6 ton de Ni, 460×10^6 ton de Cu, 1.5×10^6 ton de Co y 200×10^6 ton de Mn (4).

Las reservas de sulfuros registran aproximadamente 40% de las reservas conocidas de níquel. Las cantidades que han sido hasta ahora determinadas, pueden estimarse solo por métodos indirectos con un amplio rango de error asociado.

Reservas Potenciales en los Nódulos.

Se ha sugerido que del total del área del piso oceánico mundial (aproximadamente 362×10^6 Km²) los nódulos se presentan sobre casi el 15%. Aunque está basado en datos esparcidos e inciertos, es interesante señalar que esta primera estimación es consistente con los datos de la exploración del H.M.S. Challenger el cual recobró nódulos en 62 de las 362 estaciones que se hicieran en el lecho oceánico. El promedio de abundancia puede ser cerca de 10 Kg de peso seco/m². Si es así, el peso total de los nódulos sería de aproximadamente 550×10^9 ton de peso seco, aunque esto no es más que una primera aproximación. Estimaciones más serias han sido reportadas en otros trabajos (48).

Se ha ido incrementando la aceptación de que la extracción de los nódulos de manganeso parece ser económicamente viable.

Los cálculos efectuados por J. L. Mero en 1965 (34) arrojan una cifra de alrededor de 1.66×10^8 ton de nódulos en el océano Pacífico con base en una centena de mediciones esparcidas sobre 154×10^6 Km², con una densidad promedio de 10.8 Kg/m².

La exploración realizada por AFERNOD de 1975 a 1977, en el sector más prometedor del Pacífico norecuatorial (2.25×10^6 Km²) muestra con base en 2948 mediciones, que la densidad media no es más que de 3.5 Kg/m² (Bastien-Thiry et al., 1977) (en 31). Las variaciones observadas hacen que el tonelaje probable de los nódulos existentes en esta zona esté comprendida entre 5 y 10×10^8 ton.

La Tabla 14 da una estimación de los recursos en metales que podrían estar contenidos en los nódulos del Pacífico, así como los recursos terrestres estimados. La relación A/B en la tabla da una idea de la magnitud de los recursos en los nódulos y de aquí se desprende la importancia que estos yacimientos tienen como fuentes futuras de suministro de los metales, sobre todo considerando que los recursos en tierra no son inagotables.

En México, la situación minera de estos metales no es más prometedora, ya que por lo que toca a níquel y cobalto, la producción se registra nula y todo el consumo proviene de importación. Por lo que respecta a cobre y manganeso, México sí registra producción y cuenta con yacimientos terrestres importantes, sin embargo, como se puede ver de la Tabla 15, es necesario importar también estos metales en distintas presentaciones para satisfacer las necesidades de mercado.

Si bien es cierto que estas producciones ayudan a equilibrar la economía del país, también lo es que estamos lejos de considerarnos autosuficientes, consecuentemente podríamos decir que México también requiere de nuevas fuentes de estos metales y que necesita incrementar su producción para alcanzar su autosuficiencia. Desafortunadamente esta cuestión no es tan sencilla y no solo se resume a decidir si son o no indispensables.

LA TABLA DA UNA ESTIMACION DE LOS RECURSOS EN METALES QUE PODRIAN ESTAR CONTENIDOS EN LOS NODULOS DEL PACIFICO.

Metales	A Recursos en los nódulos del Pacífico (en 10 ⁶ t) (*)	B Recursos terrestres actuales (en 10 ⁶ t) (3)	Relación A/B
Ni	700	160	4 a 5
Cu	350	1 550	1/4 a 1/5
Co	140	4	35
Mn	15 000	1 800	8 a 9

(*) Estimados sobre la base de 100×10^9 t de nódulos húmedos distribuidos sobre 150×10^6 km² con contenidos medios:

Ni: 1%, Cu: 0,5%, Co: 0,2%, Mn: 22%.

*Tomada de Lenoble, 1981.

Tabla 15*

PRODUCCION, EXPORTACION E IMPORTACION PARA LOS DIFERENTES METALES EN MEXICO TANTO COMO LA PRODUCCION MUNDIAL.

