



**GÉNESIS DE NÓDULOS POLIMETÁLICOS EN LA ZONA ECONÓMICA
EXCLUSIVA DEL PACÍFICO CENTRAL MEXICANO.**

T E S I S

que para obtener el grado académico de

DOCTORA EN CIENCIAS

(Geología Marina)

P R E S E N T A:

MAYUMY AMPARO CABRERA RAMÍREZ

Director de Tesis: Dr. Arturo Carranza Edwards

Comité Tutorial:

Dr. John Selvamony Armstrong Altrin

Dr. Liberto De Pablo Galán

Dr. Jesús Gracia Mora

Dr. Antonio Zoilo Márquez García

México D.F., 2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

A mi marido, gracias Aris porque sabes que eres la pieza fundamental que me sostiene, por todo ese apoyo incondicional que me brindaste no sólo para realizar esta tesis sino para cumplir cada una de las metas que me he trazado desde que nos conocemos.

A mis hijos: Gracias Marcos por estar siempre animándome a estudiar, gracias por ser mi amigo, mi compañía y mi ejemplo de fortaleza. Gracias Mauricio porque sabes que eres mi alegría, mi sonrisa y mi ánimo. Los tres son el motor de mi vida.

A mis padres quienes siempre han estado en todos y cada uno de mis momentos de triunfo pero también en los de fracaso, por inculcarme los principios que me han llevado hasta donde estoy.

A mis hermanos Israel, Juan y Toño porque nada se compara el crecer a lado de ustedes.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas y cada una de las personas e instituciones que hicieron posible la realización de esta tesis.

El presente trabajo se realizó con apoyo financiero del proyecto institucional del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología: "Estudios Interdisciplinarios en la Zona Económica Exclusiva de México" y del proyecto PAPIIT IN-105710: "Investigación sobre ocurrencia de nódulos polimetálicos y sedimentos asociados en el Pacífico Mexicano" perteneciente a la DGAPA, UNAM.

Al Posgrado del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de Doctorado.

A las autoridades de la Facultad de Ingeniería por la comisión otorgada para la realización de mis estudios de posgrado.

Al Programa de Apoyo a la Superación del Personal Académico PASPA perteneciente a la DGAPA.

Con infinito agradecimiento a mi director de tesis el Dr. Arturo Carranza Edwards por su constante apoyo, comentarios, enseñanzas, por su disposición en la orientación de este trabajo, por su paciencia pero sobre todo por haberme dado la oportunidad de aprender las Ciencias del Mar.

A los miembros de mi comité tutorial: Dr. Liberto De Pablo Galán, Dr. Jesús Gracia Mora, Dr. John Selvamony Armstrong Altrin y Dr. Antonio Zoilo Márquez García por sus observaciones, asesoramiento científico, constante apoyo y amistad sincera.

Un especial agradecimiento a la Maestra Artemisa Pedroza de De Gortari coordinadora del programa PASPA de la Facultad de Ingeniería de la UNAM por todas esas palabras de aliento que me motivaron en mis estudios de posgrado.

A la Dra. Teresa Pi Puig por los análisis de Difracción de Rayos X, al Dr. Rufino Lozano por los análisis de Fluorescencia de Rayos X y al Ing. Carlos Linares por los estudios de Microsonda Electronica.

A mis compañeros pero sobre todo mis amigos del 400: Claudia, Gilberto, Alfredo y Emiliano porque sin ellos no hubiera sido posible iniciar mis estudios de posgrado. Gracias infinitas por todo ese tiempo invertido en enseñarme tantas cosas no solo de geología sino de la vida.

A mis amigas Marlene y Anita por todas esos viajes, pesares pero sobre todo sonrisas compartidas.

Al M. Pontojouh, M.P. Blanca al M. César Garmendia, Yang Shao Lin gracias porque el sentir su apoyo me dió fortaleza.

A mis sobrinos Khalil, Axel, Jesrael y Maya, gracias por tantas cosas lindas que hemos pasado juntos, porque verlos crecer ha sido una motivación. A mi tía Estela por todos sus cuidados, consejos y oraciones. A mi tío Fernando por su cariño y apoyo.

Al Teacher por toda su enseñanzas de la vida, por ayudarme con mis conferencias y darme los elementos para acreditar mi examen de posesión.

A todos los que indirectamente hicieron posible la realización de esta tesis.....

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN, ANTECEDENTES Y OBJETIVOS	1
1.1. INTRODUCCIÓN	1
1.2. ANTECEDENTES	5
1.3. OBJETIVO GENERAL.....	8
2. ÁREA DE ESTUDIO	9
2.1. LOCALIZACIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO	9
2.2. MARCO FÍSICO	10
3. MATERIALES Y MÉTODOS	16
3.1. MUESTREO	16
3.2. ANÁLISIS DE LABORATORIO.....	19
3.2.1. ANÁLISIS TEXTURAL.....	19
3.2.1.1. ANALIZADOR LÁSER DE PARTÍCULAS.....	19
3.2.2. ANÁLISIS MINERALÓGICO	20
3.2.2.1. MICROSCOPIA ÓPTICA	20
3.2.2.2. MICROANÁLISIS MEDIANTE MICROSONDA ELECTRÓNICA.....	22
3.2.2.3. MAPA DE DISTRIBUCIÓN DE ELEMENTOS	24
3.2.2.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	25
3.2.3. ANÁLISIS GEOQUÍMICO.....	26
3.2.3.1. FLUORESCENCIA DE RAYOS X	26
3.2.3.2. ABLACIÓN LASER CON ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA INDUCTIVAMENTE ACOPLADO (LA- ICP-MS).....	27
3.2.3.3. ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA INDUCTIVAMENTE ACOPLADO (ICP- MS).....	28
4. ANÁLISIS TEXTURAL DE NÓDULOS POLIMETÁLICOS Y SEDIMENTOS ASOCIADOS Y SUS RELACIONES	30
4.1. ANÁLISIS TEXTURAL DE NÓDULOS POLIMETÁLICOS	30

4.2. ANÁLISIS TEXTURAL DE SEDIMENTOS ASOCIADOS CON LOS NÓDULOS.....	45
4.3. RELACIONES TEXTURALES ENTRE NÓDULOS Y SEDIMENTOS ASOCIADOS	45
5. MINERALOGÍA DE SEDIMENTOS Y NÓDULOS POLIMETÁLICOS	51
5.1. MINERALOGÍA DE SEDIMENTOS SUPERFICIALES.....	51
5.1.1. PETROGRAFÍA DE SEDIMENTOS.....	51
5.1.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN SEDIMENTO SUPERFICIAL.....	55
5.2. MINERALOGÍA DE NÓDULOS POLIMETÁLICOS	57
5.2.1. ESTRUCTURA INTERNA DE NÓDULOS POLIMETÁLICOS	57
5.2.2. IDENTIFICACIÓN DE FASES MINERALES EN NÓDULOS POLIMETÁLICOS.....	63
5.2.2.1. ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN NÓDULOS POLIMETÁLICOS	65
5.2.2.2. ANÁLISIS POR MICROSONDA ELECTRÓNICA EN NÓDULOS POLIMETÁLICOS	66
6. GEOQUÍMICA DE NÓDULOS POLIMETÁLICOS Y SEDIMENTOS ASOCIADOS.....	73
6.1. RELACIONES ENTRE ELEMENTOS MAYORES Y METALES TRAZA DE NÓDULOS CON SEDIMENTOS ASOCIADOS	73
6.2. DIFERENCIACIÓN GENÉTICA ENTRE NÓDULOS POLIMETÁLICOS.....	85
6.3. ELEMENTOS DE TIERRAS RARAS	90
6.4. DISTRIBUCIÓN QUÍMICA DE ELEMENTOS EN LOS NÓDULOS.....	93
7. CONCLUSIONES.....	99
REFERENCIAS.....	102

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Nódulo polimetálico colectado durante la Campaña oceanográfica MIMAR VI, se observan las capas concéntricas alrededor del núcleo.....	2
Figura 1.2. Modelo hidrogenético de los nódulos de ferromanganeso con aporte de metales procentes del magma (Modificado de Martínez y Lunar 1992).....	3
Figura 2.1. Localización del área de estudio. En amarillo se observan las estaciones océanográficas de la Campaña MIMAR VI.....	9
Figura 2.2. Rasgos tectónicos en el Pacífico Central Mexicano en la Zona Económica Exclusiva (ZEE) y la Dorsal del Pacífico Este (EPR).....	11
Figura 2.3. Área de estudio y principales rasgos tectónicos.....	12
Figura 2.4. Distribución y tipo de sedimentos marinos (Tomado de Schulz y Zabel 2006).....	12
Figura 2.5. Distribución de sedimentos en la Zona de Fractura Clarión-Clipperton Tomadas de ISA (2009).....	13
Figura 2.6. Masas de agua en el Océano Pacífico (modificado de Reddy 2001).....	14
Figura 2.7. Corrientes superficiales en el Océano Pacífico (modificado de Reddy 2001).....	14
Figura 3.1. B/O El PUMA.....	16
Figura 3.2. Localización de las estaciones de muestreo.....	17
Figura 3.3. Recuperación de sedimentos mediante un nucleador de caja.....	17
Figura 3.4. Ejemplos de nódulos polimetálicos colectados durante la Campaña MIMAR VI.....	18
Figura 3.5. Núcleos cortos de 30-40 cm de largo.....	18
Figura 3.6. Sedimento asociado con los nódulos polimetálicos.....	18
Figura 3.7. Barrido con equipo multihaz.....	19
Figura 3.8. Recuperación de sedimentos mediante nucleador de gravedad.....	19

Figura 3.9. Analizador láser de partículas Beckman Coulter modelo LS 230, del Laboratorio de Sedimentología del ICM yL de la UNAM.....	20
Figura 3.10. Corte logitudinal (izquierda) y transversal (derecha) de un nódulo polimetálico.....	21
Figura 3.11. Superficies pulidas de nódulos polimetálicos.....	21
Figura 3.12. Microscopio minerográfico del laboratorio de Sedimentología del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología.....	21
Figura 3.13. Microsonda electrónica del Laboratorio Universitario de Petrología del Instituto de Geofísica de la UNAM.....	22
Figura 3.14. Interacción de los electrones con la materia (tomado de Rodríguez 2009).....	23
Figura 3.15. Mapa de la distribución de Mn en un nódulo polimetálico.....	24
Figura 3.16. Equipo de DRX (izquierda) muestras para DRX (derecha).....	25
Figura 3.17. Principio de funcionamiento de la técnica de fluorescencia de rayos X	27
Figura 3.18. Equipo de ablación laser	28
Figura 3.19. Transecto de análisis en nódulo polimetálico mediante la técnica de ablación laser.....	28
Figura 3.20. Esquema del sistema de ionización por plasma (modificado de Ammann, 2007).....	29
Figura 4.1. Posición de los nódulos en el fondo marino a) superficiales, b) parcialmente enterrados y c) enterrados. E = estación oceanográfica.....	31
Figura 4.2. Esquema de la malla de acrílico con aberturas a cada phi, diseñado por Arturo Carranza para nódulos de MIMAR II.....	32
Figura 4.3. Intervalos de tamaños de nódulos polimetálicos.....	32
Figura 4.4. Nódulos colectados en las estaciones 1, 3, 4 y 5.....	33
Figura 4.5. Nódulos colectados en las estaciones 6, 7, 10 y 11.....	34
Figura 4.6. Nódulos colectados en las estaciones 13, 14 y 15.....	35

Figura 4.7. Peso máximo encontrado en los nódulos polimetálicos para cada una de las estaciones.....	34
Figura 4.8. Texturas en nódulos polimetálicos (a) lisa en ambos lados (nódulo de la estación 6); (b) rugosa en ambos lados (nódulo de la estación 3); (c1) lisa cara superior; (c2) rugosa cara inferior (nódulo de la estación 4).....	36
Figura 4.9. Obtención de la forma, mediante la medición de los tres ejes principales.....	37
Figura 4.10. Diagrama morfológico de los nódulos regulares en función de su redondez y aplanamiento (tomado de Pautot y Hoffert 1984).....	37
Figura 4.11. Principales formas de partículas según Zingg (1935) y Krumbein (1941).....	38
Figura 4.12. Principales formas de los nódulos colectados en las diferentes estaciones oceanográficas de acuerdo con Zingg (1935). E = estación oceanográfica; S = diámetro menor; l = diámetro mayor; L = diámetro mayor.....	40
Figura 4.13. Principales formas en nódulos polimetálicos.....	41
Figura 4.14. Núcleo de forma triangular (izquierda) e irregular (derecha).....	41
Figura 4.15. Distribución de texturas por estación oceanográfica a) estaciones con nódulos de textura lisa b) estaciones con nódulos de textura lisa-rugosa y c) estaciones con nódulos de textura rugosa.....	43
Figura 4.16. Relación entre tamaño promedio de nódulos colectados versus cantidad de nódulos por estación oceanográfica.....	44
Figura 4.17. Relación entre la cantidad de nódulos y la profundidad. Los números corresponden con el de las estaciones oceanográficas. Los números dentro de la gráfica corresponden con las estaciones oceanográficas.....	46
Figura 4.18. Gráfica tamaño de nódulos vs $Mz(\varphi)$ del sedimento.....	46
Figura 4.19. Relación entre las concentraciones de arena en el sedimento asociado con los nódulos y el tamaño promedio de los nódulos.....	47
Figura 4.20. Relación entre las concentraciones de limo en el sedimento asociado con los nódulos.....	48
Figura 4.21. Relación entre las concentraciones de arcilla en el sedimento asociado con los nódulos.....	48
Figura 4.22. Esquema de un nódulo con textura mixta, textura rugosa dentro del sedimento y lisa en la zona en contacto con el agua marina.....	49

Figura 4.23. Relación de parámetros con la textura de los nódulos.....	49
Figura 5.1. Componentes principales en la fracción arenosa. Micro-nódulos = μ nod; radiolarios = rad.....	52
Figura 5.2. Fotomicrografías con luz paralela y el objetivo de 10X de láminas delgadas de la fracción arenosa del sedimento superficial, observándose micronódulos (μ nod), radiolarios y fragmentos de roca volcánicos (FRV).....	52
Figura 5.3. Fotomicrografías tomadas con el microscopio electrónico de barrido (MEB), donde se observa un radiolario (izquierda) y un micronódulo (derecha).....	53
Figura 5.4. Imágenes con MEB de micronódulos y espectro obtenido con microsonda electrónica de barrido (EMPA), en el cual se observa la composición predominante de Mn.	53
Figura 5.5. Abundancia de componentes en la fracción arenosa de los sedimentos colectados en cada una de las estaciones oceanográficas.....	54
Figura 5.6. Productividad primaria ($\text{g C m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) en el Océano Pacífico Este (tomado de Knoop <i>et al.</i> 1998).....	55
Figura 5.7. Abundancia de biógenos, referida a los valores superiores al valor promedio (34.8%) como se ve en la tabla 5.1, de las muestras observadas.....	55
Figura 5.8. Difractograma múltiple en donde se observan las fases minerales identificadas en el sedimento superficial.....	57
Figura 5.9. Rasgos estructurales internos de los nódulos polimetálicos. Se observa la alternancia en coloración de las capas concéntricas alrededor del núcleo. Nódulos colectados en la estación 4.....	58
Figura 5.10. Núcleo de nódulo colectado en la estación 11 donde se observa el núcleo formado por agregado de sedimento lodoso.	59
Figura 5.11. Núcleos observados en nódulos polimetálicos: a) fragmentos de pómez; b) radiolarios, micronódulos y agregado de radiolarios, c) micronódulos, d) agregado de terrígenos y biógenos y e) diente de tiburón. E = estación oceanográfica.	59
Figura 5.12. Textura botroidal relacionada con el crecimiento a partir de polinúcleos. Nódulo colectado en la estación 14.....	60
Figura 5.13. Alternancia en el color de las láminas (negro-ocre) que forman el nódulo polimetálico, colectado en la estación 13.....	60

Figura 5.14. Posible resto de gusano en la superficie de un nódulo polimetálico colectado en la estación 3.....	61
Figura 5.15. Fisuras en el nódulo de la izquierda ocasionadas por la deshidratación de la muestra. Nódulo perteneciente a la estación 4.....	61
Figura 5.16. Las principales formas observadas en imágenes de microsonda (EMPA) son dendrítica (izquierda), masiva (centro) y laminar (derecha).....	62
Figura. 5.17. a) Bacterias filamentosas en la superficie del nódulo en la superficie del nódulos; b) bacterias hexagonales ordenadas en el centro del nódulo (tomado de Wang <i>et al.</i> 2009a).....	62
Figura 5.18. Inicialmente se tiene un agregado de arcilla/limo/arena en el sustrato donde se adhieren las bacterias, mediado por los microorganismos los elementos (Mn, Fe, Co y Cu) son metabolizados por oxidación posteriormente la superficie de los microorganismos funciona como esqueleto y permite la mineralización mediante procesos inorgánicos, entonces los micronódulos son formados por la acreción e inclusión de bacterias en el material mineral no biogénico y finalmente los micronódulos se unen para formar nódulos de mayor tamaño mediante la rotación de éstos en el fondo oceánico simultáneamente con la inclusión de material no biogénico (Modificado de Wang <i>et al.</i> 2009b).....	63
Figura 5.19. Diagrama general de DRX de un nódulo polimetálico.	66
Figura 5.20. a) Imagen de microsonda electrónica de una sección pulida de un nódulo de Fe-Mn colectado en la estación 3. Al centro, el núcleo se presenta totalmente reemplazado a minerales de oxihidróxidos de Fe-Mn, vernadita (gris oscuro) y birnessita (gris claro).....	67
Figura 5.21. Crecimientos laminares alternados de asbolán, birnessita y vernadita, barita diseminada dentro del nódulo colectado en la estación 7.....	67
Figura 5.22. Imagen de Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) de un nódulo polimetálico de la estación 2. (1) Esmectita rellenando oquedades, (2) Crecimiento laminar de birnessita. (3) Fracturamiento asociado a la deshidratación. (4) Zoom de la zona superior del nódulo. Láminas de birnessita (5) intercaladas con (6) vernadita.....	68
Figura 5.23. A la izquierda se tiene el corte longitudinal de un nódulo de la estación 10 en donde se observa la alternancia de capas de diferente mineralogía, gris oscuro (birnessita- asbolán) y negras (vernadita), el material ocre corresponde con minerales arcillosos (esmetita) rellenando algunas capas y fracturas. A la derecha se observa imagen de Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) del mismo nódulo.....	68
Figura 5.24. Crecimientos dendríticos de birnessita y asbolán en colores blanco- gris claro respectivamente y de vernadita en color gris oscuro (izquierda). Al centro de la fotografía se observa un crecimiento coloforme de birnessita y asbolán (derecha).....	69

Figura 5.25. Esquema de un nódulo de Mn con morfología y composición diferentes en la parte superior e inferior (modificado de Cronan, 2000).....	70
Figura 5.26. Minerales detríticos en los nódulos polimetálicos. Nódulo colectado en la estación 14.....	70
Figura 5.27. Esmectita relleno de oquedades (derecha). Crecimientos coloformes al centro de la imagen de birnessita-asbolán (izquierda). Espectro del EPMA para la esmectita, diferenciada por su pico distintivo del Si, Fe y K. Nódulo colectado en la estación 1.....	71
Figura 5.28. Crecimiento coloforme de vernadita y birnessita y en color blanco barita. Nódulo colectado en la estación 1.....	71
Figura 6.1. Mn vs. micronódulos en sedimentos. E = estación.....	78
Figura 6.2. Concentración de Fe en nódulos y sedimentos asociados.....	78
Figura 6.3. Concentración de Mn en nódulos (nod) y sedimentos asociados (sed).....	79
Figura 6.4. Concentraciones de Mn y Fe en sedimentos y nódulos.....	79
Figura 6.5. Concentración de Si en nódulos (nod) y sedimentos asociados (sed).....	80
Figura 6.6. Concentración de Al en nódulos (nod) y sedimentos asociados (sed).....	80
Figura 6.7. Concentración de Na en nódulos (nod) y sedimentos asociados (sed).....	81
Figura 6.8. Concentración de Na en nódulos (nod) y sedimentos asociados (sed).....	81
Figura 6.9. Abundancia de elementos mayores en sedimentos.....	81
Figura 6.10. Relación del tamaño de los nódulo versus Fe, Co, Cu y Ni.....	82
Figura 6.11. Diagrama ternario de Fe, Mn y Si x 2 (Toth 1980; Nath <i>et al.</i> 1997).....	86
Figura 6.12. Diagrama geoquímico de Al vs. Si de Crerar <i>et al.</i> (1982), en el que se incluyen los valores de las muestras de nódulos polimetálicos, de la zona norte, central y sur del área de estudio.	87
Figura 6.13. Diagrama ternario para caracterizar la génesis de los nódulos polimetálicos (Halbach <i>et al.</i> 1981).....	88
Figura 6.14. Diagrama ternario donde se observa la composición ideal de buserita – birnessita (b) y vernadita (v) (Usui <i>et al.</i> 1993).....	88

Figura 6.15. Diagrama binario donde se observa el incremento en la diagénesis al incrementarse la concentración de Mn.....	89
Figura 6.16. Diagrama de tierras raras normalizadas a NASC de muestras de nódulos polimetálicos.....	90
Figura 6.17. Diagrama de tierras raras normalizadas a NASC de muestras de sedimento asociados con nódulos polimetálicos.....	91
Figura 6.18. Concentración de Fe vs Ce en nódulos polimetálicos.....	92
Figura 6.19. Relación Ce/La de nódulos polimetálicos y sus sedimentos asociados.....	93
Figura 6.20. Mineralogía de las capas del nódulo polimetálico.....	94
Figura 6.21. Transecto A-B en donde se realizó la ablación laser para los elementos Fe, Co, Ni y Cu (nódulo de la estación 6).....	94
Figura 6.22. Distribución de Fe, Ce y La en las diferentes capas que componen al nódulo polimetálico.....	95
Figura 6.23. Distribución de Al a lo largo del nódulo polimetálico.....	95
Figura 6.24. Distribución de Mn, Fe, Ni Cu y Co (nódulo de la estación 15 de MIMAR VI).....	96
Figura 6.25. Distribución de Mn, Fe y Al (nódulo de la estación 1 de MIMAR VI).....	97
Figura 6.26. Distribución de Si y Al (nódulo de la estación 15 de MIMAR VI) Campaña Oceanográfica MIMAR VI, se observan las capas concéntricas alrededor del núcleo.....	97

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Profundidad de las estaciones	10
Tabla 4.1. Promedio de nódulos analizados (promedio = 72 μ nódulos).....	31
Tabla 4.2. Tamaño promedio, mínimo y máximo de los nódulos colectados en cada estación oceanográfica.....	42
Tabla 4.3. Granulometría del sedimento superficial.....	45
Tabla 5.1. Componentes de la fracción arenosa del sedimento superficial.....	51
Tabla 5.2. Granulometría del sedimento superficial.....	56
Tabla 5.3. Fases mineralógicas en los nódulos de manganeso identificadas mediante DRX (tomado de Schulz y Zabel, 2006).....	64
Tabla 6.1. Elementos mayores expresados en su forma elemental en nódulos polimetálicos por cada estación oceanográfica.....	74
Tabla 6.2. Elementos mayores (reportados como elementos) en nódulos polimetálicos y en sedimentos asociados (%). Datos obtenidos de ANEXO 1.....	75
Tabla 6.3. Porcentaje de Co, Ni, Cu en nódulos polimetálicos y sedimentos asociados. Datos obtenidos de ANEXO 1.....	76
Tabla 6.4. Elementos menores en nódulos polimetálicos y en sedimentos asociados.....	77
Tabla 6.5. Tierras raras en nódulos polimetálicos y sedimentos asociados.....	84

RESUMEN

En el presente trabajo se analizan la morfología, la textura, la mineralogía y la geoquímica de muestras de nódulos polimetálicos y sus sedimentos asociados colectados durante la Campaña Oceanográfica MIMAR VI organizada por Instituto de Ciencias del Mar y Limnología en 13 estaciones oceanográficas en los alrededores de Isla Clarión dentro de la Zona Económica Exclusiva del Pacífico Mexicano.

El análisis textural indica que el tamaño predominante en los nódulos colectados se encuentra en el rango de 0 a 2 cm. Los nódulos pequeños (< 4cm) son abundantes al sur y se presentan redondeados y esferoidales, mientras que los nódulos grandes (> 4cm) son más abundantes al norte del área de estudio y exhiben formas tabulares, discoidales, elongadas e irregulares. Las texturas superficiales encontradas en los nódulos son lisa, rugosa y lisa-rugosa. Los principales componentes del sedimento son: autígenos (micronódulos), biógenos (radiolarios y diatomeas) y terrígenos (fragmentos de pómez, fragmentos de roca volcánica, vidrio volcánico, cuarzo y plagioclasas). La mineralogía de los nódulos polimetálicos está constituida en su mayoría por 2 fases pobremente cristalinas, cuyo origen es principalmente diagenético (birnessita y asbolán) y en menor proporción por la fase hidrogénica (vernadita) con alguna contribución de material detrítico entre ellos cuarzo, feldespatos y esmectita ésta última probablemente también de origen autigénico. Aunque la mineralogía de los óxidos de manganeso no es totalmente indicativa de la génesis de éstos, las relaciones de los elementos mayores (Mn, Fe, Al y Si) y los elementos traza (Co, Ni, Cu) revelan que el componente hidrogénico de los sedimentos al norte está caracterizado por altas concentraciones de Co y Fe mientras que el diagenético al sur se caracteriza por abundancia en Mn, Ni, y Cu. El Si, Al, Ca, Na y K están relacionados con los aluminosilicatos, mientras que Mn, Fe, Ni, Cu y Co se asocian con nódulos y micronódulos. Las altas relaciones Mn/Fe y altas concentraciones de Ni y Cu contenidas en los nódulos se encuentran generalmente asociadas con sedimentos silíceos al sur del área de estudio.

Palabras clave: nódulos polimetálicos, Pacífico Mexicano, sedimentos pelágicos, Isla Clarión.

ABSTRACT

In this study we analyze the morphology, texture, mineralogy and geochemistry of polymetallic nodules and their associated sediments collected during the oceanographic cruise MIMAR VI organized by Institute of Marine Sciences and Limnology at 13 oceanographic stations around Clarion Island within the Exclusive Economic Zone of the Mexican Pacific

The predominant size of collected nodules was in the range of 0 to 2 cm. Small nodules (<4 cm) are abundant at south and are rounded and spheroidal, whereas large nodules (> 4 cm) are more abundant in the north of the study area and exhibit tabular, discoidal, elongated and irregular forms. The surface textures found in the nodules are smooth, rough and smooth-rough. The main components of the sediment are authigenic (micronodules), biogenic (radiolarians and diatoms) and terrigenous (pumice, volcanic rock fragments, volcanic glass, quartz and plagioclase). Mineralogy of polymetallic nodules consists mainly of two poorly crystalline phases, whose origin is mainly diagenetic (birnessite and asbolán) and to a lesser extent by the phase hydrogenic (vernadite) with some contribution from detrital material including quartz, feldspars and smectite, the latter probably with authigenic origin. Though mineralogy of manganese oxides is not fully indicative of the genesis of these, the relationships of the major elements (Mn, Fe, Al and Si) and trace elements (Co, Ni, Cu) show that the hydrogenic component of the sediments at north is characterized by high concentrations of Co and Fe while at south the diagenetic component is more important and is characterized by abundance of Mn, Ni, and Cu. Si, Al, Ca, Na and K are related to aluminosilicates while Mn, Fe, Ni, Cu and Co are associated with nodules and micronodules. High ratios Mn / Fe and high concentrations of Ni and Cu contained in the nodules are usually associated with siliceous sediments at south of the study area.

Keywords: polymetallic nodules, Mexican Pacific, pelagic sediments, Clarion Island.

1. INTRODUCCIÓN, ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

1.1. INTRODUCCIÓN

Los minerales se emplean en la vida cotidiana y su importancia se aprecia en diversas actividades del mundo moderno (industria de la transformación, materiales de construcción, pinturas, ropa, fertilizantes, cosméticos y joyería entre otros). El uso y la producción de hierro, plomo, cobre, plata y oro han sido fundamentales en la economía de algunas naciones. La sociedad debe afrontar el descubrimiento de nuevos yacimientos minerales para proveerse de materias primas, dado que no se cuentan con suficientes reservas que permitan continuar con el ritmo de la producción actual. Por ello es necesaria la optimización de los recursos minerales para satisfacer las demandas de una sociedad cada vez más exigente y resulta necesario buscarlos en nuevos horizontes; ésto ha llevado al hombre a voltear sus ojos hacia el mar, encontrándose recursos alternos con gran potencial económico, tales como los nódulos polimetálicos (Cronan 1980, Rona 2008). La presencia de este recurso en el ambiente marino se reduce al hecho de que los principales elementos presentes Fe y Mn tienen una concentración promedio de 5.17% y 0.093% respectivamente siendo así el cuarto y décimo elementos más abundantes en la corteza terrestre y ambos migran de ambientes menos oxidantes a más oxidantes (Schulz y Matthias 2006).

Los nódulos polimetálicos, conocidos anteriormente como nódulos de manganeso, son concreciones de roca formadas por capas concéntricas de hidróxidos de hierro y manganeso alrededor de un núcleo (Fig. 1.1), éste es generalmente microscópico y en algunas ocasiones se encuentra completamente transformado en minerales de manganeso por reemplazamiento. Cuando el núcleo es observado a simple vista puede corresponder con restos fósiles de dientes fosfatizados de tiburón; también se han encontrado núcleos de pequeños fragmentos de basalto, pómez, radiolarios o incluso pueden estar constituidos por algún pequeño nódulo (Gross y McLeod 1987, Iyer y Sharma 1990, Yoshikawa 1991, Ghosh y Mukhopadhyay 1995, Gupta 1995, Vineesh *et al.* 2009).

El grosor y la regularidad de las capas concéntricas están determinados por etapas sucesivas de crecimiento, la formación de estas capas de óxidos reflejan las condiciones fisicoquímicas del ambiente de depósito (Hein *et al.* 1992; Abouchami *et al.* 1999). En muchos nódulos ésta es discontinua, su tamaño varía desde partículas microscópicas hasta nódulos mayores que 20 cm, alcanzando con frecuencia entre 5 y 10 cm de diámetro. Su superficie es generalmente suave, algunas veces rugosa y de formas mamilares a globulares e irregulares (Morgan 2000).

Los nódulos se encuentran en el fondo marino, generalmente semi sepultados aunque en algunas áreas llegan a estar completamente cubiertos por sedimento. En general, los nódulos de manganeso se forman en ambientes sedimentarios acuosos no consolidados que incluyen un flujo de hierro y manganeso disuelto o químicamente adsorbido y un gradiente entre las condiciones reductoras, donde Mn²⁺ es estable en solución (o en especies adsorbidas en partículas) y las condiciones de oxidación donde el manganeso se precipita como óxidos tetravalentes (Morgan 2000).



Figura 1.1. Nódulo polimetálico colectado durante la Campaña oceanográfica MIMAR VI, se observan las capas concéntricas alrededor del núcleo. Tomado de Cabrera *et al.* (en prensa)

Las fases minerales más abundantes presentes en los nódulos están constituidas por óxidos de hierro y manganeso, con elementos menores tales como níquel, cobre, cobalto, molibdeno y tierras raras (Cronan y Tooms 1969; Cronan 1977, Cronan y Moorby 1981, Iyer y Sharma 1990, Mangini *et al.* 1990, Banerjee *et al.* 1991). Dentro de la Zona de Fractura Clarión-Clipperton (ZFCC) diversos autores mencionan que existen tres principales especies minerales de óxidos de manganeso, aunque existen muchos óxidos e hidróxidos de manganeso y hierro en fases amorfas y microcristalinas que constituyen la mayor parte del nódulo (Frondel *et al.* 1960, Cronan 1977, Dymond 1981, Calvert y Piper, 1984, Aplin y Cronan 1985, Martin y Lallier 1993, Calvert y Pedersen 1993; Victoria *et al.* 2004, Achurra *et al.* 2009), la identificación de fases minerales específicas se dificulta debido al intercrecimiento de las diferentes fases y al material detrítico asociado.

Entre los minerales de manganeso que se han podido reconocer y los cuales se asocian con diferentes procesos de formación, corresponden con las tres especies principales de minerales: la Todorokita ($\text{Mn}^{2+}, \text{Ca}, \text{Mg} \text{Mn}_3^{4+} \text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) formada por diagénesis óxica, la Vernadita formada por precipitación hidrogénica y la Birnessita ($(\text{Na}, \text{Ca})_{0.5}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$) por diagénesis subóxica y a partir de Todorokita por deshidratación (González *et al.* 2010).

La mineralogía más común encontrada en nódulos que afloran en áreas continentales está representada por: Romanechita ($(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})_2(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_5 \text{O}_{10}$), Birnessita ($(\text{Na}, \text{Ca})_{0.5}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$), Pirolusita (MnO_2), Manganosita (MnO), Cuarzo (SiO_2), Trevorita (NiFe_2O_4), Todorokita, Barita y Ópalo (Victoria *et al.* 2004; Canet *et al.* 2005).

Los minerales de hierro que se han reportado en costras y nódulos polimetálicos son Goethita (FeOOH), Lepidocrocita (González *et al.* 2010), Hematita (Fe_2O_3) y Ferroxyhita (Canet *et al.* 2008).

La composición química de los nódulos está en función de la composición mineralógica así como del tamaño del nódulo y la composición del núcleo. Los que tienen un mayor potencial económico presentan generalmente manganeso (29 %), hierro (6 %), níquel (1,4 %), cobre (1,3 %), cobalto (0,25 %) (Morgan 2000, ISA 2002).

Las dos teorías más aceptadas sobre la formación de los nódulos sugieren que se originan:

1. por procesos hidrogénicos, cuando las concreciones son formadas por una precipitación muy lenta de componentes metálicos del agua de mar. Esto explicaría la generación de

nódulos con concentraciones similares de hierro y manganeso y relativamente altas concentraciones de níquel, cobre y cobalto (Fig. 1.2).

2. por procesos diagenéticos en los que se tiene por un lado la diagénesis óxica que implica que los metales son depositados inicialmente en el lecho marino como cationes adsorbidos, primero en materia orgánica desde las aguas superficiales y posteriormente son liberados como cationes divalentes después de la ingestión y excreción de organismos béntónicos para ser finalmente incorporados dentro de los nódulos a través de procesos de adsorción/oxidación en los cuales el manganeso es remobilizado en la columna de sedimento y precipitado en la interfase agua/sedimento y por otro lado la diagénesis subóxica que implica el mismo mecanismo anterior pero con nódulos enterrados en la columna estratigráfica. Estos procesos explican el hecho de que los nódulos sean ricos en manganeso y pobres en hierro, cobre, níquel y cobalto (Dymond 1981, Rosales 1989).

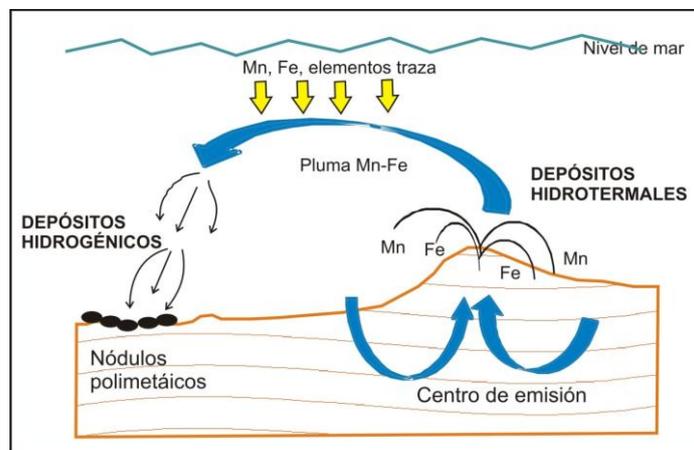


Figura 1.2. Modelo hidrogenético de los nódulos de ferromanganeso con aporte de metales procedentes del magma (Modificado de Martínez y Lunar 1992).

Otros mecanismos de formación son los siguientes:

- Actividad hidrotermal en que el suministro de metales son fuentes hidrotermales (Fig. 1.2) a lo largo de las dorsales oceánicas (Carranza-Edwards *et al.* 1986, Carranza-Edwards *et al.* 1990). Cerca del 90% de Mn es introducido al océano por origen hidrotermal (Glasby 1988), cuando el fluido hidrotermal, es descargado en el piso oceánico, se crea una pluma formada por la mezcla de este fluido hidrotermal y el agua marina. Ésta se eleva decenas a centenas de metros por encima del piso oceánico hasta un nivel de equilibrio formando una nueva capa hidrográfica con una extensión de decenas a miles de kilómetros de la chimenea hidrotermal. En los primeros centímetros sobre la chimenea, cerca del 50% del Fe es precipitado como sulfuros el resto se precipita como partículas de oxihidróxidos; el 80% del Mn hidrotermal se deposita en el piso oceánico después de varios años (Lavelle *et al.* 1992).
- Almirólisis en que los metales proceden de la descomposición de los fragmentos de basalto por el agua de mar (Dymond 1981).
- Proceso biogénico, en que la actividad de microorganismos catalizan la precipitación de hidróxidos de metales (Wang *et al.* 2009a, 2009b).

Es posible que en la formación de los nódulos, se presenten varios de los procesos mencionados, simultánea o sucesivamente (Dymond *et al.* 1982). Sea cual sea el proceso de formación en cada uno de los casos, se ha determinado una serie de factores comunes que la controlan y que a continuación se mencionan (Eldersfield 1977, Cronan 1980, Rosales 1989, Dymond *et al.* 1982, Knoop *et al.* 1998, Carranza y Rosales 2003):

1. La formación de nódulos exige un ritmo lento de sedimentación o algún proceso de eliminación del sedimento antes de que éste se acumule. Ello permite el crecimiento de las concreciones antes de que queden sepultadas y, por lo tanto, desprovistas de las condiciones propicias para su desarrollo.
2. El plancton concentra oligoelementos como el cobre y el níquel. Cuando estos organismos mueren, la materia orgánica que cae al fondo del mar se convierte en una fuente probable de los metales que se incorporan a los nódulos (Roy *et al.* 1990).
3. El manganeso presente en el agua de mar procede principalmente de chimeneas hidrotermales donde, por un proceso de lixiviación, se desprende del sustrato de basalto al filtrarse los fluidos sobrecalentados hacia arriba a través de la corteza oceánica (Lalou *et al.* 1998).
4. La actividad de los microorganismos fomenta la formación de concreciones en donde inicialmente se tiene un agregado de arcilla/limo/arena en el sustrato donde se adhieren las bacterias y los elementos (Mn, Fe, Co y Cu) son metabolizados por los microorganismos oxidándolos. Posteriormente la superficie de los microorganismos funciona como esqueleto y permite la mineralización mediante procesos inorgánicos (Müller *et al.* 1988, Von Stackelberg y Beiersdorf 1991, Martín y Lallier 1993).

Existe una marcada diferencia entre la composición del agua marina y la composición mineral de los nódulos polimetálicos encontrados en el fondo marino, por ejemplo, las concentraciones de Mn y Fe en el agua marina son muy bajas (0.00004 ppm) y sin embargo son metales dominantes en los nódulos polimetálicos representando más del 30% de la masa total de éstos (Mero 1962) lo que significa que se requiere un enriquecimiento previo de estos metales antes de la precipitación en una fase sólida o una superficie metálica preexistente.

A pesar de que la tasa de crecimiento de los nódulos polimetálicos es de algunos milímetros por millón de años (Jauhari y Pattan 2000, Morgan 2000) Wang *et al.* (2009a) proponen que ocurre una acumulación eficiente de Mn y otros elementos traza a partir del agua marina mediante microorganismos e incorporan en sus análisis el concepto de biomineralización el cual fue introducido por Lowenstam y Weiner (1989) y Weiner y Dove (2003) y se refiere a todos los procesos de mineralización que se llevan a cabo en estrecha colaboración con moléculas orgánicas. El reconocimiento de que la formación de minerales podría ser guiada por las moléculas orgánicas ha contribuido notablemente a la comprensión de la formación de micronódulos.

Los nódulos polimetálicos se encuentran en todos los océanos del mundo, pero los que causan un interés económico se localizan en tres áreas particulares:

- La parte centro y norcentral del Océano Pacífico.
- La cuenca de Perú en el sureste del Océano Pacífico.
- El Centro y norte del Océano Índico.

La cuenca del Pacífico es un área de ocurrencia de abundantes nódulos polimetálicos (Glasby *et al.* 1980, Morgan 2000). De acuerdo con estos autores el piso oceánico del Pacífico comprendido entre

la Zona de Fractura Clarión Clipperton (ZFCC) es un área de las más interesantes en lo que se refiere a la génesis de nódulos polimetálicos. La ZFCC es un área con un alta productividad en la zona está caracterizada por la ocurrencia de sedimentos silíceos. La sedimentación está controlada por las corrientes de fondo y la topografía del área está dominada por colinas abisales así como por estructuras en el fondo marino que tienden a ser elongadas con rumbos NO-SE y NNO-SSE, los sedimentos superficiales consisten de limos arcillosos silíceos del Pleistoceno-Holoceno subyacidos por arcillas pelágicas del Mioceno al Pleistoceno. Los tipos de sedimentos más comunes en esta región son las arcillas silíceas (contenido en sílice amorfa entre 10%-30%) y arcillas limosas. El contenido en metales de los sedimentos sigue el siguiente patrón: Fe > Mn > Cu > Ni > Zn > Co (ISA 2009)

La génesis de los nódulos y su crecimiento se ve afectado por varios factores especialmente: 1) el suministro de material biogénico, terrígeno e hidrogénico, 2) el depósito y retrabajo de los sedimentos debido a la morfología del piso oceánico, 3) la composición y el movimiento del agua de fondo, y 4) la bioturbación.

La variación en la distribución y tipo de nódulos está controlada por el tipo de sedimento, la tasa de acumulación, la actividad de las corrientes de fondo, la bioturbación, la topografía del fondo marino, la disponibilidad de núcleos y la productividad de las aguas superficiales (Morgan 2000). La ZFCC ha sido dividida en Zona norte y sur de acuerdo a sus características morfológicas composicionales y genéticas, en las que la Zona norte presenta gran abundancia en nódulos, baja relación Mn/Fe, bajas concentraciones de Ni y Cu y por el contrario altas concentraciones de Fe y Co, con abundancia en formas botroidales e irregulares, características relacionadas a un crecimiento hidrogénico, mientras que la Zona sur está caracterizada por poca abundancia en nódulos, alta relación Mn/Fe, Cu y Ni y baja concentración de Fe y Co, texturas mixtas (lisa por un lado y rugosa por el otro lado), formas discoidales y elipsoidales, todas las anteriores características indicando un crecimiento diagenético (ISA 2009).

1.2. ANTECEDENTES

Los nódulos polimetálicos fueron descubiertos a finales del siglo XIX (1868) en el mar de Kara. La expedición científica del buque M.S. Challenger (1872 a 1876) reportó que se encontraron distribuidos ampliamente alrededor de muchos sitios en el fondo de los océanos del mundo (Murray 1878, Murray e Irvine 1895, Murray y Renard 1891). Estos recursos ya son conocidos desde hace más de un siglo; sin embargo, su localización en profundidades del orden de los 5000 m, limitaba la posibilidad de recuperarlos. Recientemente a finales de los 70's investigaciones del fondo marino encuentran otros recursos que tienen también potencial económico, entre los que destacan los sulfuros polimetálicos (Francheteau *et al.* 1979), formados alrededor de ventilas hidrotermales en áreas volcánicamente activas y las costras enriquecidas en cobalto, delgadas capas de manganeso y níquel encontradas cubriendo montes volcánicos submarinos del planeta (Rona 2008).

Al mismo tiempo que se llevaban a cabo estos descubrimientos, muchas personas e instituciones consideraron que los beneficios económicos de la extracción de los recursos submarinos, no deberían ser únicamente para los países con el capital suficiente para minarlos, ya que el recurso también se encuentra en aguas internacionales, por lo que existe la inquietud mundial sobre la administración de estos recursos, la cual se ve mitigada con la creación de la Autoridad Internacional de los Fondos Marinos, fundada en 1970 por la Asamblea General de las Naciones

Unidas, quien es el organismo responsable de regular las actividades de exploración y explotación en aguas internacionales, lo anterior incrementó el interés científico por los minerales del mar, centrándose la atención en los nódulos polimetálicos, situados en aguas profundas, en las últimas décadas se han intensificado las investigaciones en torno a los nódulos polimetálicos debido a su utilidad en estudios paleoceanográficos y paleoclimáticos (Hein 2001; Claude *et al.* 2005) destacándose en años recientes la importancia de la zona comprendida entre las fracturas Clarión y Clipperton, ya estudiada en años anteriores por diversos autores (Cronan y Tooms 1969, Banakar *et al.* 1989, Knoop *et al.* 1998).

Los depósitos Clarión-Clipperton se encuentran en sedimentos superficiales del fondo marino en el noreste del Océano Pacífico Tropical, desde Baja California hasta las Islas Hawai y entre las zonas de fracturas Clarión y Clipperton. Su abundancia en el piso oceánico también es muy variable, ya que existen lugares donde cubren más del 70% del piso oceánico. De cualquier manera causan un interés económico porque su abundancia puede exceder los 10 kg/m² con un promedio de 15 kg/m² sobre áreas en varias decenas de km² (Usui y Okamoto, 2010). Éstos se pueden encontrar a cualquier profundidad, pero las más altas concentraciones se encuentran entre los 4,000 y 6,000 m (Morgan *et al.* 1993).

La cantidad total de nódulos, en la zona "Clarión-Clipperton" está valorada en 30 mil millones de toneladas, de las cuales, de 5 - 10 millones de toneladas pueden ser extraídas, dichas cantidades, pueden asegurar el suministro de materias primas en los próximos siglos (Morgan *et al.* 1993, Morgan 2000, ISA 2002), en particular para los países explotadores de tal recurso. La simulación geoestadística basada en la fotografía continua de los fondos marinos demuestra que los campos son explotables. Al parecer, en las mejores zonas éstos tienen de 1 a 5 kilómetros de anchura y de 10 a 18 kilómetros de longitud, con una orientación de norte a sur, y cubren el 35% del fondo del mar con una densidad de 15 kilogramos de nódulos por metro cuadrado (Archer 1981).

Mediante el uso de métodos estadísticos se ha explicado la formación de nódulos por procesos de precipitación en el norte y este de la ZFCC empleando un modelo de tres distintos procesos de precipitación (Dymond 1981, Dymond *et al.* 1982):

1. - precipitación hidrogénica,
2. - diagénesis óxica y
3. - diagénesis subóxica.

Recientemente Knoop *et al.* (1998) utilizaron técnicas estadísticas y documentan estos mismos tres procesos de formación de nódulos para la ZFCC, y muestran el incremento de la diagénesis subóxica desde el Este hacia el Oeste. Subsecuentemente la diagénesis, implica una reducción química significativa y una remobilización del manganeso después del enterramiento (Calvert y Piper 1984, Morgan 2000).

Como resultado de varios estudios, se han sugerido dos fuentes para el depósito de metales en la ZFCC: a) fuentes hidrotermales de los volcanes submarinos que aportan los metales y b) fuentes terrestres desde los ríos de América Central y Norteamérica así como partículas transportadas por el viento. Rosales (1989) sugiere que el vulcanismo es significativo hacia el extremo oriental de la ZFCC.

En este sector, las tasas de crecimiento varían entre 3 y 20 mm por cada millón de años y según Mangini *et al.* (1990) las mayores tasas de crecimiento corresponden con altas concentraciones de

sedimentos silíceos, sugiriendo estos autores que hay una influencia diagenética en la formación de los nódulos.