Metales	Producción	Exportación	Importación	Producción mundial
Niquel	-	5.3 (T)	3,405 (T)	654,091 (T)
Cobre	175,399 (T)	20,673.2 (T)	43 292,892 (T)	7 607 000,000 (T)
Manganeso	160,966 (T)	135,901 (T)	99,298.4 (T)	$22,952 \times 10^3$ (T)
Fierro	5 087,361 (T)	16,869.5 (T)	1 334,554.2 (T)	841.3×10^6 (T)
Cobalto	-	-	75,924 (T)	27,034 (T)

(T) Todos los datos son dados en toneladas.

*Tomada del Anuario Estadístico de la Minería Mexicana, 1980.

14. Aspectos Económicos y Tecnológicos.

Otro factor importante de considerar para decidir si es factible o no una futura explotación, radica en gran parte en el aspecto económico. Hablar de aspectos económicos se traduce a encontrar medios de explotación (extracción, transporte y beneficio) viables y factibles que logren competir con los procesos existentes para explotaciones en tierra. Esto está sujeto a consideraciones más complejas como son los factores tecnológicos, los precios en el mercado y decisiones políticas entre otras.

Es claro que los nódulos parecen económicamente atractivos pero no todos poseen características idóneas en cuanto a sus valores metálicos. Así, el determinar los sitios de extracción que sean económicamente explotables será tarea de muchas más investigaciones que brinden con certeza la costeabilidad de dichos depósitos. Una vez que este problema es resuelto, el siguiente paso es saber si los contenidos metálicos lograrán pagar la minería y beneficio de las operaciones de extracción.

No obstante, que un análisis económico de la extracción de los nódulos de manganeso es difícil y muy compleja, estudios han indicado que esta explotación es económicamente factible pero también es un hecho que por ahora no pueden competir con los métodos existentes en tierra.

En vista de las condiciones actuales de mercado y de las técnicas existentes, estos yacimientos no son explotables por el momento. Por otra parte, como una consecuencia de la evolución de los precios si se realiza en condiciones de mercado libre, hay quien asegura que no se deberán autorizar las explotaciones hasta no antes de la última década de este siglo. Al respecto, existe un artículo dentro de lo planteado por la CONFEMAR el cual señala que el precio no estará sujeto a la ley de la oferta y la demanda y la explotación estará determinada por la Comisión Jurídica y Técnica del Consejo de la Autoridad según la 3a. CONFEMAR.

Es evidente que un libre mercado de metales desestabilizaría la economía de otros países, sobre todo aquellos que la basan en la producción de ciertos metales, tal sería el caso de Zaire que

es el primer productor mundial de cobalto.

Para México, la situación es un tanto diferente en este sentido considerando que existen depósitos dentro de sus 200 millas de mar patrimonial y los recursos de esta zona pertenecen al país teniendo absoluta libertad de mercado. Sin embargo, hay que señalar que el país no cuenta con la tecnología necesaria para llevar a cabo dicha explotación y no existen indicios de que intente desarrollarla actualmente. Por tal razón todo parece indicar hacia la adquisición de tecnología extranjera, lo cual traería como consecuencia el establecimiento de nuevos convenios que deberán estar sujetos a evaluaciones económicas más críticas para determinar su costeabilidad.

Sin lugar a dudas que es necesario incrementar la investigación científica en este campo y así pensar en las alternativas económicas que puede brindar dicha investigación para la explotación de los nódulos.

Bajo este contexto, las posibilidades para México son inciertas y sus perspectivas de explotación de los yacimientos marinos por cuenta propia se tornan lejanas.

15. Marco Legal.

Examinando los aspectos legales internacionales de la explotación comercial de los nódulos de manganeso, es esencial enfatizar que hasta hace poco existían muy pocas leyes aplicables al fondo marino y aquellas que se conocían eran de cierta manera confusa. La legislación del fondo oceánico ha sido uno de los puntos centrales del derecho del mar internacional escrito en recientes años. Un gran volúmen de literatura ha sido creado tratando de dejar en firme las leyes existentes, discutiéndolas o creando propuestas para las no existentes (Auburn, 1973; Sisselman, 1975) (en 5).