Estudios de petrogénesis (Piper y Williamson 1981, Banerjee *et al.* 1999) en nódulos del Pacífico y de la India respectivamente sugieren diferentes episodios de crecimiento reflejado por sus diferentes formas de crecimiento, que en un principio pueden ser laminares y posteriormente presentar crecimiento botroidal a partir de un hiatus deposicional, fracturamiento y posterior relleno.

Fechamientos en el Pacífico realizados por Von Stackelberg (1982, 1984), arrojan como resultados que la edad de los nódulos es mayor que la del sedimento colectado el cual le sirve de sustrato y que es explicado por la constante movilización de éstos a través de bioturbación y corrientes de fondo que no permiten su enterramiento. Estudios morfológicos de la zona (Bernd *et al.* 2001), describen la profundidad del fondo marino entre 4,000 y 5,000 m, la topografía del fondo está formada por colinas abisales que se extienden de norte a sur siguiendo los rasgos de la corteza oceánica, estos rasgos corresponden con las fracturas que exponen el basalto cuando la corteza afecta las cordilleras meso-oceánicas. A medida que aumentan las distancias desde la cordillera, la corteza se cubre con sedimento.

En el Pacífico septentrional, el espesor del sedimento aumenta hacia el oeste de 50 a 150 metros entre los 120° y los 155° de longitud oeste (ISA 2002). Las crestas de las colinas, que se presentan en intervalos de 2 a 5 kilómetros, se elevan de 100 a 300 metros por encima de las zonas más bajas. En las laderas de las colinas aparecen acantilados de arcilla calcárea de hasta 40 metros de altura y en las crestas se han encontrado grandes depresiones. Sin embargo, aparte de esos obstáculos del terreno, la pendiente promedio es inferior al 10% (ISA 2002) condiciones topográficas favorables para la formación de nódulos de manganeso. A la fecha se ha propuesto un modelo geológico de los depósitos de nódulos polimetálicos en la Zona de Fractura Clarión-Clipperton a partir del cual se proponen modelos de crecimiento para estos depósitos (ISA 2009).

En la Zona Económica Exclusiva (ZEE) del Pacífico Mexicano, los primeros estudios de estos recursos potenciales, son los llevados a cabo durante la campaña oceanográfica Mimar II en 1986 a bordo del B/O El Puma, iniciados dentro del proyecto *Investigación sobre el origen, procesos y distribución de minerales del piso oceánico del Pacífico en la Zona Económica Exclusiva de México* (Carranza 1987; Carranza *et al.* 1987). En ese proyecto Rosales (1989) estudia el origen, procesos y distribución de los nódulos polimetálicos, encontrando que son varios los procesos que dan origen a los nódulos, siendo la diagénesis uno de los principales mecanismos de aporte de elementos hacia los nódulos. Además los procesos hidrotermales que se llevan en las inmediaciones de la Dorsal del Pacífico Oriental en 21° N están contribuyendo con aportes de elementos metálicos hacia los nódulos y los sedimentos, sobre todo en las regiones cercanas a la dorsal, ya que hacia el oeste se observa una mayor influencia de procesos hidrogenéticos (Rosales y Carranza *et al.* 1990). En 1993, Rosales y Carranza mencionan que metales como Cu, Co, Ni, Sn, Fe, Mg, Pb, Zn y Ba muestran una relación con la actividad hidrotermal del Pacífico Oriental y las corrientes marinas transportan estos metales en solución hasta la zona de fracturas Clarión-Clipperton, donde también existen metales de origen hidrogénico (Al, Fe y Mn).

Ramírez (1987) efectúa un análisis composicional y textural de los sedimentos superficiales del área de estudio, así como de algunos núcleos de sedimento, estableciendo que las posibles fuentes de aporte de los sedimentos se relacionan con actividad biológica y actividad volcánica. (Martínez 1989) analiza mediante estudios micropaleontológicos el límite Holoceno-Pleistoceno encontrando

una variación de mayor a menor profundidad en los sedimentos de este límite con respecto a su posición geográfica (30 cm en las cercanías de la Dorsal del Pacífico Oriental y 12 cm al SW de la isla Clarión, México. Lozano *et al.* (1989) realizan un estudio sobre la distribución de minerales arcillosos de los sedimentos del Pacífico Central Mexicano, estableciendo los límites de distribución de la montmorillonita asociada con el vulcanismo básico en el área de estudio.

Carranza *et al.* (1987) describen y analizan la abundancia y características físicas externas de los nódulos recolectados en la porción central del Pacífico mexicano, donde además encontraron una depresión denominada Mimar con una abundancia en nódulos polimetálicos, cuya primer cálculo arroja una cifra de 89 millones de toneladas de nódulos dentro de esta depresión. Rosales y Carranza (2001) estudian los metales en la zona y observan que los nódulos cercanos a la dorsal presentan altas concentraciones de materia orgánica y Zn, mientras que los localizados en la depresión Mimar tienen los valores más altos de Fe, Mn, Cu, Ni y Co.

Como resultados de los análisis químicos se tiene que los valores de Mn, Cu, Ni y Co, observados en los nódulos polimetálicos de la ZEE de México son de interés económico potencial (Rosales y Carranza 1990, Rosales y Carranza 1993, Rosales y Carranza 2001, Carranza y Rosales 2003). Estos depósitos podrían ser materias primas estratégicas en un futuro no lejano.

Aunque ya se ha realizado una importante labor de investigación básica y aplicada, en general se reconoce que el conocimiento actual de la geología submarina aún es insuficiente, no solo por los riesgos ambientales debidos a una eventual explotación, sino que se requiere ampliar el conocimiento básico relacionado con la distribución, composición y origen de los nódulos polimetálicos dentro de la ZEE de México.

1.3. OBJETIVO GENERAL

Establecer las posibles relaciones texturales, mineralógicas y geoquímicas de nódulos polimetálicos alrededor de la Isla Clarión para entender los procesos que intervienen en su formación y distribución.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. - Determinar las características morfológicas, texturales y de tipos de núcleos de los nódulos polimetálicos para analizar las relaciones que puedan guardar entre sí y para saber si las microestructuras sugieren la existencia de diversos episodios de crecimiento.
- 2.- Establecer la mineralogía de las capas concéntricas de los nódulos polimetálicos para encontrar posibles relaciones entre textura, mineralogía y diferencia de color entre capas concéntricas.
- 3.- Determinar elementos mayores, trazas y tierras raras de los nódulos polimetálicos y sedimentos asociados para tratar de establecer las posibles condiciones de formación de los primeros y hacer un análisis comparativo con los segundos, para proponer un modelo de formación de los nódulos a partir de los datos analizados.

2. ÁREA DE ESTUDIO

2.1. LOCALIZACIÓN DEL ÁREA DE ESTUDIO

El área de estudio se encuentra ubicada en los alrededores de la Isla Clarión cubriendo 200 millas náuticas alrededor de ella, entre los meridianos 113° y 118° de longitud oeste y los paralelos 15° y 22° de latitud norte en el Pacífico Oriental dentro de la Zona Económica Exclusiva Mexicana. En la figura 2.1 se aprecia la ubicación de las estaciones del Crucero MIMAR VI y en la Tabla 2.1 se muestra la profundidad de los sitios estudiados, así como las estaciones en las cuales no se obtuvieron nódulos por la posible influencia de zonas rocosas (estación 9) o porque la draga no cerraba al llegar al fondo (estaciones 8 y 12). En las estaciones 4, 11 y 15, además se recolectaron muestras con nucleador de gravedad.

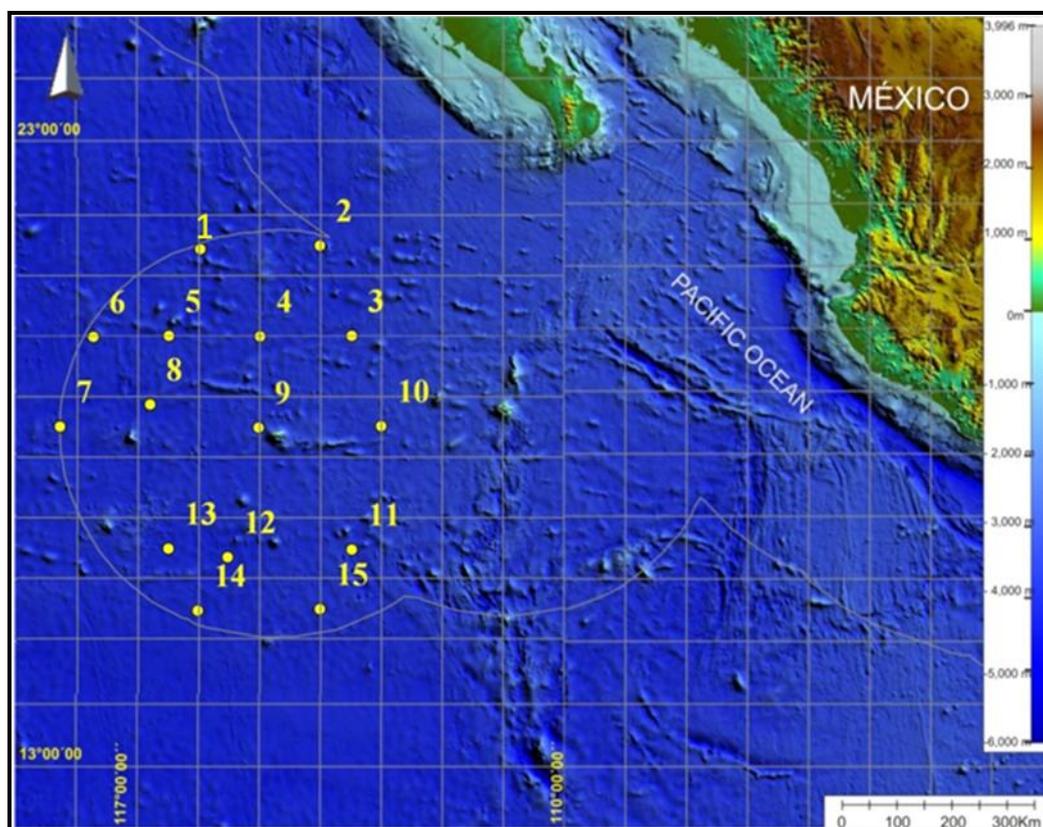


Figura 2.1. Localización del área de estudio. En amarillo se observan las estaciones oceanográficas de la Campaña MIMAR VI.

Tabla 2.1. Profundidad de las estaciones.

Estación	Prof. (m)
1	3936
2	3892
3	3593
4	3720
5	3847
6	4001
7	3943
8*	4011
9*	3781
10	3486
11	3689
12*	3985
13	3981
14	3927
15	3765

*Estaciones donde no se encontraron nódulos.

2.2. MARCO FÍSICO

La geotectónica del margen oeste de México se engloba dentro del régimen general de subducción de la placa del Pacífico por debajo de la de Norteamérica. El oeste mexicano comprende de norte a sur un límite transformante formado por una zona de expansión y un conjunto de fallas transformantes dextrales, cuya continuación hacia el norte constituye el sistema de Fallas de San Andrés y que se encuentran separando al Golfo de California; este conjunto de fallas delimita las placas Pacífico y Norteamericana entre los 32°N y 23°N (Lonsdale 1989, Bartolomé 2002). En el extremo meridional del Golfo de California, el rasgo estructural más notable es la Falla Transformante de Tamayo, de 70 km de longitud, que conecta hacia el sur con la zona de acreción oceánica de la Dorsal Pacífico-Rivera (*Pacific-Rivera Rise PRR*). Esta dorsal confina el límite entre las placas de Rivera y Pacífico, que se desarrolla entre los 23°N y 19°N. El extremo SW del PRR, o punto triple de la placa Rivera es donde convergen la placa del Pacífico, la placa Rivera junto con la zona transformante de Rivera; hacia el sur, la acreción de nueva corteza oceánica marca el límite entre la placa de Cocos y del Pacífico. Cerca de los 21°N y al este de la Placa Rivera, se encuentra el extremo septentrional de la fosa mesoamericana (*Middle American Trench* ó MAT), que conforma el margen activo oeste mexicano.

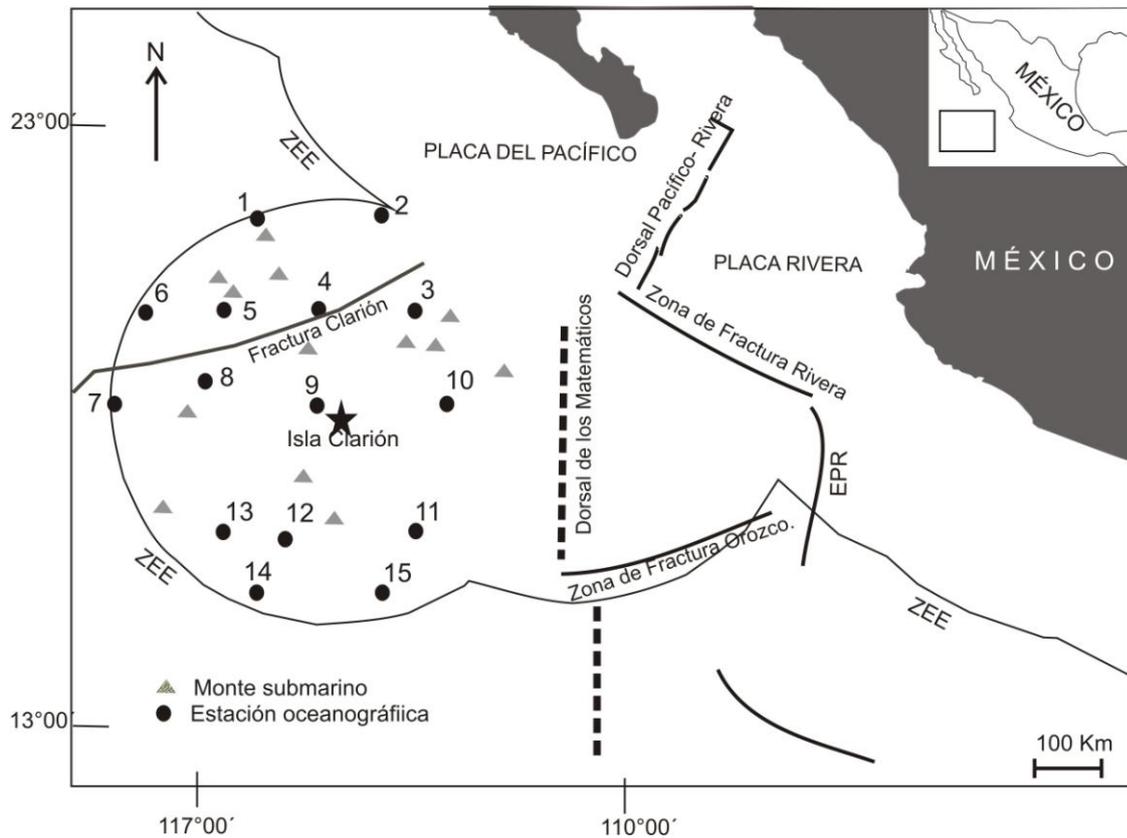


Figura 2.2. Rasgos tectónicos en el Pacífico Central Mexicano en la Zona Económica Exclusiva (ZEE) y la Dorsal del Pacífico Este (EPR).

En la figura 2.2 se muestra el mapa con los rasgos tectónicos del margen oeste de México y los alrededores de isla Clarión, se observan cuatro provincias principales que de acuerdo con Bartolomé (2002) serían desde la parte más occidental: 1) la zona que corresponde a la Placa del Pacífico con profundidades alrededor de los 4,000 m, 2) la dorsal Pacífico-Rivera (PPR) a 110°O y que entre 20°N y 24°N marca el límite de placas entre la placa del Pacífico al Oeste y la Placa Rivera al Este, con profundidades medias alrededor de los 3,000m, 3) la placa Rivera, y 4) la Dorsal del Pacífico Este (EPR), formando el límite oriental de la Placa Rivera y el límite occidental de la Placa de Cocos.

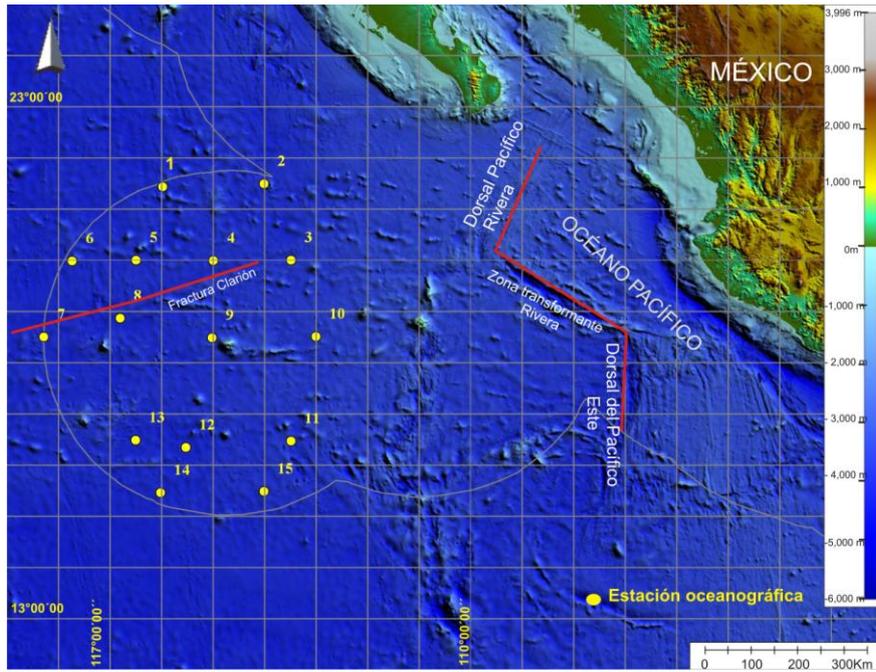


Figura 2.3. Área de estudio y principales rasgos tectónicos.

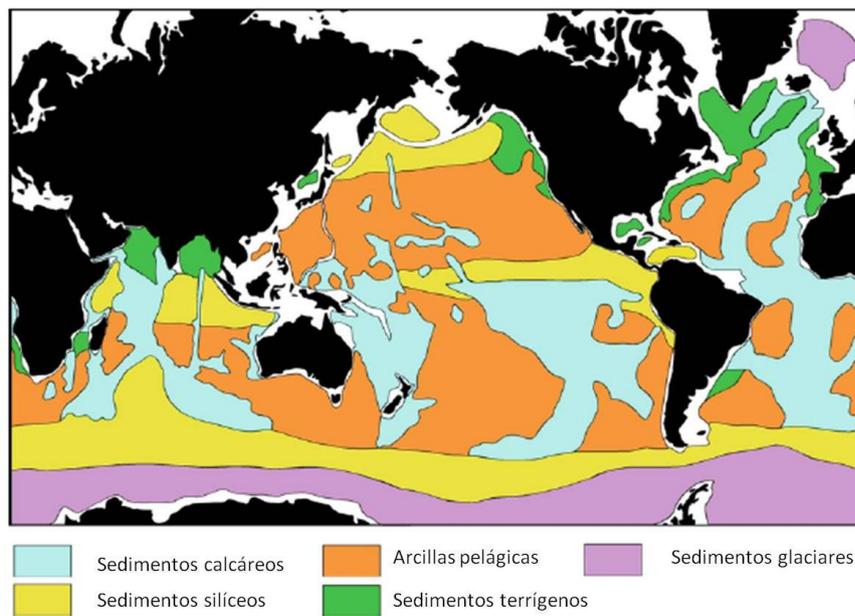


Figura 2.4. Distribución y tipo de sedimentos marinos (Tomado de Schulz y Zabel 2006).

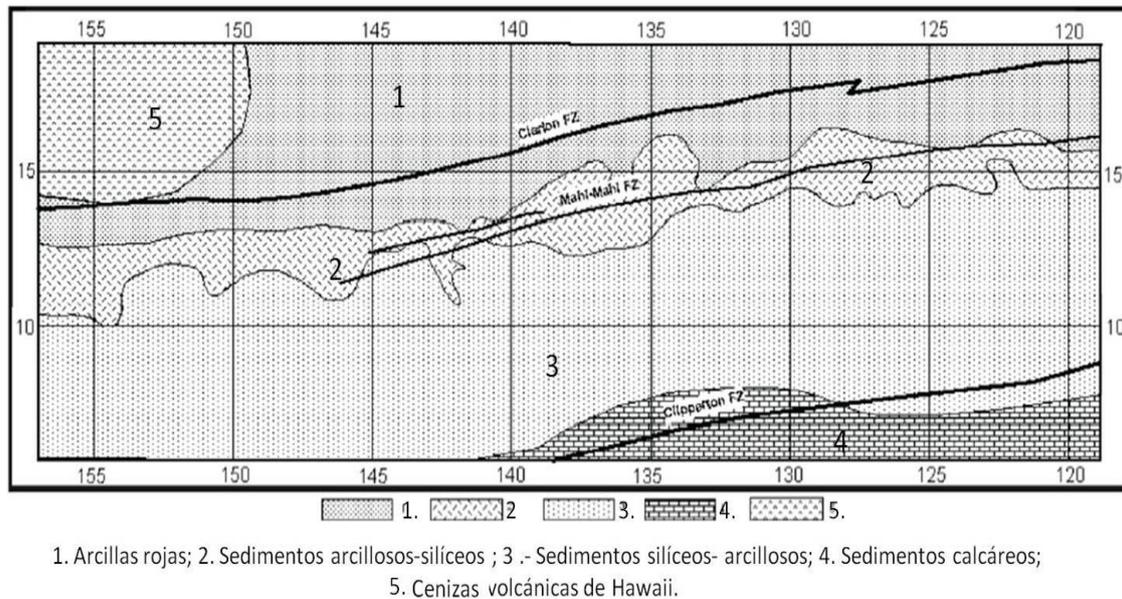


Figura 2.5. Distribución de sedimentos en la Zona de Fractura Clarión-Clipperton Tomadas de ISA (2009).

En una escala global (Fig. 2.4) se tiene la abundancia de sedimentos silíceos al sur del área de estudio mientras que hacia el norte predominan las arcillas pelágicas aunque en estudios más recientes se ha observado que el componente textural de estos últimos sedimentos pelágicos es principalmente limo-arcilloso. En lo que se refiere a la sedimentación en el área, en la Zona de Fractura Clarión-Clipperton (ZFCC) el aumento en la profundidad desde el Este hasta el Oeste favorecen la persistencia de sedimentos silíceos (Fig. 2.5) ya que los sedimentos carbonatados se ven afectados por la disolución debida a la profundidad de compensación de carbonatos, en contraste el gradiente Norte-Sur en la productividad primaria favorece una mayor concentración de carbonatos ya que las grandes tasas de sedimentación superan la velocidad de disolución. La historia del desarrollo de las condiciones geológico-geomorfológicas en la ZFCC ha sido controlada por cuatro factores: la geodinámica, la sedimentación, el vulcanismo y la erosión.

La actividad tectónica de la corteza oceánica es la responsable de la morfología del basamento Clarión-Clipperton y la sedimentación pelágica y el vulcanismo son las principales fuentes de aporte de minerales (ISA 2009).

Las corrientes marinas y las masas de agua influyen en la productividad, aporte de material y distribución del mismo. Las masas de aguas superficiales, intermedias y de fondo del Pacífico (Fig. 2.6) son uniformes debido a la ausencia de una fuente de suministro de alta salinidad Reddy (2001). Los estudios de circulación abisal en el Pacífico indican que existe una entrada directa desde las cuencas Árticas (Mantyla y Reid, 1983). El flujo del agua más densa desde la cuenca del Pacífico Suroeste a la cuenca del Pacífico Central se lleva a cabo a través del Paso de Samoa cerca de los 10°S y 169°O (Reid y Lonsdale 1974).), a partir de la Cuenca del Pacífico Central, ésta se distribuye en tres direcciones, hacia el oeste adentrándose en la Cuenca Mariana Este, hacia el norte cruzando la Isla Wake y adentrándose hacia el Noroeste de la Cuenca del Pacífico y hacia el este adentrándose en el Noreste de la Cuenca del Pacífico (Warren y Voorhis 1970; Mantyla 1975).

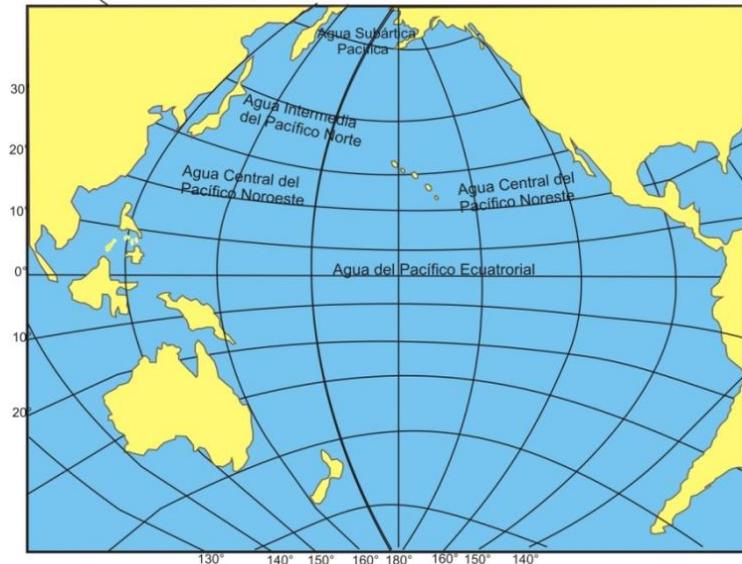


Figura 2.6. Masas de agua en el Océano Pacífico (modificado de Reddy 2001).

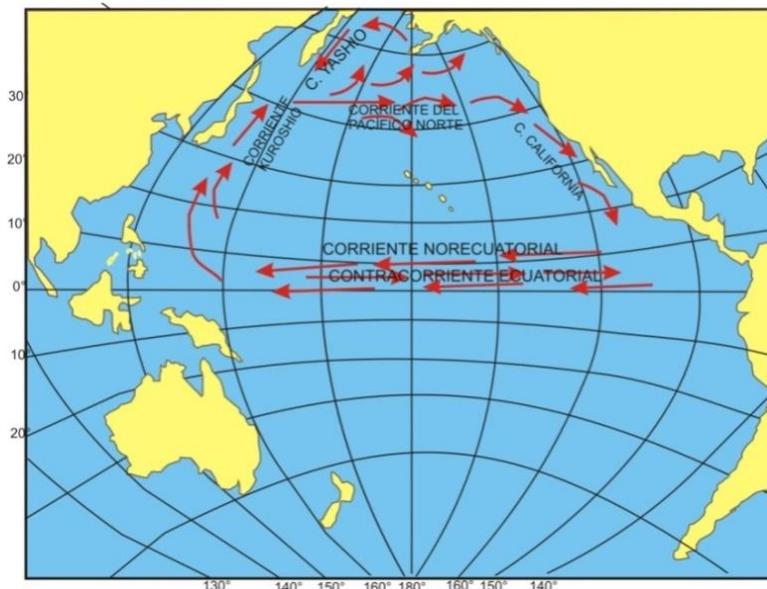


Figura 2.7. Corrientes superficiales en el Océano Pacífico (modificado de Reddy 2001).

Las corrientes marinas (Fig. 2.7) son importantes, pues posiblemente influyen en la distribución de nódulos. Desafortunadamente son escasos estos estudios dado su alto costo. Existen estudios puntuales de mediciones de corrientes de fondo; por ejemplo, Johnson (1972) realizó mediciones en cuatro localidades de una pequeña región del Pacífico ecuatorial y no obstante que las velocidades eran menores que 10 cm/s con ciertas fluctuaciones, lo que le llamó la atención es que la dirección de flujo era considerablemente constante con dirección del este al noreste sugiriéndole un importante control de la pared norte de la Fractura Clipperton.

Existen trabajos en los cuales se hacen inferencias sobre la importancia de las corrientes de fondo; así, Von Stackelberg y Beiersdorf (1991) consideran que el potencial de formación de núcleos de nódulos durante épocas de hiatus, la posición del nivel de compensación de calcita y el espesor de

sedimentos están fuertemente controladas por la morfología del piso oceánico y la actividad de corrientes de fondo.

Jeong *et al.* (1994) señalan que la actividad de corrientes de fondo, complementadas con aguas productivas de superficie, han concentrado nódulos en las arcillas silíceas del Mioceno-Oligoceno, en la margen noroeste de la zona de fractura Clarion-Clipperton, lo que hace que los nódulos varíen en carácter latitudinalmente.

Se ha observado que los hiatus dentro de la estructura de los nódulos polimetálicos se presentan en los límites entre capas de diferente color formados por la intensificación del Agua Antártica de Fondo (AABW) durante el Terciario Tardío según estudios de Van Andel (1975), Von Stackelberg (1988), Jung y Lee (1999). En la actualidad el AABW produce erosión, retrabajo y redistribución de los sedimentos de fondo, fluye hacia el noreste, a través de la cadena de islas y se extiende por la Zona de Fractura Clarión-Clipperton. La mezcla de microfósiles retrabajados en los sedimentos del cuaternario, indican que actualmente existe una redistribución de sedimentos ocasionada tanto por las corrientes de fondo como por actividad biológica dando por resultado una concentración de nódulos polimetálicos (Jung y Lee, 1999).

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. MUESTREO

Con base en la información de la campaña MIMAR II, se planeó la red de estaciones oceanográficas para la campaña MIMAR VI. Esta campaña es parte del proyecto del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología de la UNAM, que se titula: “Estudios interdisciplinarios en la Zona Económica Exclusiva de México”. La colecta de las muestras se llevó a cabo utilizando el B/O El Puma (Fig. 3.1), del 11 al 25 de febrero de 2009.

Se realizaron 15 estaciones oceanográficas (Fig. 3.2) separadas entre 100 y 200 millas náuticas para cubrir parte de la Zona Económica Exclusiva en los alrededores de la Isla Clarión. En cada estación se realizó un muestreo con nucleador de caja (Fig. 3.3), recuperándose muestras de sedimentos en 13 estaciones y de nódulos (Fig. 3.4) en 12 de las 15 estaciones.

En cada estación donde se recuperó material, se recolectaron tres núcleos de sedimento de aproximadamente 40 cm cada uno (Fig. 3.5), se separaron para análisis de química, geología y otro más como testigo.

Se recolectaron muestras de sedimento (Fig. 3.6) superficial con la finalidad de establecer el análisis comparativo entre los nódulos y el sedimento asociado.

Se realizó un registro continuo con ecosonda (Fig. 3.7) para definir las características del fondo marino del área de estudio y posicionamiento continuo mediante GPS. En tres estaciones se llevó a cabo un muestreo con nucleador de gravedad (Fig. 3.8), recuperándose núcleos con menos de 3m de columna estratigráfica, sellándolos y guardándose en refrigeración.



Figura 3.1. B/O El PUMA.

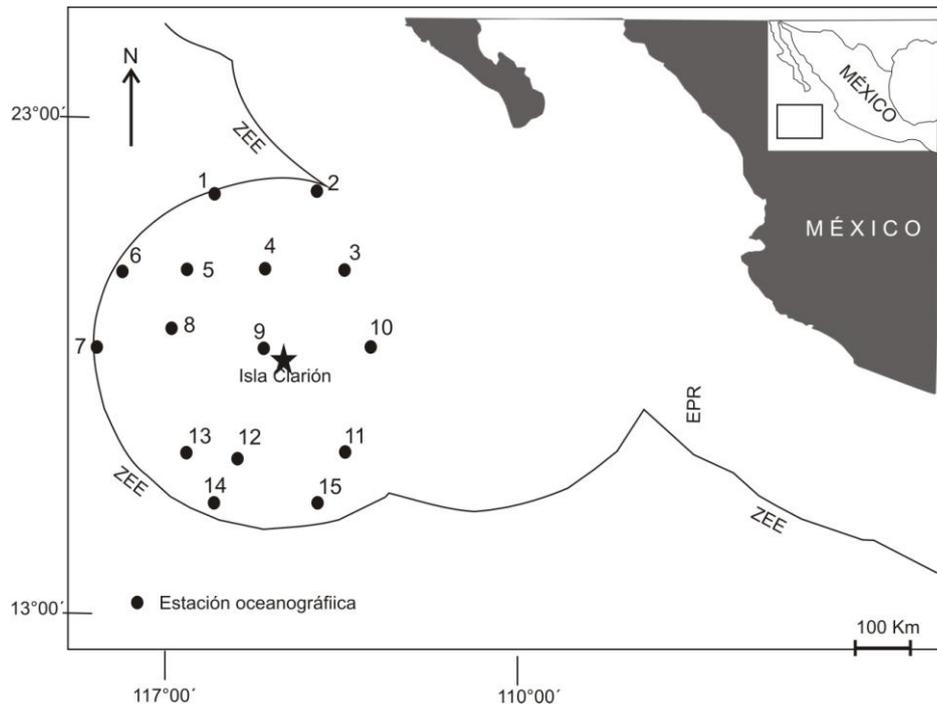


Figura 3.2. Localización de las estaciones de muestreo.



Figura 3.3. Recuperación de sedimentos mediante un nucleador de caja.



Figura 3.4. Ejemplos de nódulos polimetálicos colectados durante la Campaña MIMAR VI.



Figura 3.5. Núcleos cortos de 30-40 cm de largo.



Figura 3.6. Sedimento asociado con los nódulos polimetálicos.



Figura 3.7. Barrido con equipo multihaz.



Figura 3.8. Recuperación de sedimentos mediante nucleador de gravedad.

3.2. ANÁLISIS DE LABORATORIO

A los nódulos recolectados dentro los nucleadores de caja se les realizaron análisis texturales, mineralógicos y geoquímicos.

3.2.1. ANÁLISIS TEXTURAL

3.2.1.1. ANALIZADOR LÁSER DE PARTÍCULAS

El análisis granulométrico de los sedimentos se obtuvo con un analizador de partículas Beckman Coulter modelo LS 230 de difracción láser (Fig. 3.9) que realiza en forma automática la distribución de tamaño de partículas, en un rango de 0.04 hasta 2000 μm . Se le utiliza para determinaciones de partículas de sedimentos menores que 2 mm y su fundamento consiste en medir el tamaño de partícula por difracción del haz de luz láser. Un haz láser es emitido para analizar las partículas sedimentarias que al incidir en la partícula difractan la luz.

Este equipo ofrece una reproducibilidad incomparable ($< 1\%$), en los análisis del tamaño de partículas, se miden en un solo paso sin cambio de óptica o conocimiento modal de la muestra. Sus 116 canales y 132 detectores lo hace un instrumento rápido, confiable y con facilidad de obtener la distribución de los tamaños de partícula de su muestra por vía húmeda.

Para el análisis se requiere un mínimo de 3 ó 5 gramos de muestra (peso en seco) dependiendo si se tratan de tamaños de lodos o arenas, respectivamente. Es conveniente que la muestra no presente una cantidad considerable de materia orgánica (pastos, hojas, tallos, etc.).

En el caso que la muestra presente tamaños de gravas (> 2 cm), estas se separan con un tamiz y al final de los resultados del analizador láser se cuantifican. Los parámetros estadísticos texturales se reportan a partir de Folk (2002): Mz_{ϕ} , $\sigma_{I\phi}$, Sk_I y K_G).



Figura 3.9. Analizador láser de partículas BeckmanCoulter modelo LS 230, del Laboratorio de Sedimentología del ICM yL de la UNAM.

3.2.2. ANÁLISIS MINERALÓGICO

3.2.2.1. MICROSCOPIA ÓPTICA

Con la finalidad de establecer la relación entre tamaño de nódulo y tipo y forma del núcleo, así como el espesor de las capas concéntricas de los diferentes óxidos, se escogieron los nódulos con características texturales y morfológicas que caracterizaran a la mayoría de los nódulos de cada una de las estaciones oceanográficas (8 muestras/ estación) para observar las macroestructuras y microestructuras en secciones transversales.

Para la identificación de las fases minerales y definir relaciones texturales se realizó microscopía óptica de luz reflejada y transmitida (Craig y Vaughan, 1994). Se elaboraron superficies pulidas y se utilizó un microscopio mineragráfico utilizando propiedades con luz reflejada para obtener los minerales metálicos de los que está constituido, se observó si existen diferencias mineralógicas entre las capas que los conforman. El hecho de tener dentro de la mineralogía minerales de manganeso en fases pobremente cristalinas requirió el empleo de otras técnicas analíticas como difracción de rayos X en polvos (DRX) y el microanálisis por microscopio electrónico de barrido (MEB), y por microsonda electrónica (EMPA), y para conocer la distribución y asociación de elementos mayores, metales traza y zonificaciones de los nódulos representativos de cada estación se emplearon las técnicas de fluorescencia de rayos X (FRX), espectrometría de masas con plasma

inductivamente acoplado (ICP-MS) y ablación laser con espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado (LA-ICP-MS).

Para el estudio mineragráfico y por microsonda electrónica se realizaron cortes transversales y longitudinales (Fig. 3.10) a las muestras escogidas y se hicieron superficies pulidas (Fig. 3.11).

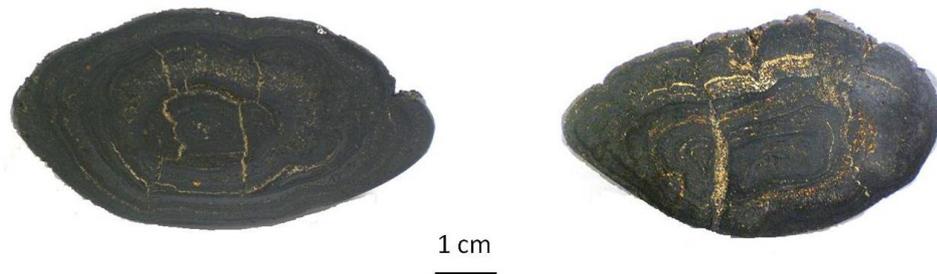


Figura 3.10. Corte longitudinal (izquierda) y transversal (derecha) de un nódulo polimetálico.



Figura 3.11. Superficies pulidas de nódulos polimetálicos.

El estudio por microscopía óptica se hizo en el Laboratorio de Sedimentología del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología de la UNAM, con un microscopio modelo Olympus (Fig. 3.12). Se tomaron fotomicrografías de las asociaciones minerales presentes así como de las relaciones texturales alrededor del núcleo, mediante una cámara digital DCM310 y el software analizador de imágenes Scope Photo 3.0.

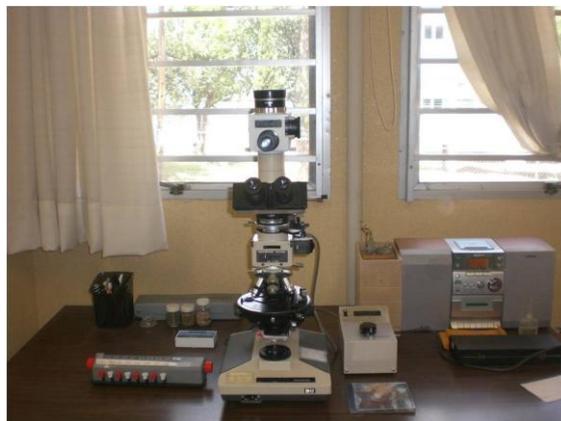


Figura 3.12. Microscopio mineragráfico, del laboratorio de Sedimentología del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología.

3.2.2.2. MICROANÁLISIS MEDIANTE MICROSONDA ELECTRÓNICA

El análisis químico-mineralógico de las muestras se realizó en superficies pulidas incrustadas en resina (Fig. 3.11). Se utilizó esta técnica para analizar muestras de nódulos polimetálicos de cada estación oceanográfica. La técnica permite determinar la composición química de minerales individuales e incluso determinar concentraciones dentro de una partícula. Los puntos de microanálisis de este estudio se marcaron previamente con tinta con base en estudios de mineragrafía. Se empleó un equipo Jeol JXA-8900 del Laboratorio Universitario de Petrología del Instituto de Geofísica, UNAM (Fig. 3.13).



Figura 3.13. Microsonda electrónica del Laboratorio Universitario de Petrología del Instituto de Geofísica de la UNAM.

El analizador con microsonda electrónica (*electron-microprobe analyzer* o *EMPA*) se puede considerar como un microscopio electrónico de barrido (MEB) que incluye unidades analizadoras adicionales mediante espectrómetros dispersivos en longitud de onda (WDS, *wavelength-dispersive spectrometer*). La principal diferencia es que la EMPA está especialmente diseñada para el análisis cuantitativo, mientras que el MEB está diseñado para obtener imágenes de la muestra. La microsonda electrónica EMPA es un equipo analítico que se basa en la interacción entre un haz de electrones y la superficie de la muestra o los efectos de la interacción de la materia con los electrones (Melgarejo *et al.* 2010). Las muestras por analizar pueden variar desde pequeños fragmentos de roca, tejidos hasta láminas delgadas y secciones pulidas.

La muestra que se va a analizar es previamente convertida en conductora mediante un recubrimiento fino de algún material conductor, generalmente grafito. La muestra es introducida en la cámara, al vacío, y se busca la zona que se quiere analizar con la ayuda del microscopio óptico y de las imágenes de electrones secundarios y retrodispersados. Cuando se tiene localizado el punto de análisis se enfoca el haz de electrones en el punto de interés. Cuando el haz de electrones alcanza la superficie de la muestra, cada uno de los elementos que constituyen la sustancia que se encuentra en la superficie (hasta unas pocas micras de profundidad) responden emitiendo una familia de rayos X característicos ya que algunos electrones se reflejan como electrones primarios retrodispersados (BSE: *backscattered electrons*) y otros liberan electrones secundarios (SE: *secondary electrons*) (Fig. 3.14).

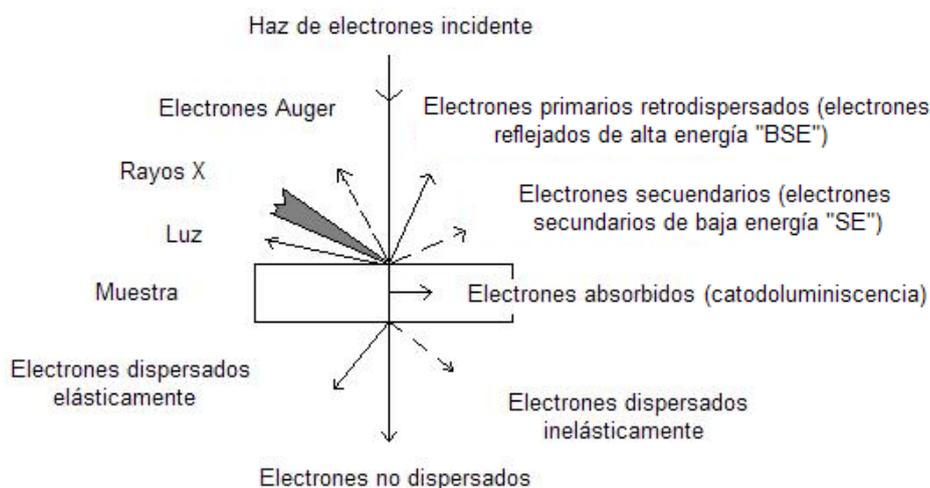


Figura 3.14. Interacción de los electrones con la materia (tomado de Rodríguez 2009).

Como consecuencia de la interacción de los electrones con la materia (Fig. 3.14), ésta emite una radiación X a modo de un espectro continuo junto con varios picos característicos, los cuales dependen de los elementos presentes en la muestra.

En el microanálisis o análisis puntual de la muestra se emplean los rayos X generados durante el impacto del haz de electrones sobre la muestra. En el procedimiento se comparan las longitudes de onda o las intensidades de los rayos X con emisiones procedentes de patrones. El efecto se produce cuando los electrones emitidos chocan con los átomos de la muestra, lo que puede provocar saltos de sus electrones desde las capas internas a las externas, cuando el electrón vuelve a su posición inicial se produce la radiación X.

Para el análisis por discriminación de longitudes de onda (WDS), los rayos X pasan a un espectrómetro donde son difractados por un cristal, pasando a un detector (Rodríguez 2009).

Los sistemas de espectroscopia por discriminación de energías (EDS) son los más utilizados en los microscopios electrónicos y emplean un detector constituido por un cristal de silicio con litio, que funciona como adsorbente, el cual debe ser normalmente mantenido en frío mediante nitrógeno líquido. El haz completo de rayos X pasa al detector y la señal resultante es dividida por un analizador multicanal con detectores convencionales (ventana de Be), el elemento más ligero detectado es el sodio ($Z = 11$), aunque con dispositivos especiales (ventana ultrafina) se pueden analizar elementos como C, O y N (Carretero y Pozo 2007).

La gran utilidad en estos sistemas analíticos es que permite realizar mapas elementales mostrando la distribución espacial de los elementos seleccionados. La preparación de la muestra requiere la aplicación de un recubrimiento conductor, empleándose habitualmente grafito o finas películas de oro obtenidas mediante metalización.

De manera similar que en el caso del EDS, el análisis químico por microsonda electrónica, se fundamenta en la emisión de rayos X característicos por parte de los elementos que componen la muestra cuando ésta es excitada por un haz de electrones de alto voltaje. Las principales ventajas de la EPMA como herramienta para caracterizar la composición química de los minerales son: 1) el haz de electrones es enfocado mediante lentes electromagnéticas sobre un punto extremadamente pequeño de la muestra, lo que permite obtener análisis casi puntuales de los cristales, 2) los análisis son no destructivos, y 3) la radiación X característica se resuelve en función de las longitudes de

onda, lo que permite obtener análisis cuantitativos y mucho más precisos que el EDS (Canet *et al.* 2008).

El análisis químico de las muestras se hace en superficies muy pequeñas, las muestras deben pulirse y montarse sobre un vidrio o incrustarse en resina. La técnica permite determinar la composición química de minerales individuales o incluso determinar concentraciones dentro de una partícula.

Se utiliza un haz de electrones acelerado, en el intervalo de 15 a 30 kV, que se focaliza sobre la superficie de la muestra (análisis del orden de 2 μm con una profundidad de penetración $\sim 6 \mu\text{m}$). Las interacciones entre el haz de electrones y muestras producen varios fenómenos, incluyendo la producción de rayos X, que son característicos de cada elemento químico. La intensidad de estos rayos X se mide usando un espectrómetro dispersivo de longitud de onda o de energía dispersiva (WDS) (Ostrooumov 2009).

3.2.2.3. MAPA DE DISTRIBUCIÓN DE ELEMENTOS

Otra aplicación muy útil en los análisis por microsonda electrónica son los mapas de distribución de elementos, ya que se puede realizar un mapa de la distribución de un elemento en un grano, mediante el barrido del haz electrónico por todo el grano, manteniendo constante la posición angular del cristal analizador, de forma que sólo se registra la variación del contenido de un elemento a lo largo y ancho del grano. Esta operación puede realizarse simultáneamente para otros elementos utilizando otros espectrómetros disponibles en la microsonda.

Una vez realizado el mapa de uno o varios elementos (Fig. 3.15), un nuevo barrido del grano nos puede dar el mapa de uno o varios elementos simultáneamente, y se procedería del mismo modo hasta completar el número de elementos que se considere necesario.

Estos análisis pueden ser complementados por microfotografía y pueden ser un argumento muy valioso para localizar a escala de grano elementos químicos de interés económico, o bien poner de manifiesto qué tipos de sustituciones se dan en la estructura del cristal. En efecto, cuando aumenta la concentración de un elemento mientras que baja la de otro en paralelo, este fenómeno indica que los dos elementos se substituyen en la estructura del mineral; en otros casos, se pueden dar sustituciones simultáneas de un elemento por la suma de otros (Melgarejo *et al.* 2010).