Debido a que la explotación de los nódulos de manganeso podría estar cercana, es necesario considerar la trama legal regulatoria de las operaciones económicamente provechosas por seguridad política y económica de todas las naciones en cuestión.

Realizando una reseña de lo que ha constituido la historia del Derecho del mar en los últimos 60 años, se pueden capitular una serie de reuniones con carácter internacional que se han llevado a cabo para tratar de legislar sobre el derecho del mar y cuyas aportaciones han sido substanciales. Estas son:

1. Convención de La Haya en 1930, con 40 países participantes.
2. Convención de Ginebra en 1958.
3. Convención de Ginebra en 1969.
4. Tercera Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Derecho del Mar (3a. CONFEMAR), en 1973-1982, con 160 países participantes.

Es importante señalar que el Derecho del mar intenta con un conjunto de normas regular la delimitación de los espacios marinos tanto tradicionales (Mar territorial, Zona contigua y Alta Mar) como los modernos (Plataforma continental, Zona económica exclusiva y Zona de los fondos marinos); así como el de regular el buen aprovechamiento de los recursos tanto vivos como no vivos; la preservación del ecosistema marino es también un punto que regula; finalmente la transferencia de tecnología y el derecho de realizar investigación científica también compete a este conjunto de normas.

Es en consecuencia, que la actividad de la explotación de los nódulos de manganeso constituye en gran medida un problema legal ya que como se observa, esta actividad contempla la mayor parte de los puntos en cuestión como son: en que lugar se localizan quienes exploran realizando investigación científica, mecanismos de explotación, evaluación del impacto ambiental, entre otros.

La delimitación de las zonas ha sido objeto de innumerables estudios económicos, por ejemplo en la 3a. CONFEMAR uno de los objetivos sobresalientes fue el establecimiento de la Zona Económica Exclusiva.

La Zona Exclusiva de México consta de 200 millas náuticas y la cual fue adoptada en junio de 1976, en cuyo régimen jurídico se contempla lo siguiente: el Estado ribereño tiene derecho de soberanía para los fines de exploración y explotación, conservación y ordenación de los recursos naturales tanto renovables

como no renovables, del suelo y subsuelo marino (como los nódulos de manganeso) y de las aguas suprayacentes y con respecto a otras actividades con miras a la explotación y exploración económica de la zona tal como la producción de energía derivada del agua, de las corrientes y de los vientos; jurisdicción con respecto al establecimiento y la utilización de islas artificiales, instalaciones y estructuras; el Estado ribereño tiene el deber de preveer y el derecho de reglamentar la investigación científica marina que se adelante en el mar patrimonial; la preservación del medio marino así como el de adoptar las medidas necesarias para evitar la contaminación; finalmente en el mar patrimonial las naves y aeronaves de todos los países con o sin litoral tienen el derecho de libre navegación y sobrevuelo así como del tendido de cables y tuberías submarinas.

Siendo que entre la zona de fractura Clarión-Clipperton se encuentra la franja de mayor concentración de nódulos ricos en níquel y cobalto y considerando la Zona Económica Exclusiva de México, esto representa un valioso alcance para el país ya que una porción de dicha franja cae dentro de las 200 millas de mar Patrimonial, encontrándose libre de toda expectativa internacional y siendo absolutamente derecho de México todo tipo de proyecto de explotación (Fig. 41).

La zona más conflictiva es aquella denominada zona de aguas internacionales o zona de los fondos marinos internacionales, ya que esta es una zona libre en la cual nadie es dueño absoluto pero, si todos los países tienen derecho a los beneficios que provengan de su explotación. Esta, paradójicamente crea un área de total incertidumbre política y es quizá la que ha dado lugar a establecer regulaciones de tipo internacional para su uso y explotación

En 1967 surge la primera intención por establecer el dominio de los recursos que en esta zona se encuentran. El Dr. Alvi Pardo quien fuera representante de Malta en aquel tiempo, hace una propuesta, la cual lleva su nombre y que literalmente se señala como sigue: propone que los recursos del mar sean patrimonio