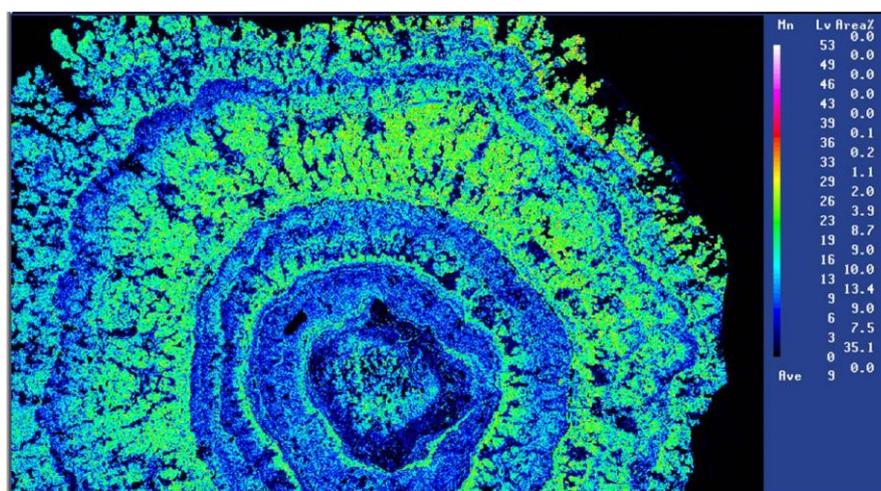


Figura 3.15. Mapa de la distribución de Mn en un nódulo polimetálico.

3.2.2.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El análisis de materiales naturales por difracción de rayos X permite obtener una información detallada sobre la cristalografía de los minerales, así como también sobre la composición de fases minerales en diferentes sustancias y formaciones naturales (Rodríguez 1982).

La identificación de las fases cristalinas por este método se basa en el hecho de que cada sustancia en estado cristalino tiene un diagrama de rayos X característico.

El método más preciso y frecuente es el método de polvo utilizando la cámara de Debye Scherer, que permite la utilización de una pequeñísima cantidad de muestra pulverizada de policristales, distribuidos al azar en todas las direcciones posibles, colocada sobre un capilar de vidrio, que se monta en la cámara y se alinea para que el haz de rayos X, que pasa a través de un colimador, incida sobre dicho capilar, radiación monocromática, y se produzca la difracción que se manifiesta mediante un diagrama de difracción, que es específico para cada sustancia por la presencia de una serie de líneas cuya posición nos da la información necesaria para saber la separación entre las laminas de átomos en la estructura cristalina. El instrumento para la medida del difractograma es el difractómetro de polvo. Consiste en una fuente productora de rayos X, un portamuestras montado sobre un goniómetro giratorio y un detector (Fig. 3.16) El difractograma es un gráfico que en abscisas indica el ángulo de difracción y en ordenadas la intensidad correspondiente. Los máximos o picos de intensidad corresponden a reflexiones de Bragg (Ostrooumov 2009).



Figura 3.16. Equipo de DRX (izquierda) muestras para DRX (derecha).

El grado de ordenamiento o cristalinidad del mineral estudiado puede determinarse por la agudeza de sus picos, así, el ordenamiento será mayor cuanto más aguda sea la reflexión. De forma habitual se mide la anchura a media altura del pico de máxima intensidad de mineral considerado. Este ordenamiento depende del grado de perfección estructural del mineral, pero también del tamaño de su cristal o mosaico cristalino más pequeño que difracta (dominio coherente de difracción). En el caso de que la muestra no presente ordenamiento interno en su estructura, lo que se obtiene es una ancha banda de difracción que nos informa del carácter amorfo del material estudiado; es el caso del vidrio volcánico o del ópalo o la sílice biogénica (caparazones de diatomeas).

Obtenido el difractograma, y extraídos los datos de difracción de la muestra problema, la identificación consiste en hallar en la base de datos el mineral cuyo difractograma corresponde con el problema (Melgarejo *et al.* 2010).

Debido a los problemas de identificación mediante el estudio minerográfico de los óxidos de Mn, se seleccionaron 13 muestras para su análisis por DRX en polvo. La cantidad de muestra separada para análisis osciló, aproximadamente entre 2 y 5g. Las muestras fueron molidas en un mortero de ágata hasta obtenerse el polvo para el análisis por DRX.

La difracción de rayos X también fue utilizada para establecer la mineralogía de los minerales arcillosos, en este caso se separó la fracción $<2\mu$ y se prepararon las muestras para ser analizadas

1. Las muestras se dispersaron y homogenizaron en agua destilada durante 24 horas.
2. Se decantó la fracción fina.
3. Se centrifugó la fracción fina a 6,000 rpm.
4. Se recuperó la fracción fina.
5. Se prepararon tres agregados orientados para cada una de las muestras en portaobjetos de vidrio.
6. Se dejaron secar a temperatura ambiente durante 24 horas.
7. Se comprobó que el peso de los agregados orientados fuera mayor que $2,5 \text{ mg/cm}^2$.

La medición se realizó en tres agregados:

Un agregado orientado de cada muestra se analizó sin tratamiento de 4 a 70° (2theta).

El segundo agregado se trató con etilenglicol a 70°C durante 24h y se midió de 4 a 20° (2theta).

El tercer agregado de cada muestra se calentó a 550°C durante 1h y se midió de 4 a 20° (2theta).

Los difractogramas se obtuvieron en un Difractómetro Shimadzu XRD-6000 equipado con filtro de Ni, tubo de cobre y monocromador.

3.2.3. ANÁLISIS GEOQUÍMICO

3.2.3.1. FLUORESCENCIA DE RAYOS X

El análisis geoquímico de los elementos mayores y menores, se realizó a 29 muestras de nódulos polimetálicos y a 13 muestras de sus sedimentos asociados mediante FRX usándose un espectrómetro de masas secuencial de FRX marca Siemens SRS 3000 del Laboratorio Universitario de Geoquímica Isotópica del Instituto de Geología de la UNAM.

Cuando una muestra queda sometida al bombardeo de rayos X de alta energía se emite una radiación secundaria con longitudes de onda e intensidades que dependen de los elementos presentes. La medida de la radiación característica de un elemento en particular da un valor que refleja su concentración en la muestra. Primero se mide la emisión procedente de patrones para originar la curva de calibración, contra la que se comparan las muestras problema analizadas. Los rayos X primarios se generan en un tubo de rayos X frecuentemente con un blanco de rodio, y la radiación secundaria emitida se pasa a través de un sistema colimador (Figura 3.17). Las diversas longitudes de onda se resuelven mediante difracción de, por ejemplo, un cristal de fluoruro de litio. La radiación pasa entonces a un sistema contador que incluye un contador de flujo proporcional para los elementos ligeros ($Z < 22$).

La técnica de fluorescencia de rayos X se utiliza generalmente para el análisis cuantitativo de elementos mayores.

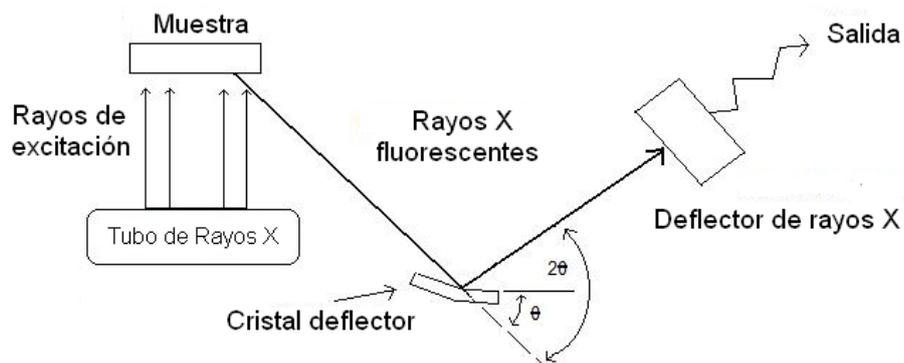


Figura 3.17. Principio de funcionamiento de la técnica de fluorescencia de rayos X (tomado de Rodríguez 2009).

El límite de detección para elementos mayores es de 0.01 % en peso. La pérdida por calcinación (PXC) se determina a partir de 0.5 g de polvo de la muestra, secada inicialmente a 110 °C y es sometida durante una hora a 1000 °C.

3.2.3.2. ABLACIÓN LASER CON ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA INDUCTIVAMENTE ACOPLADO (LA-ICP-MS).

Mediante la técnica de ablación láser (Fig. 3.18) se analizaron 12 muestras de nódulos polimetálicos y se obtuvo la distribución de elementos traza y ultratrazas en transectos específicos (Fig. 3.19) dentro de la superficie del nódulo. Estos análisis se llevaron a cabo en el Laboratorio de Geoquímica del Centro de Geociencias de la UNAM.

Esta técnica se basa en usar un láser para arrancar por ablación (sublimación) los elementos de la muestra. El haz puede ser diafragmado hasta excitar superficies muy pequeñas (del orden de pocas decenas de micras). El plasma así obtenido es analizado en un ICP, que disocia e ioniza el material arrancado de la muestra y transportado por una corriente de Ar, y un espectrómetro de masas (MS), que analiza las diferencias de masas de los iones producidos.

El microanálisis láser se realizó con un espectrómetro de masas con plasma inductivamente acoplado (ICP-MS) tiene un enorme potencial principalmente para la determinación de elementos trazas en minerales. Esta técnica puede aplicarse fácilmente en análisis a microescala de elementos estratégicos presentes como trazas en la estructura de los minerales que componen los nódulos polimetálicos. Mediante esta técnica se analizaron nódulos polimetálicos de cada una de las estaciones oceanográficas a través de transectos (Fig. 3.19) con la finalidad de establecer las diferencias composicionales a lo largo de todo el nódulo.



Figura 3.18. Equipo de ablación laser.

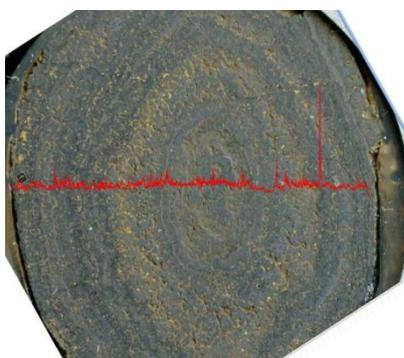


Figura 3.19. Transecto de análisis en nódulo polimetálico mediante la técnica de ablación laser.

3.2.3.3. ESPECTROMETRÍA DE MASAS CON PLASMA INDUCTIVAMENTE ACOPLADO (ICP-MS).

Mediante esta técnica se analizaron los elementos traza y elementos de tierras raras a 13 muestras tanto de nódulos polimetálicos como de sus sedimentos asociados, estos análisis se llevaron a cabo en el Laboratorio de Geoquímica Isotópica (LUGIS) del Instituto de Geología de la UNAM.

La técnica de espectrometría de masas con fuente de plasma inductivamente acoplado (ICP-MS), es una variante de las técnicas de análisis por espectrometría de masas (Fig. 3.20) permite el análisis cualitativo multielemental de elementos traza hasta ppm y elementos ultratrazas hasta ppb. Las ventajas principales de esta técnica radican en la alta precisión, bajos límites de detección y bajo costo económico, analizando la mayoría de los elementos e isótopos presentes en la tabla periódica de manera simultánea en no más de un par de minutos. La técnica de ICP-MS combina dos propiedades analíticas que la convierten en un potente instrumento en el campo del análisis de trazas multielemental. Por una parte obtiene una matriz libre de interferencias debido a la eficiencia de ionización del plasma de Argón y por otra parte presenta una alta relación señal-ruido característica en las técnicas de espectrometría de masas. El plasma de acoplamiento inductivo de argón es usado como una fuente muy eficaz de iones en su estado M^+ . El espectro de masas de esta fuente de iones es medido por medio de un espectrómetro de masas cuadrupolar. Esto es posible mediante una zona de interfase capaz de introducir los iones del plasma a través de un orificio

(cono) por medio de una unidad de vacío diferencial y posteriormente dentro del filtro cuadrupolar de masa.

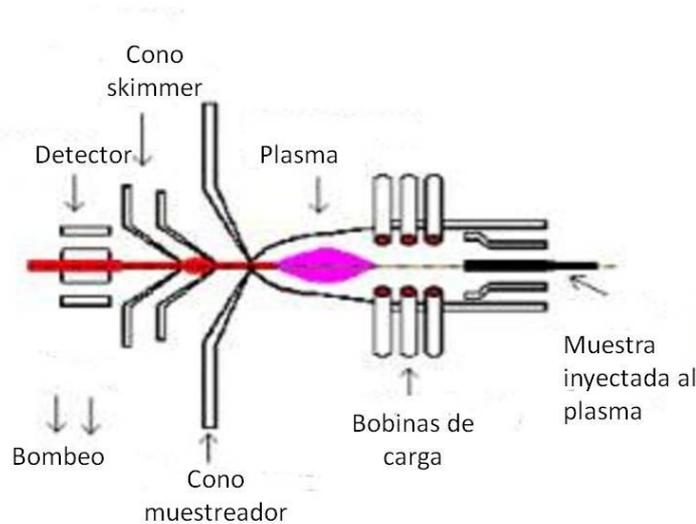


Figura 3.20. Esquema del sistema de ionización por plasma (modificado de Ammann 2007).

El sistema de inyección de la muestra líquida se realiza mediante un sistema nebulizador, donde la muestra líquida interacciona con una corriente de gas en un nebulizador generándose un aerosol que pasa a través de una cámara de rocío en donde las gotas grandes son eliminadas y las pequeñas son conducidas al plasma. El plasma es cualquier volumen de gas con parte de sus moléculas o átomos ionizados y coexistiendo a alta temperatura (8,000 °C) en un conjunto de iones, electrones, átomos neutros ó átomos excitados.

La generación del plasma se consigue sometiendo un flujo de gas, que se conoce como gas plasmógeno, usualmente Ar, a la acción de un campo magnético oscilante, inducido por una corriente que oscila a alta frecuencia. En el proceso de generación del plasma, los iones de Ar y los electrones libres presentes son acelerados siguiendo trayectorias anulares, debido a la alternancia del campo magnético generado por radiofrecuencia.

Tanto el plasma como los iones deben pasar desde condiciones atmosféricas a alto vacío en el espectrómetro de masas. Esto se hace gracias a la interfase de extracción de iones. La interfase posee dos conos de metal (Ni o Pt) con un orificio central de 1 mm, a través de los cuales el plasma y los iones son extraídos al espectrómetro de masas a través de un nivel de vacío creciente. Al primer cono se le denomina muestreador y a través de él se accede a una cámara con un vacío de 10 mbar generado por una bomba rotatoria. El segundo cono es el desnatador (skimmer) y a través de él se llega a una cámara con una presión de 10^{-3} mbar generado por una bomba turbomolecular. Una vez dentro de la cámara principal, el gas es separado de los iones + y bombeado hacia fuera. Los iones remanentes son extraídos y enfocados en el cuadrupolo. Estos analizadores cuadrupolares actúan como filtro, de manera que sólo aquellos iones que cumplan una determinada relación carga/masa pasan a través de ellos y llegan al detector (Amman 2007).

4. ANÁLISIS TEXTURAL DE NÓDULOS POLIMETÁLICOS Y SEDIMENTOS ASOCIADOS Y SUS RELACIONES

4.1. ANÁLISIS TEXTURAL DE NÓDULOS POLIMETÁLICOS

En las últimas décadas muchos de los estudios referentes a nódulos polimetálicos se han centrado en establecer las relaciones que se pudieran tener entre la morfología y la composición química de éstos, con los sedimentos asociados y la batimetría de donde se encuentran depositados (Halbach y Özkara 1979, Aplin y Cronan 1985, Jauhari 1990, Vineesh *et al.* 2009). También es posible inferir condiciones paleoceanográficas y paleoambientales en el ambiente de depósito mediante el análisis de estas interrelaciones (González *et al.* 2010).

Aunque pueden existir diversas morfológicas en los ambientes de formación de los nódulos (Jauhari 1990), diversos autores han establecido las formas y texturas superficiales dominantes en los nódulos polimetálicos de los océanos del mundo (Glasby 1977a). Se ha observado que existe una influencia entre el tipo de sedimento superficial y la variabilidad de formas presentes presentes en los nódulos (Usui 1983; Jauhari 1990) así como la variabilidad en la génesis de nódulos asociados con diferentes tipos de sedimentos por ejemplo: nódulos con crecimiento diagenético se asocian con sedimentos silíceos, mientras que los asociados con arcillas rojas presentan un crecimiento hidrogénico (Pathan y Parthiban 2011).

La morfología de los nódulos puede en ocasiones depender del tipo de núcleo, así como las características geológicas de su entorno (Usui y Okamoto 2010), su morfología se ha atribuido al suministro de metales tanto por precipitación directa del agua de mar como por los suministrados por el agua intersticial dentro del sedimento (Jauhari, 1989). Dentro de la zona de fractura Clarión Clipperton se han llevado a cabo varios estudios relativos a morfología, tamaño y composición de los nódulos (Craig 1979; Jung y Lee 1999; Cronan 2000).

En éste estudio se analizaron 869 nódulos polimetálicos recuperados de las 12 estaciones oceanográficas (Tabla 4.1). Los nódulos se encontraron en tres posiciones principales en el fondo marino: 1) sobre sedimentos superficiales, 2) parcialmente enterrados y 3) enterrados a menos de 10 cm de columna sedimentaria. Se observó que el tamaño de los nódulos enterrados es mayor que el de los nódulos superficiales (Fig. 4.1).

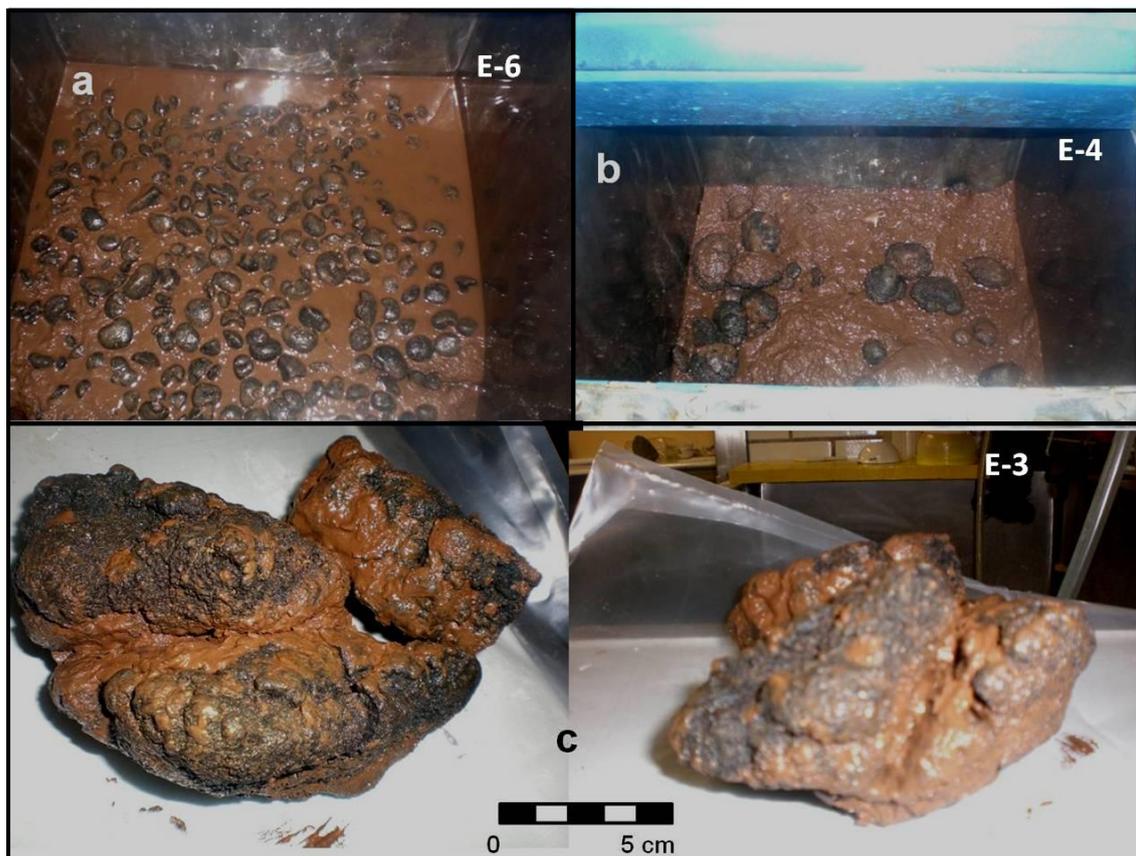


Figura 4.1. Posición de los nódulos en el fondo marino a) superficiales, b) parcialmente enterrados y c) enterrados. E = estación oceanográfica.

Tabla 4.1. Promedio de nódulos analizados (promedio = 72 nódulos).

ESTACIÓN	NO. NÓDULOS	PROFUNDIDAD (m)
1	< prom	3936
2	< prom	3892
3	< prom	3593
4	< prom	3720
5	< prom	3847
6	> prom	4001
7	> prom	3943
10	< prom	3486
11	> prom	3689
13	< prom	3981
14	> prom	3927
15	< prom	3765

Se establecieron los parámetros morfológicos (tamaño, forma, peso) y textura de los nódulos colectados según las metodologías de Glasby (1977a), Banackar *et al.* (1989), Rosales (1989) Vineesh *et al.* (2009).

1. - Para determinar el tamaño de los nódulos se utilizó una malla de acrílico (Fig. 4.2) con aberturas a cada 0.25 phi. Se establecieron 5 clases de tamaños en intervalos de 2 centímetros: 0- 2 cm, 2- 4 cm, 4- 6 cm y 6- 8cm. El tamaño de los nódulos analizados varió entre < 1cm y 8 cm de diámetro, el tamaño predominante se encuentra en el intervalo 0- 2 cm (Figura 4.3).

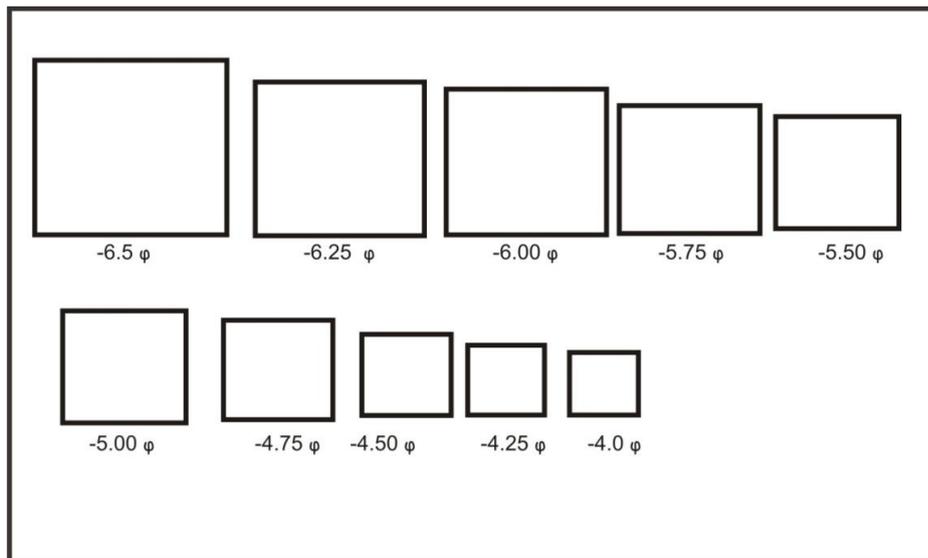


Figura 4.2. Esquema de la malla de acrílico con aberturas a cada phi, diseñado por Arturo Carranza para nódulos de MIMAR II.

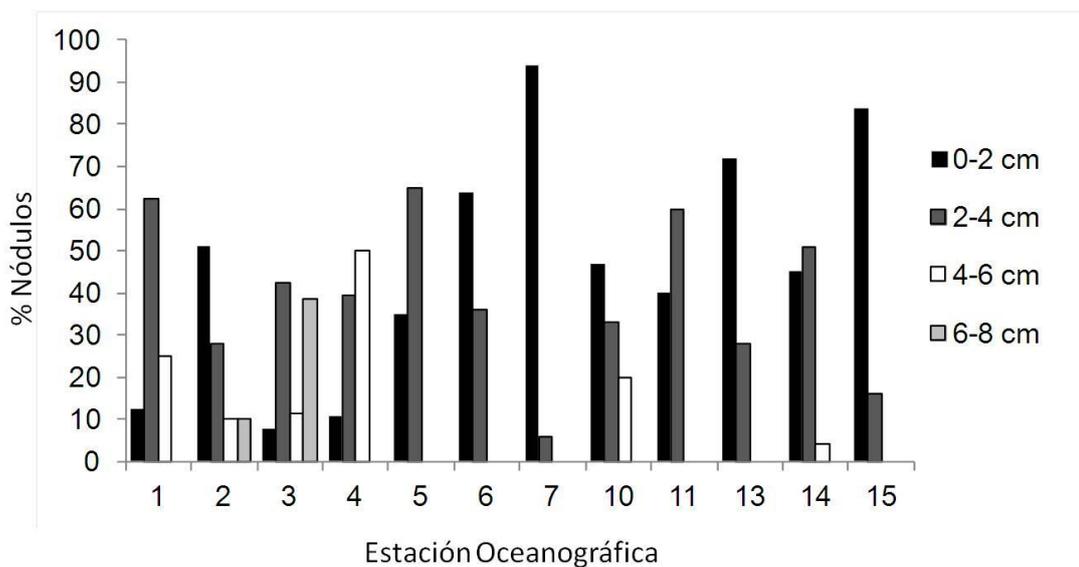


Figura 4.3. Intervalos de tamaños de nódulos polimetálicos.

El principal intervalo de tamaño para los nódulos colectados (Figs. 4.3, 4.4, 4.5 y 4.6) en las estaciones 1, 3, 5 y 11 se encuentra en 2-4 cm, el intervalo 0-2 cm como grupo predominante se tiene en las estaciones 2, 6, 7, 10, 13 y 15 y por último la estación 4 presenta un intervalo de tamaño predominante entre 4-6 cm, es claro que en general, los nódulos de mayor tamaño se tienen en las estaciones al norte del área de estudio.



Figura 4.4. Nódulos colectados en las estaciones 1, 3, 4 y 5.

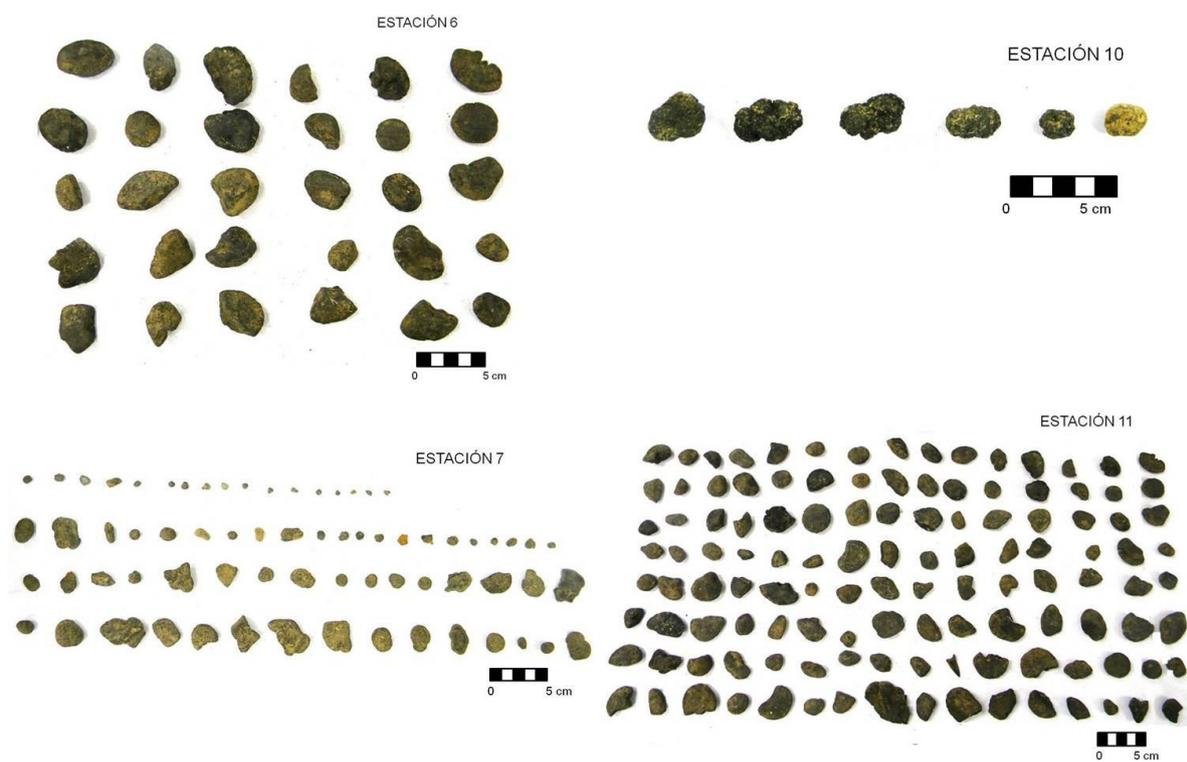


Figura 4.5. Nódulos colectados en las estaciones 6, 7, 10 y 11.



Figura 4.6. Nódulos colectados en las estaciones 13, 14 y 15.

2. - A cada nódulo se le determinó su peso con una balanza de precisión, el peso de cada uno varió entre 0.034 g y 892.010 g. (Fig. 4.7).

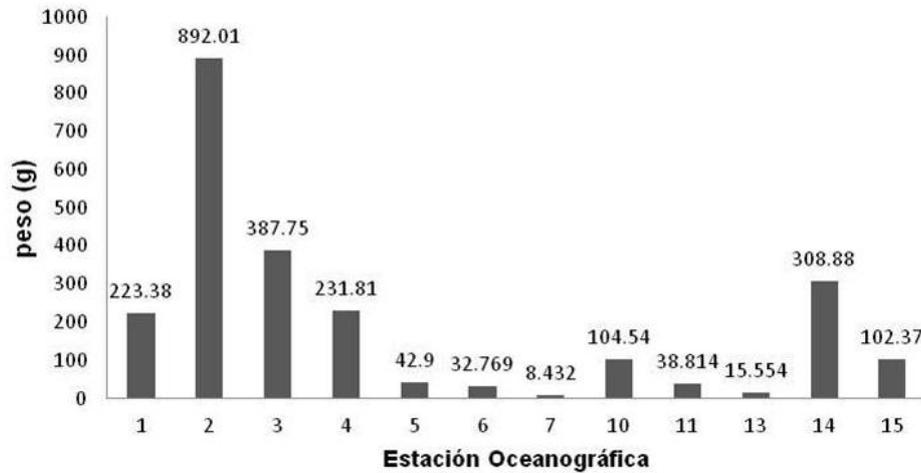


Figura 4.7. Peso máximo encontrado en los nódulos polimetálicos para cada una de las estaciones.

3.- Las texturas superficiales encontradas (Fig. 4.8) en los nódulos fueron: lisa en ambos lados (L-L), rugosa en ambos lados (R-R) y lisa superior y rugosa inferior (L-R) y la línea de contacto entre ambas se encuentra en la interfase agua-sedimento.

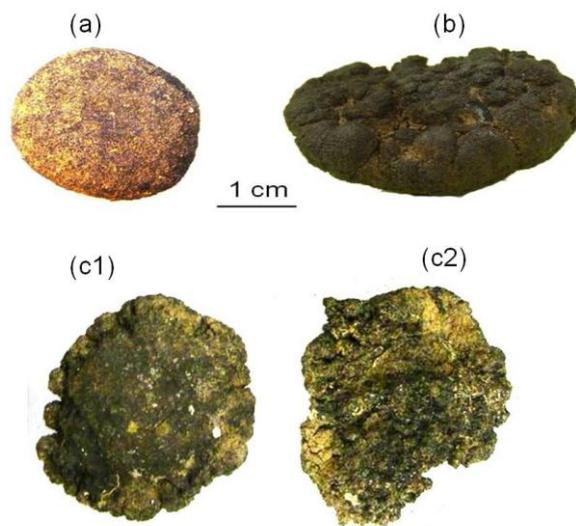


Figura 4.8. Texturas en nódulos polimetálicos (a) lisa en ambos lados (nódulo de la estación 6); (b) rugosa en ambos lados (nódulo de la estación 3); (c1) lisa cara superior; (c2) rugosa cara inferior (nódulo de la estación 4). Tomada de Cabrera *et al.* (en prensa)

4.- Con la finalidad de obtener su forma, a cada nódulo se le midieron sus tres ejes principales (Fig. 4.9), se utilizaron los diagramas cualitativos propuestos por Pautot y Hoffert (1984) (Fig. 4.10) y se graficaron en los diagramas propuestos por Zingg (1935) y Krumbein (1941) (Fig. 4.11).

Las formas variaron entre ovaloides aplanadas y fusoides aplanadas, en la clasificación de Pautot y Hoffert (1984) y entre esferoidales, discoidales, cilíndricas y laminares en la clasificación de Zingg y Krumbein (Fig. 4.12).



Figura 4.9. Obtención de la forma, mediante la medición de los tres ejes principales.

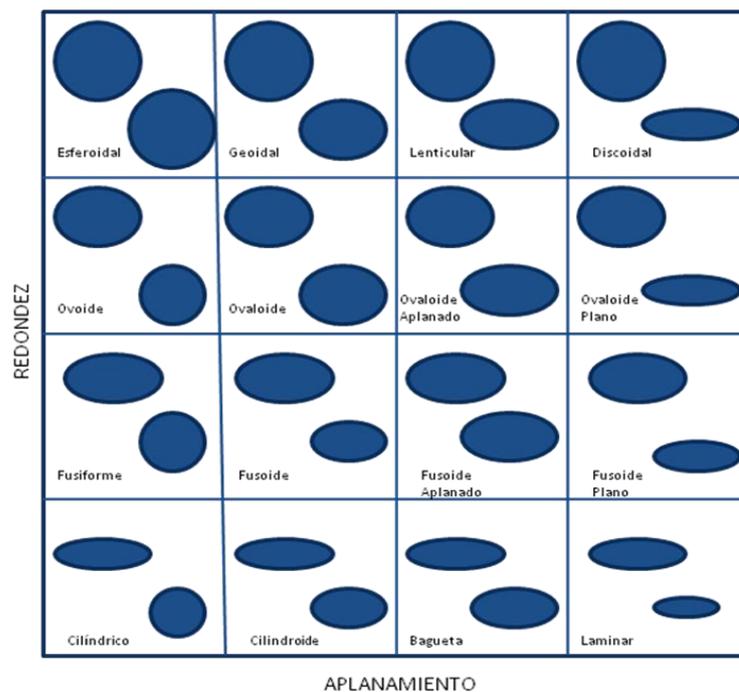


Figura 4.10. Diagrama morfológico de los nódulos regulares en función de su redondez y aplanamiento (tomado de Pautot y Hoffert 1984).

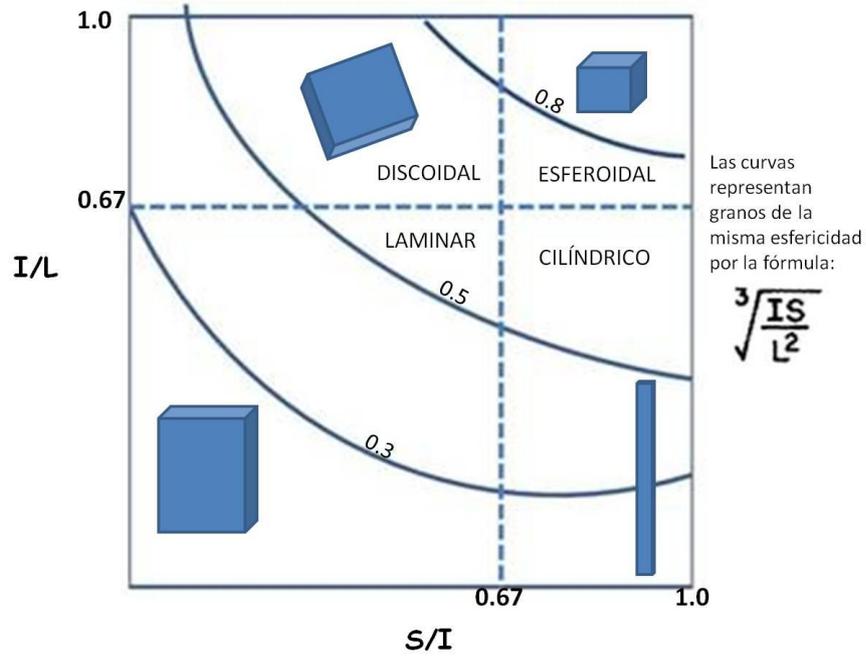
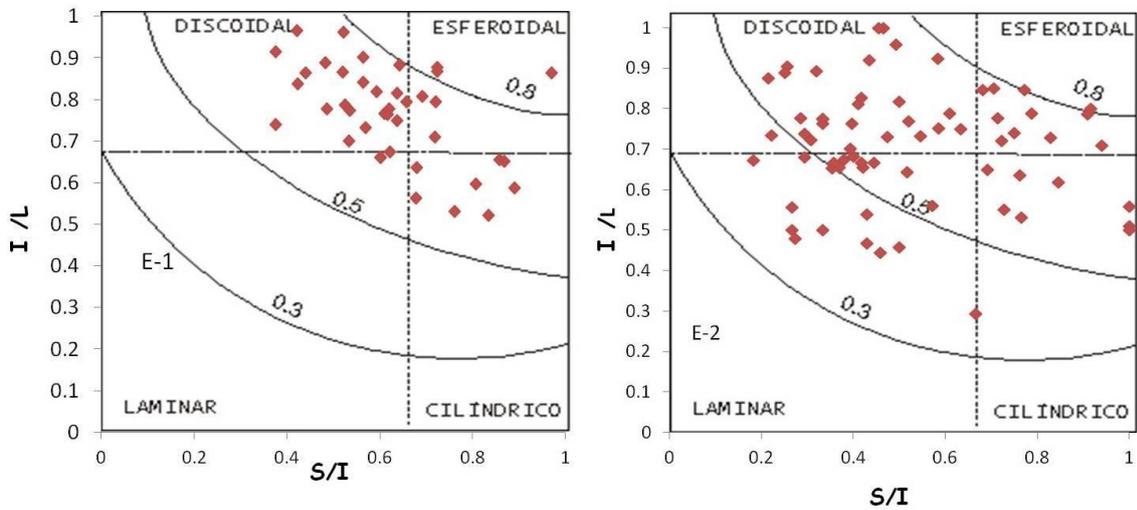
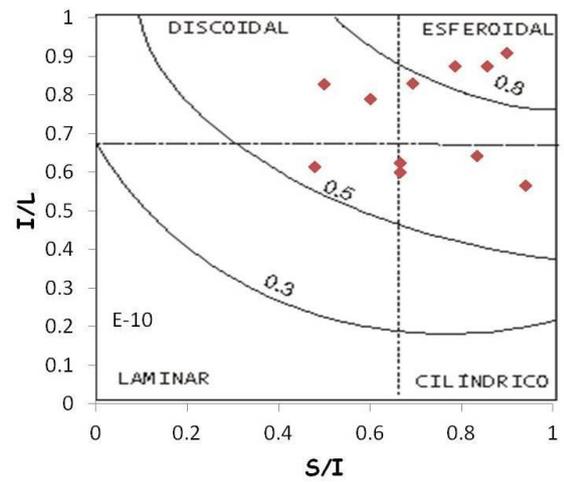
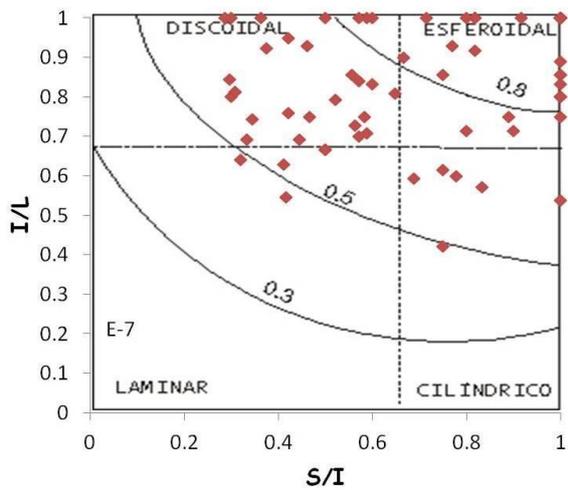
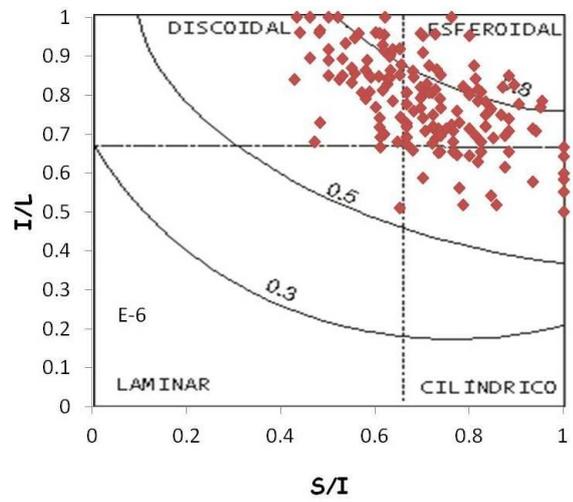
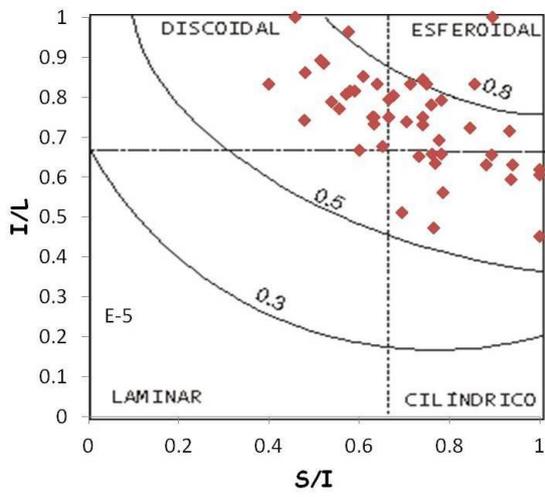
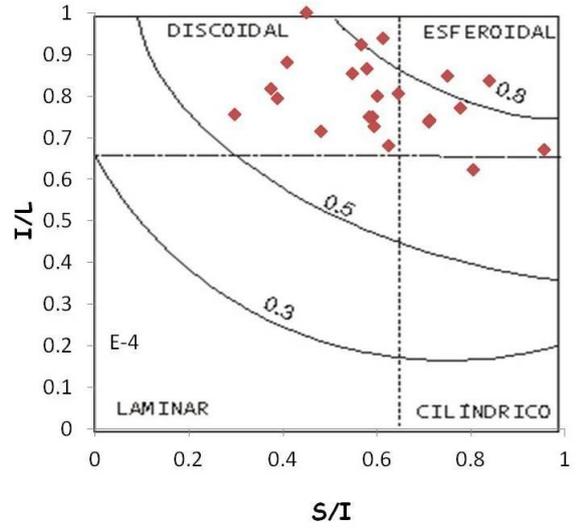
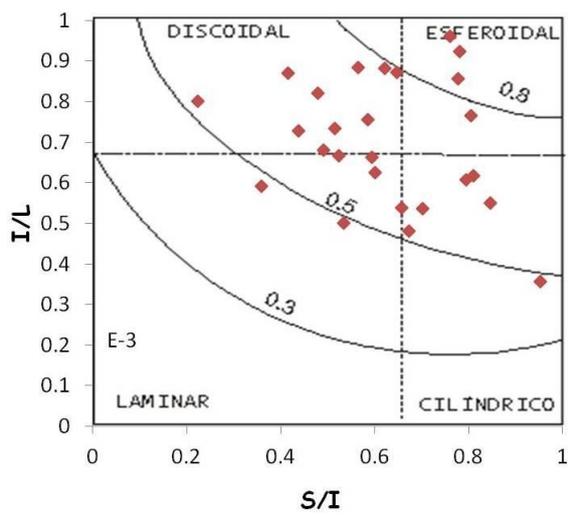


Figura 4.11. Principales formas de partículas según Zingg (1935) y Krumbein (1941).

De acuerdo con Zingg (1935) y Krumbein (1941), las formas predominantes por estación se representan en los gráficos de la Figura 4.11.





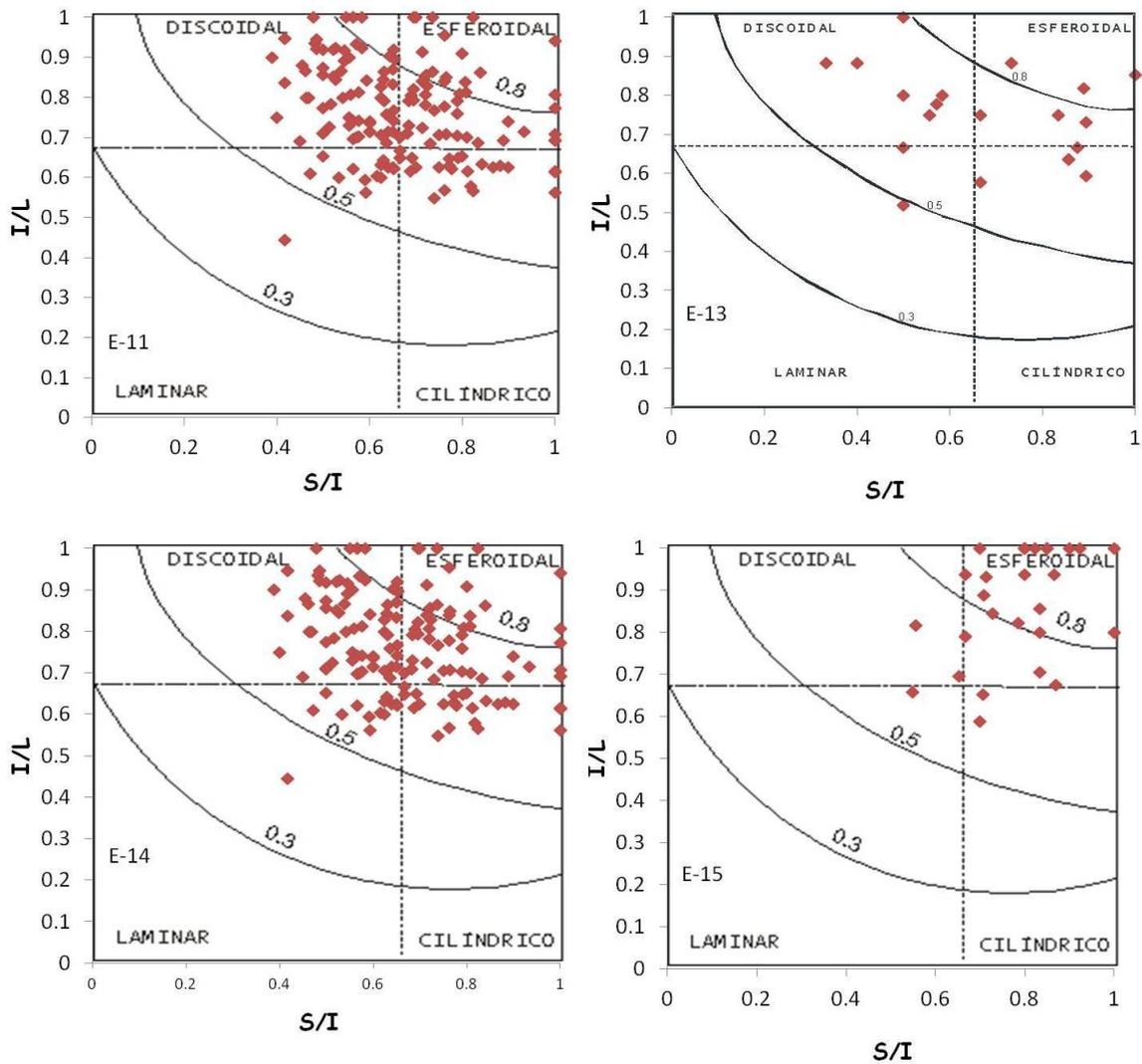


Figura 4.12. Principales formas de los nódulos colectados en las diferentes estaciones oceanográficas de acuerdo con Zingg (1935). E = estación oceanográfica; S = diámetro menor; l = diámetro mayor; L = diámetro mayor.

Las principales formas de los nódulos colectados fueron en general discoidales y esferoidales, ocasionalmente se observaron formas cilíndricas y laminares (Fig. 4.13). Los nódulos con formas discoidales son de mayor tamaño que los nódulos con forma esferoidal cuyo tamaño predominante es <4cm, resultados similares encontraron Kotlinsky y Stoyanova (2006) para la zona de Fractura Clarión-Clipperton. Esto pudiera deberse al hecho de que en las zonas con formas esferoidales existe un constante movimiento rotacional que es inhibido en las estaciones con abundancia en nódulos discoidales. Las formas laminares en los nódulos indican una velocidad de corriente mínima que favorece flujos laminares.



Figura 4.13. Principales formas en nódulos polimetálicos. Modificada de Cabrera *et al.* (en prensa).



Figura 4.14. Núcleo de forma triangular (izquierda) e irregular (derecha).

La forma del núcleo es muy importante para iniciar el crecimiento del nódulo, ya que la forma de los nódulos sigue la forma de los núcleos. En la figura 4.14 se observa el crecimiento alrededor de un núcleo de pómez y de un núcleo irregular conservando su forma triangular y de bordes botroidales respectivamente.

Siguiendo la línea de la fractura Clarión con rumbo NE-SW, se observa que hacia el norte de la fractura, se presentan los máximos tamaños en nódulos y hacia el sur los tamaños mínimos en los nódulos (Tabla 4.2). El crecimiento de los nódulos presenta una variación latitudinal de tamaño resultado de los cambios en la productividad de las aguas superficiales y el momento de la nucleación de los nódulos como resultado de la migración de la placa del Pacífico hacia el noroeste (Jeong *et al.* 1994).

Tabla 4.2. Tamaño promedio, mínimo y máximo de los nódulos colectados en cada estación oceanográfica.

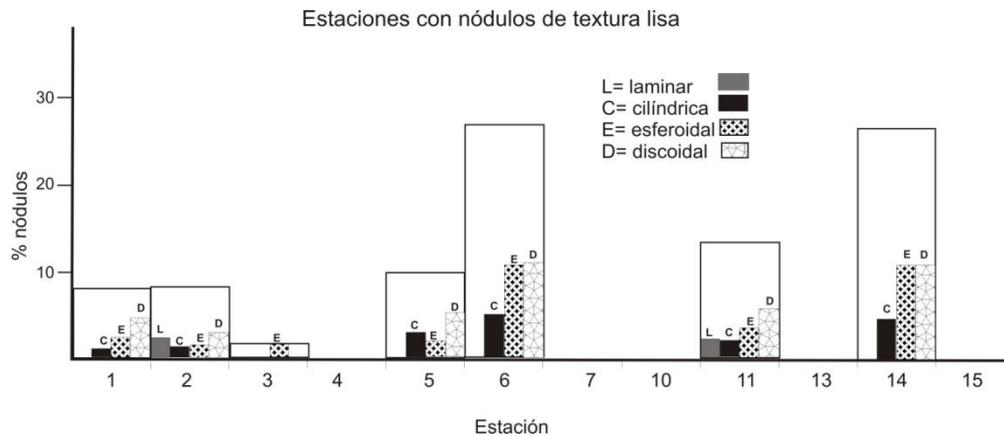
ESTACIÓN	TAMAÑO (cm)		
	Mínimo	Máximo	Promedio
1	1.6	3.0	3.44
2	2.0	5.0	2.88
3	1.6	9.0	4.89
4	2.0	5.0	4.05
5	1.3	3.2	2.39
6	1.3	2.7	2.01
7	0.5	1.9	1.27
10	1.0	2.7	2.57
11	1.3	3.0	2.25
13	0.8	2.7	1.55
14	1.0	3.0	2.38
15	0.8	2.7	1.37

Las estaciones con mayor abundancia en nódulos pequeños (< 4cm) se observan al sur del área de estudio (estaciones 7, 10, 11, 13, 14 y 15) mientras que la abundancia en nódulos grandes (> 4cm) se observa en las estaciones al norte (estaciones 1, 2, 3, 4, 5 y 6).

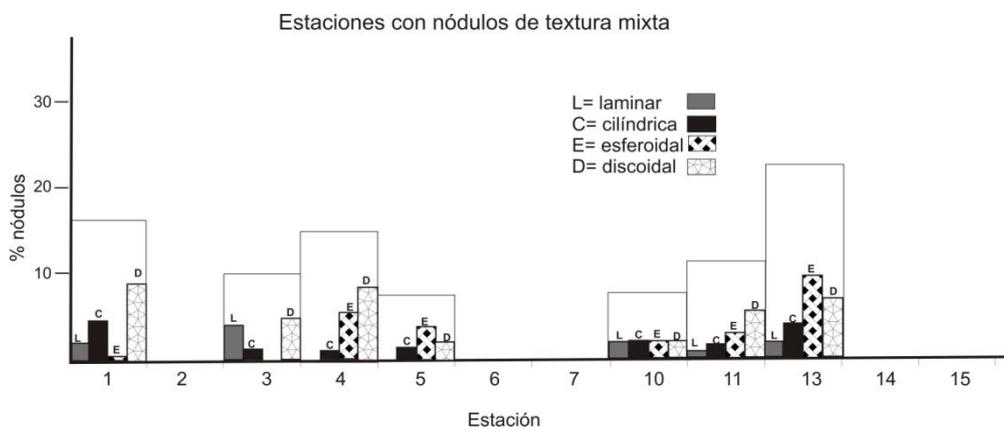
Con respecto a las texturas, se observa que la textura lisa se presenta más abundante en las estaciones 6, 11 y 14 (Fig. 4.15a), en estas estaciones también es mayor la cantidad de los nódulos. En la estación 10 no existen nódulos con textura lisa y es la estación con la menor abundancia en nódulos.

La forma más abundante en los nódulos con textura lisa y textura rugosa es la discoidal (Figs. 4.15a y 4.15c), las estaciones 7, 10, 13 y 15 no presentan nódulos con textura lisa y si una abundancia en formas esferoidales por encima de las discoidales.

a)



b)



c)

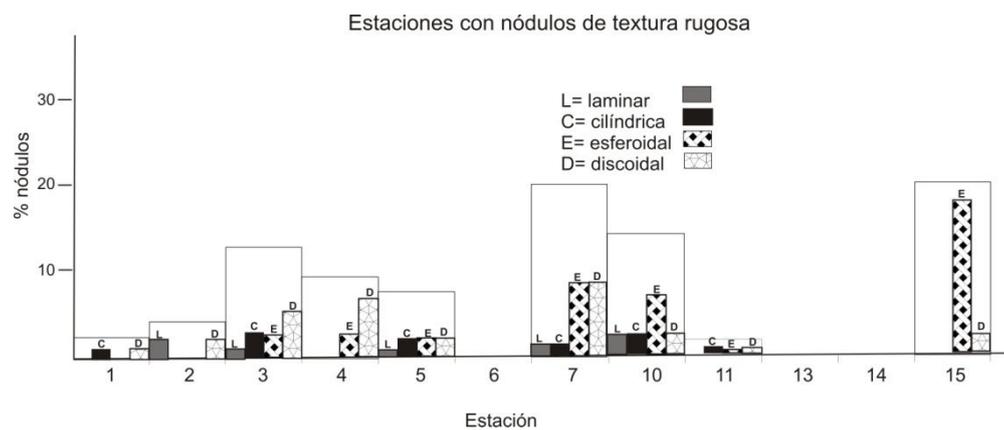


Figura 4.15. Distribución de texturas por estación oceanográfica a) estaciones con nódulos de textura lisa b) estaciones con nódulos de textura lisa-rugosa y c) estaciones con nódulos de textura rugosa.

Las texturas lisas sólo se presentan en tamaños $\leq 4\text{cm}$, y en las mayores profundidades del área de estudio, Jauhari 1990 encontró resultados similares para la parte central del Océano Índico. Vineesh *et al.* 2009 sugieren un control topográfico para las diferentes texturas en los nódulos, pudiendo ser una explicación para las diversas texturas en la región. La textura rugosa se observa independientemente de la profundidad en el área de estudio, la textura lisa-rugosa se observa en nódulos con tamaño mayor que 2.5 cm. Uno de los parámetros que se relaciona directamente con el tamaño parece ser la cantidad de los nódulos (Fig. 4.16), ya que el tamaño de los mismos disminuye al incrementarse la cantidad de nódulos y cuando se observan tamaños mayores se tiene menor abundancia de nódulos. La textura parece tener también una relación con la cantidad, la textura mixta, sólo se observa cuando la cantidad de nódulos es menor (<40 nódulos), cuando se incrementa la abundancia en nódulos se observan texturas lisa en los nódulos a menores profundidades y texturas rugosas en nódulos a mayores profundidades. Los nódulos con texturas botroidales sólo se observan en nódulos mayores que 4cm. Las formas laminares en los nódulos ha sido sugerida debido al depósito por floculación (Mallik 1980). En las regiones donde las velocidades de las corrientes de fondo son muy fuertes, la acumulación de sedimento es mínima y prevalece el desarrollo de nódulos pequeños con formas esferoidales y texturas lisas en ambos lados como resultado del movimiento rotacional provocado por dichas corrientes (Glasby 1977b; Cronan 1980).

Por otro lado, los nódulos grandes permanecen mayor tiempo en estado de reposo ocasionando superficies asimétricas. Los nódulos que han sido parcialmente enterrados a unos cuantos centímetros en la columna sedimentaria han desarrollado texturas rugosas (Von Stackelberg y Marchig 1987).

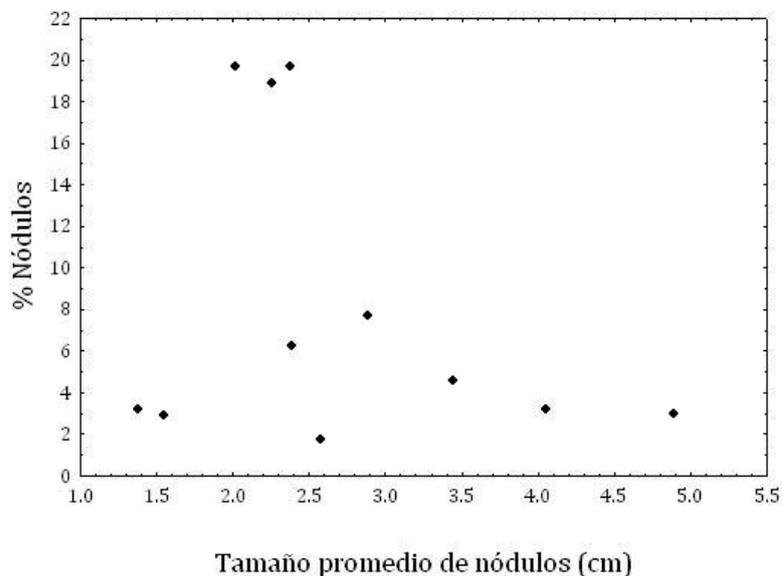


Figura 4.16. Relación entre tamaño promedio de nódulos colectados versus cantidad de nódulos por estación oceanográfica.

4.2. ANÁLISIS TEXTURAL DE SEDIMENTOS ASOCIADOS CON LOS NÓDULOS.

Se realizó el análisis textural del sedimento superficial de cada una de las estaciones oceanográficas para establecer sus relaciones con los nódulos que se encuentran sobreyaciendo al sedimento, lo anterior utilizando un analizador láser de partículas Beckman Coulter. El tamaño predominante del sedimento es limo, seguido de arcilla y arena (Tabla 4.3).

Tabla 4.3. Granulometría del sedimento superficial.

ESTACIÓN	ARENA (%)	LIMO (%)	ARCILLA (%)
1	0.13	56.45	43.42
2	0.16	59.73	40.10
3	0.93	62.06	37.01
4	0.68	62.50	36.82
5	1.21	62.42	36.37
6	0.21	57.03	42.77
7	1.03	62.06	36.91
9	1.75	66.79	31.46
10	3.35	69.47	27.18
11	2.01	63.76	34.23
13	2.02	66.90	31.08
14	2.12	65.28	32.60
15	3.83	66.52	29.65

Se obtuvieron los parámetros estadísticos: tamaño gráfico promedio ($Mz\phi$) y la desviación estándar gráfica inclusiva ($\sigma I\phi$), utilizando la metodología sugerida por Folk (2002).

4.3. RELACIONES TEXTURALES ENTRE NÓDULOS Y SEDIMENTOS ASOCIADOS

En las estaciones en donde se colectaron tanto nódulos como sedimento superficial se analizaron las variaciones horizontales de los nódulos polimetálicos y sus sedimentos asociados, encontrándose que en general existe una tendencia a incrementarse la cantidad de nódulos con la profundidad (Fig. 4.17). En las estaciones 1 y 13 a pesar de incrementarse la profundidad, la cantidad de nódulos es menor observándose texturas superficiales mixtas lo que indica diferentes orígenes y por lo tanto un menor aporte de metales para crecer, así como quizá una menor disponibilidad de núcleos.

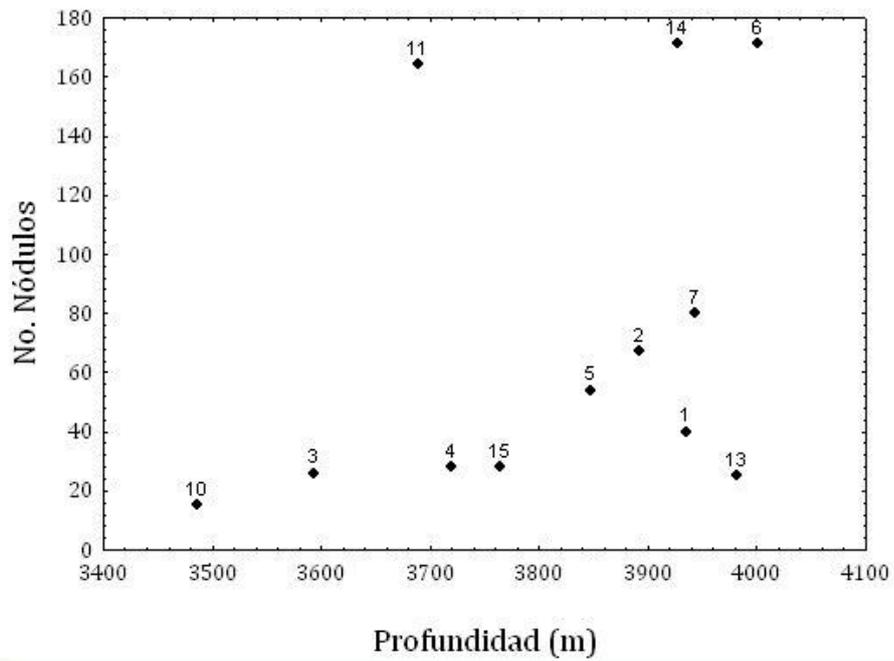


Figura 4.17. Relación entre la cantidad de nódulos y la profundidad. Los números corresponden con el de las estaciones oceanográficas. Los números dentro de la gráfica corresponden con las estaciones oceanográficas.

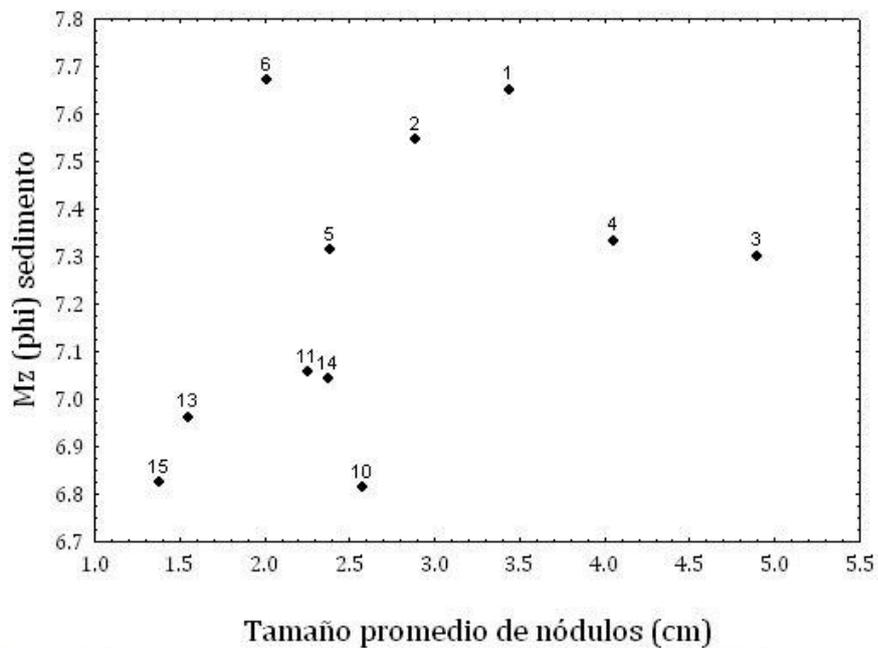


Figura 4.18. Gráfica tamaño de nódulos vs Mz(ϕ) del sedimento.

Al relacionar el $Mz\phi$ del sedimento vs tamaño de los nódulos (Fig. 4.18) se puede observar una ligera tendencia a disminuir el tamaño de grano del sedimento al incrementarse el tamaño de los nódulos.

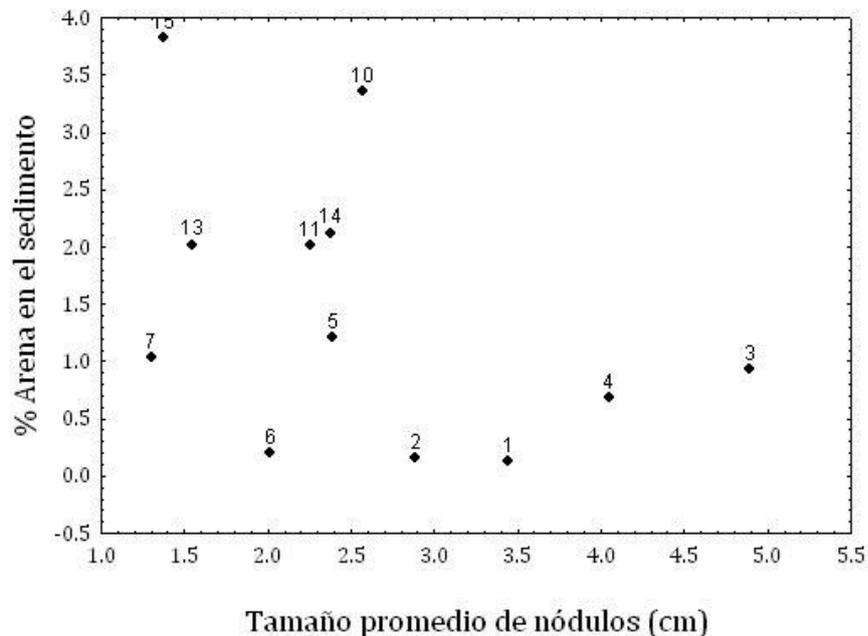


Figura 4.19. Relación entre las concentraciones de arena en el sedimento asociado con los nódulos y el tamaño promedio de los nódulos.

Lo anterior se observa mejor al comparar el tamaño de los nódulos y la concentración de arena, limo y arcilla (Figuras 4.19, 4.20 y 4.21) contenida en el sedimento. Se observa que en general las concentraciones de arena y limo disminuyen al incrementarse el tamaño de los nódulos polimetálicos por el contrario la concentración de arcilla tiene una relación directa cuando el contenido de arcilla se incrementa, pues aumenta el tamaño de los nódulos. La textura de grano grueso en los sedimentos favorece la formación de nódulos rugosos con aporte de Mn a través de los sedimentos (Jauhari 1990), esto se observa al sur del área de estudio en donde la concentración de Mn se ve enriquecida en los sedimentos con mayor contenido de arenas y limos.

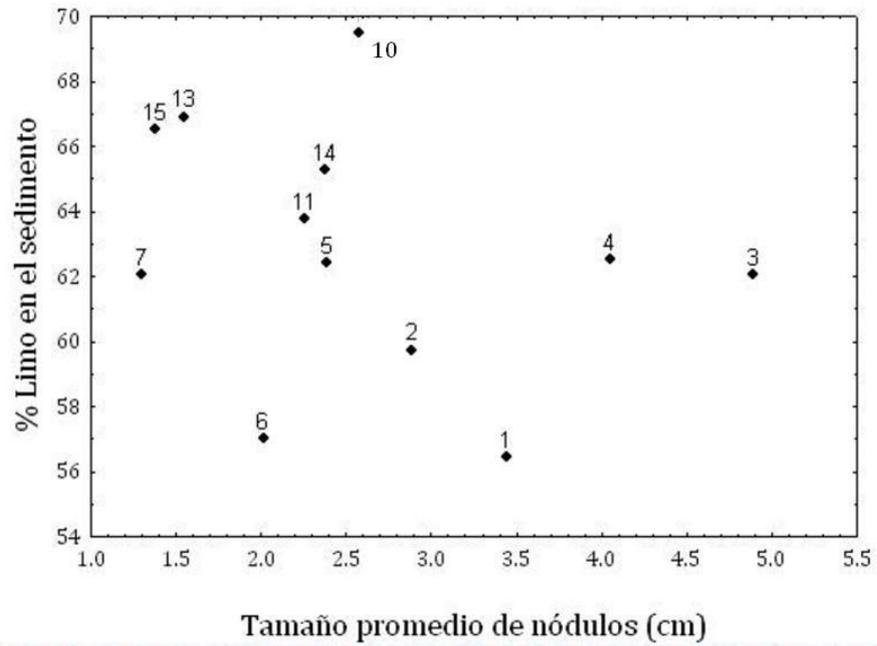


Figura 4.20. Relación entre las concentraciones de limo en el sedimentos asociado con los nódulos.

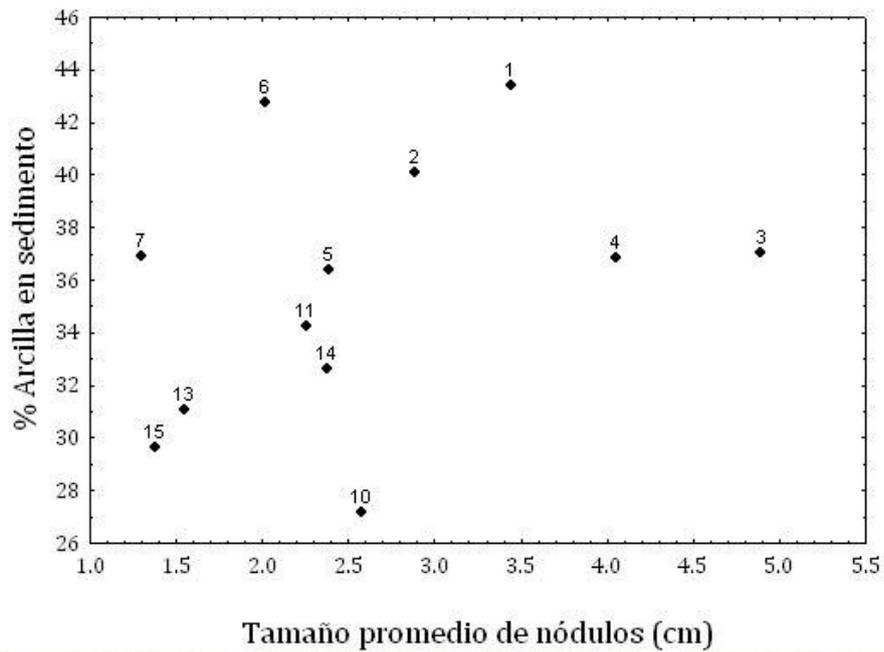


Figura 4.21. Relación entre las concentraciones de arcilla en el sedimento asociado con los nódulos.

La concentración de arcilla en las muestras es mayor en la zona norte del área de estudio, donde el tamaño de los nódulos también es mayor, por el contrario, la concentración de arcillas en el sedimento disminuye junto con el tamaño de los nódulos al sur de área de estudio.

La textura también se ve influenciada por el tipo de crecimiento que presentan los nódulos, si el crecimiento se presenta dentro del sedimento se favorecerá la textura rugosa mientras que en la zona en contacto con el agua marina la superficie del nódulo se suaviza generando texturas lisas, en la figura 4.22 donde se tiene un esquema de la textura lisa-rugosa, observándose que la textura lisa se presenta sobre la zona de contacto entre la interfase agua-sedimento, mientras que la textura rugosa se encuentra dentro del sedimento.

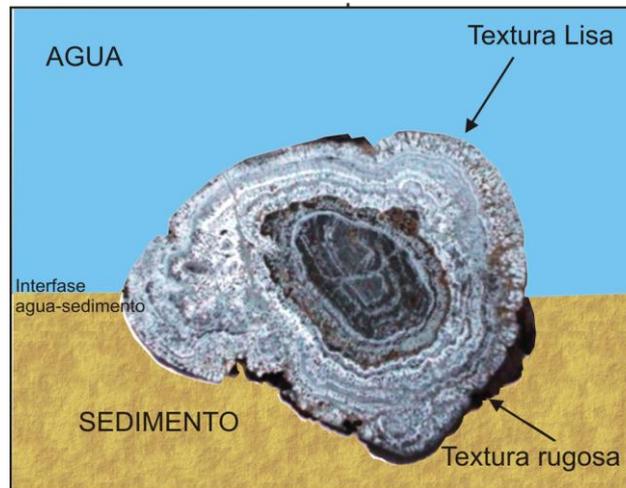


Figura 4.22. Esquema de un nódulo con textura mixta, textura rugosa dentro del sedimento y lisa en la zona en contacto con el agua marina.

El tipo de textura encontrada en los nódulos polimetálicos se relaciona con la profundidad, el tipo de sedimento superficial, la cantidad de nódulos presentes y el tamaño de los nódulos (Fig. 4.23).



Figura 4.23. Relación de parámetros con la textura de los nódulos.

Los nódulos con textura lisa se encuentran en tamaños menores que 4 cm, en las mayores profundidades, presentan mayor cantidad de nódulos en esa zona, el sedimento asociado es limo-arcilloso, mientras que los nódulos con textura rugosa se presentan en tamaños < 1cm y > 4 cm, a menores profundidades, la cantidad de nódulos es menor, se encuentran enterrados en el sedimento y el sedimento asociado es principalmente arcilloso. Los nódulos pequeños son más redondeados y esferoidales mientras que los nódulos de mayor tamaño presentan formas discoidales, elongadas e irregulares trabajos previos muestran resultados similares para el Atlántico, Índico y Pacífico (Banerjee y Miura 2001; Jauhari 1990; Rao 1987; Kotlinsky y Stoyanova 2006).

5. MINERALOGÍA DE SEDIMENTOS Y NÓDULOS POLIMETÁLICOS

5.1. MINERALOGÍA DE SEDIMENTOS SUPERFICIALES

5.1. 1. PETROGRAFÍA DE SEDIMENTOS

En el análisis petrográfico de la fracción arenosa (Tabla 5.1) (Figs. 5.1, 5.2 y 5.3) del sedimento se observan tres principales componentes: 1) autógenos representados por micronódulos, 2) biógenos silíceos representados por radiolarios y diatomeas, y 3) terrígenos o litógenos con la presencia de fragmentos de pómez, fragmentos de roca volcánica, vidrio volcánico, cuarzo y plagioclasas intermedias (Fig. 5.1).

Tabla 5.1. Componentes de la fracción arenosa del sedimento superficial.

ESTACION	Autógenos %	Terrígenos %	Biógenos %
1	55.0	30.7	14.2
2	48.0	23.5	28.5
3	55.4	4.5	40.1
4	19.0	16.7	64.3
5	13.3	46.1	40.6
6	15.9	66.2	17.9
7	81.8	10.3	7.8
9	20.9	66.9	12.3
10	6.1	57.4	36.5
11	23.7	32.3	44.0
13	23.7	48.0	28.3
14	22.1	44.5	33.4
15	7.3	8.0	84.7
PROMEDIO	30.2	35.0	34.8

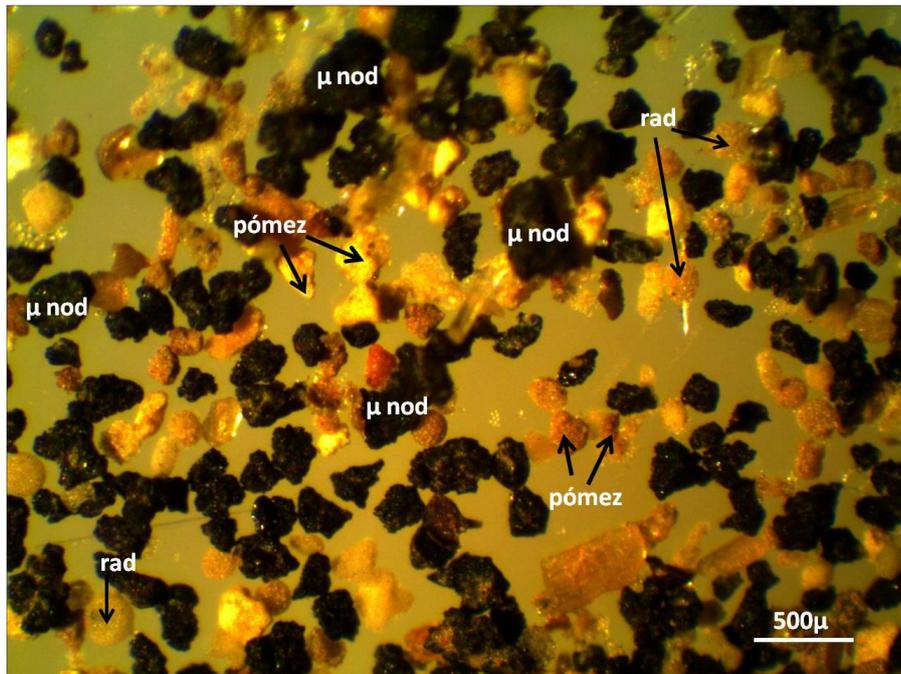


Figura 5.1. Componentes principales en la fracción arenosa. Micro-nódulos = μ nod; radiolarios = rad. Estación 7.

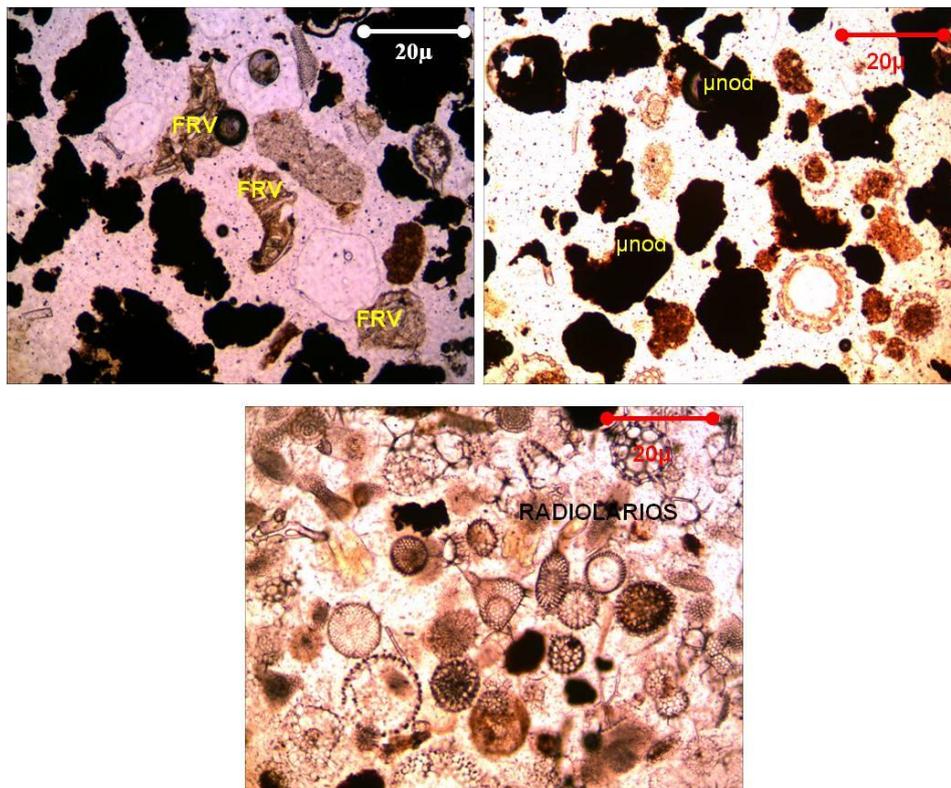


Figura 5.2. Fotomicrografías con luz paralela y el objetivo de 10X de láminas delgadas de la fracción arenosa del sedimento superficial, observándose micronódulos (μ nod), radiolarios y fragmentos de roca volcánicos (FRV). Arriba izquierda (estación 2), arriba derecha (estación 4) y abajo (estación 6).

Para establecer la mineralogía de los micronódulos fué necesario complementar con estudios de microanálisis por microsonda electrónica (EMPA), donde se observó que están constituidos por oxihidróxidos de Mn-Fe (birnessita-asbolán-vernadita), con un crecimiento laminar concéntrico (Fig. 5.4).

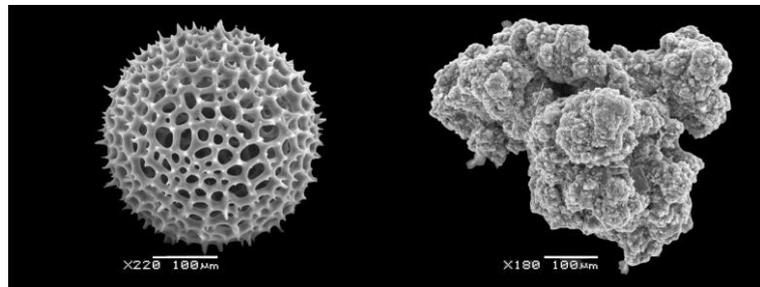


Figura 5.3. Fotomicrografías tomadas con el microscopio electrónico de barrido (MEB), donde se observa un radiolario (izquierda) y un micronódulo (derecha).

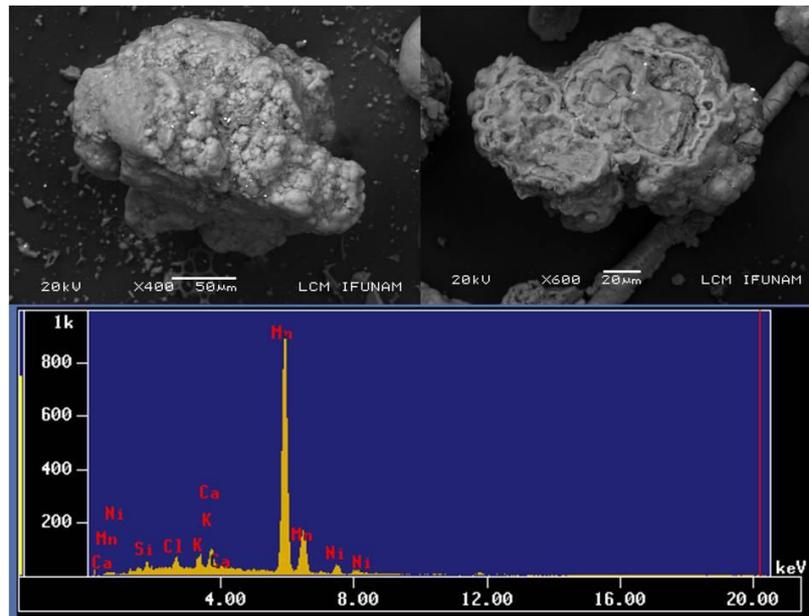


Figura 5.4. Imágenes con microscopio electrónico de barrido (MEB) de micronódulos y espectro obtenido con microsonda electrónica de barrido (EMPA), en el cual se observa la composición predominante de Mn.

La abundancia de cada uno de los componentes de la fracción arenosa del sedimento superficial se observa en la figura 5.5 en donde la presencia de micronódulos es mayor al norte del área de estudio, principalmente en la estación 7, en donde la concentración de micronódulos es del 80%.

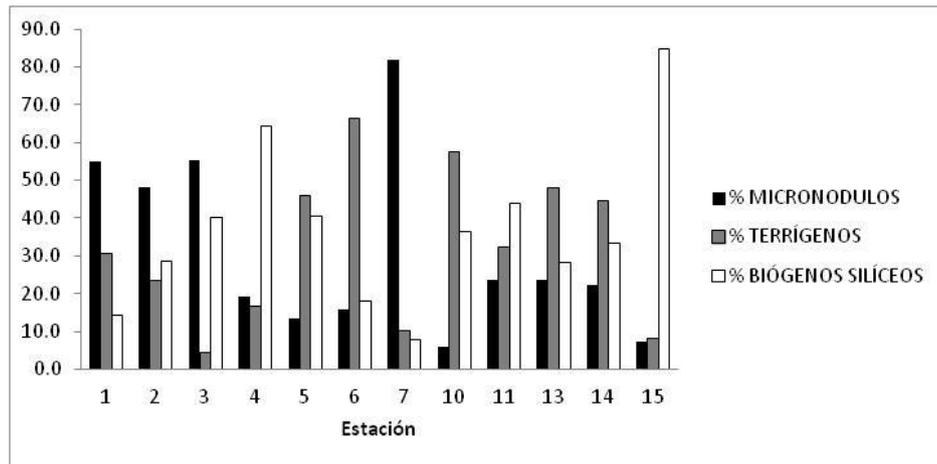


Figura 5.5. Abundancia de componentes en la fracción arenosa de los sedimentos colectados en cada una de las estaciones oceanográficas.

La profundidad de compensación de carbonatos en el Pacífico se encuentra en aproximadamente 4 200m, las muestras se colectaron entre 3593 m y 4001 m, las concentraciones de Ca en los sedimentos superficiales colectados en este estudio se encuentran entre 1.30 % y 1.64 %, si se asume que la concentración de Ca en los sedimentos pelágicos procediera principalmente de la forma CaCO_3 y que la concentración en fases arcillosas es del orden del 2-3% (Toyoda y Masuda 1990), indica la falta de CaCO_3 en el sedimentos superficial que junto con las observaciones petrográficas indican ausencia de material carbonatado en la zona muestreada por lo que no se consideraron sedimentos pelágicos calcáreos (oozes calcáreos). Las muestras son caracterizadas como sedimentos pelágicos limo-arcillosos (norte) y sedimentos pelágicos silíceos limo-arcillosos (sur).

La abundancia en biógenos en la fracción arenosa, parece estar relacionada con el patrón de productividad primaria, incrementándose hacia el Ecuador conforme decrece la latitud y la longitud (Figs. 5.6 y 5.7). La variación regional de la productividad primaria y la tasa de sedimentación, afectan el equilibrio relacionado con los procesos diagenéticos e hidrogénicos que aportan material a los nódulos. En la Zona de Fractura Clarión-Clipperton estos dos procesos están relacionados ya que los componentes biogénicos son el principal aporte en el proceso de sedimentación (Lisitzin 1972). Las estaciones asociadas con sedimentos silíceos se encuentran al sur del área de estudio mientras que las estaciones asociadas con sedimentos pelágicos limo-arcillosos se tienen al norte. La abundancia en micronódulos se incrementa en los sedimentos pelágicos limo-arcillosos del norte.

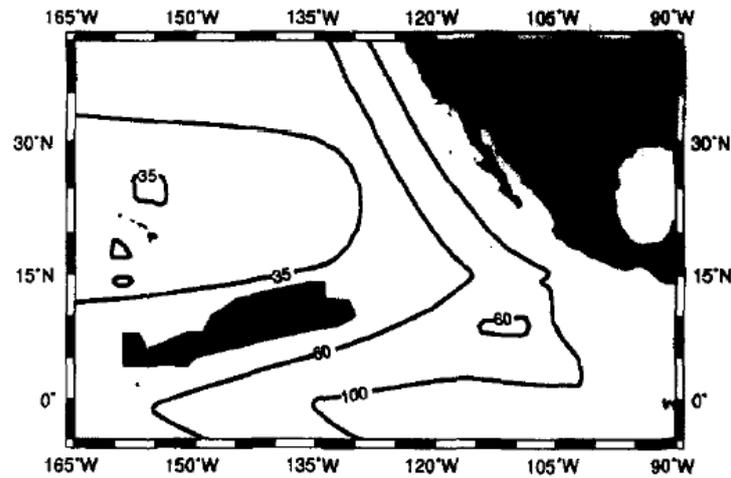


Figura 5.6. Productividad primaria ($\text{g C m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) en el Océano Pacífico Este (tomado de Knoop *et al.* 1998).

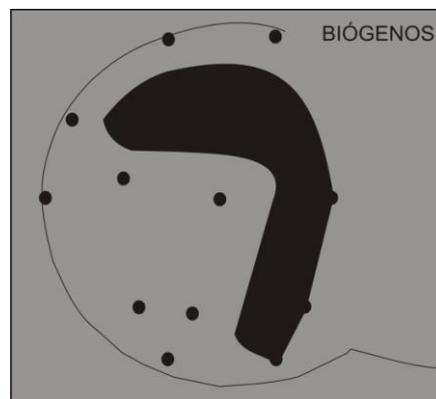


Figura 5.7. Abundancia de biógenos, referida a los valores superiores al valor promedio (34.8%) como se ve en la tabla 5.1 de las muestras observadas.

La textura superficial de los nódulos parece estar relacionada con el tipo de sedimento, los nódulos con superficie rugosa se observan en sedimentos con abundantes radiolarios, mientras que la textura lisa se observa en nódulos asociados con sedimentos superficiales arcillosos. Las texturas rugosas parecen relacionarse a nódulos grandes ($> 2\text{cm}$) y las texturas lisas, abundan en nódulos pequeños ($< 2\text{cm}$).

5.1.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN SEDIMENTO SUPERFICIAL

Los grupos granulométricos del sedimento superficial de todas las estaciones son limo y arcilla, y la arena constituye porcentajes muy bajos (Tabla 5.2) por lo que texturalmente se caracterizó como sedimento pelágico limo-arcilloso y para su caracterización mineralógica se requirió el empleo del método de difracción de rayos X (DRX) y mediante esta técnica se obtuvo la mineralogía de muestra total.

Tabla 5.2. Granulometría del sedimento superficial.

ESTACIÓN	ARENA(%)	LIMO (%)	ARCILLA (%)
1	0.13	56.45	43.42
2	0.16	59.73	40.10
3	0.93	62.06	37.01
4	0.68	62.50	36.82
5	1.21	62.42	36.37
6	0.21	57.03	42.77
7	1.03	62.06	36.91
9	1.75	66.79	31.46
10	3.35	69.47	27.18
11	2.01	63.76	34.23
13	2.02	66.90	31.08
14	2.12	65.28	32.60
15	3.83	66.52	29.65

Las muestras de sedimento superficial presentan una cristalinidad intermedia. La mineralogía de todas es muy similar y en todas se encuentra cuarzo, plagioclasas y filosilicatos con $\approx 10\text{\AA}$ y $\approx 7\text{\AA}$ de distancia interplanar (Fig. 5.8).

Por lo que respecta a los minerales del grupo de los filosilicatos en todas las muestras de sedimento se encontraron picos a $\approx 7\text{\AA}$ y $\approx 10\text{\AA}$ por lo que se realizó el análisis por difracción de rayos X únicamente a la fracción arcillosa en muestra orientada.

Para el grupo de los filosilicatos, en todas las muestras la mineralogía es muy similar ya que en éstas se encontraron 3 picos importantes a $\approx 7\text{\AA}$, $\approx 10\text{\AA}$ y $\approx 14-15\text{\AA}$. El pico de $\approx 14-15\text{\AA}$ es el más importante y pertenece a la esmectitas. El pico de $\approx 10\text{\AA}$ pertenece a la illita y el pico a $\approx 7\text{\AA}$ es de un mineral del grupo de la caolinita. La esmectita es el mineral predominante seguido de la caolinita (bien cristalizada) y finalmente la illita que es poco cristalina y poco abundante. La presencia de la halita se explica porque la muestra original del sedimento marino se secó, conservándose la sal contenida.

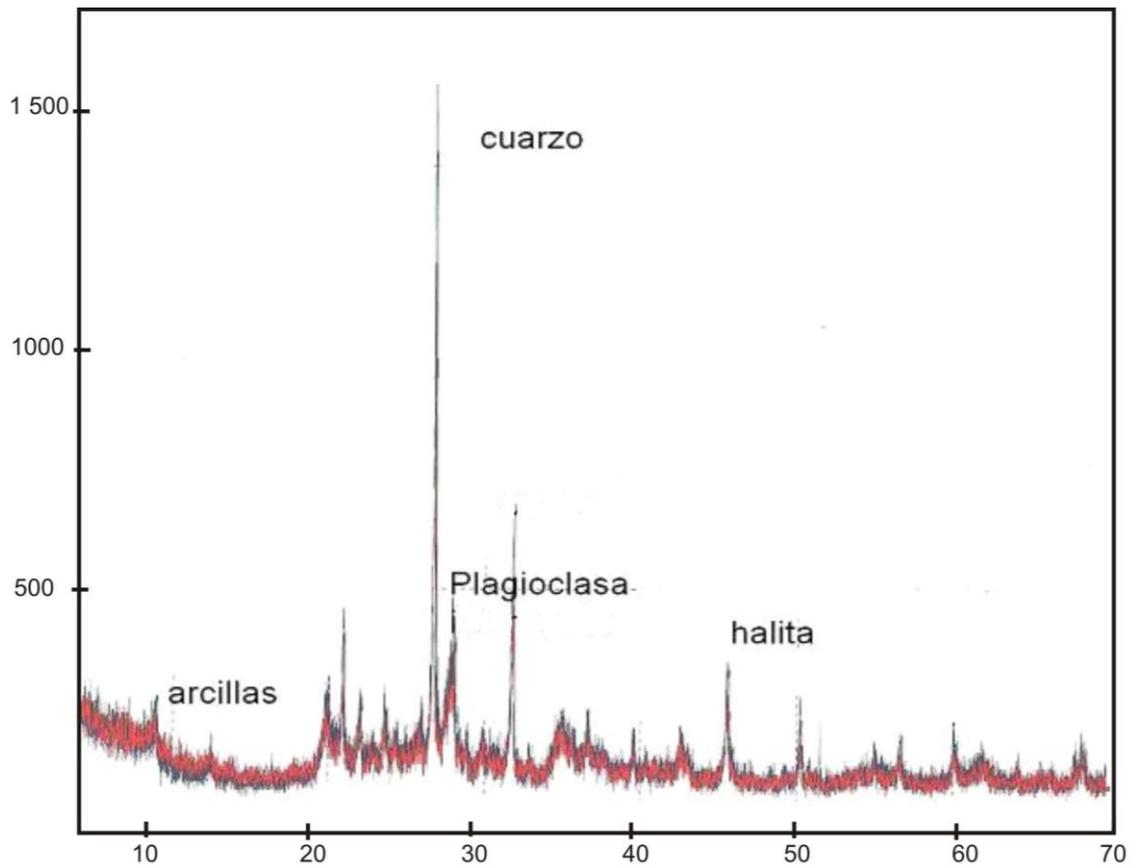


Figura 5.8. Diffractograma múltiple en donde se observan las fases minerales identificadas en el sedimento superficial.

5.2. MINERALOGÍA DE NÓDULOS POLIMETÁLICOS

Los métodos más utilizados para investigar la mineralogía de los nódulos polimetálicos consisten en primer lugar en la elaboración de superficies pulidas para los análisis minerográficos y de microsonda electrónica (Sorem y Fewkes, 1979; Uspenskaya *et al.* 1987, 1988, Uspenskaya y Skoryakova 1991) seguida de la utilización de técnicas analíticas como la difracción de Rayos X en las que se requiere el nódulo en polvo (Skoryakova *et al.* 1990), más recientemente se ha utilizado la técnica de ablación láser para establecer la distribución química en los nódulos (Cronan *et al.* 2010) y también se han llevado a cabo estudios con métodos no destructivos como la Tomografía Axial Computarizada (Computed Axial Tomography, CAT) (Duliu *et al.* 1997).