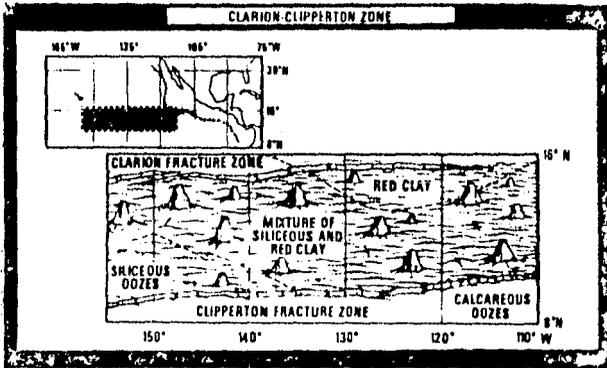


Fig. 41. En la figura se muestra la banda de alta concentración de nódulos comprendida entre las zonas de fractura Clarión-Clipperton, así como las 200 millas de Zona Económica Exclusiva de México.

común de la humanidad; la desmilitarización de los fondos marinos y que se utilicen sólo con fines pacíficos; crear un régimen jurídico equitativo que responda a los intereses de todos los países.

La propuesta Pardo se acordó en la declaración adoptada por la Asamblea General de la Organización de las Naciones Unidas en su resolución 2749 el 17 de diciembre de 1970 (Naciones Unidas, Asamblea General No. 973) (en 49). Esta consta de varios puntos de los que se puede resumir lo más importante como sigue: los fondos marinos y sus recursos, más allá del Mar Patrimonial y de la Plataforma Continental, no cubierta por este, son patrimonio común de la humanidad; que esta zona sólo se utilice con fines pacíficos y prohíbe la militarización; ningún Estado en ningún momento podrá reclamar como suya esta zona.

Esta zona será sometida al régimen que se establezca por acuerdo internacional el cual debe crear una Autoridad Internacional con poderes para realizar todas las actividades en el área, señaladamente la exploración, explotación, protección del medio marino e investigación científica, ya sea por sí misma o mediante terceras personas, todo aquello en la forma y condiciones que se establecen de común acuerdo.

De tal manera que esto viene a resolver en gran parte la problemática sobre la explotación de los nódulos de manganeso de los fondos oceánicos en zonas internacionales.

El mecanismo que operará para regular la explotación de los fondos oceánicos una vez creada la Autoridad Internacional será el siguiente: la explotación operará con el sistema paralelo el cual consiste en que se elige y ubica una zona o paralelo que se divide en dos partes: la primera mitad de esta zona será explotada directamente por la Autoridad Internacional y la otra será explotada por los principales inversionistas, es decir, aquellos estados que paguen la cuota fijada por dicha Autoridad y transfieran la tecnología necesaria para llevar a efecto esa explotación.

Según documentos de la convención de las Naciones Unidas sobre Derecho del Mar (17) concluida el 10 de diciembre de 1982

en Montego Bay, Jamaica, se establecen los siguientes artículos que proporcionan la trama regulatoria del mecanismo de explotación:

- Artículo 156: establece la Autoridad Internacional de los fondos marinos; todos los Estados partes son ipsofacto miembros de la Autoridad; la Autoridad tendrá su sede en Jamaica.
- Artículos 153, 158, 170: establecen como organismos principales de la Autoridad, una Asamblea, el Consejo y una Secretaría; se establece también la Empresa, órgano mediante el cual la Autoridad ejercerá las siguientes funciones: realizará las actividades en la zona directamente, examinará los requisitos de los solicitantes, realizará exploración, explotación y eligirá la tecnología, celebrará contratos, transmitirá datos, regulará las disposiciones financieras de los contratos.
- Artículo 159: La asamblea es el órgano supremo de la Autoridad ante el cual responderán los demás órganos principales tal como se dispone en la Asamblea; estará integrado por todos los miembros de la Autoridad; cada miembro tendrá un representante en la Asamblea.
- Artículo 162: el Consejo es el órgano ejecutivo de la Autoridad y estará facultado para establecer de conformidad con la convención y con la política general establecida por la Asamblea, la política concreta que seguirá la Autoridad en relación con toda cuestión o asunto de su competencia.
- Artículo 163: se establecen como órganos del Consejo, una Comisión de planificación económica y una Comisión jurídica y técnica; está formado por 16 miembros integrados en cuatro comisiones; los primeros inversionistas, los principales exportadores y productores de los minerales en tierra, los principales importadores y los países más necesitados (36).
- Artículo 166; la Secretaría de la Autoridad se compondrá de un secretario general y del personal que requiera la Autoridad; el secretario general será el más alto funcionario administrativo de la Autoridad.

Finalmente, cabe mencionar que México firmó la carta de la Convención de las Naciones Unidas sobre el Derecho del Mar mediante el máximo representante de gobierno y con la aprobación de la Cámara de Senadores del H. Congreso de la Unión el día 10 de diciembre de 1982 fecha en que concluyó la Convención.

Es natural que esto abre nuevos horizontes y posibilidades de poder participar en los proyectos de explotación de los nódulos de manganeso para México y muchos otros países no sólo en el mar patrimonial sino en aguas internacionales.

CONCLUSIONES

- Los minerales marinos que pueden ser considerados como "recurso" no sólo son nódulos de manganeso; los minerales marinos son muy diversos y algunos de ellos suficientemente vastos (p. ej. el petróleo).
- No obstante que la presencia de los nódulos de manganeso se conoce desde finales del último siglo, existen aún muchas incógnitas sobre ellos.
- Todas las características físicas de los nódulos de manganeso parecen estar bien entendidas.
- Un punto central en las diferentes fases mineralógicas es que ellas regulan su reactividad química y sus propiedades físicas.
- La fragilidad de la estructura de los oxihidróxidos de ferromanganeso provocan que estos sean partículas extremadamente pequeñas haciendo muy difícil la identificación cuando se mezclan con otros minerales en los sedimentos marinos.
- Las fases de óxidos y oxihidróxidos de ferromanganeso actualmente están bien identificadas gracias a técnicas de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución y difracción electrónica.
- La variabilidad de la composición química responde a las condiciones del ambiente de depósito así como a la disponibilidad de los elementos.
- Aunque no existen evidencias de las fuentes de aporte dominantes de los nódulos como Mn, Ni, Cu, Co y Fe, se puede asegurar que los elementos de un nódulo provienen de varias fuentes según el área de depósito.
- La relación Fe/Mn es utilizada como una medida de la variabilidad química, para relaciones altas nódulos con fases todorokita; para relaciones bajas nódulos con fase B - MnO_2 .
- La incorporación de metales menores se lleva a cabo tanto por mecanismos de adsorción en la superficie como de sustitución en la red cristalina.

- No es posible adjudicar una sola hipótesis de formación a los nódulos de manganeso. Se piensa que la formación obedece a una combinación de factores (Diagénesis, Autogénesis, Influencia orgánica, etc.).
- Los nódulos de manganeso se distribuyen ampliamente en el Océano mundial.
- Es necesario explorar exhaustivamente los océanos del mundo con técnicas confiables a fin de reconocer la distribución real de los nódulos.
- La elección tanto de métodos de extracción adecuados como de los sitios de extracción estarán en función de consideraciones económicas, tecnológicas y logísticas (extensión del área de depósito, ley de los depósitos, viabilidad del método, etc.).
- Es un hecho que las actividades de extracción de nódulos de manganeso en el océano causarán daños al ecosistema marino, sin embargo, no existen pruebas contundentes que así lo indiquen debido a que no se ha evaluado a nivel industrial.
- La elección del proceso metalúrgico para el beneficio de los nódulos de manganeso dependerá de: Cuestiones comerciales y políticas sujetas al mercado internacional; qué se desea recuperar; factores económicos.
- Desde un punto de vista comercial, el principal metal a ser obtenido es el níquel, seguido por el cobre y cobalto. Esto sugeriría una ruta hidrometalúrgica.
- No es posible que el manganeso de los nódulos oceánicos compita con minerales terrestres de alto grado mientras ellos permanezcan disponibles a bajos costos.
- La metalurgia extractiva de los nódulos de manganeso se puede resumir como sigue:
 - Pirometalúrgica.- Fusión con fundentes y azufre para producir una escoria rica en manganeso y un concentrado metálico.
 - Hidrometalúrgica.- Lixiviación amoniacal, lixiviación con H_2SO_4 , lixiviación con HCl .