5.2.1. ESTRUCTURA INTERNA DE NÓDULOS POLIMETÁLICOS

La caracterización de las estructuras internas de los nódulos se realizó en muestras seccionadas transversal y longitudinalmente mediante el uso de microscopio petrográfico y la microsonda electrónica, después de estudios detallados se observó que los nódulos presentan tres características estructurales principales: núcleo, capas concéntricas y discontinuidades (Fig. 5.9). El núcleo en la mayoría de ellos no es visible y cuando se observa a simple vista está formado

generalmente por fragmentos de pómez, agregados de sedimentos lodosos, polinúcleos formados por macronódulos éstos últimos generando texturas botroidales (Fig. 5.10) ocasionalmente dientes de tiburón mientras que los núcleos microscópicos están formados por pequeños fragmentos de pómez, agregados terrígenos-biógenos, micronódulos, radiolarios y diatomeas (Fig. 5.11); también existen nódulos con más de un núcleo (polinúcleos) y éstos en general desarrollan texturas botroidales (Fig. 5.12), la alternancia en las láminas se ve acentuada por el cambio en la coloración de amarillo ocre hacia el negro (Fig. 5.13) lo cual es debido a que el nódulo presenta diferentes grados de mineralización, los colores más oscuros presentan mayor contenido en metales (Duliu *et al.* 1997). Las capas concéntricas se deben al consecutivo depósito y posterior erosión del sedimento (Halbach *et al.* 1981) o al constante movimiento de ida y vuelta provocado por las corrientes de fondo (Moore 1984).

Las discontinuidades se relacionan con el crecimiento de la muestra y con la bioturbación que puede actuar sobre los nódulos polimetálicos (González *et al.* 2010) y que se evidencia por la gran cantidad de tubos de gusanos encontrados dentro de ellos (Fig. 5.14) y por otro lado la deshidratación de la muestra (Fig. 5.15). Los nódulos de textura rugosa presentan mayor evidencia de bioturbación en su superficie. Las laminaciones en la parte inferior del nódulo tienden a ser más delgadas en un orden de magnitud de 6 a 8 veces menores que las que se encuentran en la parte superior del nódulo, resultados similares encontraron Duliu *et al.* (1997) que explican que ésta asimetría puede depender de la posición del nódulo y de la tasa de crecimiento del nódulo enterrado en el sustrato ya que es mayor la tasa de crecimiento del nódulo en la zona expuesta al agua marina. Imágenes por microsonda electrónica revelan los principales hábitos (dendrítico, masivo y laminar) en los que se encuentran presentes los diferentes minerales (Fig. 5.16).



Figura 5.9. Rasgos estructurales internos de los nódulos polimetálicos. Se observa la alternancia en coloración de las capas concéntricas alrededor del núcleo. Nódulos colectados en la estación 4.



Figura 5.10. Núcleo de nódulo colectado en la estación 11 donde se observa el núcleo formado por agregado de sedimento lodoso

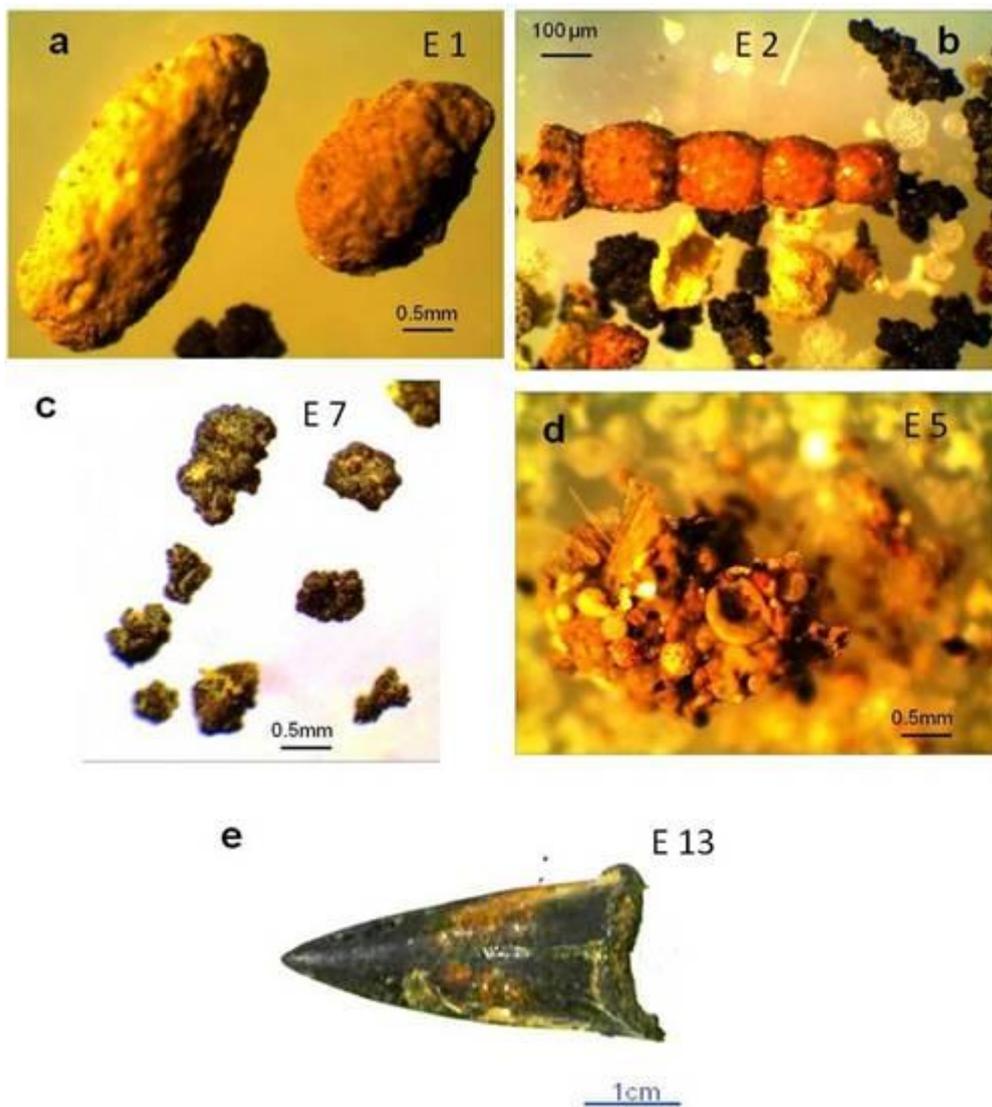


Figura 5.11. Núcleos observados en nódulos polimetálicos: a) fragmentos de pómez; b) radiolarios, micronódulos y agregado de radiolarios, c) micronódulos, d) agregado de terrígenos y biógenos y e) diente de tiburón. E = estación oceanográfica.



Figura 5.12. Textura botroidal relacionada con el crecimiento a partir de polinúcleos. Nódulo colectado en la estación 14.



Figura 5.13. Alternancia en el color de las láminas (negro-ocre) que forman el nódulo polimetálico, colectado en la estación 13.

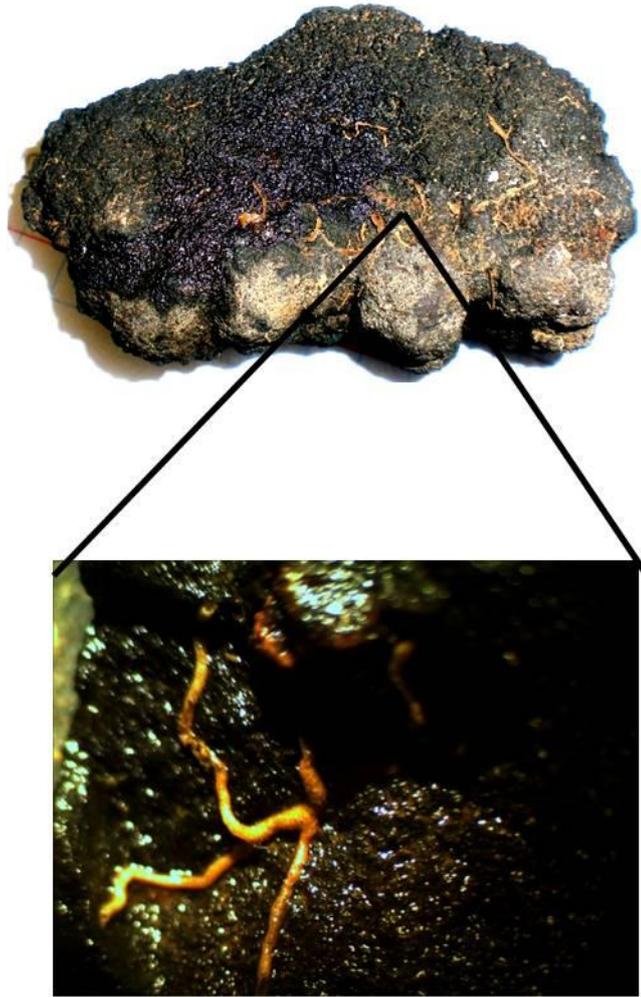


Figura 5.14. Posible resto de gusano en la superficie de un nódulo polimetálico colectado en la estación 3.

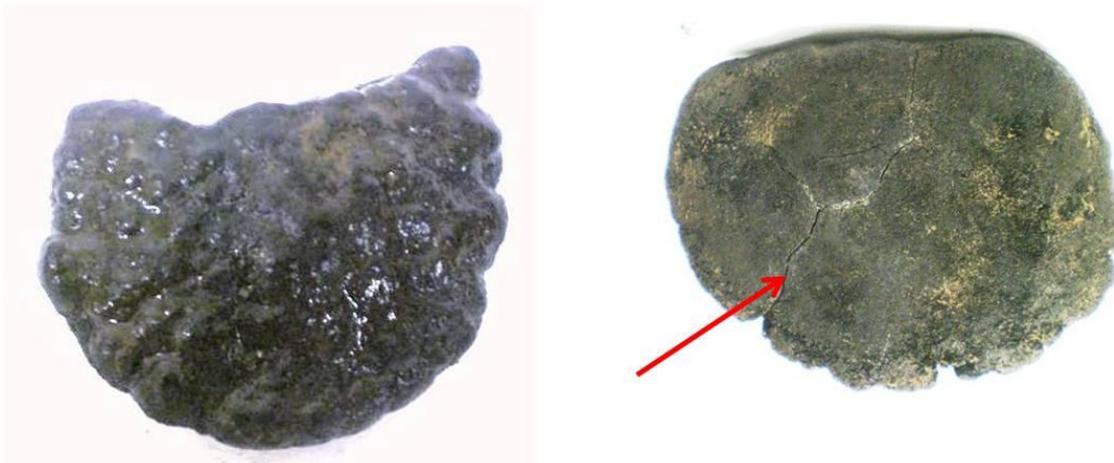


Figura 5.15. Fisuras en el nódulo de la izquierda ocasionadas por la deshidratación de la muestra. Nódulo perteneciente a la estación 4.

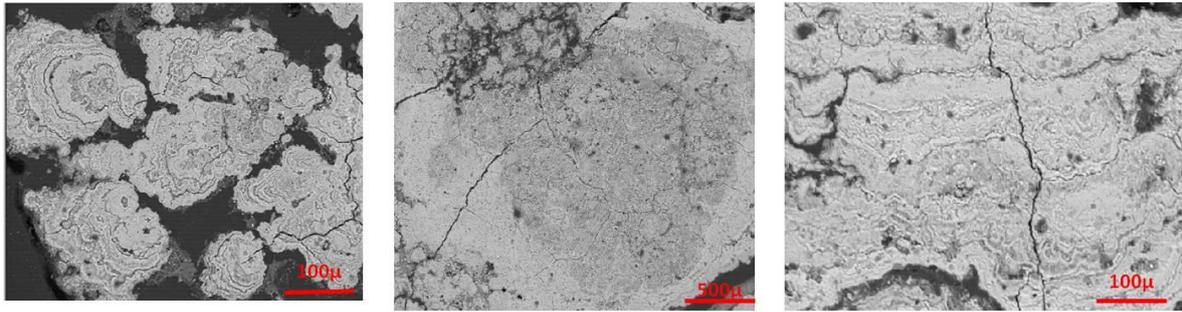


Figura 5.16. Las principales formas observadas en imágenes de microsonda (EMPA) son dendrítica (izquierda), masiva (centro) y laminar (derecha).

Sobre la base de datos experimentales Edwards *et al.* (2005) consideran la formación de biopelículas como un camino en la formación de los nódulos polimetálicos. Recientemente se han realizado estudios a la formación de biopelículas tanto en la parte externa como interna de los nódulos observándose que existen bacterias colonizadoras en la superficie del nódulo (Fig. 5.17) que no presentan evidencia de mineralización; mientras que en las microfisuras del centro del nódulo se tienen estructuras de bacterias, presentando un buen ordenamiento espacial, concluyéndose que al menos en el interior del nódulo, el depósito de Mn es biogénico (Wang *et al.* 2009a).

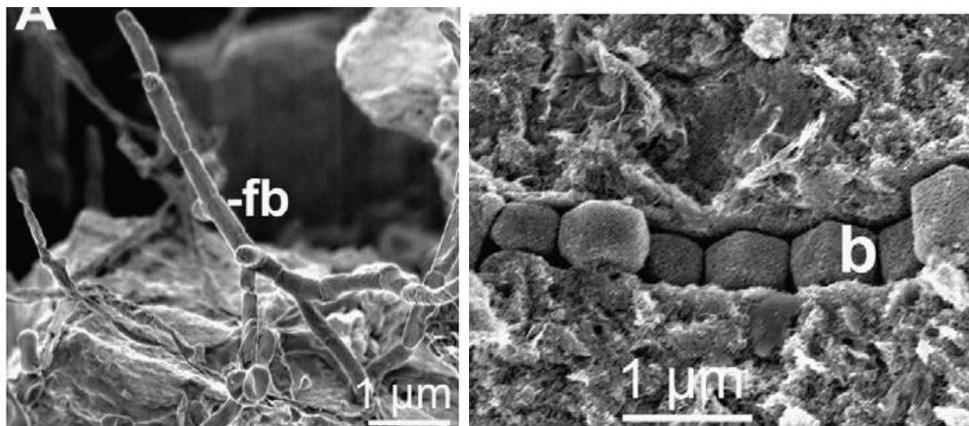


Figura. 5.17 a) Bacterias filamentosas en la superficie del nódulo en la superficie del nódulos; b) bacterias hexagonales ordenadas en el centro del nódulo (tomado de Wang *et al.* 2009a).

Estudios más detallados por los mismos autores indican que la formación de micronódulos es mediada por microorganismos y concluyen que los microorganismos dentro de los micronódulos contribuyen como biosemillas para el depósito mineral inicial permitiendo la acreción posterior de minerales inorgánicos (Wang *et al.* 2009b; Wang y Müller 2009). Y crecen a partir de la siguiente secuencia:

1) precipitación de minerales en las bacterias que se encuentran en el sedimento, 2) formación de micronódulos redondeados debido al movimiento del agua de fondo y 3) la unión de micronódulos para formar nódulos de mayor tamaño (Fig. 5.18).

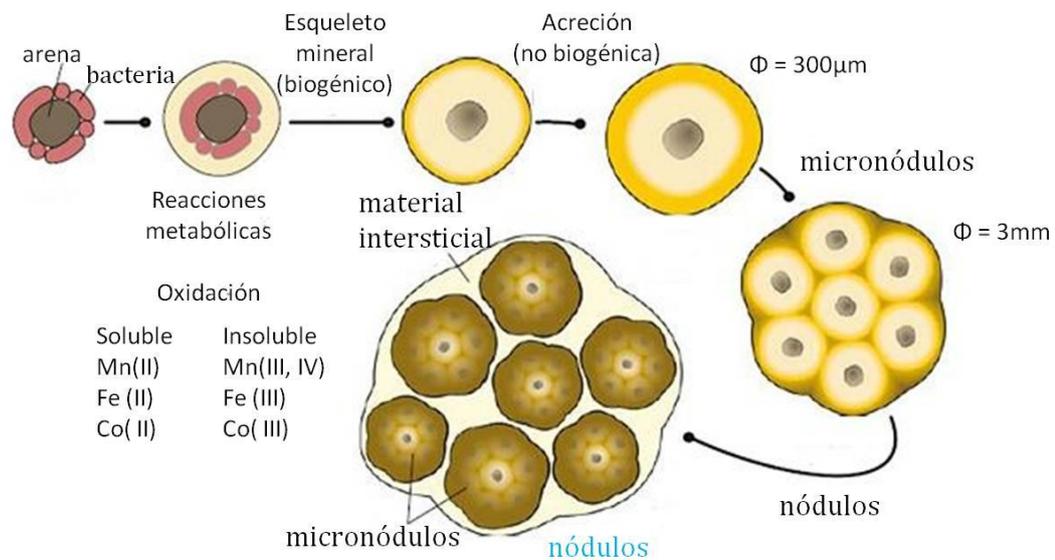


Figura 5.18. Inicialmente se tiene un agregado de arcilla/limo/arena en el sustrato donde se adhieren las bacterias, mediado por los microorganismos los elementos (Mn, Fe, Co y Cu) son metabolizados por oxidación posteriormente la superficie de los microorganismos funciona como esqueleto y permite la mineralización mediante procesos inorgánicos, entonces los micronódulos son formados por la acreción e inclusión de bacterias en el material mineral no biogénico y finalmente los micronódulos se unen para formar nódulos de mayor tamaño mediante la rotación de éstos en el fondo oceánico simultáneamente con la inclusión de material no biogénico (Modificado de Wang *et al.* 2009b).

5.2.2. IDENTIFICACIÓN DE FASES MINERALES EN NÓDULOS POLIMETÁLICOS

El origen de los nódulos de manganeso, se puede determinar a partir de su composición mineralógica y composición química. En particular, la relación entre minerales hidrogénicos (hidróxidos de Fe y Mn y vernadita) y minerales diagenéticos (todorokita y birnessita), asimismo la relación Mn/Fe y las concentraciones de Co, Ni y Cu reflejan procesos responsables de la formación de los nódulos. Los nódulos grandes con texturas rugosas están enriquecidos en Mn, Ni, Cu y Mo, mientras que los nódulos pequeños con texturas lisas, están enriquecidos en Co y Fe y contienen a la vernadita como mineral más abundante (Kotlinsky y Stoyanova, 2006).

Los depósitos hidrogenéticos de manganeso que forman usualmente nódulos cubren un núcleo o sustrato de menos de 1 mm hasta 150 mm de espesor (Usui y Someya, 1997). Los espesores de corteza mayores que 100 mm suelen estar recubriendo a las rocas más antiguas del Pacífico, principalmente cretácicas, pero también se observan espesores moderados en montes submarinos terciarios. La falta de desarrollo de nódulos en los océanos es debido a un alto suministro de materiales terrígenos y volcanogénicos durante el cuaternario, debido a una deficiente circulación de aguas bien oxigenadas. Los depósitos hidrotermales crecen en tres órdenes de magnitud en comparación con los depósitos hidrogénicos, esto es debido al suministro constante de metales por actividad hidrotermal. En contraste, los depósitos fósiles de manganeso se encuentran en cordilleras inactivas, tales como remanentes de arcos terciarios (Usui y Someya, 1997).

Las fases minerales de los nódulos polimetálicos se dividen en tres series principales. El mineral hidrogénico vernadita que es un óxido de hierro y manganeso pobremente cristalizado. El mineral de diagénesis temprana buserita: manganato de Cu y Ni y la todorokita, un mineral típicamente hidrotermal en la que se presenta Mg y/o Ba en su estructura. Los dos últimos minerales se encuentran vinculados a una serie continua. La todorokita y la birnessita se han reportado como los principales minerales que forman los nódulos polimetálicos, sin embargo, muchos minerales de manganeso cambian su estructura cristalina con la deshidratación en donde muchos de los manganatos 10Å, se convierten en manganatos 7Å (Yoshikawa, 1991).

Para los depósitos de manganeso del Océano Pacífico, Usui y Someya (1997) los dividen con los siguientes criterios mineralógicos en: 1) vernadita rica en hierro. Comúnmente ocurre como un óxido de hierro-manganeso (Mn/Fe entre 1 y 2), es pobremente cristalino y presenta una variedad de metales como Co, Pb y Ni, 2) vernadita pobre en hierro. Se observa en los sustratos más antiguos, las concentraciones de minerales detríticos como Si y Al son menores que en la vernadita rica en hierro, 3) buserita rica en Cu y Ni. Esta fase es típica del Pacífico este y norte. Se cree que este mineral se forma a partir de manganeso disuelto en las aguas intersticiales durante la diagénesis temprana de sedimentos silíceos. La buserita es un filomanganato con una estructura hojosa que permite incorporar cationes como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , $2Na^{+}$ 4) buserita pobre en Cu y Ni, que es una variación isomórfica de la buserita rica en Cu y Ni. Esta fase se observa ocasionalmente en chimeneas hidrotermales de baja temperatura y se forma por el rápido suministro de manganeso disuelto a partir de sedimentos que han sufrido reducción y oxidación posterior; en muchos casos se aprecian reflexiones en 7 Å y 3.5 Å que por deshidratación a temperatura ambiente forma la fase birnessita, y 5) todorokita, que es manganato de tipo hidrotermal, se observa Ba y Mg como elementos menores.

Además de los minerales mencionados, se ha llegado a encontrar pirolusita asociada con depósitos hidrotermales fósiles. La rodocrosita también se ha reportado en sedimentos con profundidades entre 60 y 730 m en la cuenca de Japón. Según Yoshikawa, 1991 se presentan minerales accesorios del grupo de los silicatos que se incorporan durante el crecimiento (cuarzo, plagioclasa y minerales arcillosos).

En la tabla 5.3 se observan los principales picos de difracción de rayos X y los nombres más comunes de las tres principales fases en los nódulos de Mn que tienden a incorporar cationes metálicos tales como Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} . Los oxihidróxidos de Fe tienden a incorporar especies aniónicas como el HPO_4^{2-} , Co^{3+} , WO_4^{2-} y HVO_4^{2-} así como tierras raras y aluminosilicatos detríticos con elementos tales como SiO_2 , Al_2O_3 y TiO_2 (Schulz y Zabel, 2006).

Tabla 5.3. Fases mineralógicas en los nódulos de manganeso identificadas mediante DRX (tomado de Schulz y Zabel, 2006).

Oxidos de Mn	Picos DRX				NOMBRE DEL MINERAL
10 Å manganato	9.7 Å	4.8 Å	2.4 Å	1.4 Å	Todorokita, Buserita, 10 Å Manganita.
7 Å manganato	7.3 Å	3.6 Å	2.4 Å	1.4 Å	Birnessita, 7 Å Manganita.
δMnO_2			2.4 Å	1.4 Å	Vernadita.

Es de esperarse encontrar varias de estas fases intercrecidas dentro de los nódulos ya que en los óxidos de Mn existe una secuencia de deshidratación 10 \AA manganato, que pasa a 7 \AA manganato y a su vez cambia a δMnO_2 (Dymond *et al.* 1984), existe la misma secuencia redox en los nódulos polimetálicos. Los nódulos formados en ambientes menos oxidantes, tienden a tener 10 \AA manganato, mientras que en condiciones más oxidantes se tiene δMnO_2 .

5.2.2.1. ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN NÓDULOS POLIMETÁLICOS.

Algunos investigadores (Dymond y Eklund 1978; Usui 1979; Ostwald 1984; Lei y Boström 1995) han examinado la relación entre los minerales de manganeso y las concentraciones de elementos metálicos en los nódulos por microanálisis mediante microsonda electrónica (EMPA) y por difracción de rayos X (DRX). La estructura interna de los nódulos es muy compleja en términos de variación de especies minerales en un solo nódulo, por lo que se analizaron muestras de cada una de las estaciones para buscar relaciones mineralógicas entre ellas.

La mineralogía de nódulos polimetálicos es rica en paragénesis de minerales opacos, pero su estudio es difícil debido al amplio espectro de fases y la pobre cristalinidad de éstas. Mediante estudios de microsonda electrónica y de DRX (Fig. 5.19) se han podido distinguir los siguientes minerales: vernadita, birnessita, todorokita, psilomelano, manganosita, nsutita, criptomelano, rancieíta, ferrihidrita, goethita, akaganeíta, lepidocrocita, ferroxhyta, hematita, maghemita y magnetita. Los minerales transparentes acostumbran a ser elementos detríticos, aunque como minerales autógenos se observan ceolitas (philipsita) y en los núcleos una predominancia en silicatos (sedimentos arcillosos no consolidados como illita, esmectita y cuarzo) (Guo *et al.* 1990).

El análisis por difracción de rayos X en los nódulos polimetálicos se realizó en muestra total, encontrándose birnessita ($\text{Na}_{0.7} \text{Ca}_{0.3} \text{Mn}_7 \text{O}_{14} \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$), asbolán $(\text{Co, Ni}) \text{Mn}_4\text{O}_4 (\text{OH}_2) \text{H}_2\text{O}$, ramsdellita (MnO_2), cuarzo (SiO_2), plagioclasa $(\text{Ca, Na}) \text{AlSi}_3\text{O}_8$ y greenalita $(\text{Fe, Mn})_3 \text{SiO}_2\text{O}_5\text{OH}_4$ (Fig. 5.18). Los minerales de manganeso se han agrupado en manganatos 10 \AA (todorokita, asbolán) y para este estudio se considera sólo el asbolán como manganato 10 \AA debido a que los análisis de DRX y EPMA lo corroboran mientras que para la todorokita no es claro. Para el manganato 7 \AA los análisis por EPMA y DRX coinciden que se trate de la fase birnessita, sin descartar el hecho de que este mineral se encuentre en los nódulos como resultado de la deshidratación de la muestra y que sea un derivado de los manganatos 10 \AA ya que la inestabilidad de los manganatos 10 \AA ineditamente deriva en la formación de manganatos 7 \AA según lo demostraron Mellin y Lei 1993.

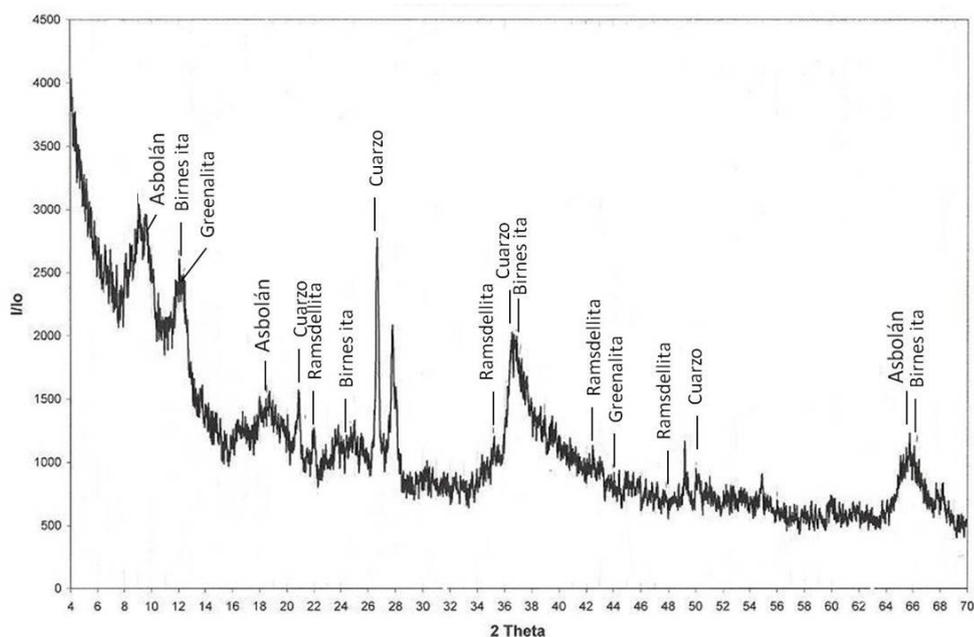


Figura 5.19. Diagrama general de DRX de un nódulo polimetálico.

5.2.2.2. ANÁLISIS POR MICROSONDA ELECTRÓNICA EN NÓDULOS POLIMETÁLICOS

Los nódulos polimetálicos básicamente consisten de agregados laminares de oxihidróxidos de Fe y Mn con texturas botroidales y con un pequeño porcentaje de granos detríticos (Figura 5.20) generalmente plagioclasas intermedias, cuarzo y esmectita. La fase mineral más importante debido a su volumen que en microscopía óptica con luz transmitida muestra anisotropismo y el análisis puntual cualitativo (EDS) revela alto contenido en Mn y trazas de Al, Si, Fe, K, Ca y Na, sugieren que se trata de la fase birnessita (Fig. 5.19). La birnessita es un mineral muy abundante en los nódulos de origen diagenético (Von Stackelberg 1997) y formado en muchos casos por la alteración de la todorokita debido a la deshidratación. Otro mineral de Mn observado en mineragrafía y con análisis puntual mediante microsonda electrónica es el asbolán (Fig. 5.20), la composición observada es Mn con cantidades traza de Co y éste es menos abundante en la muestra y se presenta formando laminaciones alternadas con birnessita y diseminado dentro de las laminaciones de la birnessita.

El mineral de Mn y Fe (vernadita) solo se observó con la EMPA y no en difracción de rayos X, dada su baja cristalinidad (Figs. 5.20 y 5.21) esta fase es característica de los nódulos hidrogénicos (Hein *et al.* 1997). El enriquecimiento en Fe suprime el crecimiento de los manganatos 10Å y favorece la formación de vernadita (Giovanoli, 1980), resultados similares utilizando microsonda electrónica (EMPA) se han encontrado para el Pacífico (Moore *et al.* 1981) y para el Índico (Upenskaya *et al.* 1987; Banerjee *et al.* 1999) donde se observó que tanto la vernadita como la todorokita se presentan como fases originales (todorokita: como mineral de diagénesis temprana) y vernadita (mineral hidrogénico) pero la concentración de todorokita se incrementa durante la diagénesis postdeposicional debido a la conversión parcial de la vernadita en todorokita.

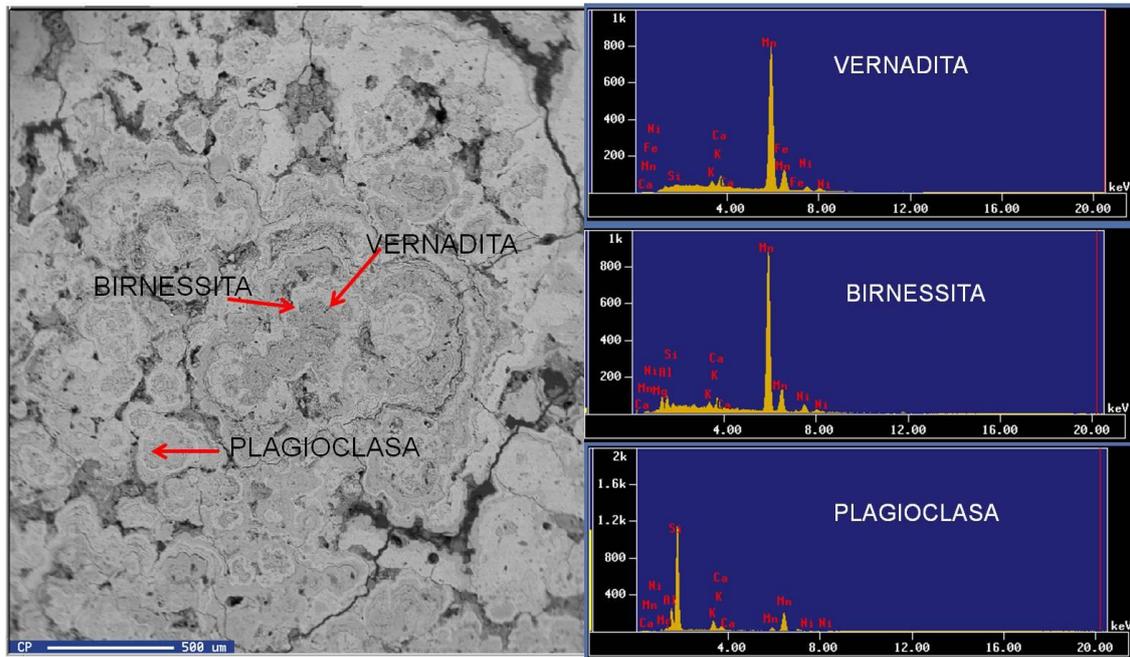


Figura 5.20. a) Imagen de microsonda electrónica de una sección pulida de un nódulo de Fe-Mn colectado en la estación 3. Al centro, el núcleo se presenta totalmente reemplazado a minerales de oxihidróxidos de Fe-Mn, vernadita (gris oscuro) y birnessita (gris claro).

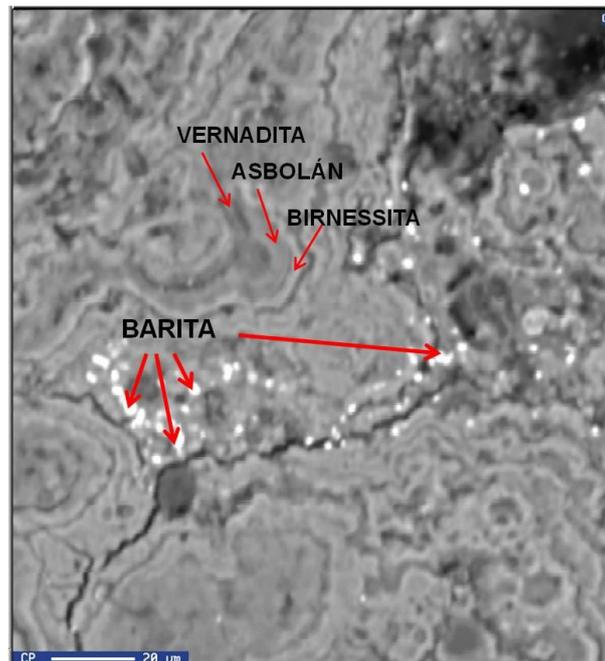


Figura 5.21. Crecimientos laminares alternados de asbolán, birnessita y vernadita, barita diseminada dentro del nódulo colectado en la estación 7.

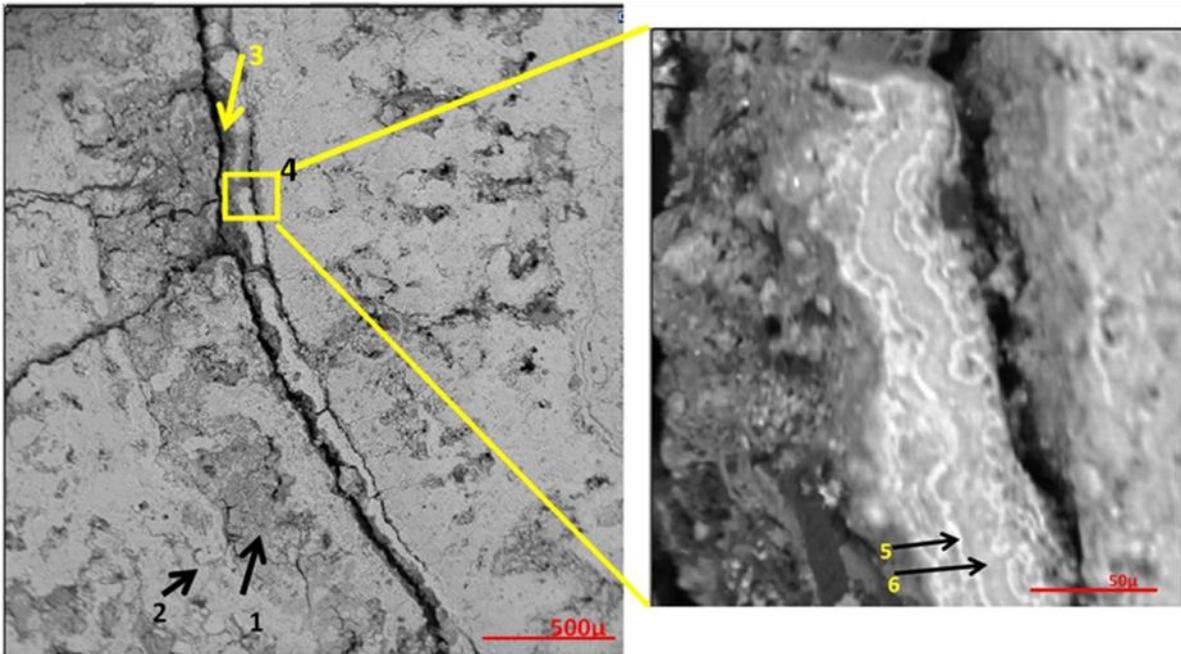


Figura 5.22. Imagen de Microscopio electrónico de Barrido (MEB) de un nódulo polimetálico de la estación 2. (1) Esmectita relleno de oquedades, (2) Crecimiento laminar de birnessita. (3) Fracturamiento asociado a la deshidratación. (4) Zoom de la zona superior del nódulo. Láminas de birnessita (5) intercaladas con (6) vernadita.

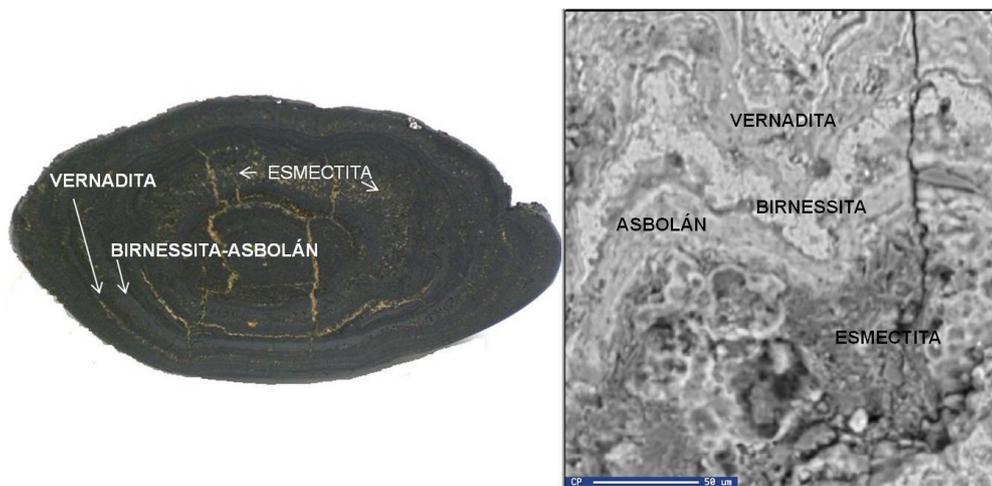


Figura 5.23. A la izquierda se tiene el corte longitudinal de un nódulo de la estación 10 en donde se observa la alternancia de capas de diferente mineralogía, gris oscuro (birnessita- asbolán) y negras (vernadita), el material ocre corresponde con minerales arcillosos (esmeclita) relleno de algunas capas y fracturas. A la derecha se observa imagen de Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) del mismo nódulo.

Dentro de las microestructuras presentes en el crecimiento del nódulo (Fig. 5.22, 5.23 y 5.24) están la laminación concéntrica de birnessita-asbolán alternadas con vernadita, crecimientos botroidales y dendríticos de birnessita, y crecimientos coliformes de asbolán y vernadita, éstos últimos han sido asociados con detritus biogénicos que actúan como sustrato para el depósito de minerales de

Fe-Mn. Las microestructuras sugieren diferentes episodios de crecimiento reflejado por sus diferentes formas de crecimiento, que en un principio pueden ser laminares y posteriormente presentar crecimiento botroidal a partir de un hiatus deposicional, fracturamiento y posterior relleno (Piper y Williamson 1981, Banerjee *et al.* 1999).

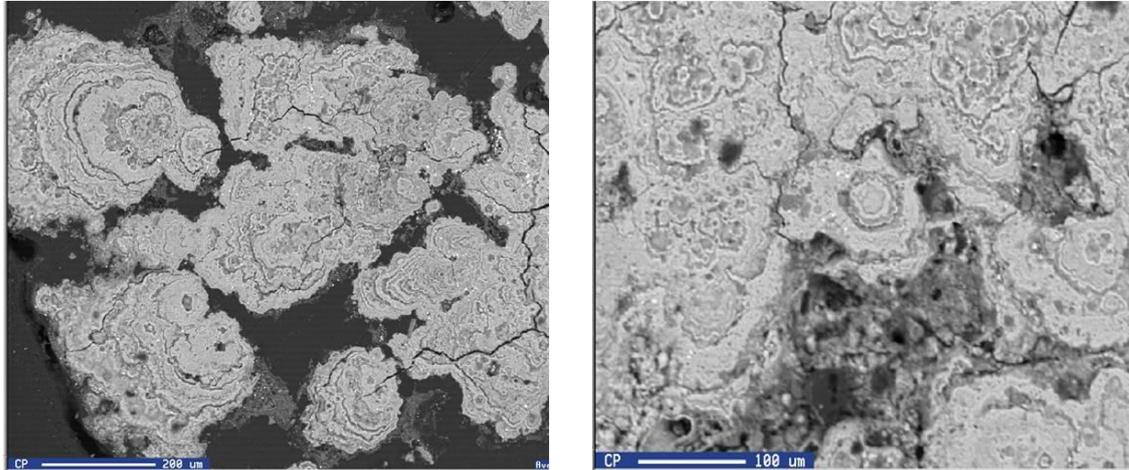


Figura 5.24. Crecimientos dendríticos de birnessita y asbolán en colores blanco- gris claro respectivamente y de vernadita en color gris oscuro (izquierda). Al centro de la fotografía se observa un crecimiento coloforme de birnessita y asbolán (derecha).

El Si y Al que se encuentran dentro de los nódulos está relacionado con aluminosilicatos y detritus biogénicos, ya que los patrones de difracción de rayos X muestran que los elementos ligeros que componen a los nódulos están compuestos por cuarzo, feldespatos y minerales arcillosos, estos análisis para conocer los minerales arcillosos presentes en los nódulos demuestran la homogeneidad de la mineralogía, observándose que no existe variación en los nódulos y que las arcillas presentes son esmectita e illita.

Los análisis por EPMA demuestran que las capas con birnessita como mineral de manganeso más abundante tienen una relación alta de Mn/Fe mientras que las capas que presentan vernadita como mineral abundante tienen una relación más baja de Mn/Fe.

Las capas de vernadita se forman a partir de oxihidróxidos depositados a partir del agua marina, mientras que las capas de manganatos 10\AA se forman a partir de los metales liberados del sedimento durante la diagénesis temprana (Mellin y Lei 1993) la parte enterrada del nódulo es más rica en birnessita y la zona en contacto con el agua marina es más rica en manganatos de vernadita.

Al relacionar la textura con la mineralogía, se observa que los nódulos con textura rugosa contienen abundante Mn, Ni y Cu en manganatos 10\AA , y son generalmente encontrados parcialmente enterrados en el sedimento resultados similares encontrados por Dymond *et al.* 1984 mientras que los nódulos con textura lisa se encuentran principalmente expuestos en el fondo marino y contienen abundante Fe y Co en MnO_2 (vernadita). Los nódulos con textura mixta, presentan características de ambos, la parte enterrada presenta mayor crecimiento que la zona en contacto con el agua marina (Fig. 5.25).

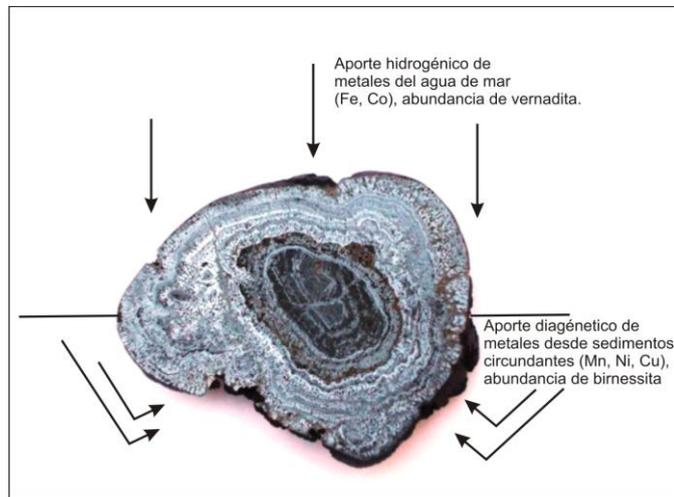


Figura 5.25. Esquema de un nódulo de Mn con morfología y composición diferentes en la parte superior e inferior (modificado de Cronan, 2000).

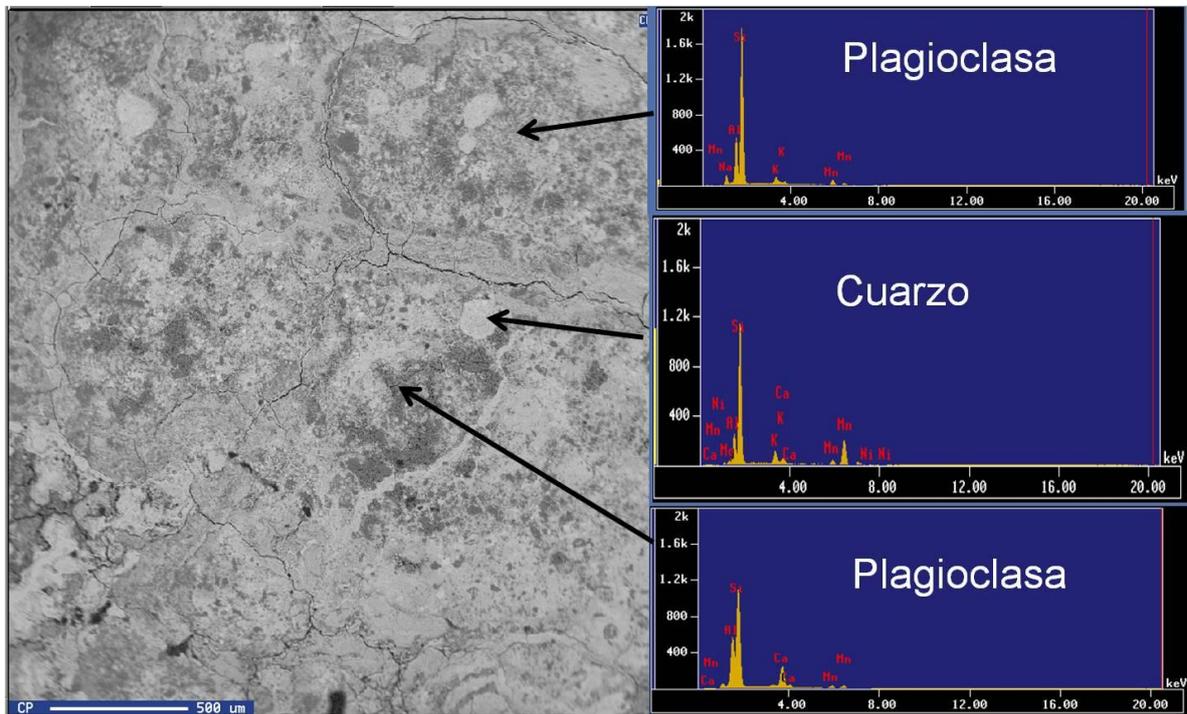


Figura 5.26. Minerales detríticos en los nódulos polimetálicos. Nódulo colectado en la estación 14.

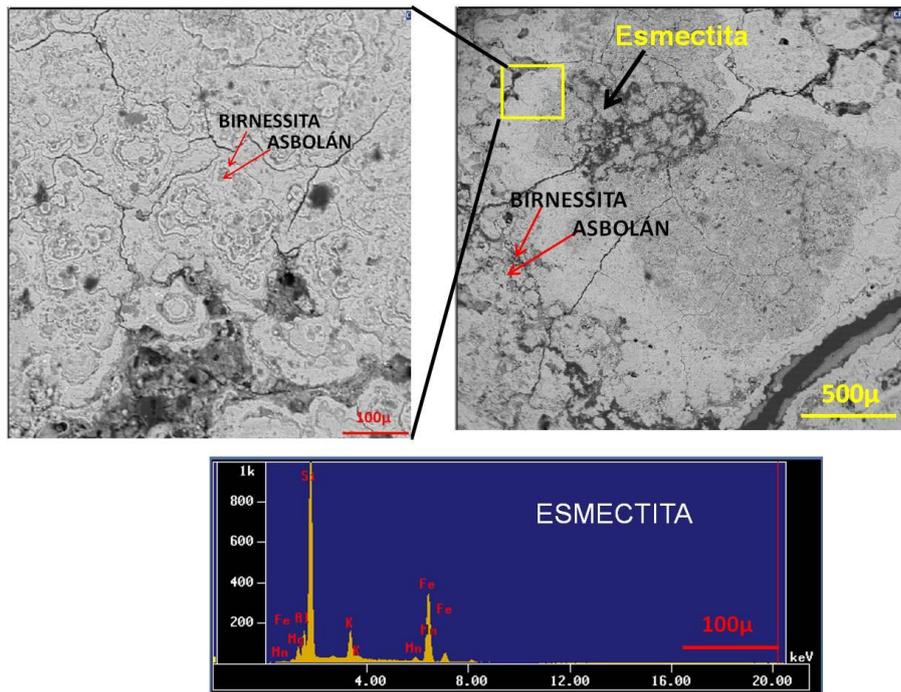


Figura 5.27. Esmectita relleno de oquedades (derecha). Crecimientos coloformes al centro de la imagen de birnessita-asbolán (izquierda). Espectro del EPMA para la esmectita, diferenciada por su pico distintivo del Si, Fe y K. Nódulo colectado en la estación 1.

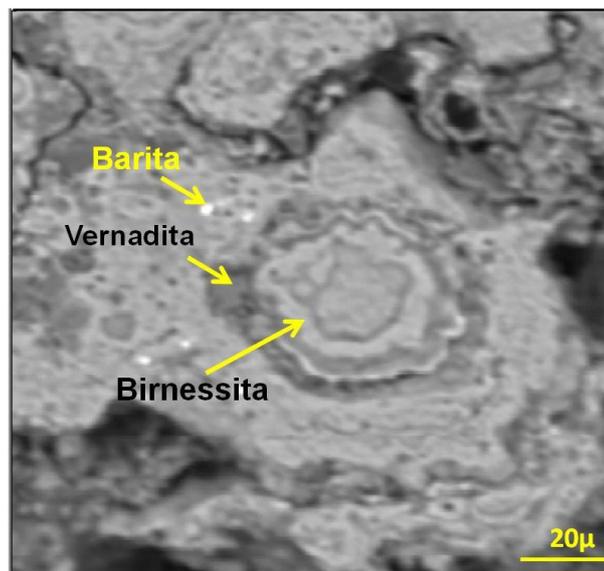


Figura 5.28. Crecimiento coloforme de vernadita y birnessita y en color blanco barita. Nódulo colectado en la estación 1.

Dentro de los minerales detríticos se encuentran plagioclasas y cuarzo (Figura 5.26) derivados del sustrato basáltico las primeras y partículas eólicas posiblemente de las zonas continentales del norte el segundo (Rea y Hovan 1995; Jung *et al.* 1998). Las texturas semejantes a pellets esferoidales encontradas en la esmectita sugieren que la esmectita no es detrítica sino autigénica (Canet *et al.* 2008), también observada en sedimentos pelágicos de la zona de Fractura Clarión-Clipperton por Jung *et al.* 2001). La formación de esmectita autigénica podría indicar la incorporación hidrogénica de sílice y aluminio a partir del agua de mar (Hein *et al.* 1997) también se observa esmectita rellenando oquedades (Fig. 5.27) la cual es de origen detrítico. La barita (Fig. 5.28) puede tener un origen hidrotermal ya que es un mineral común en ventilas hidrotermales (Canet *et al.* 2008) o bien puede ser producido biogénicamente dadas la zona de alta productividad en las aguas superficiales del área de estudio (Dymond *et al.* 1992).

6. GEOQUÍMICA DE NÓDULOS POLIMETÁLICOS Y SEDIMENTOS ASOCIADOS

6.1. RELACIONES ENTRE ELEMENTOS MAYORES Y METALES TRAZA DE NÓDULOS CON SEDIMENTOS ASOCIADOS

Existen diversos estudios geoquímicos relativos a la distribución de elementos mayores y trazas tanto en nódulos polimetálicos como en sedimentos asociados (Rankin y Glasby 1979; Dymond *et al.* 1984; Glasby *et al.* 1987; Kasten *et al.* 1998). En estos estudios se sugiere que la distribución de los elementos mayores (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, Ti y P) y los menores (Ni, Cu, Co, Zn, Pb) pueden asociarse con fuentes de suministro de metales y ambientes de depósito (Halbach *et al.* 1979; Jahuari, 1990). Ello contribuye a formar distintos tipos de nódulos y por lo mismo la geoquímica de los nódulos dependerá de su composición y de los procesos de acreción.

Por otro lado, la geoquímica de sedimentos pelágicos puede estar influenciada por el ambiente sedimentario de formación así como por los diferentes tipos de sedimentos pelágicos (Goldberg y Arrenhius 1958; Toyoda *et al.* 1990; Toyoda y Masuda 1990).

En el presente estudio se analizaron los elementos mayores (Tablas 6.1 y 6.2), tanto para nódulos polimetálicos como para los sedimentos asociados, y los elementos menores y tierras raras (Tablas 6.3 y 6.4).

Las concentraciones de elementos mayores de los nódulos polimetálicos y sedimentos asociados muestran que los nódulos están enriquecidos en Fe y Mn (Tabla 6.1) mientras que los sedimentos sólo están enriquecidos en Si, Al, Na, K, y Ti (Tabla 6.2). Este mismo enriquecimiento también ha sido observado en la zona ecuatorial y SO del Pacífico (Glasby *et al.* 1987; Rosales y Carranza 1993; Dubinin *et al.* 1997; Dubinin and Sval`nov 2000; Dubinin *et al.* 2008).

El enriquecimiento en Mn se encuentra principalmente en los nódulos de la zona ecuatorial de alta productividad (Calvert y Piper 1984) mientras que los nódulos de zonas de baja productividad contienen altas concentraciones de oxihidróxidos de Fe. Tanto el Mn como el Fe son los metales más abundantes en estas regiones.

Tabla 6.1. Elementos mayores expresados en su forma elemental en nódulos polimetálicos por cada estación oceanográfica.

ESTACIÓN	Si %	Al %	Fe %	Mn %	Mg %	Ca %	Na %	K %	Ti %	P %	Mn/Fe
1	8.93	1.51	4.62	23.48	2.03	1.62	0.19	0.39	0.29	0.11	5.08
1	8.69	1.78	3.85	25.02	1.88	1.56	1.13	0.60	0.31	0.09	6.51
1	7.23	1.27	4.41	27.42	1.71	1.75	1.05	0.49	0.28	0.11	6.22
1	7.69	1.41	4.47	26.70	1.72	1.73	1.05	0.50	0.29	0.11	5.97
1	7.21	1.38	4.35	27.03	1.68	1.68	1.14	0.49	0.28	0.11	6.22
2	9.62	1.71	4.06	24.24	2.07	1.50	0.38	0.43	0.22	0.10	5.97
3	11.13	1.81	4.67	20.66	1.98	1.59	0.20	0.49	0.32	0.12	4.42
4	7.45	1.32	4.53	26.53	1.79	1.68	1.04	0.49	0.29	0.11	5.86
4	10.66	1.95	4.42	20.11	1.67	1.59	1.02	0.59	0.38	0.11	4.55
4	8.33	1.59	3.54	26.65	1.84	1.67	1.07	0.54	0.24	0.09	7.53
5	10.66	1.78	4.67	19.84	1.88	1.58	0.18	0.48	0.32	0.11	4.25
6	7.90	1.55	5.14	22.08	2.23	1.59	0.03	0.37	0.38	0.12	4.30
7	9.50	1.73	3.74	18.84	2.22	1.30	0.33	0.46	0.29	0.08	5.03
7	15.07	2.46	4.76	14.44	2.08	1.10	0.98	0.76	0.30	0.09	3.03
7	10.87	1.98	3.72	23.14	2.24	1.60	1.02	0.55	0.40	0.11	6.22
7	10.27	1.90	3.29	24.70	2.06	1.65	1.26	0.56	0.35	0.09	7.51
7	10.71	2.02	3.95	22.56	2.14	1.55	1.11	0.53	0.49	0.10	5.71
7	10.55	2.45	2.91	21.29	2.11	1.41	1.13	0.50	0.24	0.10	7.32
7	10.69	2.31	3.58	20.41	1.94	1.32	1.17	0.50	0.32	0.11	5.69
10	8.81	1.63	4.26	19.43	1.72	1.46	0.28	0.42	0.34	0.11	4.56
11	7.62	1.54	4.03	25.80	2.17	1.61	0.35	0.31	0.28	0.10	6.40
11	7.65	1.41	3.95	27.22	1.78	1.73	1.07	0.52	0.25	0.10	6.88
11	5.84	1.26	3.34	31.25	1.82	1.70	1.13	0.47	0.25	0.10	9.36
11	6.19	1.39	3.49	29.79	1.94	1.68	1.07	0.48	0.26	0.10	8.53
13	7.28	1.54	2.11	31.15	2.03	1.82	1.24	0.46	0.20	0.12	14.75
13	8.51	1.63	3.70	25.02	2.18	1.34	0.38	0.36	0.30	0.10	6.77
14	7.66	1.49	3.86	25.87	2.20	1.59	0.42	0.39	0.28	0.10	6.71
15	7.61	1.47	3.04	26.85	1.82	1.49	0.49	0.26	0.22	0.10	8.82

Tabla 6.2. Elementos mayores (reportados como elementos) en nódulos polimetálicos y en sedimentos asociados (%).
 Datos obtenidos de ANEXO 1.

ESTACION	Si		Al		Fe		Mn		Mg		Ca		Na		K		Ti		P		Mn/Fe	
	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed
1	8.930	24.408	1.514	3.943	4.617	2.596	23.477	0.898	2.033	2.073	1.615	1.039	0.185	1.495	0.394	1.311	0.288	0.430	0.108	0.074	5.085	0.346
2	9.622	24.067	1.713	3.771	4.061	2.589	24.244	1.373	2.075	1.929	1.501	1.148	0.382	1.651	0.428	1.239	0.216	0.406	0.096	0.085	5.970	0.530
3	11.132	23.557	1.813	3.709	4.673	2.523	20.658	0.986	1.984	1.828	1.594	1.094	0.197	1.890	0.486	1.246	0.324	0.393	0.116	0.090	4.421	0.391
4	8.790	24.149	1.562	3.784	4.176	2.531	24.182	0.872	1.936	1.932	1.644	1.067	0.312	1.728	0.349	1.276	0.246	0.405	0.103	0.085	5.790	0.345
5	10.664	23.741	1.779	3.762	4.673	2.480	19.844	0.776	1.876	1.955	1.580	1.172	0.182	1.825	0.477	1.269	0.324	0.419	0.113	0.109	4.247	0.313
6	7.901	24.187	1.548	3.915	5.138	2.562	22.075	0.740	2.232	2.082	1.587	1.032	0.030	1.561	0.365	1.346	0.378	0.442	0.116	0.082	4.296	0.289
7	9.500	21.143	1.731	3.251	3.743	2.967	18.837	3.771	2.220	2.183	1.301	1.735	0.334	1.633	0.461	1.124	0.294	0.500	0.084	0.141	5.033	1.271
9	—	23.151	—	3.798	—	2.893	—	0.661	—	1.802	—	1.746	—	1.842	—	1.115	—	0.644	—	0.138	—	0.228
10	8.813	23.995	1.625	3.600	4.264	2.688	19.426	0.831	1.719	1.648	1.458	1.325	0.278	1.985	0.415	1.210	0.336	0.412	0.108	0.114	4.556	0.309
11	7.616	22.339	1.535	3.305	4.033	2.871	25.801	2.304	2.171	1.726	1.608	1.095	0.352	1.976	0.307	1.095	0.276	0.366	0.103	0.107	6.397	0.803
13	8.509	22.562	1.630	3.180	3.697	3.343	25.018	1.300	2.183	1.938	1.344	1.060	0.382	1.996	0.361	1.133	0.300	0.405	0.098	0.107	6.767	0.389
14	7.658	22.343	1.488	3.305	3.858	3.192	25.871	1.374	2.201	1.890	1.587	1.077	0.423	1.969	0.390	1.204	0.276	0.375	0.096	0.110	6.705	0.430
15	7.611	22.147	1.472	3.093	3.043	2.957	26.846	1.651	1.815	1.908	1.487	1.144	0.490	2.229	0.262	1.143	0.216	0.384	0.103	0.106	8.822	0.558

Tabla 6.3. Porcentaje de Co, Ni, Cu en nódulos polimetálicos y sedimentos asociados. Datos obtenidos de ANEXO 1.

ESTACIÓN	Co		Ni		Cu	
	nod	sed	nod	sed	nod	sed
1	0.169	0.010	1.031	0.039	0.633	0.030
2	0.115	0.012	1.013	0.053	0.873	0.042
3	0.150	0.011	0.999	0.038	0.623	0.033
4	0.178	0.011	1.232	0.036	0.925	0.031
5	0.165	0.011	0.809	0.036	0.490	0.032
6	0.270	0.010	1.345	0.034	0.764	0.030
7	0.249	0.040	1.166	0.176	1.000	0.167
9	—	0.010	—	0.025	—	0.029
10	0.125	0.010	1.175	0.029	0.681	0.031
11	0.105	0.014	1.385	0.078	0.872	0.057
13	0.210	0.011	1.180	0.043	1.020	0.045
14	0.176	0.011	1.535	0.047	0.975	0.047
15	0.095	0.012	1.160	0.057	1.014	0.053

Tabla 6.4. Elementos menores en nódulos polimetálicos y en sedimentos asociados.

Estación	Be		Sc		V		Cr		Co		Ni		Cu		Zn		As		Rb		Sr		Y		Zr		Nb	
	ppm		ppm		ppm		ppm		ppm		ppm		ppm		ppm		ppm		ppm		ppm		ppm		ppm		ppm	
	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed
1	3	2	8	16	411	116	14	65	1,396	98	8,207	218	5,462	263	1,080	151	105	16	24	113	746	415	110	77	379	165	22	14
2	2	2	8	14	385	112	16	60	877	92	8,777	257	7,330	292	1,193	152	83	18	29	95	613	371	86	61	78	151	13	11
3	2	2	11	16	365	108	16	55	1,130	91	8,001	203	5,208	265	1,058	149	92	16	27	95	684	373	105	82	334	166	20	14
4	2	2	6	17	385	122	14	61	1,458	100	10,345	195	7,507	264	1,422	153	87	17	24	108	630	406	92	84	46	167	14	14
5	2	2	9	15	334	104	13	55	1,652	94	8,085	173	4,899	229	844	130	87	14	20	96	649	345	98	95	159	156	26	15
6	2	2	7	18	388	124	13	67	2,246	108	10,838	189	6,536	266	997	143	107	16	20	116	702	396	106	86	34	166	28	14
7	2	2	7	17	300	151	39	90	2,083	402	9,703	1757	8,090	1667	1,168	374	68	25	30	86	582	456	81	116	44	201	17	20
9	—	2	—	17	—	123	—	60	—	81	—	135	—	216	—	145	—	15	—	84	—	411	—	107	—	216	—	26
10	2	2	7	16	397	112	17	52	915	82	9,745	157	6,066	236	1,191	147	89	17	24	87	668	379	95	116	51	231	26	22
11	2	2	7	16	423	137	12	54	774	85	11,147	405	7,728	492	1,400	213	92	22	20	79	686	402	98	97	301	161	18	12
13	2	2	6	16	426	131	14	57	1,591	84	8,990	254	8,429	412	1,037	177	75	20	23	82	538	366	78	100	98	169	17	13
14	2	2	6	17	382	125	13	52	1,218	82	11,113	259	7,807	401	1,250	172	78	20	20	83	596	369	84	94	285	157	18	11
15	2	2	6	17	453	113	14	56	707	82	10,110	349	9,263	507	1,457	205	67	21	23	77	615	403	75	96	27	169	11	12

Estación	Mo		Cd		Sn		Sb		Cs		Ba		Pb		Th		U		Hf		Ta	
	ppm		ppm		ppm		ppm		ppm		ppm		ppm		ppm		ppm		ppm		ppm	
	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed
1	470	9	6.0	0.1	2-3	2-3	38	4	2	10	2,260	9,880	516	41	26	15	6.2	2.7	6.44	4.27	0.50	0.98
2	438	7	7.3	0.2	2-3	2-3	38	4	2	9	2,652	7,176	253	42	17	12	4.6	2.6	1.12	3.98	0.22	0.84
3	420	6	5.8	0.2	2-3	2-3	35	4	2	9	3,324	7,898	355	53	23	13	5.4	2.4	6.21	4.35	0.53	1.00
4	518	16	7.3	0.2	2-3	2-3	44	4	2	10	2,373	9,158	362	42	17	14	5.3	2.6	0.76	4.30	0.21	1.01
5	362	10	4.5	0.1	2-3	2-3	37	3	2	9	2,419	8,191	505	40	24	15	5.3	2.5	1.47	4.32	0.30	1.09
6	467	13	5.4	0.1	2-3	2-3	41	4	2	11	2,106	####	685	40	27	16	6.0	2.6	0.66	4.35	0.16	1.05
7	348	58	5.8	0.9	2-3	2-3	31	9	2	8	5,500	8,638	353	89	13	15	4.1	2.6	0.69	4.71	0.32	1.27
9	—	7	—	0.1	—	2-3	—	3	—	7	—	7,122	—	36	—	13	—	2.5	—	5.47	—	1.67
10	419	7	5.9	0.1	2-3	2-3	37	4	2	7	3,292	7,304	262	41	17	13	5.8	2.5	0.82	5.84	0.56	1.46
11	530	26	9.0	0.4	2-3	2-3	46	6	2	7	2,736	9,183	262	44	14	11	5.4	2.3	4.61	4.04	0.40	0.86
13	479	13	5.1	0.2	2-3	2-3	42	4	2	7	3,999	8,566	402	61	14	12	5.1	2.4	1.33	4.06	0.27	0.89
14	494	14	7.0	0.2	2-3	2-3	42	4	2	8	3,252	9,226	351	52	13	12	5.0	2.3	5.14	3.98	0.43	0.83
15	573	1	10.7	0.3	2-3	2-3	43	5	2	7	4,727	8,956	222	39	10	11	5.4	2.3	0.50	4.01	0.13	0.80

La mayor concentración de Mn en el sedimento se encontró en la estación 7 lo que refleja la abundancia de micronódulos en sedimento (Fig. 6.1).

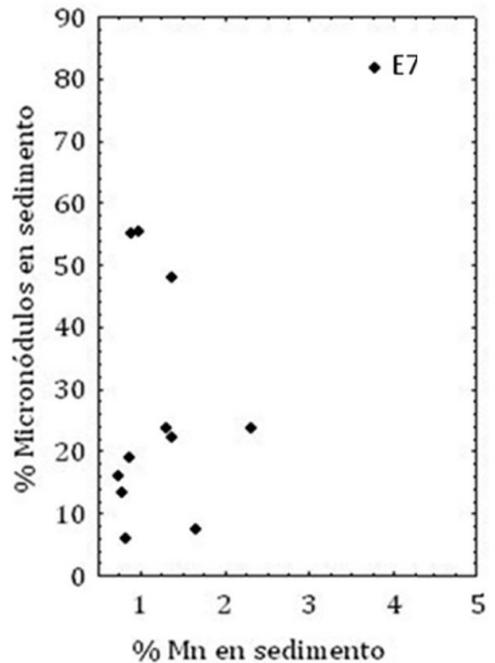


Figura 6.1. Mn vs. micronódulos en sedimentos.
E = estación.

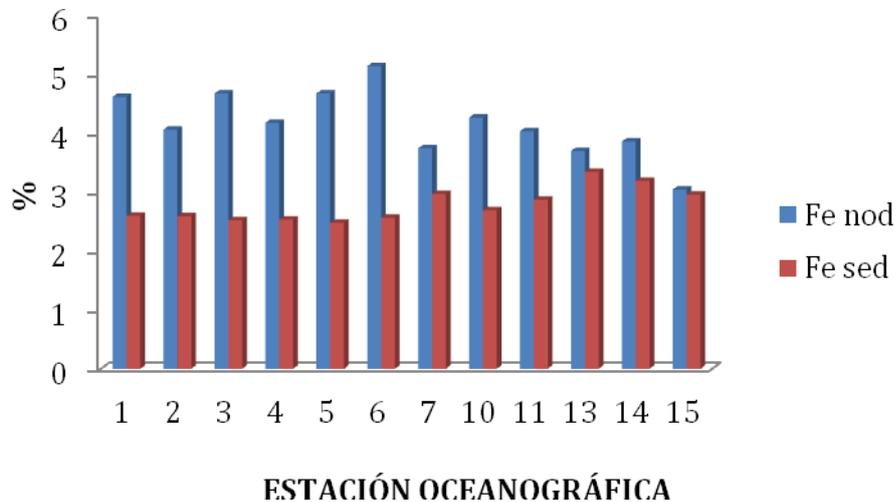


Figura 6.2. Concentración de Fe en nódulos y sedimentos asociados

Las menores concentraciones de Fe en sedimentos (Fig. 6.2) se encuentran al norte del área de estudio (estaciones 1 a 6) mientras que para los nódulos la concentración de Fe al norte es mayor. Resultados similares para sedimentos fueron encontrados por Rosales y Carranza 1990,1993 para la región que ellos denominan grupo 3 con nódulos tipo B (altas concentraciones de Fe y Co). Al sur del área de estudio (estaciones 11 a 15), donde se observan las mayores concentraciones de Mn

(Fig. 6.4) tanto en sedimentos como en nódulos, existiendo una relación directa entre ambos parámetros (Fig. 6.4). Es en la región Sur donde se presentan las mayores concentraciones de Mn, Ni y Cu (Tabla 6.2) tanto en sedimentos como en nódulos.

Al comparar las concentraciones de Fe y Mn entre nódulos y sedimentos se observa que la concentración de Mn en nódulos es mayor al incrementarse la concentración en el sedimento, mientras que para el Fe ocurre lo contrario, lo cual se puede deber a que el Mn está siendo aportado diagenéticamente, presentándose una relación directa con el sedimento, mientras que el Fe puede aportarse en forma hidrogénica (Fig. 6.4).

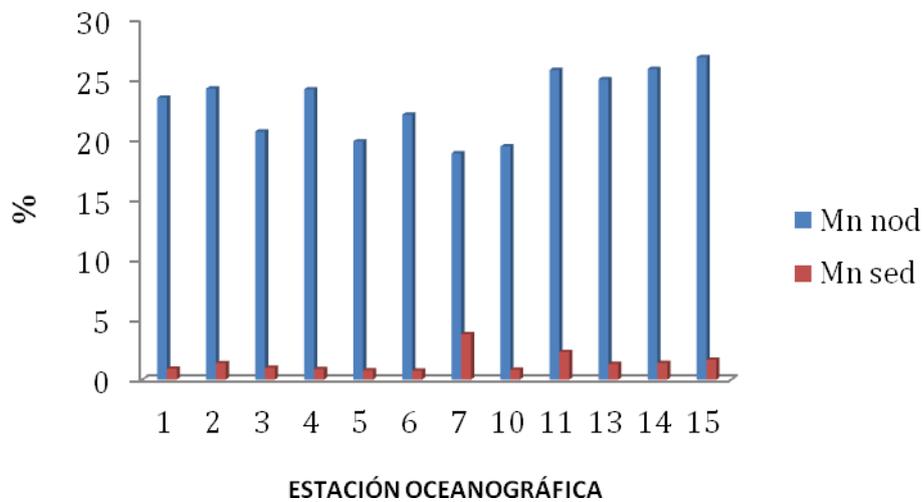


Figura 6.3. Concentración de Mn en nódulos (nod) y sedimentos asociados (sed).

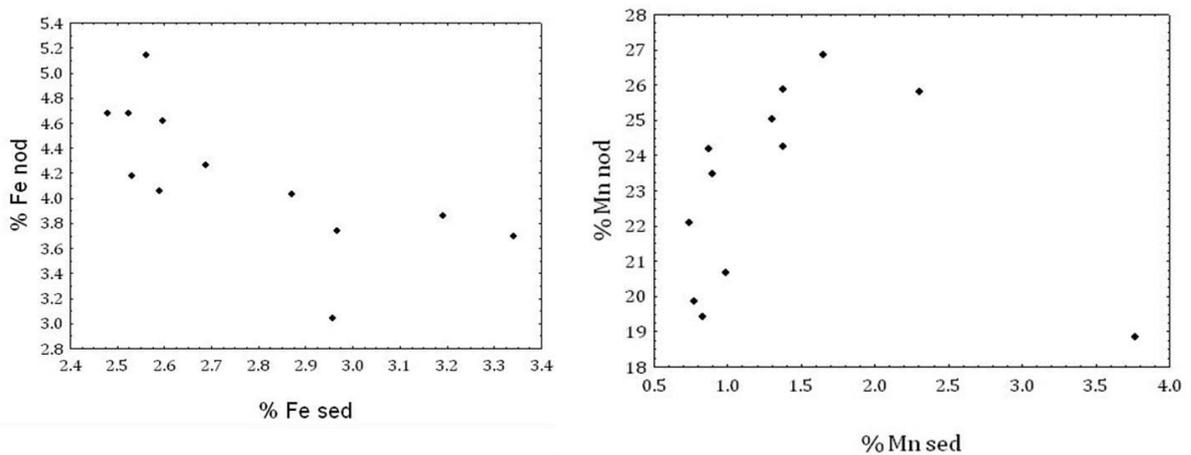


Figura 6.4. Concentraciones de Mn y Fe en sedimentos y nódulos.

Las concentraciones de Si y Al (Figs. 6.5 y 6.6) se incrementan hacia el norte en los nódulos y en los sedimentos pelágicos, mientras que Na y K (Figs. 6.7 y 6.8) se incrementan hacia el Sur en nódulos y sólo el Na también en sedimentos, como resultado de la presencia de las fases de aluminosilicatos presentes; Glasby *et al.* (1987) consideran que las mayores concentraciones de estos elementos son

de naturaleza terrígena. Una fuente eólica de terrígenos es factible. Los vientos alisios pueden transportar loess desde los desiertos de Vizcaíno, Sonora y Arizona y sería de esperar que fracciones finas limosas y arcillosas, de baja densidad, como cuarzos, plagioclasas y arcillas puedan alcanzar su destino final en ambientes marinos profundos.

Por otro lado Dubinin y Sval'nov 2001 mencionan que los sedimentos arcillosos presentan un enriquecimiento en Al, Fe, Ti, Ca, Na, K, Mg, P, Zn y Co en comparación con los nódulos, debido a la presencia de abundante esmectita, dientes de tiburón, micronódulos y philipsita en los sedimentos arcillosos. Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As y Sb en los sedimentos arcillosos del Pacífico son principalmente de origen autigénico mientras que Fe y Cr son de origen detrítico (Glasby *et al.* 1987). En el presente estudio se considera factible que Si, Al, Ca, Na y K se relacionen con los aluminosilicatos, mientras que Mn, Fe, Ni, Cu y Co se asocien con nódulos y micronódulos

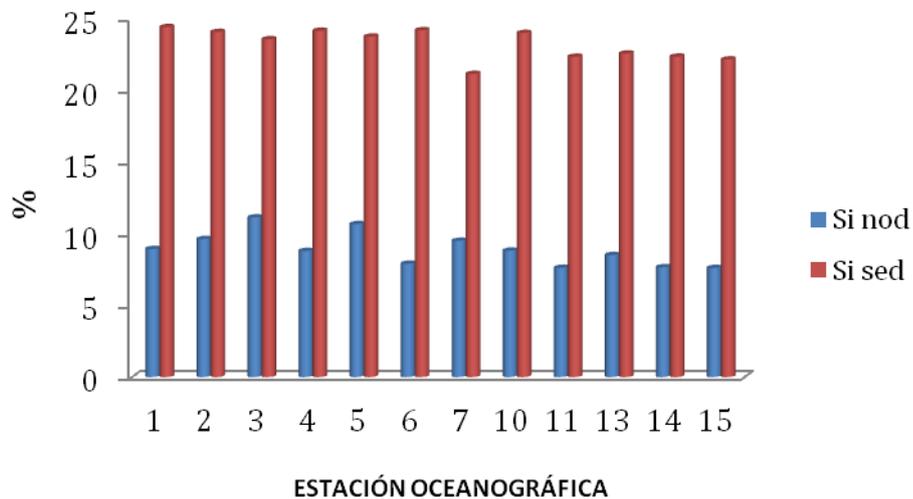


Figura 6.5. Concentración de Si en nódulos (nod) y sedimentos asociados (sed).

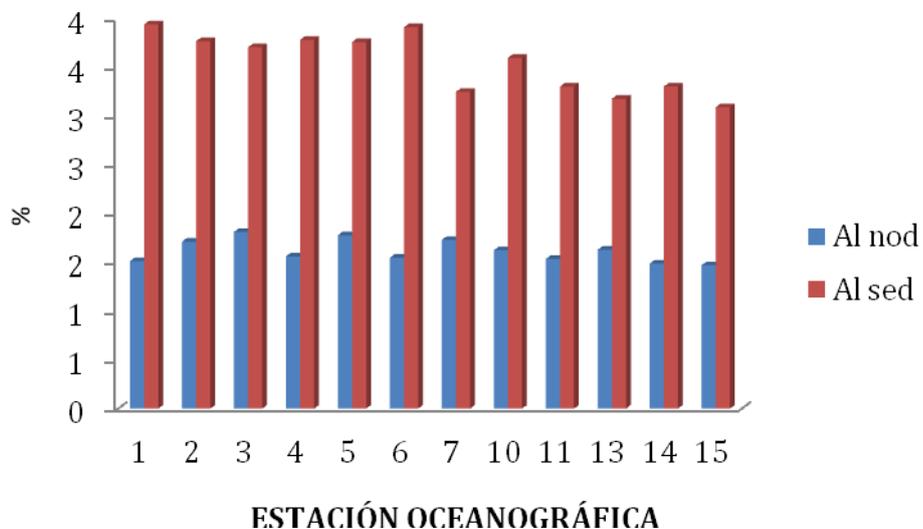


Figura 6.6. Concentración de Al en nódulos (nod) y sedimentos asociados (sed).

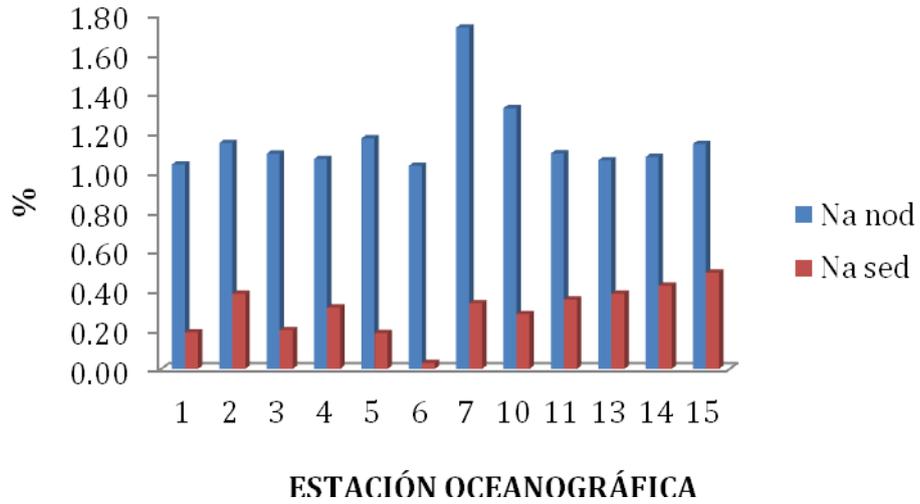


Figura 6.7. Concentración de Na en nódulos (nod) y sedimentos asociados (sed).

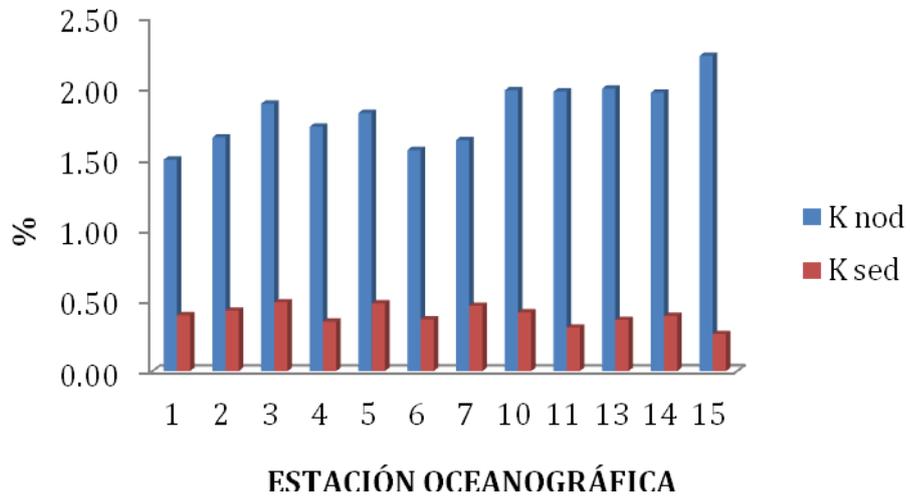


Figura 6.8. Concentración de Na en nódulos (nod) y sedimentos asociados (sed).

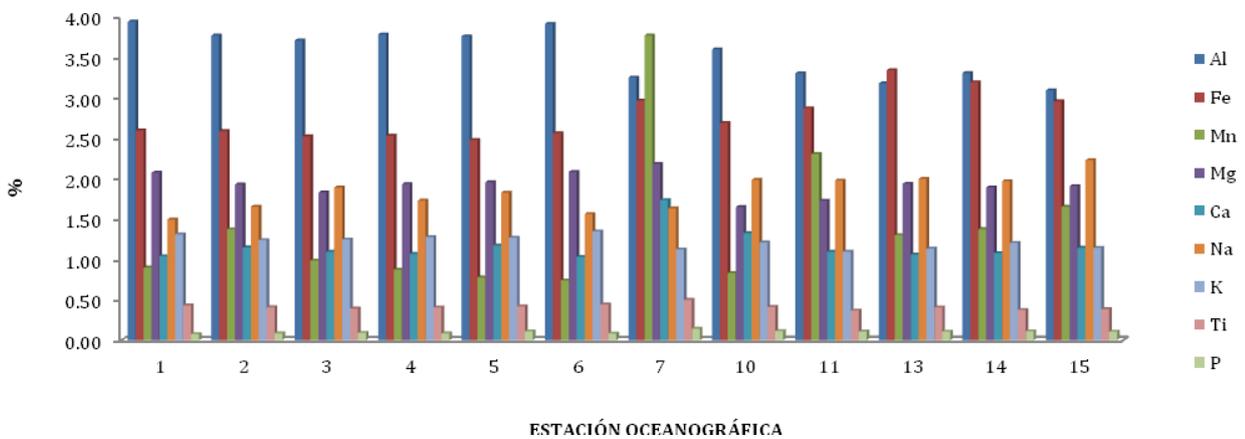


Figura 6.9. Abundancia de elementos mayores en sedimentos.

Al relacionar la textura con la distribución química de los elementos que se encuentran en los nódulos se observa que las altas concentraciones de Mn, Ni y Cu se presentan en nódulos con textura rugosa (estaciones 13, 15 y 4). La mayor concentración de Cu se encuentra en nódulos esferoidales y de textura rugosa. Los nódulos de textura lisa presentan mayores concentraciones de Fe y Co. Estas mismas relaciones se han observado en nódulos polimetálicos colectados en el Océano Índico (Jauheri 1990). La relación Mn/Fe se presenta más alta en nódulos con textura rugosa.

Dubinín *et al.* 2008 encuentran relaciones entre el incremento en el tamaño de los nódulos y las concentraciones de diferentes elementos y reportan que existe una asociación directa entre el aumento del tamaño de los nódulos y la concentración de Fe, Ni y Cu, no así en el caso del Co, el cual presenta una relación inversa con el tamaño del nódulo. Resultados similares para Fe y Co (Fig. 6.10) se tienen en este estudio ya que existe una relación directa entre el tamaño del nódulo y la concentración de Fe y una relación inversa entre el tamaño del nódulo y la concentración de Co. Para Ni y Cu se observan diferentes resultados en el área de estudio de los encontrados por Dubinín *et al.* 2008 ya que para Ni y Cu la relación con el tamaño del nódulo es inversa (Fig. 6.10).

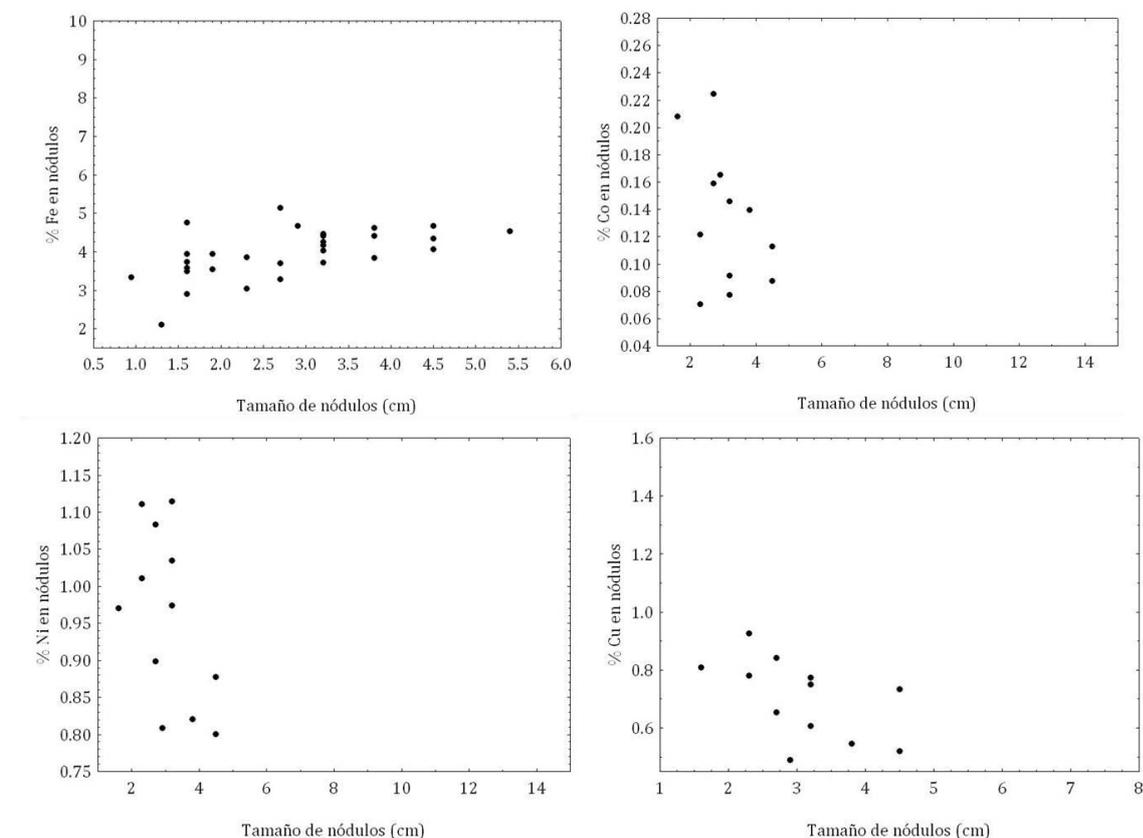


Figura 6.10. Relación del tamaño de los nódulo versus Fe, Co, Cu y Ni.

Estudios de Jung y Lee (1999), realizados en la Zona de Fractura Clarión-Clipperton indican que el Cu y el Ni se incrementan hacia el Ecuador, debido al mayor crecimiento diagenético fomentado por la masa de agua superficial donde se concentra la productividad primaria I. Resultados similares se tienen en este trabajo, ya que las mayores concentraciones de Cu y Ni se tienen en el sur del área de estudio (Fig. 6.3). Según Dubinín y Sval'nov (2000) en las cuencas de Guatemala, de Perú y del Pacífico Norte los nódulos polimetálicos presentan enriquecimiento en Mn, Cu, Ni y Co, mientras

que los sedimentos asociados tienen Al, Fe y P, en el Atlántico Norte y han observado que el Mn, Th, P y Fe están concentrados en los nódulos y sólo el Al está enriquecido en los sedimentos.

En el área de estudio, los elementos menores Co, Ni, Cu, Zn, As, Sb, Pb, V y Th se encuentran enriquecidos en los nódulos polimetálicos, mientras que sólo los sedimentos se encuentran enriquecidos en Sc, Cr, Rb y Ba (Tabla 6.4). La abundancia de Cu y Ni se incrementa hacia el Ecuador a medida que aumenta el crecimiento diagenético; según Glasby *et al.* (1987), esto puede ocurrir durante la mezcla entre la descomposición de la materia orgánica con los sedimentos oxigenados y ricos en metales. También se ha observado que las diferencias entre la zona ecuatorial de alta y baja productividad están asociadas con la disolución de las testas de los organismos silíceos (Stoffers *et al.* 1981) favoreciendo la formación de aluminosilicatos.

Las bajas concentraciones de Cu (< 0.7%) Ni (>0.9%) y Zn (<0.1%) y relativamente altas de Co (aprox. 0.42%) corresponden con nódulos del tipo hidrogénico (Usui *et al.* 1993), la fase constituida por Fe, Co y Pb es vernadita, mientras que la constituida por Cu, Ni y Zn es buserita.

En este estudio los nódulos hidrogénicos muestran concentraciones similares de Fe y Mn, excediendo el Mn en una relación 7:1 a las de Fe, en tanto que el Co se encuentra en cantidades menores que 0.27%, el Ni(>0.9%), el Cu (entre 0.5% y 1.02%) y el Zn (>0.08%) por lo que se les puede correlacionar con un origen diagenético e hidrogénico. El enriquecimiento en Ba de los sedimentos también puede reflejar la ocurrencia de Barita reportada inicialmente por Goldberg y Arrhenius (1958). El Co y el As parecen estar asociados con el Fe y el Cr en los aluminosilicatos, como lo sugieren Rankin y Glasby (1979) lo mismo que para el Rb y Cs.

El enriquecimiento de algunos metales que se encuentran en los nódulos polimetálicos está relacionado con el tipo de sedimento; así, al norte del área de estudio se observan sedimentos pelágicos limo-arcillosos y al sur sedimentos con una componente más silíceas que explica el enriquecimiento de Si, Al, Na y K en sedimentos al norte coincidiendo con los datos reportados por Pattan y Parthiban (2011) en donde los sedimentos pelágicos arcillosos son ricos en Si y Al mientras que Mn, Fe, Ti, Mg, P, Ni, Cu, Mo, Zn, Co, Pb, Sr, V, Y, Li y tierras raras están enriquecidos en los nódulos.

De acuerdo con la Tabla 6.4, los elementos que se encuentran altamente enriquecidos en nódulos, comparados con los sedimentos son: V (453, 113), Co (2246, 108), Ni (11147, 405), Cu (9263, 507) Zn (1457, 205), As (107, 16) Mo (573, 1), Sb (46, 6) y Pb (685, 40), mientras que en los estudios realizados por Glasby *et al.* (1987) en el Pacífico SO los elementos que se encuentran altamente enriquecidos en nódulos comparados con los sedimentos asociados son: Mo (307, 273), Ni (71, 125), Mn (64, 87), Cu (43, 80), Co (23, 75), Pb (15, 24), Zn (9, 11) y V (8, 19), lo que se debe al suministro diagenético de estos elementos a partir del sedimento. Las concentraciones de V se encuentran entre 300 ppm y 453 ppm que se encuentran en el rango reportado para nódulos hidrogénicos (el valor promedio para el Pacífico noroeste es de 515 ppm) y por encima de los depósitos de origen hidrotermal (con valores promedio de 225 ppm) (Usui y Someya 1997).

Tabla 6.5. Tierras raras en nódulos polimetálicos y sedimentos asociados.

ESTACIÓN	La ppm		Ce ppm		Pr ppm		Nd ppm		Sm ppm		Eu ppm		Gd ppm		Tb ppm		Dy ppm		Ho ppm		Er ppm		Tm ppm		Yb ppm		Lu ppm	
	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed	nod	sed
1	164.4	60.4	620.4	113.2	44.3	16.5	179.0	66.7	40.7	15.1	9.5	3.4	42.0	15.5	6.5	2.4	34.4	13.4	6.5	2.7	17.2	7.4	2.5	1.1	16.0	6.8	2.7	1.1
2	113.7	49.5	341.8	96.3	30.5	13.2	124.8	53.9	28.4	12.0	6.7	2.7	29.3	12.6	4.6	2.0	24.8	11.0	4.8	2.2	12.8	6.0	1.9	0.9	12.4	5.8	2.1	0.9
3	132.3	58.7	471.5	104.2	34.7	15.8	143.1	64.9	32.3	14.6	7.6	3.3	34.4	15.4	5.3	2.5	28.9	13.9	5.6	2.8	15.1	7.8	2.2	1.1	14.5	7.4	2.4	1.2
4	120.1	61.2	401.2	114.8	31.9	16.7	132.0	67.7	29.7	15.2	7.1	3.4	31.3	16.1	4.9	2.5	26.1	14.2	5.1	2.8	13.7	7.8	2.0	1.1	13.1	7.3	2.2	1.2
5	183.3	66.1	623.2	111.3	46.9	18.7	188.8	76.8	41.6	17.7	9.7	4.0	42.5	18.8	6.5	3.0	33.3	16.7	6.2	3.4	15.9	9.2	2.3	1.3	14.7	8.6	2.5	1.4
6	182.4	64.8	747.7	121.2	47.9	18.0	193.4	73.1	43.2	16.6	10.1	3.8	44.0	17.3	6.7	2.7	34.9	15.0	6.5	3.0	16.9	8.2	2.5	1.2	15.7	7.6	2.6	1.3
7	92.0	79.3	244.4	129.4	26.0	23.3	108.4	96.7	24.9	22.8	5.9	5.4	25.8	23.8	4.0	3.8	21.7	20.9	4.2	4.2	11.3	11.3	1.7	1.6	10.8	10.4	1.8	1.7
9	—	72.0	—	109.2	—	19.9	—	81.9	—	18.5	—	4.5	—	19.9	—	3.1	—	17.9	—	3.6	—	10.1	—	1.5	—	9.3	—	1.5
10	112.1	73.4	342.9	108.4	28.9	20.1	119.4	83.3	26.9	18.9	6.4	4.4	28.5	20.3	4.5	3.3	25.1	18.8	5.0	3.9	13.7	10.8	2.1	1.6	13.4	10.2	2.3	1.7
11	123.9	66.7	268.1	94.0	31.7	17.7	131.9	73.3	29.5	16.4	7.1	3.8	30.7	17.8	4.9	2.8	26.7	16.0	5.3	3.3	14.3	9.2	2.1	1.3	14.0	8.6	2.4	1.4
13	111.7	66.9	291.7	96.4	31.0	18.9	128.1	77.9	29.7	17.8	7.0	4.2	30.0	19.3	4.8	3.1	25.4	17.2	4.9	3.5	12.8	9.6	1.9	1.4	12.3	8.9	2.0	1.5
14	117.6	66.7	280.0	92.8	30.6	18.4	127.1	75.8	28.7	17.3	6.8	4.0	29.6	18.5	4.7	2.9	25.6	16.7	5.0	3.4	13.4	9.4	2.0	1.3	13.1	8.7	2.2	1.5
15	85.0	65.5	174.6	89.3	22.1	17.8	91.8	73.5	20.6	16.7	4.9	3.9	21.6	17.5	3.5	2.8	19.2	16.0	3.9	3.3	10.5	9.1	1.6	1.3	10.4	8.4	1.7	1.4

6.2. DIFERENCIACIÓN GENÉTICA ENTRE NÓDULOS POLIMETÁLICOS

Los criterios para poder distinguir depósitos de Mn de origen hidrotermal, hidrogenético y diagenético se basan en las relaciones de concentraciones de elementos mayores, elementos traza y elementos de tierras raras que se presentan en depósitos actuales en fondos marinos y sus respectivos análogos fósiles. Los elementos químicos utilizados para establecer la génesis de depósitos de Mn han sido Si, Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn (Bonatti *et al.* 1972; Toth, 1980; Crerar *et al.* 1982).