- La ventaja de la ruta pirometalúrgica es que el Fe y Mn son dejados en una escoria inerte para descartarse o producir ferromanganeso y concentrando los valores metálicos en una fase aleada.
- La ruta pirometalúrgica ha sido menos apoyada debido al alto consumo de energía comparada con la ruta hidrometalúrgica.
- Las ventajas del proceso KCC: la química de las soluciones amoniacales es bien entendida; los reactivos son fácilmente reciclables; el hierro y el manganeso no son solubles en los licores amoniacales, extrayendo primeramente los demás metales; los metales son separados por extracción por solventes; purificados por técnicas convencionales de electrobeneficio.
- Los problemas de corrosión son mínimos y pueden ser utilizados materiales de construcción estándares.
- La ventaja del proceso de la DSV es la recuperación adicional del manganeso si así se desea.
- Las desventajas de las rutas amoniacales son: Que es necesario reducir el contenido de metales al estado elemental por medio de una tostación, lo cual implica un consumo de energía.
- Detalles sobre el proceso DSV han sido poco difundidos.
- Desventajas del proceso DSV: la extracción con solventes con reactivos quelantes LIX o quelex para la extracción selectiva de Cu y posteriormente de Ni y Co requiere una neutralización continua con NaOH y éste no es reciclable provocando que el cloruro salga del sistema en forma de NaCl. El despojo de Co de los reactivos quelantes es extremadamente difícil debido a que el Co se oxida a Co^{3+} en la fase orgánica. La principal desventaja del DSV es que el HCl no es reciclable.
- La inversión y costo de operación del proceso de conversión de $MnCl_2$ sin la producción de manganeso metálico no compite frente a otros procesos más baratos.
- La producción de manganeso metálico por este proceso no justifica la gran inversión.
- El proceso de lixiviación con HCl tiene problemas de corrosión.

- El proceso con ácido sulfúrico podría ser más competitivo si el consumo de ácido es reducido. Investigaciones han mostrado consumos de hasta 0.20 ton de ácido/ton de nódulos.
- La comercialización de estos procesos parece no se llevará a cabo en la última década.
- La elección del proceso más conveniente debe estar sujeta a estudios más profundos, tanto sus implicaciones técnicas como de mercado.
- México cuenta con importantes yacimientos de nódulos de manganeso.
- En la medida en que se conozcan los factores medioambientales implicados en la formación y crecimiento de los nódulos, su química, su mineralogía, su distribución y propiedades físicas, se estará en mejor posición para el diseño de procesos extractivos y metalúrgicos.
- De tal manera que es necesario dirigir la investigación científica hacia este campo en nuestro país, hasta ahora nula.
- Con una investigación científica más sólida, México podrá desarrollar sus propios procesos y así crear una tecnología nacional.
- Todo parece indicar que las regulaciones de tipo legal y político a nivel internacional están listas para dar marcha a la explotación de los nódulos de manganeso en el fondo oceánico.
- Desafortunadamente se asegura que la explotación de los nódulos no se realizará por lo menos en este siglo.
- Finalmente, para dejar a un lado las especulaciones que sobre los nódulos de manganeso se tiene, es necesario continuar los estudios exhaustivamente.

REFERENCIAS

1. Agarwal, J.C, N. Beacher, D.S. Davies, G.L. Hubred, V.K. Kakaria and R.N. Kurt. 1975. Processing of ocean nodules - a technical and economic review. J. Metals: 24-31.
2. Amos, A.F., O.A., Roels, C. Gerside, C.T. Malone y A.Z. Paul. 1977. Environmental aspects of nodule mining. En: Glasby, G.P. (Edit.) 1977. Marine manganese deposits. Elsevier North-Holland Inc., Netherlands: 391-438.
3. Amsbaugh, J.K. and J.L. Van der Voort. 1982. The ocean mining industry: a benefit for every risk?. Oceanus 25 (3): 22-27.
4. Archer, A.A. 1982. Manganese nodules as a source of nickel, copper, cobalt and manganese. Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. A: Min. industry) 90: A1-A6.
5. Auburn, F.M. 1977. Legal aspects of nodule mining. En: Glasby, G.P. (Edit.) 1977. Marine manganese deposits. Elsevier North-Holland Inc., Netherlands: 439-459.
6. Bischoff, L. and W.F. Dickinson. 1975. Seawater-basalt interaction at 200°C and 500 bars: implication for origin of sea-floor heavy-metal deposits and regulation of seawater chemistry. Earth and Planetary Science Letters 25: 385-397.
7. Bonatti, E. and Y. g. Nayudu. 1965. The origin of manganese nodules on the ocean floor. Amer. J. Science 263: 17-39.
8. Broecker, W.S. 1974. Chemical oceanography. Horcourt Brace Jovanovich, USA: 89-113.