La relación Mn/Fe se ha utilizado como un indicador directo de la génesis de nódulos de Mn y de diferentes procesos de depósito. Así la relación Mn/Fe en los depósitos de manganeso varía ampliamente (desde 0.2 hasta 4000) y el cobalto puede variar desde algunas ppm hasta 1.5% de Co. La gran variabilidad en la composición química total está determinada en primer lugar por la cantidad de minerales presentes de diferentes orígenes. Se ha reportado que altas concentraciones de Mn, Ni y Cu en nódulos de sedimentos silíceos, reflejan la influencia diagenética de los componentes biogénicos (Jung y Lee 1999) mientras que altas concentraciones de Fe y Co en nódulos que se encuentran en arcillas rojas son el resultado de su precipitación como oxihidróxidos autigénicos (Rao 1987; Jauhari 1989). Dymond *et al.* (1984) sugieren que los procesos de acreción diagenética presentan valores Mn/Fe >5 mientras que Huaiyang 2009 sugiere que las relaciones Mn/Fe con valores < 3 determinan el origen hidrogenético y Mn/Fe < 1 el origen hidrotermal, y para caracterizar un origen mixto los valores Mn/Fe se encuentran entre 3 - 5.

En este estudio la composición química de los nódulos está caracterizada por valores de Mn (> 18%) y de Fe entre 3 y 5% con una relación de Mn/Fe entre 4.2 y 8.8, los valores reportados para nódulos en áreas pelágicas, usualmente tienen relaciones Mn/Fe > 5 (Kunzendorf *et al.* 1989), lo que indica el origen predominantemente diagenético en el área de estudio con algunos aportes de material hidrogenético en las regiones con relación Mn/Fe entre 3 y 5 correspondientes al norte del área de estudio. Al norte del área de estudio, el componente hidrogenético empieza a ser más importante que el diagenético (Cronan 1973).

Al utilizar el diagrama ternario Fe-Mn-Si x 2 propuesto por Toth (1980) y modificado por Nath *et al.* (1997) y graficar las muestras de nódulos polimetálicos se observa que caen en campos indefinidos (Fig. 6.11) cercanos al campo de nódulos de Fe sin embargo las muestras se encuentran empobrecidas en Fe y enriquecidas en Si esto refleja el origen diagenético con aporte de material detrítico.

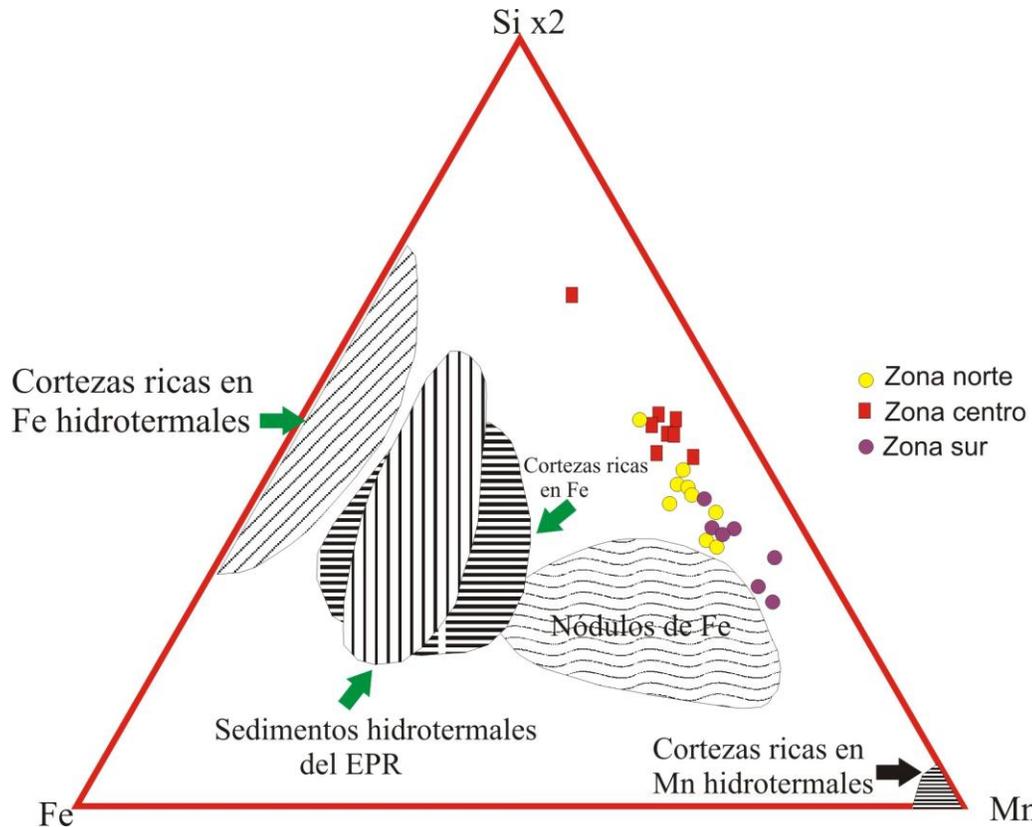


Figura 6.11. Diagrama ternario de Fe, Mn y Si x 2 (Toth 1980; Nath *et al.* 1997).

Entre los diagramas binarios para discriminar la génesis del Mn utilizando elementos mayores está el propuesto por Crerar *et al.* (1982) en donde se utiliza Al vs. Si y define tres campos: 1) el campo hidrotermal con valores altos de Si y bajos de Al; 2) el campo hidrogenético presenta relaciones bajas de Al y Si o altas de Al y Si y 3) el campo diagenético con las relaciones más bajas de Si del diagrama y variación de Al. Al graficar las muestras de nódulos polimetálicos en el diagrama propuesto por Crerar *et al.* (1982) se observa que los nódulos caen en el campo de origen hidrogenético (Fig. 6.12) siendo la zona sur más cercana al origen diagenético.

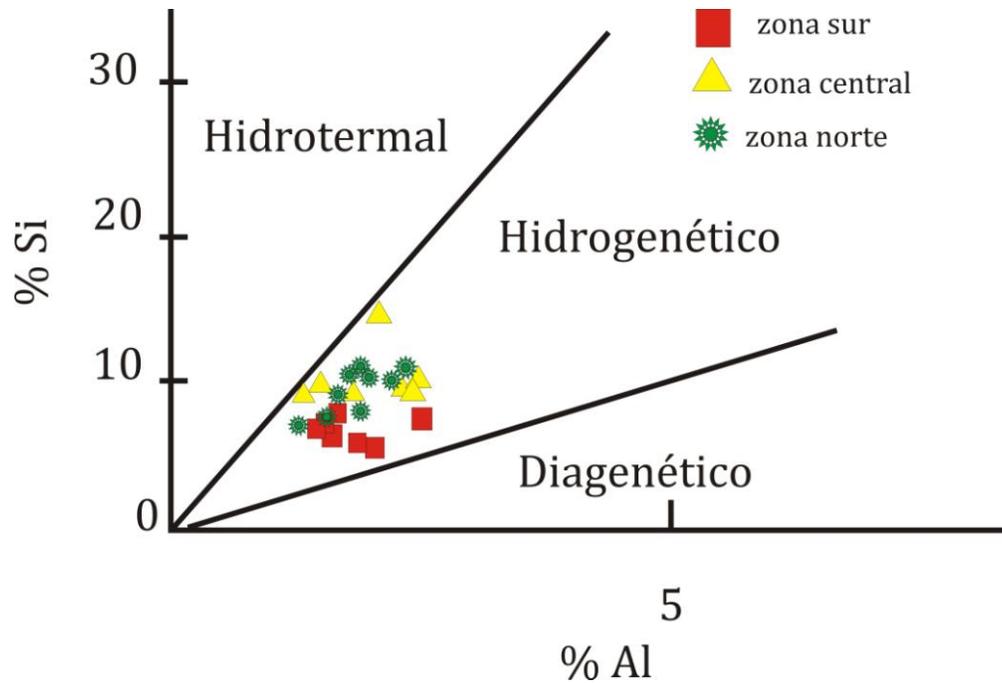


Figura 6.12. Diagrama geoquímico de Al vs. Si de Crerar *et al.* (1982), en el que se incluyen los valores de las muestras de nódulos polimetálicos, de la zona norte, central y sur del área de estudio.

Bonatti *et al.* (1972, 1976) construyeron un diagrama triangular en cuyos vértices se tienen Fe, Mn y $(\text{Co}+\text{Ni}+\text{Cu}) \times 10$. Halbach *et al.* 1981 modifican este diagrama ligeramente y lo adaptan para utilizarlo en los nódulos de manganeso incluyendo la relación Mn/Fe para expresar la contribución hidrogénica y de diagénesis temprana. Estos diagramas han sido utilizados para caracterizar los nódulos polimetálicos de acuerdo a su génesis en hidrogénicos o diagenéticos. Al graficar las muestras de nódulos se tiene que el crecimiento de los nódulos es preferentemente diagenético (Fig. 6.13).

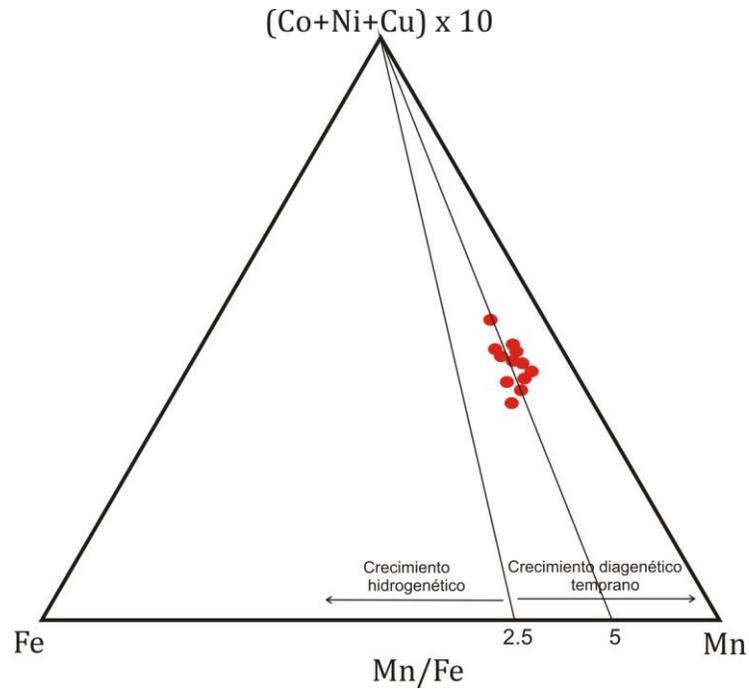


Figura 6.13 Diagrama ternario para caracterizar la génesis de los nódulos polimetálicos (Halbach *et al.* 1981).

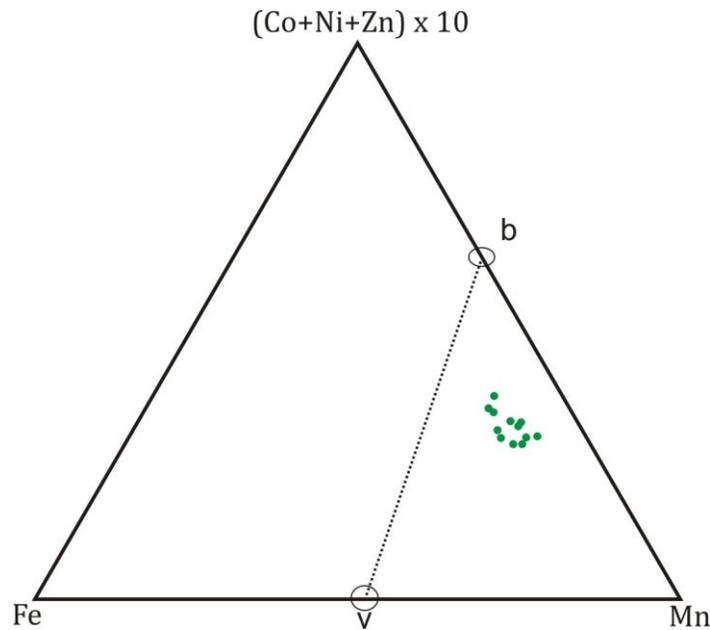


Figura 6.14. Diagrama ternario donde se observa la composición ideal de buserita - birnessita (b) y vernadita (v) (Usui *et al.* 1993).

Al graficar las concentraciones de Mn, Fe, Co, Ni y Zn en el diagrama propuesto por Usui *et al.* 1993 se observa que los nódulos caen en el campo más cercano a la composición de birnessita que a la de vernadita (Fig. 6.14) los nódulos del estudio de Usui *et al.* 1993 están caracterizados por altas

concentraciones de Fe que implica un origen hidrogénico mientras que los nódulos de este estudio están caracterizados por altas concentraciones de Mn, implicando un origen diagenético.

Las altas relaciones Mn/Fe y altas concentraciones de Ni y Cu contenidas en los nódulos se encuentran generalmente asociados con sedimentos silíceos reflejando la influencia de la diagénesis de los componentes biogénicos y la consiguiente migración de Mn, Ni y Cu a través de los poros en el sedimento, según se ha observado por Usui *et al.* (1987) y Usui *et al.* (1993) para el Pacífico Suroeste. Glasby también menciona estas mismas relaciones para el Pacífico Norte mientras que para el Pacífico Sur se tienen bajas relaciones de Mn/Fe y de Ni y Cu reflejando el origen hidrogénico de los nódulos. Aplin y Cronan (1985) mencionan que la diagénesis óxica en las áreas con sedimentación silíceo fue causada por la descomposición y oxidación de la materia orgánica y la disolución de los componentes biogénicos, lo que libera Mn, Ni y Cu y que los incorpora en los nódulos. Por otro lado, los nódulos enriquecidos en Fe y Co son el resultado de la precipitación de éstos metales directamente del agua marina en zonas de baja productividad y baja tasa de sedimentación (Jauhari, 1987). La figura 6.15 propuesta por Banerjee *et al.* 1999 relaciona las concentraciones de Fe y Mn en los nódulos, indicando el incremento en la diagénesis, con lo que se observa que las muestras al sur del área de estudio empiezan a tener un aporte diagenético.

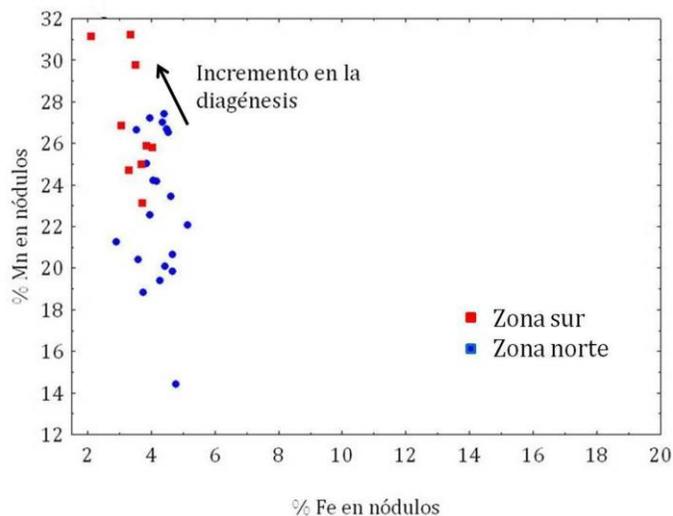


Figura 6.15. Diagrama binario donde se observa el incremento en la diagénesis al incrementarse la concentración de Mn.

6.3. ELEMENTOS DE TIERRAS RARAS

NÓDULOS Y SEDIMENTOS ASOCIADOS

Los elementos de tierras raras han sido estudiados en las últimas décadas debido a su uso estratégico en alta tecnología (tubos de rayos X, automóviles, televisiones de plasma, materiales superconductores, láser, etc.). China tiene el 97% de la producción mundial de tierras raras y cuenta con la tercera parte de las reservas mundiales de tierras raras. Las reservas de tierras raras pesadas se tienen en oxihidróxidos de Fe. Kato *et al.* 2011 reportan la importancia de la concentración de tierras raras en sedimentos pelágicos del Océano Pacífico y sugieren que serán una nueva fuente mineral de tierras raras, especialmente de tierras raras pesadas (HREE) ya que su estudio arroja mayores valores en la relación Tierras raras pesadas / Tierras raras ligeras que los encontrados en los yacimientos de China.

La concentración total de tierras raras en los nódulos polimetálicos (Tabla 6.5) varía entre 472ppm en la estación 15 del área de estudio y 1355 ppm en la estación 6, las mayores concentraciones en nódulos se observan al norte del área de estudio mientras que para los sedimentos de las diferentes estaciones se tiene que las concentraciones son muy similares variando entre 370 y 440 ppm.

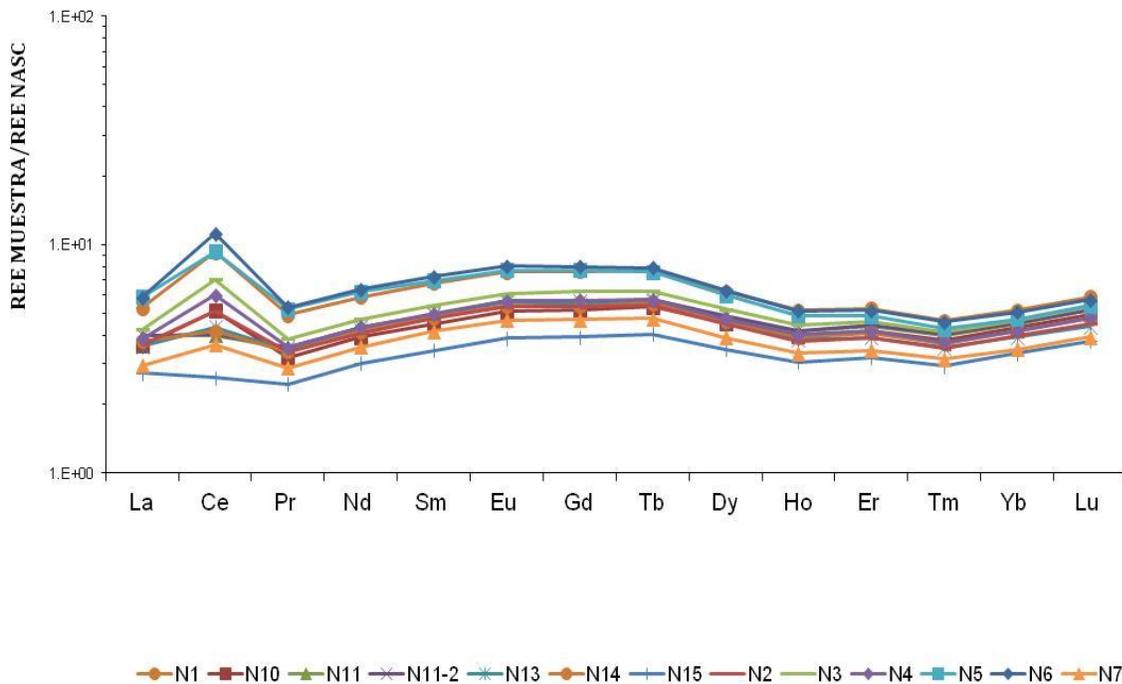


Figura 6.16. Diagrama de tierras raras normalizadas a NASC de muestras de nódulos polimetálicos.

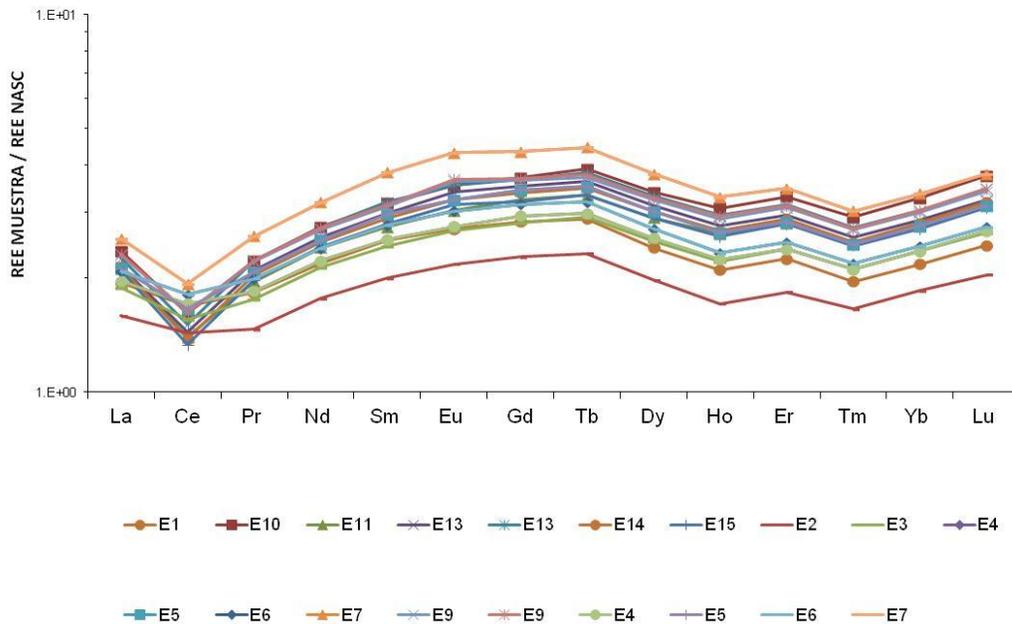


Figura 6.17. Diagrama de tierras raras normalizadas a NASC de muestras de sedimentos asociados con nódulos polimetálicos.

La principal diferencia al normalizar los sedimentos y los nódulos con NASC (North American Shale Composite) corresponde con la anomalía de Ce (Figs. 6.16 y 6.17) siendo positiva en los nódulos y negativa en los sedimentos. La anomalía de Ce ha sido ampliamente reportada en todos los océanos (Elderfield et al. 1981, Nath et al. 1992). En la figura 6.16 se observa una anomalía positiva de Ce para los nódulos, misma que ha sido reportada para el Pacífico SO notando que las tierras raras se incorporan en los nódulos. Glasby *et al.* (1987) encuentran que en general los nódulos están enriquecidos en La y Hf y presentan altas relaciones de Ce/La. Las tierras raras se encuentran enriquecidas en los nódulos y no en sus sedimentos asociados (Rankin y Glasby 1979; Glasby *et al.* 1987). Se ha observado que la anomalía de Ce no está vinculada al tipo de núcleo, ni a los aluminosilicatos presentes como fracción terrígena en los nódulos, la anomalía sólo está relacionada con las condiciones de oxidación del área de depósito.

Los depósitos hidrotermales de Fe-Mn se caracterizan usualmente por anomalías negativas de Ce y positivas de Eu (Mills y Eldefield, 1995; Hein *et al.*, 1997). En tanto anomalías positivas de Ce son comunes de depósitos hidrogenéticos (Hein *et al.* 1997). La anomalía positiva de Ce es causada por la precipitación preferencial de Ce a partir del agua marina en un ambiente oxidante (Glasby *et al.* 1987). Las tierras raras presentan una relación directa con el Fe en mayor o menor medida (Kunzendorf *et al.* 1993). Las tierras raras se concentran principalmente en los óxidos de Fe mientras que los óxidos de Mn no presentan este enriquecimiento (Kunzendorf *et al.* 1993) por lo que se asocian con un origen hidrogénicos. Observándose una diferencia latitudinal en el enriquecimiento de tierras raras favorecido por la productividad biológica y la circulación pelágica

Al estudiar las relaciones entre la mineralogía y la anomalía de Ce se encontró que el Ce está relacionado con la fase vernadita y con el Fe (Nath *et al.* 1994) y al relacionar Fe con Ce y con La se observa una relación directa entre la concentración de Fe y la concentración de Ce y La en los nódulos (Fig. 6.18). Esta misma relación encontraron en el Pacífico SO Kunzendorf *et al.* (1993).

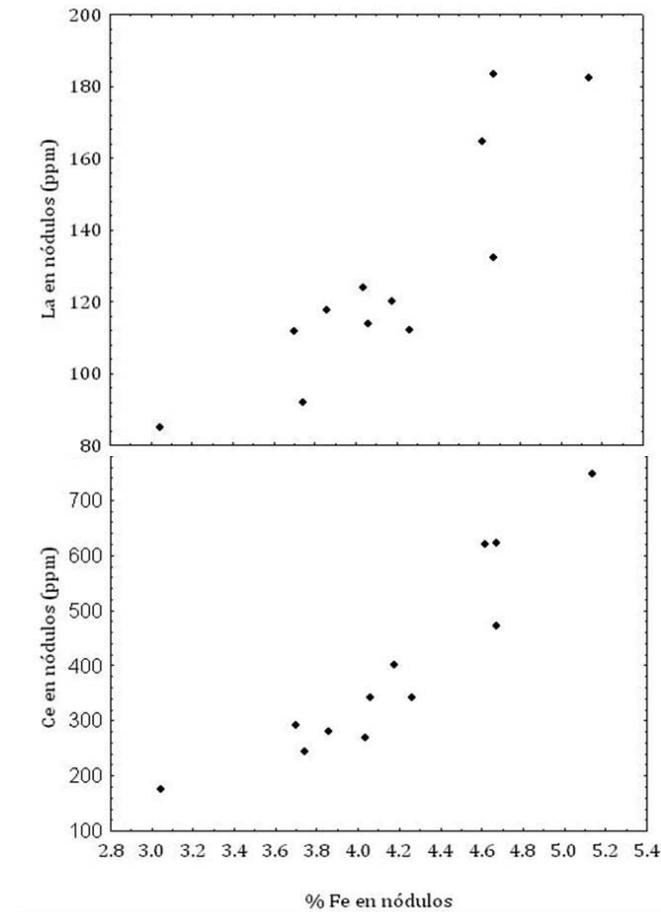


Figura 6.18. Concentración de Fe vs Ce en nódulos polimetálicos.

La relación Ce/La en los nódulos de este estudio varía entre 2.1 y 4.1 mientras que para los sedimentos varía entre 1.4 y 1.9. La relación Ce/La es directamente proporcional y similar entre nódulos y sedimentos asociados lo que sugiere que el factor que genera un enriquecimiento en Ce es el mismo tanto para nódulos como para sus sedimentos asociados (Fig. 6.19) como lo proponen Glasby *et al.* 1987.

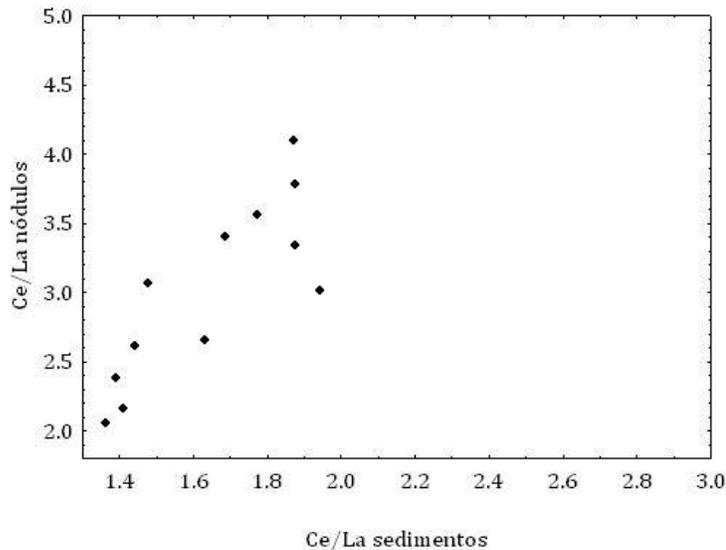


Figura 6.19. Relación Ce/La de nódulos polimetálicos y sus sedimentos asociados.

La relación Ce/La en los nódulos es función de las condiciones redox del ambiente durante el depósito. Al comparar las relaciones Ce/La entre el Pacífico SO y el Pacífico Central, se observa que la relación Ce/La es de 8.0 en el SO y de 3.7 en el Central lo cual refleja la migración de la bien oxigenada Agua Antártica de Fondo (AABW) hacia el norte a través del Paso de Samoa, y hacia el norte del Ecuador hasta finalmente alcanzar la Cuenca de Perú (Lonsdale y Smith 1980). La presencia de esta agua favorece la oxidación del Ce a su estado tetravalente y su incorporación en los nódulos polimetálicos.

Al normalizar los sedimentos con NASC la anomalía en Ce se vuelve negativa y la relación Ce/La es mayor al norte del área de estudio. Las plumas hidrotermales ricas en Fe son conocidas como acarreadoras de metales tales como tierras raras, As, Cr y U (Feely *et al.* 1991).

6.4. DISTRIBUCIÓN QUÍMICA DE ELEMENTOS EN LOS NÓDULOS

Para establecer la distribución química en las diferentes capas que forman los nódulos polimetálicos se utilizó la técnica de ablación laser con espectrometría de masas con plasma inductivamente acoplado (ICP-MS) mediante la cual se obtuvieron espectros continuos de los elementos Fe, Si, Al, Co, Ni, Cu y tierras raras con la finalidad de ubicar las zonas de altas concentraciones de estos elementos y relacionarlos con la mineralogía de las capas.

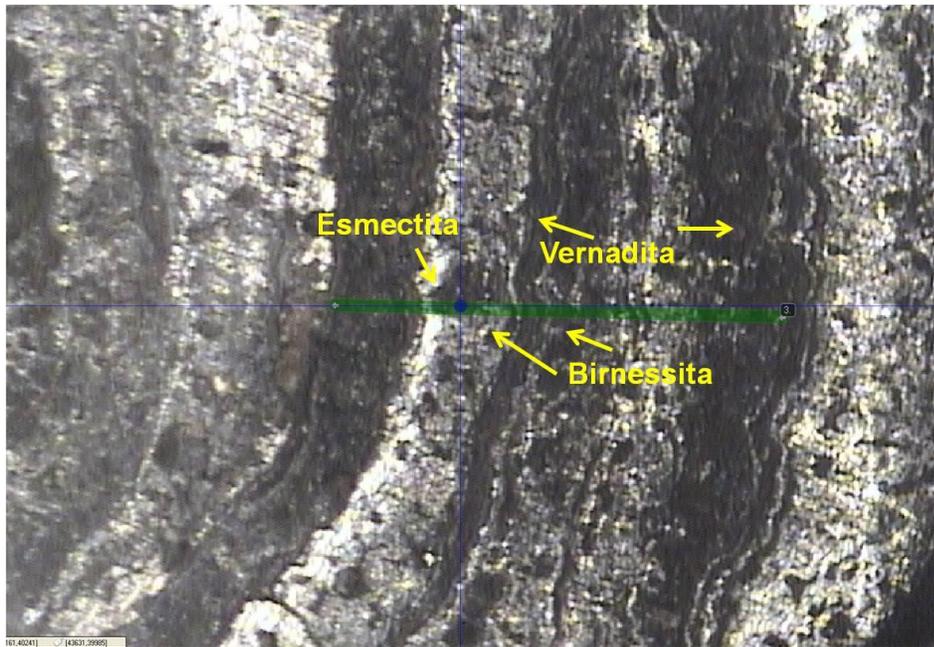


Figura 6.20. Mineralogía de las capas del nódulo polimetálico.

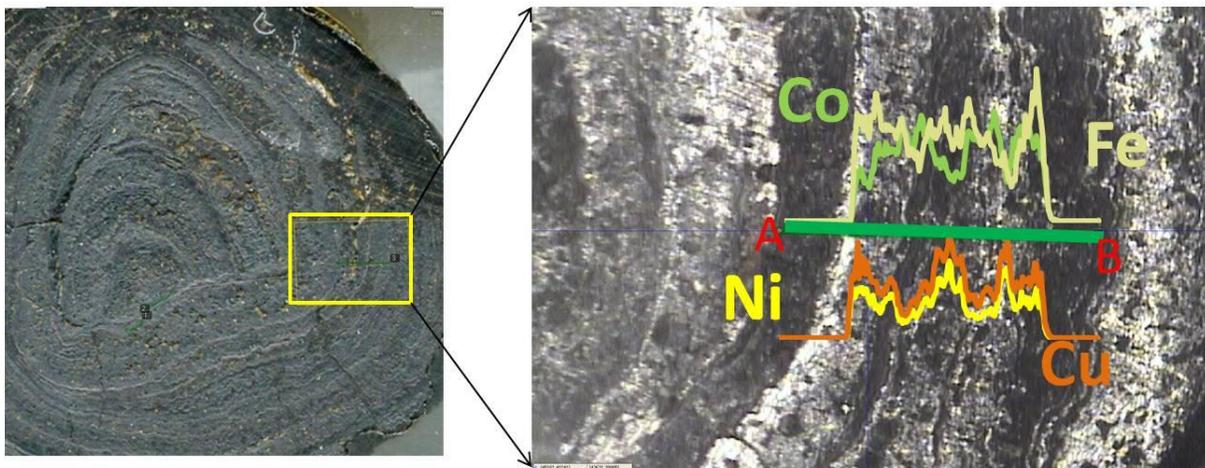


Figura 6.21. Transecto A-B en donde se realizó la ablación laser para los elementos Fe, Co, Ni y Cu (nódulo de la estación 6).

Al realizar los mapas de distribución de elementos obtenidos mediante ablación laser se observa que existe la misma relación encontrada al interpretar los análisis de Fluorescencia de Rayos X para Fe-Co y Ni-Cu teniéndose incrementos de Fe y Co inversamente relacionados con Ni-Cu, asociadas con la mineralogía de birnessita (Mn-Cu-Ni) y vernadita (Fe-Co) (Figs. 6.20 y 6.21).

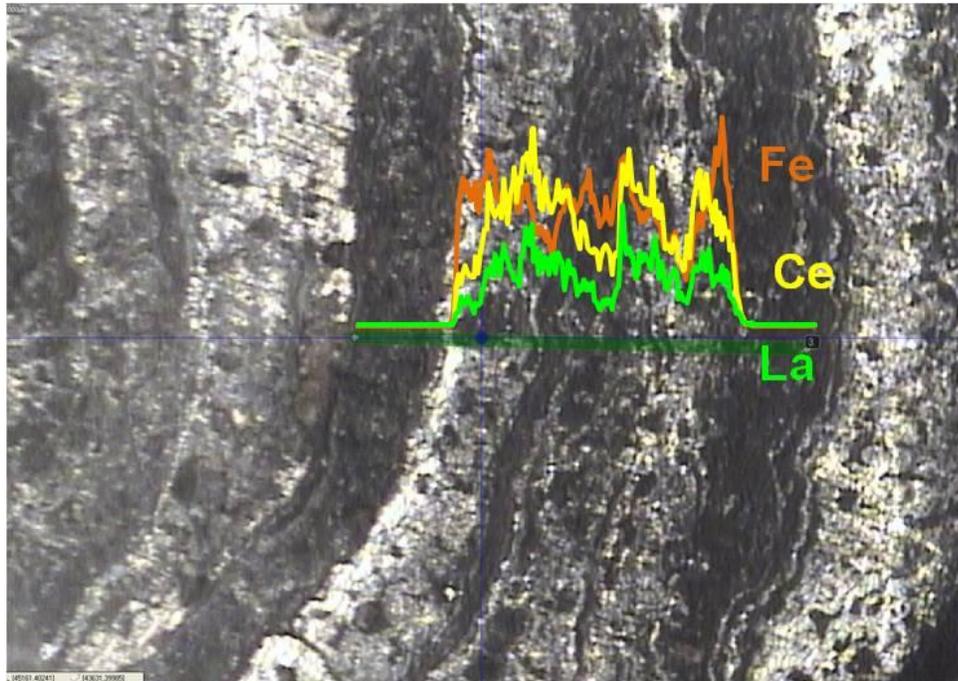


Figura 6.22. Distribución de Fe, Ce y La en las diferentes capas que componen al nódulo polimetálico.

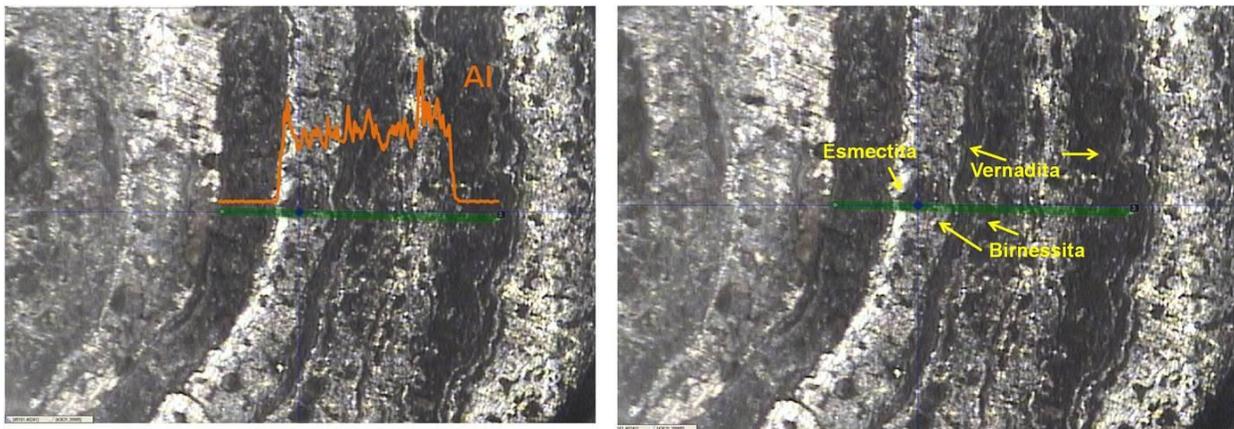


Figura 6.23. Distribución de Al a lo largo del nódulo polimetálico.

El La y Ce se relacionan con el Fe y la fase vernadita, mientras que para el Al las mayores concentraciones se tienen en las zonas que forman la esmectita (Fig. 6.23) y los aluminosilicatos.

Se mapeo la distribución de elementos con la técnica de microsonda electrónica (EMPA) para los elementos Mn, Fe, Co, Ni y Cu encontrándose que el Mn es el elemento más ampliamente distribuido en los nódulos que junto con el Ni y Cu (Figs. 6.24 y 6.25) forman los minerales birnessita y asbolán presentando crecimientos dendríticos y masivos, las zonas en donde no se tiene abundancia en Mn se observa el Fe como parte del mineral vernadita, en la figura 6.24 se observa al centro un fragmento de

cuarzo de origen detrítico formando el núcleo del nódulo mientras que en la figura 6.25 se tiene el núcleo totalmente reemplazado a minerales de Mn.

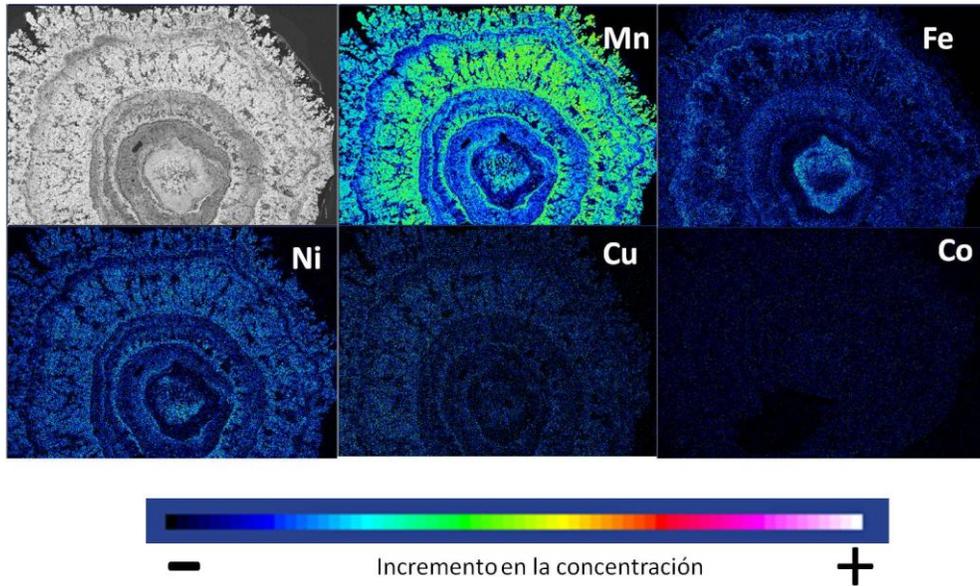


Figura 6.24. Distribución de Mn, Fe, Ni Cu y Co (nódulo de la estación 15 de MIMAR VI).

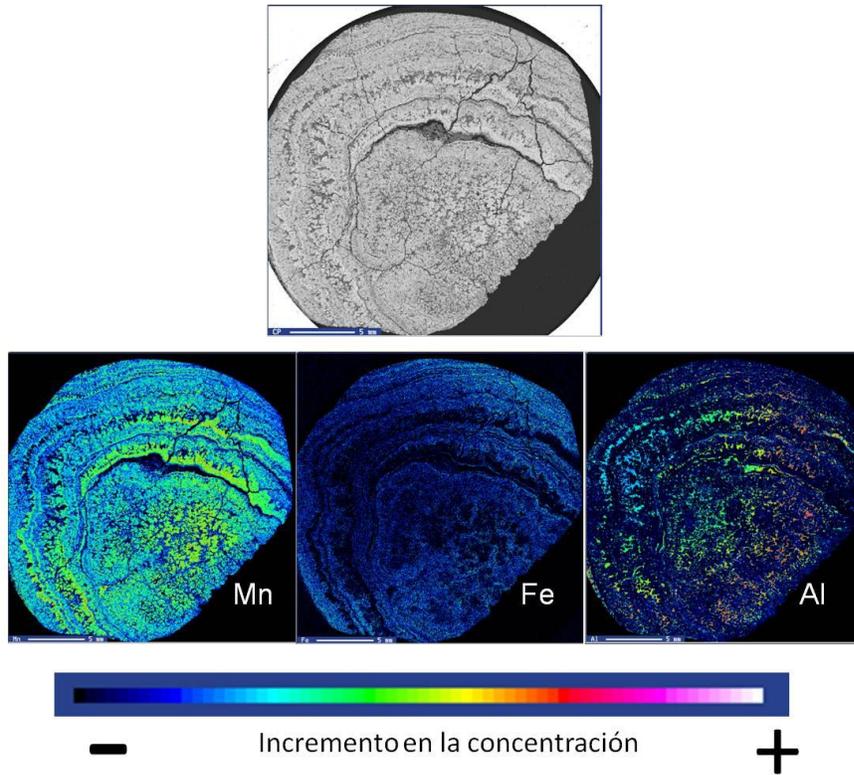


Figura 6.25. Distribución de Mn, Fe y Al (nódulo de la estación 1 de MIMAR VI).

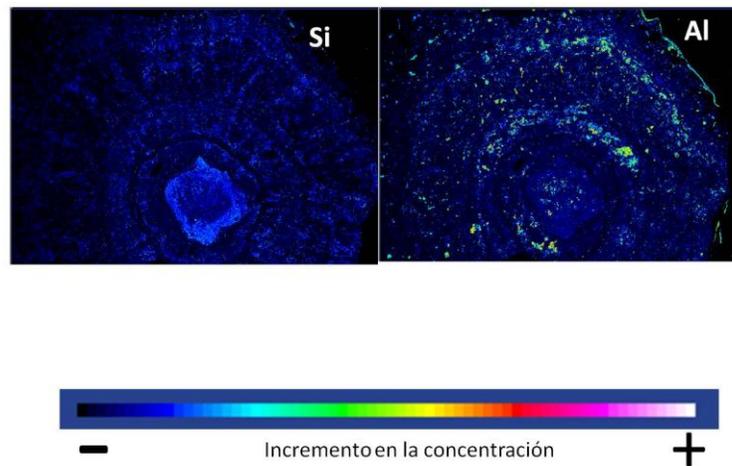


Figura 6.26. Distribución de Si y Al (nódulo de la estación 15 de MIMAR VI).

El Si y el Al se observan en las zonas de aluminosilicatos (Fig. 6.26) formando parte de la esmectita y las plagioclasas. Se observa que estos minerales dentro de este nódulo son detríticos rellenando fracturas y oquedades.

La distribución de los elementos químicos dentro de los nódulos polimetálicos permite establecer zoneamientos relacionados a su mineralogía y a sus etapas de crecimiento y aunque la mineralogía de los óxidos de manganeso no es totalmente indicativa de la génesis de éstos, las relaciones establecidas de los elementos mayores (Mn, Fe, Al y Si) y los elementos traza (Co, Ni, Cu) analizados revelaron un posible componente diagenético caracterizado por altas concentraciones de Mn, Ni, y Cu aportados por los sedimentos pelágicos limoarcillosos de la zona estudiada.

7. CONCLUSIONES

GENERAL

Al norte del área de estudio predomina el crecimiento hidrogénico de los nódulos con abundancia en vernadita (Fe, Co) y se encuentran asociados con sedimentos superficiales pelágicos (limo-arcillosos) mientras que al sur del área de estudio, el crecimiento de los nódulos es principalmente diagenético como lo indican sus principales fases mineralógicas (birnessita y asbolán), las cuales son ricas en Mn, Ni y Cu y se encuentran asociados con sedimentos síliceos.

ANÁLISIS TEXTURAL

- 1) En el nucleador de caja los nódulos se encontraron en tres posiciones principales: a) sobre sedimentos superficiales, b) parcialmente enterrados y c) enterrados a menos de 10 cm de columna sedimentaria, siendo el tamaño de los nódulos enterrados mayor que el de los nódulos superficiales.
- 2) El tamaño predominante en los nódulos colectados se encontró en el rango de 0 a 2 cm. Los nódulos pequeños se presentan redondeados y esferoidales, mientras que los nódulos grandes, exhiben formas tabulares, discoidales, elongadas e irregulares. La forma más abundante en los nódulos colectados fue la discoidal para texturas lisas y rugosas, en tanto que las formas esferoidales son más abundantes en los nódulos de textura rugosa.
- 3) La abundancia de los nódulos se relaciona con su tamaño y la profundidad en que se encuentran. El tamaño de los nódulos se incrementa al disminuir la abundancia, lo que parece relacionarse con el suministro de metales, lo cual incrementa su crecimiento.
- 4) Las estaciones con mayor abundancia en nódulos pequeños (<4cm) se observan al sur del área de estudio y la abundancia de nódulos grandes (>4cm) se observa en las estaciones del norte. Esto a su vez, se relaciona con la profundidad, el tipo de sedimento superficial, la cantidad de nódulos presentes y el tamaño de mismos.
- 5) Las texturas superficiales lisas son más abundantes en nódulos con tamaños menores que 4 cm de diámetro. En mayores profundidades se relacionan con un constante movimiento rotacional, mientras que las texturas rugosas implican que los nódulos permanecen mayor tiempo en estado de reposo.
- 6) La forma del núcleo es muy importante para el inicio del crecimiento del nódulo, ya que la forma de los nódulos responde a la forma de los núcleos.
- 7) Las concentraciones de arena y limo disminuyen al incrementarse el tamaño de los nódulos polimetálicos. La textura de grano grueso en los sedimentos favorece la formación de nódulos rugosos.

MINERALOGÍA

- 1) El análisis petrográfico de la fracción arenosa del sedimento colectado revela tres principales componentes: autígenos (micronódulos), biógenos (radiolarios y diatomeas) y terrígenos (fragmentos de pómez, fragmentos de roca volcánica, vidrio volcánico, cuarzo y plagioclasas). Las estaciones asociadas con sedimentos síliceos se encuentran al sur del área de estudio mientras que las estaciones asociadas con sedimentos pelágicos limo arcillosos se ubican al norte.