9. Burns, G.R. and M.V. Burns. 1977. Mineralogy. En: Glasby, G.P. (Edit.) 1977. Marine manganese deposits. Elsevier North-Holland Inc., Netherlands: 185-248.
10. Burns, G.R. and M.V. Burns. 1981. Authigenic oxides. En: Emiliani, C. (Edit.) 1981. The sea. 7. Wiley Press, New York: 815-913.
11. Clark, J.P. 1982. The nodules are not essential. Oceanus 25 (3): 18-21.
12. Crerar, A.D. and H.L. Barnes. 1974. Deposition of deep-sea manganese nodules. Geochimica et Cosmochimica Acta 38: 279-300.
13. Cronan, D.S. and J.S. Tooms. 1967. Sub-surface concentrations of manganese nodules in Pacific sediments. Deep-Sea Research 14: 117-119.
14. Cronan, D.S. 1977. Deep-sea nodules: distribution and geochemistry. En: Glasby, G.P. (Edit.) 1977. Marine manganese deposits. Elsevier North-Holland Inc., Netherlands: 11-44.
15. Cronan, D.S. 1980. Underwater minerals. Academic Press, N.Y.: 61-169.
16. Curtis, C. 1982. The environmental aspects of deep ocean mining. Oceanus 25 (3): 31-36.
17. Diario Oficial. 1983. Organo del Gobierno Constitucional de los Estados Unidos Mexicanos. 378 (22) 2a. Sección: 128 pp.
18. Drake, L.C., J. Imbrie, A.J. Knaus and K.K. Turekian. 1978. Oceanography. Holt Rinehart and Winston, U.S.A.: 233-251.

19. Fuerstenau, D.W. and K. N Han. 1977. Extractive metallurgy. En: Glasby, G.P. (Edit.) 1977. Marine manganese deposits. Elsevier North-Holland Inc., Netherlands: 357-390.
20. Glasby, G.P. 1977. Historical introduction. En: Glasby, G.P. (Edit.) 1977. Marine manganese deposits. Elsevier oceanography series. Elsevier North-Holland Inc., Netherlands: 1-10.
21. Goldberg, E.D. 1975. Los minerales marinos de manganeso. En: Wenk, E. (Edit.) 1975. Oceanograffa. Selecciones del Scientific America. H. Blume Ediciones, Madrid: 390-398.
22. Halbach, P. 1982. Manganknollen: Ers aus dem Tiefsee-Schlamm. Das Bild der Wissenschaft 3: 104-115.
23. Heath, G.R. 1982. Deep sea ferromanganese nodules. En: Rubey (Edit) 1982. The environment of the deep sea. Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey: 106-153.
24. Heath, G.R. 1982. Manganese nodules: unanswered questions. Oceanus 25 (3): 37-41
25. Horn, D.R., M. Ewing, B.M. Horn and M.N. Delach. 1972. World-wide distribution of manganese nodules. Ocean Ind. 7 (1): 26-29.
26. Horn, D.R., B.M. Horn and M.N. Delach. 1972. Distribution of ferromanganese deposits in the world ocean. En: Horn, D.R. (Edit.) 1972. Ferromanganese deposits on the ocean floor. Washington, D.C.: 9-17.

27. Horn, R.D., B. Horn y M.N. Delach. 1972. Worldwide distribution and metal content of deep-sea manganese deposits. En: Manganese Nodule Deposits in the Pacific. Symposium/Workshop Proceeding, Honolulu, Hawaii.
28. Knecht, R.W. 1982. Deep ocean mining. Oceanus 25 (3): 3-11.
29. Lenoble, J.P. 1981. Les ressource minérales sous-marines. Les cahiers francais 208: 55-58.
30. Lenoble, J.P. 1981. Les nodules polymétalliques: ressources du futur proche ou lointain? Fuente: Centro Científico y Técnico Francés. Liverpool No. 67, México, D.F.
31. Lenoble, J.P. 1981. Reserves and resources of polymetallic nodules in the North Pacific from data collected by AFERNOD. Trans. Instn. Min. Metall (Sect. A: Min. industry) 90: A6-A12
32. Lenoble, J.P. 1982. Les problemes techniques lies a l'exploitation des ressources minerales sous-marines et en particulier les nodules polymétalliques. Colloque "Utilization du fonde des mers et responsabilité. Université de Bordeaux Talence: 1-10.
33. Margolis, V.S. y G.R. Burns. 1976. Pacific deep-sea manganese nodules: their distribution, composition and origin. Annual review of Earth and Planetary Sciences 4: 229-263.
34. Mero, J.L. 1965. The mineral resources of the sea. American Elsevier Publishing Company Inc., Netherlands: 312 pp.
35. Mero, J.L. 1977. Economic aspects of nodule mining. En: Glasby, G.P. (Edit.) 1977. Marine manganese deposits. Elsevier North-Holland Inc., Netherlands: 327-355.

36. Mendez-Buenosaires, M.A. 1984. Comunicación personal.
37. Monhemius, J.J. 1980. The extractive metallurgy of deep-sea manganese nodules. En: Burkin, A.R. (Edit.) 1980. Tropics in non-ferrous extractive metallurgy. Critical reports on applied chemistry. 1. John Wiley & Sons, New York: 42-69.
38. Naciones Unidas. 1970. Recursos minerales del mar. Nueva York: 55 pp.
39. Navarro, G.A. y E.C. Aguayo. 1982. Los recursos no renovables del mar. Ciencia y Desarrollo 43: 52-57.
40. Olander, J.A. 1975. Applications of chemistry in deep ocean mining. En: Church, T.M. (edit.) 1975. Chemistry in the coastal environment. American Chemical Society, Washington, D.C.: 557-571.
41. Raab, W.J. and M.A. Meyland. 1977. Morphology. En: Glasby, G.P. (Edit.) 1977. Marine manganese deposits. Elsevier oceanography series: 15. Elsevier North-Holland Inc., Netherlands: 109-146.
42. Roonwal, G.S. and G.H. Friedrich. 1981. Surfaces characteristics and growth patterns in some manganese nodules from the central Pacific. Indian J. Marine Sciences 10: 57-60
43. Sharma, P. and B.L.K. Somayajulu. Growth rates and composition of two ferromanganese nodules from central north Pacific. En: La genese des nodules de manganese. Colloques Internationaux du C.N.R.S. 289: 281-288.

44. Sorem, R.K. and R.H. Fewkes. 1977. Internal characteristics. en: Glasby, G.P. (edit.) 1977. Marine manganese deposits. Elsevier Oceanography series: 15. Elsevier North-Holland Inc., Netherlands: 147-183.
45. Sridhar, R., W.E. Jones and J.S. Warner. 1976. Extraction of copper, nickel and cobalt from sea nodules. J. Metals Abril 76: 32-37.
46. Stumm, W. and J.J. Morgan. 1970. Aquatic chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural water. Wiley Interscience, New York: 583 pp.
47. United Nations. 1979. Manganese nodules: dimensions and perspectives. 2. United Nations Oceans Economics and Technology Office. Natural Resources Forum Library. D. Reidel Publishing Company, Netherlands: 194 pp.
48. United Nations. 1982. Assessment of manganese nodules resources: the data and the methodologies. United Nations Ocean Economics and Technology Branch. Sea Bed Mineral Series. Graham and Trotman Limited, Great Britain: 79 pp.
49. Vargas, J.A. 1981. Contribuciones de la América Latina al derecho del mar. Instituto de Investigaciones Jurídicas. Serie H. Estudios de Derecho Internacional Público. 2. U.N.A.M. 139 pp.
50. Vetter, R.C. 1970. Oceanografía: la última frontera. Editorial Ateneo, Argentina: 49-59.