- 2) La abundancia en micronódulos se incrementa en los sedimentos pelágicos limo arcillosos del norte del área de estudio. La textura superficial de los nódulos parece estar relacionada con el tipo de sedimento, pues los nódulos con superficie rugosa se observan en sedimentos con abundantes radiolarios, mientras que la textura lisa se observa en nódulos asociados con sedimentos superficiales arcillosos.
- 3) Los núcleos encontrados dentro de los nódulos son fragmentos de pómez, micronódulos, radiolarios, agregados de biógenos, agregados de arcillas y polinúcleos formados por macronódulos, estos últimos originando texturas botroidales.
- 4) La mineralogía de los nódulos polimetálicos está constituida en su mayoría por 2 fases pobremente cristalinas, cuyo origen es principalmente diagenético (birnessita y asbolán) y en menor proporción por la fase hidrogénica (vernadita) con alguna contribución de material detrítico entre ellos cuarzo, feldespatos y esmectita ésta última probablemente también de origen autigénico.
- 5) La fase birnessita es un mineral que se encuentra en los nódulos muy posiblemente como resultado de la deshidratación de la muestra y que inicialmente pudo ser todorokita.
- 6) Los nódulos grandes con texturas rugosas están enriquecidos en Mn, Ni, Cu y Mo, mientras que los nódulos pequeños con texturas lisas, están enriquecidos en Co y Fe y contienen vernadita como mineral más abundante.
- 7) Dentro de las microestructuras presentes en el crecimiento de los nódulos están la laminación concéntrica de birnessita-asbolán alternadas con vernadita, crecimientos botroidales y dendríticos de birnessita, y crecimientos coliformes de asbolán y vernadita, éstos últimos han sido asociados con detritus biogénicos que actúan como sustrato para el depósito de minerales de Fe y Mn.
- 8) Los feldespatos tienen una procedencia basáltica, mientras que el cuarzo posiblemente sea transportado eólicamente desde afloramientos de dunas del Desierto de Sonora y Baja California.
- 9) El Si y el Al que se encuentran dentro de los nódulos se relacionan con cuarzo, aluminosilicatos y detritus biogénicos.
- 10) Aunque la mineralogía de los óxidos de manganeso no es totalmente indicativa de la génesis de éstos, las relaciones de los elementos mayores (Mn, Fe, Al y Si) y los elementos traza (Co, Ni, Cu) revelan que el componente hidrogénico de los sedimentos pelágicos está caracterizado por altas concentraciones de Co y Fe mientras que el diagenético se caracteriza por abundancia en Mn, Ni, y Cu.
- 11) Los nódulos al norte del área de estudio presentan un crecimiento hidrogénico, mientras que los del sur del área de estudio presentan un crecimiento diagenético. Los nódulos asociados con sedimentos silíceos presentan una mayor relación Mn/Fe como la observada al sur del área de estudio.

GEOQUÍMICA

- 1) Las concentraciones de Si y Al se incrementan hacia el norte en los nódulos y los sedimentos asociados, mientras que Na y K se incrementan hacia el sur en nódulos y el Na únicamente en

sedimentos. El enriquecimiento de estos metales está relacionado con sedimentos pelágicos limo arcillosos al norte del área de estudio.

2) La presencia de micronódulos en el sedimento es responsable de que la asociación de Mn con Cu y Ni sea similar en nódulos y en sedimentos al compartir el mismo material de crecimiento. Los elementos (Mn, Cu, Ni, Zn y Ba) son incorporados preferentemente de la zona ecuatorial de alta productividad mientras que Sc, Co, As, Hf, Th y tierras raras se asocian con los oxihidróxidos de Fe.

3) El Si, Al, Ca, Na y K están relacionados con los aluminosilicatos, mientras que Mn, Fe, Ni, Cu y Co se asocian con nódulos y micronódulos.

4) Las altas concentraciones de Mn, Ni y Cu se presentan en nódulos con textura rugosa. En contraste, los nódulos de textura lisa presentan mayor concentración de Fe y Co.

5) Los elementos menores Co, Ni, Cu, Zn, As, Sb, Pb, V y Th se encuentran enriquecidos en los nódulos polimetálicos, mientras que sólo los sedimentos de esta zona se encuentran enriquecidos en Sc, Cr, Rb y Ba.

6) Las concentraciones de Mn exceden en 7:1 a las de Fe, el Co se encuentra en cantidades menores que 0.27%, el Ni (>0.9%), el Cu (entre 0.5% y 1.02%) y el Zn (>0.08%) por lo que se correlaciona con un origen diagenético con posible influencia hidrogénica.

7) Las altas relaciones Mn/Fe y altas concentraciones de Ni y Cu contenidas en los nódulos se encuentran generalmente asociadas con sedimentos silíceos al sur del área de estudio. Esto refleja la influencia de la diagénesis de los componentes biogénicos y la consiguiente migración de Mn, Ni y Cu a través del agua intersticial del sedimento.

8) La composición química de los nódulos está caracterizada por valores de Mn mayores que 18% y de Fe entre 3 y 5% con una relación de Mn/Fe variable entre 4.2 y 8.8 lo que indica el origen predominantemente diagenético en el área de estudio, con algunos aportes de material hidrogénico hacia el norte del área de estudio con relaciones Mn/Fe entre 3 y 5 correspondientes.

9) Al norte del área de estudio se tienen las mayores concentraciones de tierras raras en nódulos en donde el componente hidrogénico resulta más importante que el diagenético.

10) La principal diferencia al normalizar los sedimentos y los nódulos con NASC (North American Shale Composite) se tiene con la anomalía positiva de Ce en los nódulos y negativa en los sedimentos asociados, enriqueciéndose en tierras raras en los nódulos.

REFERENCIAS

- Abouchami, W., Galer, S.J.G., Koschinsky, A., 1999. Pb and Nd isotopes in NE Atlantic Fe–Mn crusts: proxies for trace metal paleosources and paleocean circulation. *Geoch. et Cosmochim. Acta.* 63: 1489–1505.
- Achurra L.E., Lacassie J.P., Le Roux J.P., Marquardt C., Belmar M., Ruiz-del-Solar J., Ishman S.E., 2009. Manganese nodules in the Miocene Bahía Inglesa Formation, north-central Chile: Petrography, geochemistry, genesis and palaeoceanographic significance. *Sediment. Geol.* Article in Press, 1-12.
- Ammann A.A., 2007. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): a versatile tool. *J. Mass Spectrom.* 42: 419–427.
- Archer A.A., 1981. *Deepsea mining*: Edited by Judith T. Kildow. MIT Press Cambridge MA, USA and London. Mar. Pol. 5(1): 89-90.
- Aplin, A.C., and Cronan D.S., 1985. Ferromanganese oxide deposits from the Central Pacific Ocean, II. Nodules and associated sediments, *Geoch. et Cosmochim. Acta.* 49: 437-451.
- Atlas de México. 1990. Mapa 1.1.1
- Banakar, V.K., Pattan J.N., and Jauhari P., 1989. Size, surface texture, chemicals composition and mineralogy interrelations in ferromanganese nodules of Central Indian Ocean, *Indian. Jour. Mar. Sci.* 18 (3):201-203.
- Banerjee, R., and Miura, H., 2001, Distribution pattern and morphological relationships of manganese nodules from Central Indian Ocean basin: *Geo-Mar. Lett.* 21: 34–41.
- Banerjee, R., Iyer, S.D., and Dutta, P., 1991. Buried nodules and associated sediments from the Central Indian Basin., *Geo-Mar Letts.* 11:103-107.
- Banerjee R., Roy S., Dasgupta S., Mukhopadhyay S., Miura H., 1999. Petrogenesis of ferromanganese nodules from east of the Chagos Archipelago, Central Indian Basin, Indian Ocean. *Mar. Geol.* 157:145–158.
- Bartolomé de la Peña, R., 2002. *Evolución Tectónica del Margen Continental Oeste de México: Fosa Mesoamericana y Golfo de California.* Universidad de Barcelona. Tesis Doctoral.
- Baturin, G.N., 1988. *The Geochemistry of Manganese and Manganese Nodules in the Ocean.* D. Reidel, Dordrecht. 342p.
- Bernd G. Hermann J. Becker, Horst U. Oebius., 2001. Geotechnical and sedimentological investigations of deep-sea sediments from a manganese nodule field of the Peru Basin. *Deep-Sea Res. II.* 48: 3593–3608.
- Bischoff J. L., Piper D. Z. and Kam L., 1981. The aluminosilicate fraction of North Pacific manganese nodules. *Geoch. et Cosmochim. Acta.* 45:2047-2063.
- Bonatti, E.; Kraemer T.; Rydell, H. 1972. Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits. En Horn, D.R. (ed.), *Ferromanganese deposits on the ocean*: Harriman, Aren House, pp. 149–166.
- Cabrera R.M., Carranza E.A. y Olivares C. M. En prensa. Morphology and texture of polymetallic nodules and their association with sediments of the Mexican Pacific. *Mar. Geores. and Geotech.*
- Calvert, S.E., and Piper, D.Z., 1984. Geochemistry of ferromanganese nodules from DOMES Site A north equatorial Pacific: multiple diagenetic sources in the deep sea. *Geoch. et Cosmochim. Acta.* 48: 1913-1929.
- Calvert, S.E. and Pedersen, T.F., 1993, Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments, implications for the geological records: *Mar. Geol.* 113(1-2): 67-88.

- Canet, C.; Prol, L. R.M.; Proenza, J.; Rubio, R.M.A.; Forrest, M.; Torres, V.M.A.; y Rodríguez D. A.A., 2005. Mn–Ba–Hg Mineralization at shallow submarine hydrothermal vents in Bahía Concepción, Baja California Sur, Mexico. *Chem. Geol.* 224: 96–112.
- Canet, C., Prol, L.R.M., Bandy, W.L., Schaaf, P., Linares, C., Camprubí, A., Tauler, E., Mortera, G. C., 2008. Mineralogical and geochemical constraints on the origin of ferromanganese crusts from the Rivera Plate (western margin of Mexico). *Mar. Geol.* 251:47–59.
- Carranza E. A., 1987. Investigación sobre origen, procesos y distribución de minerales del piso oceánico del Pacífico en la zona económica exclusiva de México. Informe técnico final. Proyecto UNAM-CONACYT, ICMyL, UNAM.
- Carranza E. A., Márquez G.A.Z. y Morales D. E. A., 1987. Distribución y características físicas externas de nódulos polimetálicos en el sector central del Pacífico Mexicano. *Bol. Mineral.* 3(1):78-94.
- Carranza E. A. y Rosales H. L., 2003. Los Nódulos Polimetálicos de la Zona Económica Exclusiva de México. *Rev. Soc. Mex. Hist. Nat.* 1:1-8.
- Carranza E., A., Rosales H.L., Villaseñor C.M.G., Lozano S.R. y Y. Hornelas O., 1986. Sulfuros metálicos submarinos al sur de la Península de Baja California, México. *An. Inst. Cienc. del Mar y Limnol. UNAM.* 13(1):287-296.
- Carranza E., A., Rosales H.L., Aguayo C.J., Hornelas O. Y. y Lozano S.R., 1990. Geochemical study of hydrothermal core sediments and rocks from the Guaymas Basin, Gulf of California. *Appl. Geochem.* 5:77-82.
- Carretero, L. M. I y Pozo, R. M., 2007. *Min. Apl. Sal. Med. Amb. Madrid- España.* Thomson. 311p.
- Claude, C., Suhr, G., Hofmann, A.W., Koschinsky, A., 2005. U–Th chronology and paleoceanographic record in Fe–Mn crusts from the NE Atlantic over the last 700 ka. *Geoch. et Cosmochim. Acta.* 69:4845–4854.
- Craig, J., 1979. The relationship between bathymetry and ferromanganese deposits in the North Equatorial Pacific. *Mar. Geol.* 29: 165-186.
- Craig, J.R.; y Vaughan. L., 1994. *Ore Microscopy and Ore Petrography.* Ed. John Wiley and Sons, 2^a. ed. Singapur.
- Crerar, D.A.; Namson, J.; Chyi, M.S.; Williams, L.; Feigenson, M.D., 1982. Manganiferous cherts of the Franciscan assemblage: I. General geology, ancient and modern analogues, and implications for hydrothermal convections at ocean spreading centers. *Econ. Geol.* 77: 519-540.
- Cronan, D. S., 1973. Manganese nodules in sediments cored during Leg 16, Deep Sea Drilling Project. In van Andel, T. H., Heath, G. R., *Init. Repts. DSDP, 16:* Washington (U.S. Govt. Printing Office), 605-608.
- Cronan, D.S., 1977. Deep-sea nodules: distribution and geochemistry. In: Glasby G.P. (ed.) *Marine Manganese Deposits.* Elsevier Oceanography Series: 15, Elsevier, Amsterdam, 11-44.
- Cronan, D.S., 1980. *Underwater Minerals,* Academic Press, London, 121-195.
- Cronan, D. S., 2000. *Handbook of Marine Mineral Deposits.* Boca Raton, Florida CRC Press. 406 pp.
- Cronan, D.S. and Tooms, J.S., 1969. The geochemistry of manganese nodules and associated pelagic deposits from the Pacific and Indian oceans. *Deep Sea Res.* 16:335-359.
- Cronan, D.S., and Moorby, S.A., 1981. Manganese Nodules and other ferromanganese oxide deposits from the Indian Ocean. *Journ. Geol.Soc. London.* 139:527-539.
- Cronan S. D. , Rothwell G., Croudace I. 2010. An ITRAX Geochemical Study of Ferromanganiferous Sediments from the Penrhyn Basin, South Pacific Ocean. *Mar. Geores. & Geotech.* 28(3): 207-221.
- Díaz ,R. A. A., 2009. Metalogenia del Área Mineralizada en Manganeso de Bahía Concepción, Baja California Sur. Tesis de Maestría. Instituto de Geología UNAM.

- Dubinin, A.V and Saval'nov, V.N., 2000. Geochemistry of rare earth elements in micro and macronodules from the pacific bioproductive zone. *Lithol. Miner. Resour.* 35:19-31.
- Dubinin, A.V and Saval'nov, V.N. 2001. Geochemistry of the manganese ore process in the ocean: evidence from rare earth elements. *Lithology and Mineral Resources* 38, 19-31.
- Dubinin, A.V., Skorniyakova, N.S., Strekopytov, S.V., and Volkov, I.I., 1997. Geochemistry of Rare Earth Elements in Nodules and Host Sediments in the Northern Equatorial Pacific, *Litol. Polezn. Iskop.* 32 (2):199–211. *Lithol. Miner. Resour. (Engl. Transl.)* 32(2):172–183.
- Dubinin, A.V., Sval'nov, V.N., and Uspenskaya, T. Yu., 2008. *Lithol. Miner. Resour.* 43(2): 99–110.
- Duliu, O.G., Tufan, M.S. and Szobotka, S.A., 1997. Computer axial tomography investigation of polymetallic nodules. *Mar. Geol.* 138: 303-311.
- Dymond, J., 1981. Geochemistry of Nazca Plate surface sediments: and evaluation of hydrothermal, biogenic, detrital and hydrogenous sources. *Geol. Soc. of Amer. Memoir* 154: 133-173.
- Dymond, J y Eklund, W., 1978. A microprobe study of metalliferous sediment components Earth and Plan. *Sci. Lett.* 40: 243-251.
- Dymond, J., Lyle, M., Finney, B., Piper, D.Z., Murphy, K., Conrad, R., and Piasias, N., 1982. Ferromanganese nodules from MANOP sites H,S, and R- control of mineralogical and chemical composition by multiple accretionary processes, *Geoch. et Cosmochim. Acta.* 46:1053-1060.
- Dymond, J., Piper, D. Z., Lyle, M., Finney, B., Murphy, K., Conrad, R. and Piasias, N., 1984. Ferromanganese nodules from MANOP site H-control of mineralogical and chemical composition by multiple accretionary processes. *Geoch. et Cosmochim. Acta.* 55: 931-950.
- Dymond, J., Suess, E., Lyle, M., 1992. Barium in deep-sea sediment: a geochemical proxy for paleoproductivity. *Paleocean.* 7:163–181.
- Edwards, K.J., Bach, W., McCollom, T.M., 2005. Geomicrobiology in oceanography: microbe–mineral interactions at and below the seafloor. *Trends in Microbiol.* 13: 456–494.
- Eldersfield, H., 1977. The form of manganese and iron in marine sediments. In: Glasby G.P. (ed) *Marine Manganese Deposits*, Elsevier Oceanographic Series: 15, Elsevier, Amsterdam, 269-290.
- Elderfield, H. and Greaves, M.J., 1981. Negative cerium anomalies in the rare earth element patterns of oceanic ferromanganese nodules. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 55: 163-170.
- Feely, R.A., Trefry, J.H., Massoth, G.J. and Metz, S., 1991. A comparison of the scavenging of phosphorus and arsenic from seawater by hydrothermal iron oxyhydroxides in the Atlantic and Pacific Oceans. *Deep-Sea Res.* 38:617- 623.
- Folk, R.L., 2002. *Petrology of sedimentary rocks.* Hemphill Publishing Company. Austin Texas. 179p.
- Francheteau, J., Needham, H.D., Choukroune, P., Juteau, T., Seguret, M., Ballard, R.D., Fox, P.J., Normark, W., Carranza, A., Córdoba, D., Guerrero, J., Rangin, C., Bougault, H., Cambon, P. and Hekinian, R., 1979. Massive deep-sea sulphide ore deposits discovered on the East Pacific Rise. *Nature.* 277:523-528.
- FrondeL, C., Marvin, U., and Ito, J., 1960. New Occurrences of todorokite. *Ameri. Mineral.* 45: 1167-1173.
- Ghosh, A.K. and Mukhopadhyay, R., 1995 Large philipsite crystal as ferromanganese nodule nucleous. *Geo-Mar Letts*, 15: 59-62.
- Giovanoli, R., 1980. Vernadite is random-stacked bimesite. *Mineral. Deposita*, 15: 251-253.
- Glasby, G.P., 1977a. *Marine Manganese Deposits.* Elsevier Oceanography Series. Amsterdam, 523 p.
- Glasby, G.P., 1977b. Why manganese nodules remain at the sediment-water interface. *N. A. J. Sci.*, 20:187-190.

- Glasby, G.P. and Thijssen, T., 1982. Control of the mineralogy and composition of marine manganese nodules by the supply of divalent transition metal ions. *Neues Jahrb., Mineral.* 145: 291-307.
- Glasby, G.P., 1988. Manganese deposition through geological time: Dominance of the Post-Eocene environment. *Ore Geol. Rev.* 4:135-144.
- Glasby, G.P., Meylan, M.A., Margolis, S.V., and Bäcker, H., 1980. Manganese Deposits of the Southwestern Pacific Basin. In: J.M, Varentsov and Gy, Grasselly (Editors). *Geology and Geochemistry of Manganese.* Hung. Acad. Sci., Budapest, Vol. 3:137-183.
- Glasby, G.P., Stoffers, P., Sioulas, A., Thijssen, T. and Friedrich, G., 1982. Manganese nodule formation in the Pacific Ocean: a general theory. *Geo-Mar. Lett.*, 2: 47-53.
- Glasby, G.P., Gwozdz, R., Kunzendorf H., Friedrich G. and Thiessen T. 1987. The distribution of rare earth and minor elements in manganese nodules and sediments from the equatorial and S.W. Pacific. *Lithos* 20:97-113.
- Goldberg, E. D. and Arrhenius, G., 1958. Chemistry of Pacific pelagic sediments. *Geoch. et Cosmochim. Acta.* 13:153-212.
- González F.J., Somoza L., Lunar R., Martínez F.J., Martín R. J.A., Torres T., Ortiz J.E., Díaz-del-Río V., 2010. Internal features, mineralogy and geochemistry of ferromanganese nodules from the Gulf of Cadiz: The role of the Mediterranean Outflow Water undercurrent. *Journ. Mar. Syst.* 80:203–218.
- Gross, G. A. and McLeod, C.R. 1987. *Metallic Mineral on the Deep Seabed.* Geological Survey of Canada, 86-21, 65pp.
- Guo, S., Sun W., Chen Y. 1990 Mineralogy of manganese nodules from Northern Equatorial Pacific Ocean. *Abstracts 15th General Meeting IMA, Beijing.* 1: 253-254.
- Gupta, S.M., 1995. Paleogene Hardgrounds and associated intraclast lag deposits as the substrates of ferromanganese crusts and nuclei of nodules: Inference of abyssal current in the Central Indian Ocean. *Journ. Paleont. Soc. India,* 40: 77-86.
- Halbach, P and Özkara, M., 1979. Morphological and geochemical classification of deep sea ferromanganese nodules and its genetic interpretation. In: *Proc. Int. Colloq. Genesis of Manganese nodules.* CNRS. Paris. 77-88pp.
- Halbach, P., Scherhag, C., Hebisch, U. and Marchig, V., 1981. Geochemical and mineralogical control of different genetic types of deep-sea nodules from the Pacific Ocean. *Mineral Deposita,* 16:59-84.
- Hein, J.R., Bohrsen, W.A., Schulz, M.S., Noble, M., Clague, D.A., 1992. Variations in the fine-scale composition of a central Pacific ferro-manganese crust: paleoceanographic implications. *Paleocean.* 7:63–77.
- Hein, J.R., Koschinsky, A., Halbach, P., Manheim, F.T., Bau, M., Jung-Keuk, K., Lubick, N., 1997. Iron and manganese oxide mineralization in the Pacific. In: Nicholson, K., Hein, J.R., Bühn, B., Dasgupta, S. (Editors), *Manganese mineralization: geochemistry and mineralogy of terrestrial and marine deposits.* Geological Society Special Publication No. 119, 123–138pp.
- Hein, J.R. 2001. Cobalt-rich ferromanganese crusts: global distribution, composition, origin and research activities. In: ISA (Ed) *Minerals other than polymetallic nodules of the International Seabed Area.* Workshop Report, Kingston, Jamaica: 188–272.
- ISA, 2002. *Polymetallic massive sulphides and cobalt-rich ferromanganese crusts status and prospects.* International Seabed Authority. Technical Study: No. 2. Kingston, Jamaica.
- ISA, 2009. *A Geological Model of polymetallic nodule deposits in the Clarion-Clipperton Fracture Zone.* International Seabed Authority. Technical Study 6. Kingston, Jamaica.

- Iyer, S.D. and Sharma, R., 1990. Correlation between Occurrence of Manganese Nodules and rocks in a part of the Central Indian Ocean Basin, *Mar. Geol.* 92: 127-138.
- Jauhari, P., 1987. Classification and inter-element relationships of ferromanganese nodules from the Central Indian Ocean Basin. *Mar. Min.* 6:419-429.
- Jauhari, P., 1989. Variability of Mn, Fe, Ni, Cu and Co in manganese nodules from the Central Indian Ocean Basin: *Mar. Geol.* 86: 237-242.
- Jauhari, P., 1990. Relationship between morphology and composition of manganese nodules from the Central Indian Ocean. *Mar. Geol.* 92:115-125.
- Jauhari, P. And Pattan, J.N., 2000. Ferromanganese nodules from the central Indian Ocean basin. In: Cronan DS (ed) *Handbook of marine mineral deposits*. CRC, Boca Raton, 171-195pp.
- Jeong ,K.S., Kang, J.K and Chough, S.K., 1994. Sedimentary processes and manganese nodule formation in the Korea Deep Ocean Study (KODOS) area, western part of Clarion-Clipperton fracture zones, northeast equatorial Pacific. *Mar.Geol.* 122:125-150.
- Johnson, D.A., 1972. Eastward-flowing bottom currents along the Clipperton Fracture Zone. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts*, 19(3): 253-256.
- Jung, H. S., Lee, C. B., Jeong, K. S., and Kang, J. K. 1998. Geochemical and mineralogical characteristics in two-color core sediments from the Korea Deep Ocean Study (KODOS) area, NE equatorial Pacific. *Mar. Geol.* 144:295- 309.
- Jung, H. S., and Lee, C. B., 1999. Growth of diagenetic manganese nodule in oxic deep-sea sedimentary environment at the Korea Deep Ocean Study (KODOS) area, NE equatorial Pacific. *Mar. Geol.* 157:127-144.
- Jung, H.S., Jeong, K.S. and Chu, Y. S. 2001. Role of Siliceous Fossil Dissolution in Downcore Variations of Grain Size and Water Content: Western Margin of Clarion-Clipperton Fracture Zone, NE Equatorial Pacific. *Mar. Geores. and Geotech.* 19:181-195.
- Kasten, S., Glasby, G.P., Schulz, H.D., Friedrich, G. and Andreev S.I. 1998. Rare earth elements in manganese nodules from the South Atlantic Ocean as indicators of oceanic bottom water flow. *Mar. Geol.* 146: 33-52.
- Kato Y., Fujinaga, K., Nakamura, K., Takaya, Y., Kitamura, K., Ohta, J., Toda, R., Nakashima, T. and Iwamori, H., 2011. Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements. *Nature Geosc.* 1-5.
- Knoop, P.A., Owen, R.M., and Morgan, C.L., 1998. Geochemical analysis of manganese nodules from the Clarion-Clipperton Zone of the north eastern Tropical Pacific Ocean. *Mar. Geol.* 147: 1-12.
- Kotlinsky, R. and , V., 2006. Buried and surface polymetallic nodule distribution in the Eastern Calrion-Clipperton Zone: main distinctions and similarities. *Advances in Geosciences*. Ed Yun Tai Chen. Vol. 9 Solid Earth. Ocean Science and Atmospheric Science. World Scientific Publishing Company.
- Kunzendorf, H., Gwozdz, R., Glasby, G.P., Stoffers, P. and Renner, R.M. 1989. The distribution of rare earth elements in manganese micronodules and sediments from the equatorial and southwest Pacific. *Appl. Geochem.* 4: 183-193.
- Kunzendorf, H., Glasby, G.P., Stoffers, P. and Pliiger, W.L. 1993 The distribution of rare earth and minor elements in manganese nodules, micronodules and sediments along an east-west transect in the southern Pacific. *Lithos.* 30:45-56.
- Krumbein, W.C., 1941. Measurements and geological significance of shape and roundness of sedimentary particles. *Journ. Sedim. Petrol.* 11: 64-72.

- Lalou, C., UteMuñch, Halbach, P., Jean L.R., 1998. Radiochronological investigation of hydrothermal deposits from the MESO zone, central Indian Ridge. *Mar. Geol.* 149:243–254.
- Lavelle, J.W., Cowen, J.P. and Massoth, G.J., 1992. A model for the deposition of hydrothermal manganese near mid-ocean ridge crests. *Journ. Geophys. Res.* 97: 7413-7427.
- Lei G. I. y Boström, K., 1995. Mineralogical control on transition metal distributions in marine manganese nodules. *Mar. Geol.* 123: 253-261.
- Lisitzin, A. P., 1972. Sedimentation in the world ocean: *Soc. Econ. Paleontol. Mineral. Spec. Publ.* 17.
- Lonsdale, P., 1989. Geology and tectonic history of the Gulf of California, in Winterer, E. L., Hussong, D. M., Decker, R. W. (Editors), *The Eastern Pacific Ocean and Hawaii: Boulder, Colorado, EUA, Geological Society of America.* 499–521pp.
- Lonsdale, P. and Smith, S.M., 1980. "Lower insular rise hills" shaped by a bottom boundary current in the mid Pacific. *Mar. Geol.*, 34: M19-M25.
- Lowenstam, H.A. and Weiner, S., 1989. *On Biomineralization.* Oxford University Press.
- Lozano S.R, Altuzar C.P., Carranza E.A. y Rosales H.L., 1989. Distribución de minerales en la fracción arcillosa de sedimentos del Pacífico central mexicano. *An. Inst. Cienc. Mar y Lim.* 19(2):123-130.
- Mallik, T. K., 1980. Macro and micromorphology of some manganese nodules from the Indian Ocean. *Mar. Geol.* 34: M45-M56
- Mangini, A, Segl, M., Glasby, G.P., Stoffers, P. and Plüger, W.L., 1990. Element accumulation rates in and growth histories of manganese nodules from the Southwestern Pacific Basin. *Mar. Geol.* 94:97-107.
- Mantyla, A.W., 1975. On the potential temperature in the abyssal Pacific Ocean. *Journ. of Mar. Res.* 33: 341–354.
- Mantyla, A.W. and Reid, J.L., 1983. Abyssal characteristics of the World Ocean waters. *Deep-Sea Res.* 30: 805–833.
- Martin, B.A and Lallier, V.E., 1993. Ash Layers and pumice in the central Indian Basin: Relationship to the formation of manganese nodules. *Mar. Geol.* 115:307-329.
- Martínez, L.M., 1989. Paleocenostratigrafía y bioestratigrafía cuaternaria de policistinos en la región suroccidental del Golfo de California. Tesis UACPyP del CCH, UNAM, México.
- Martinez, F. J. y Lunar, R., 1992. Mineralizaciones hidrotermales submarinas. *Mundo Científico.* 128(12): 808- 815.
- Melgarejo, J.C., Proenza, J.A., Salvador, S., Llovet, X., 2010. Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en la exploración y la explotación minera. *Bol. Soc. Geol. Mex.* 62 (1): 1-23.
- Mellin, T. and Lei, G., 1993. Stabilization of Mn²⁺-manganates by interlayer cations and hydrothermal treatment: Implications for the mineralogy of marine manganese concretions. *Mar. Geol.*, 115: 67-83.
- Mero, J., 1962. Ocean-floor manganese nodules. *Econ. Geol.* 57, 747–767.
- Mills, R.A.; Eldefield, H. 1995. Rare earth element geochemistry of hydrothermal deposits from the active TAG mound, 26°N Mid- Atlantic Ridge. *Geoch. et Cosmoch. Acta.* 59: 3511-3524.
- Moore, W.S., 1984. Thorium and radium isotopic relationships in manganese nodules and sediments at MANOP site S. *Geoch. et Cosmochim. Acta.* 48: 987-992.
- Moore, W.S., Ku, T.L., Macdougall, J.D., Burns, V.M., Burns, R.G., Dymond, J., Lyle, M., Piper, D.Z., 1981. Fluxes of metals to a manganese nodule: radiochemical, chemical, structural and mineralogical studies. *Earth Planet. Sci. Lett.* 52: 151– 171.

- Morgan, C.L., Nichols, J.A., Selk, B.E., Toth, J., and Wallin, C., 1993., Preliminary analysis of exploration data from Pacific deposits of manganese nodules., *Mar. Georesour. and Geotech.* 11: 1.
- Morgan, Charles L., 2000. Resource Estimates of the Clarion –Clipperton Manganese Nodule Deposits., In: *Handbook of Marine Mineral Deposits.* Cronan David (Editor) 145-170pp.
- Müller, P.J., Hartmann, M and Suess, E., 1988. The chemical environment of pelagic sediments. In: P. Halbach, G Friedrich and U. Von Stackelberg (Editors) *The Manganese Nodule Belt of the Pacific Ocean.* Enke, Stuttgart, pp 70-90;
- Murray, J. 1878. On the distribution of volcanic debris over the seafloor of the oceans, its character, source and some of the products of its desintegration and descomposition. *Proceeding Royal Society of Edinburgh.* 9: 247-261.
- Murray. J., and Renard, A.F., 1891. Deep sea deposits.HMSO. *Rep.Sci.Results Explor. Voyage HMS Challenger.*1873-1876, 525pp.
- Murray, J. and Irvine, R. 1895. On the manganese oxide and manganese nodules in marine deposits. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh.* 37: 721-742.
- Murray, J. and Renard, A.F. 1891. Report on the deep sea deposits. In: Thompson, C.W. (ed) *Report of the voyage of the HMS Challenger,* Eyre and Spottiswood, London, 525 pp.
- Nath, B.N., Balam, V., Sudhakar, M. and Pliiger, W.L., 1992. Rare earth element geochemistry of ferromanganese deposits of the Indian Ocean. *Mar. Chem.*, 38: 185-208.
- Nath, B.N., Roelandts I.,Sudhakar M.,Plüger W.L. and Balam V., 1994 Cerium anomaly variations in ferromanganese nodules and crusts from the Indian Ocean. *Mar. Geol.* 120:385-400.
- Nath, N., Plüger, W., Roelands, I., 1997, Geochemical constraints on the hydrothermal origin of ferromanganese encrustations from the Rodriguez Triple Junction, Indian Ocean, in Nicholson, K., Hein, J. R., Bühn, B., Dasgupta, S. (eds.), *Manganese mineralization, geochemistry and mineralogy of terrestrial and marine deposits:* London, Geological Society Special Publication. 119:199–212
- Ostrooumov, M., 2009. *Mineralogía Analítica Avanzada.* Sociedad Mexicana de Mineralogía. Morelia, Mich. México. 274pp.
- Ostwald, J. 1984. Ferruginous vernadite in an Indian Ocean ferromanganese nodule. *Geol. Mag.* 121 (5): 483-488.
- Pattan, J. N. and Parthiban, G., 2011. Geochemistry of ferromanganese nodule-sediment pairs from Central Indian Ocean Basin. *Journ. Asian Earth Sci.* 40(2):569-580.
- Pautot, G. and Hoffert, M., 1984. Les nodules du pacifique central dans leur environnement géologique. Campagnes copano – 1979. *Publications du Centre National pour l'exploitation des océans.* Résultats des Campagnes à la Mer - N° 26.
- Piper, D., and Williamson, M.E., 1981. Mineralogy and composition of concentric layers within a manganese nodule from the north pacific ocean. *Mar. Geol.* 40:255-268.
- Ramírez, A.G., 1987. Estudio de sedimentos del piso oceánico en un sector del Pacífico Oriental. *Fac. Ing. UNAM.* Tesis profesional.
- Rankin, P.C. and Glasby, G.P., 1979. Regional distribution of rare earth and minor elements in manganese nodules and associated sediments in the Southwest Pacific and other localities. In: J.L. Bischoff and D.Z. Piper (Editors), *Marine Geology and Oceanography of the Pacific Manganese Nodule Province.* Plenum, New York, N.Y., 681- 697pp.
- Rao, V.P., 1987, Mineralogy of polymetallic nodules and associated sediments from the Central Indian Ocean Basin: *Mar. Geol.* 74: 151–157.

- Rea, D. K., and S. A. Hovan. 1995. Grain size distribution and depositional processes of the mineral component of abyssal sediments: Lessons from the north Pacific. *Paleocean.* 10:251-258.
- Reddy, M.P.M., 2001. *Descriptive physical oceanography.* A.A. Balkema Publishers. India. 231 pp.
- Reid, J.L. and Lonsdale, P.F., 1974. On the flow of water through the Samoan Passage. *Journ. Phys. Ocean.* 4: 58-73.
- Rodríguez, D. A.A., 2009. Metalogenia del Área Mineralizada en Manganeso de Bahía Concepción, Baja California Sur. Tesis de Posgrado. Maestría en Ciencias. Instituto de Geología, UNAM. México.
- Rodríguez, G. M., 1982. *La difracción de los rayos X.* Alhambra. Madrid.
- Rona, P. A., 2008. The changing vision of marine minerals. *Ore Geol. Rev.* 33: 618-666.
- Rosales, H. M. T. L., 1989. Investigación sobre origen, procesos y distribución de nódulos polimetálicos en una porción del Pacífico Central Mexicano. Tesis doctoral. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología. UNAM.
- Rosales H. L. and Carranza E. A., 1990. Polymetallic Nodule Study from the Oceanic Area near Clarion Island Mexico. *Mar. Min.* 5: 355-364.
- Rosales H., L., and Carranza E. A., 1993. Geochemistry of deep-sea surface sediments from the Pacific manganese nodule province near Clarion Island, Mexico. *Mar. Geores. & Geotech.* 11:201-211.
- Rosales H. L. and Carranza E. A., 2001., Geochemistry of deep-sea sediment cores and their relationship with polymetallic nodules from the north-eastern Pacific. *Mar. Freshwater Res.* 52:259-266.
- Roy, S., Somnath, D., Subirmukhopadhyay, and Masato, F. 1990. Atypical ferromanganese Nodules from Pelagic Areas of the Central Indian Basin, Equatorial Indian Ocean. *Mar. Geol.* 92: 269-283.
- Schulz, H. D. y Zabel, M. (Editors). 2006. *Marine Geochemistry.* 2nd revised, updated and extended edition. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Germany. 574pp.
- Skorniyakova, N.C., Uspenskaia, T. Yu., Goroshkov, A.I. and Sivtsov, A.V., 1990. Iron-manganese concretions of Indian Ocean's Central depression. *Izv. Acad. Nauk SSSR, Ser. Geol.*, 6:117-120.
- Sorem, R.K. and Fewkes, R.F., 1979. *Manganese Nodules. Research Data and Methods of Investigation.* Plenum Press, New York.
- Stoffers, P., Glasby, G. P., Thijssen, T., Shrivatsava, P. C. Melguen, M. 1981. The geochemistry of coexisting manganese nodules, micronodules, sediments and pore water from five areas in equatorial and southwest Pacific. *Chem Erde* 40, 273-293.
- Toth, J.R. 1980. Deposition of submarine crust rich in manganese and iron. *Geological Society. American Bulletin.* I, 91: 44-54.
- Toyoda, K., and Masuda, A., 1990. Sedimentary environments and chemical composition of Pacific pelagic sediments. *Chem. Geol.* 88:127-141.
- Toyoda, K., Nakamura, Y. and Masuda, A. 1990. Rare earth elements of Pacific pelagic sediments. *Geoch. et Cosmochim. Acta.* 54: 1093-1103.
- Usui, A. 1979. Nickel and copper accumulation as essential elements in 10 Å manganite of deep-sea manganese nodules. *Nature* 279:411-413.
- Usui, A., 1983. Regional variation of manganese nodule facies on the Wake Tahiti transect: Morphological, chemical and mineralogical study. *Mar. Geol.* 54:27- 51.
- Usui, A., Nishimura, A. and Mita, N., 1993. Composition and growth history of surficial and buried manganese nodules in the Penrhyn Basin, Southwestern Pacific. *Mar. Geol.* 114: 133-153.

- Usui, A. and Someya, M., 1997. Distribution and composition of marine hydrogenetics and hydrothermal manganese deposits in the north west Pacific. In: *Manganese Mineralization: Geochemistry and mineralogy of terrestrial deposits*. Geological Society, London, Special Pub. 119:177-198.
- Usui, A. and Okamoto, N., 2010. Geophysical and Geological Exploration of Cobalt-rich Ferromanganese Crusts: An Attempt of Small-Scale Mapping on a Micronesian Seamount. *Mar. Georesour. & Geotech.* 28(3): 192-206.
- Uspenskaya, T.Yu., Goroshkov, A.I. and Sivtsov A.V., 1987. Mineralogical composition and internal structure of the Fe-Mn nodules of Clarion-Clipperton fault zone. *Izv. Acad. Nauk SSSR, Ser. Geol.* 3: 91-110.
- Uspenskaya, T.Yu., Goroshkov, A.I. and Sivtsov, A.V., 1988. Internal structure and mineralogical composition of oceanic concretions. *Izv. Acad. Nauk SSSR, Ser. Geol.*, 4: 88-97.
- Uspenskaya, T.Yu. and Skomyakova, N.S., 1991. *Texture and Structure of Oceanic Ferromanganese Nodules*. Nauka, Moscow.
- Van Adel, T.H., 1975. Mesozoic/Cenozoic calcite compensation depth and the global distribution of calcareous sediments. *Earth. Planet Sci. Lett.* 26: 187-194.
- Victoria, M.A., Girón, G. P., Miranda, V. J C. Salcedo, L.C., 2004. Caracterización química mineralógica de un nódulo de manganeso, proveniente de Santa Rosalía B.C.S y de un nódulo de manganeso y fragmento de costra de cobalto obtenidos en el Pacífico Oriental. In: *Libro de resúmenes de la IV Reunión Nacional de Ciencias de la Tierra*, Qro. México.
- Vineesh, T. C., Nagender, N. B., Banerjee, R., Jaisankar, S. and Lekshmi, V., 2009. Manganese nodule morphology as indicators for oceanic processes in the Central Indian Basin. *International Geol. Rev.* 51(1): 27-44.
- Von Stackelberg, U., 1982. Influence of hiatuses and volcanic ash rains on the origin of manganese nodules of the Equatorial North Pacific. In: P.G. Teleki et. Al. (Editors), *Marine Minerals*. Reidel Dordrecht. 194:189-204.
- Von Stackelberg U., 1984. Significance of benthic organisms for the growth and movement of manganese nodules. *Equatorial North Pacific. Geol. Mar. Lett.*, 4: 37-42.
- Von Stackelberg, U. 1988. Sediments: General view. In P. Halbach, G. Friedrich, and U. Von Stackelberg (Editors). *The manganese nodule belt of the Pacific Ocean* Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag. pp11-115.
- Von Stackelberg, U. and Marchig, V., 1987. Manganese nodules from the equatorial North Pacific Ocean. *Geol. Jahrb., Reihe D*, 87: 13-227.
- Von Stackelberg U., and Beiersdorf H., 1991. The formation of manganese nodules between the Clarion and Clipperton fracture zones southeast of Hawaii. *Mar. Geol.* 98:411-423.
- Von Stackelberg, U., 1997. Growth history of manganese nodules and crusts of the Peru Basin. In: Nicholson, K., Hein, J.R., Bühn, B., Dasgupta, S. (Editors), *Manganese mineralization: geochemistry and mineralogy of terrestrial and marine deposits*. Geol. Soc. Spec. Pub.119: 153–176.
- Wang, X., Schröder, H.C. D, Matthias, W., Schlomacher, U., Werner, E.G. M., 2009a. Manganese/polymetallic nodules: Micro-structural characterization of exolithobiontic- and endolithobiontic microbial biofilms by scanning electron microscopy. *Micron* 40: 350-358.
- Wang, X, Schlomacher, U., Wiens, M., Schröder, H. C. and Müller, E. G., 2009b. Biogenic Origin of Polymetallic Nodules from the Clarion-Clipperton Zone in the Eastern Pacific Ocean: Electron Microscopic and EDX Evidence. *Mar. Biotechnol.* 11: 99-108.

- Wang, X. and Müller, E. G., 2009. Marine biominerals: perspectives and challenges for polymetallic nodules and crusts. *Trends in Biotechnol.* 27 (6): 375-383.
- Warren, B.A., Voorhis, A.D., 1970. Velocity measurements in the deep western boundary current of the South Pacific. *Nature* 228: 849-850.
- Weiner, S. and Dove, P.M. 2003. An overview of biomineralization processes and the problem of the vital effect. *Rev. Mineral. Geochem.* 54: 1-29.
- Yoshikawa, K., 1991. The relationship between manganese minerals and metallic elements in deep-sea manganese nodules. *Mar. Geol.* 101: 267-286.
- Zingg, T.H., 1935. Beitrag zur Schotteranalyse: Schweizerische Mineralogie und Petrographie Mitteilungen, 15: 39-140.

Anexo 1

Análisis de sedimentos por Fluorescencia de Rayos X.

Estación	SiO ₂ %	TiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	MnO %	MgO %	CaO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	P ₂ O ₅ %	PXC %	SUMA %
1	52.207	0.718	14.897	7.422	1.16	3.437	1.454	4.029	3.157	0.302	9.98	98.763
2	51.476	0.678	14.246	7.401	1.773	3.198	1.606	4.451	2.984	0.345	10.79	98.948
3	50.385	0.655	14.013	7.214	1.273	3.031	1.53	5.095	3.002	0.365	11.37	97.933
4	51.652	0.675	14.296	7.236	1.126	3.203	1.493	4.658	3.074	0.347	10.94	98.7
5	50.78	0.699	14.211	7.089	1.002	3.242	1.639	4.919	3.058	0.443	11.28	98.362
6	51.733	0.738	14.791	7.325	0.955	3.452	1.444	4.209	3.243	0.333	10.35	98.573
7	45.223	0.834	12.281	8.481	4.868	3.62	2.427	4.401	2.708	0.575	11.69	97.108
9	49.517	1.075	14.347	8.271	0.853	2.988	2.442	4.964	2.685	0.562	10.19	97.894
10	51.323	0.687	13.601	7.685	1.073	2.733	1.854	5.351	2.915	0.462	11.36	99.044
11	47.781	0.611	12.487	8.207	2.975	2.862	1.532	5.326	2.639	0.435	13.41	98.265
13	48.257	0.675	12.015	9.556	1.679	3.213	1.483	5.381	2.729	0.433	12.8	98.221
14	47.789	0.625	12.488	9.126	1.774	3.133	1.507	5.307	2.901	0.447	13.24	98.337
15	47.371	0.64	11.687	8.454	2.132	3.163	1.6	6.007	2.753	0.429	15.17	99.406

Análisis de sedimentos por Fluorescencia de Rayos X.

Estación	Rb ppm	Sr ppm	Ba ppm	Y ppm	Zr Ppm	Nb ppm	V ppm	Cr ppm	Co ppm	Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	Th ppm	Pb ppm
1	187	496	10348	160	15	15	164	80	103	388	303	302	7	40
2	188	497	8152	156	46	14	193	83	120	525	418	360	9	44
3	175	473	8730	174	40	16	159	74	107	380	328	321	8	43
4	181	492	9619	175	26	16	157	71	108	361	312	313	8	42
5	185	467	9082	221	36	18	154	73	109	360	320	302	9	43
6	194	481	10640	178	10	16	167	86	102	335	302	285	8	38
7	int.	233	5878	int.	81	22	47	107	int.	int.	int.	int.	int.	82
9	138	510	7667	199	68	28	140	69	101	252	285	282	10	33
10	147	459	7922	209	65	24	138	68	100	289	306	290	9	38
11	159	526	10538	215	11	14	216	72	138	776	565	460	9	42
13	141	470	9440	185	26	15	198	72	110	426	454	352	6	65
14	155	488	10539	195	11	14	181	70	114	474	466	360	7	50
15	136	484	9190	179	29	14	191	68	120	565	525	387	7	45

Análisis de nódulos por Fluorescencia de Rayos X.

ESTACION	SiO₂ %	Al₂O₃ %	Fe₂O₃ %	MnO %	MgO %	CaO %	Na₂O %	K₂O %	TiO₂ %	P₂O₅ %	Sr ppm	Ba ppm	V ppm	Co ppm	Ni ppm	Cu ppm
1	19.10	5.72	13.2	30.31	3.37	2.26	0.5	0.95	0.48	0.44	880	2500	580	1690	10311	6325
2	20.58	6.47	11.61	31.3	3.44	2.10	1.03	1.03	0.36	0.39	720	2600	440	1150	10128	8733
3	23.81	6.85	13.36	26.67	3.29	2.23	0.53	1.17	0.54	0.47	810	2900	250	1500	9990	6225
4	18.80	5.90	11.94	31.22	3.21	2.30	0.84	0.84	0.41	0.42	810	2400	410	1780	12320	9247
6	16.90	5.85	14.69	28.50	3.70	2.22	0.08	0.88	0.63	0.47	870	2350	480	2700	13452	7635
7	20.32	6.54	10.70	24.32	3.68	1.82	0.90	1.11	0.49	0.34	450	4780	250	2490	11659	9998
10	18.85	6.14	12.19	25.08	2.85	2.04	0.75	1.00	0.56	0.44	830	3000	300	1250	11748	6811
11	16.29	5.80	11.53	33.31	3.60	2.25	0.95	0.74	0.46	0.42	740	2700	650	1050	13845	8721
13	18.20	6.16	10.57	32.3	3.62	1.88	1.03	0.87	0.50	0.40	570	3800	890	2100	11800	10200
14	16.38	5.62	11.03	33.4	3.65	2.22	1.14	0.94	0.46	0.39	655	3180	550	1760	15350	9750
15	16.28	5.56	8.70	34.66	3.01	2.08	1.32	0.63	0.36	0.42	530	3950	855	950	11600	10138