

201/109



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"ESTUDIO QUIMICO DE SEDIMENTOS DE
UNA PORCION DE LA PLATAFORMA
CONTINENTAL DE BAJA CALIFORNIA
NORTE, MEXICO".

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO
P R E S E N T A I
SUSANA SANTIAGO PEREZ

TEJIS CON
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.,

1989



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

I N D I C E

| CAPITULO | PAG. |
|--|------|
| I INTRODUCCION | 1 |
| II AREA DE ESTUDIO | 16 |
| III PARTE EXPERIMENTAL | 20 |
| IV ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS | 44 |
| V CONCLUSIONES | 55 |
| VI ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA (APENDICE) | 57 |
| VII BIBLIOGRAFIA | 73 |

I INTRODUCCION

I. INTRODUCCION

1.1 Recursos Minerales del Mar.

El auge industrial de los últimos tiempos; así como el avance científico y tecnológico se basa fundamentalmente en el uso de diversos recursos minerales, la obtención de estos recursos, se centraba hasta hace poco tiempo en los minerales terrestres, sin embargo debido a las reservas terrestres limitadas de algunos minerales, el interés se ha encaminado hacia la exploración de los recursos minerales del mar, este renovado interés, aunado, al desarrollo tecnológico ha hecho que las investigaciones de los recursos minerales marinos se incrementen notablemente en los últimos años.

Actualmente se sabe que en el mar existen aproximadamente 77 elementos químicos formando parte de minerales, sales y compuestos. La recuperación de los cuales no es costeable en su mayor parte, pero se estima que en un futuro no muy lejano lo sea. Los recursos minerales del mar de interés económico potencial, se pueden clasificar en seis grupos:

1) Depósitos de placer y agregados 2) Fosforitas 3) Nódulos de manganeso 4) sedimentos metalíferos 5) minerales autigénicos menores y 6) recursos del subsuelo marino.

(Cronan, 1980).

1) Depósitos de Placer y agregados.

Los placeres son depósitos minerales que han sido formados por el mecanismo de concentración de partículas de minerales detriticos, en medios ambientes subacuáticos y pueden presentarse en ríos, lagos y en el piso oceánico. La formación de depósitos de minerales de placer requiere de una fuente primaria e involucra procesos de erosión, transporte y concentración.

Muchos placeres son de alta gravedad específica, más grande que la de bromoformo de 2.85 y son resistentes al rompimiento químico Emery & Noakes (1968), han clasificado los minerales de placer en minerales pesados con gravedad específica de 6.8 a 21, ejemplos de minerales pesados son: oro, platino y casiterita y minerales pesados ligeros con gravedad específica de 4.2 a 5.3 como: ilmenita, rutilo, zircón y monacita. Las gemas tienen gravedad específica de 2.9 a 4.1, siendo los diamantes las mas importantes gemas entre los minerales de placer.

Moore (1976), ha clasificado los depósitos de minerales de placer en base a medios ambientes de niveles de energía altos y bajos.

Los medios ambientes de altos niveles de energía son aquellos donde las olas y corrientes son muy activas, propiciando concentración de depósitos de grano grueso, donde metales nobles, como estaño, cromo, titanio y minerales de tungsteno se encuentran asociados con arenas gruesas y gravas. Los medios ambientes de baja energía son aquellos donde se tienen condiciones de depósito quietas como costas protegidas,

bahías y estuarios, principalmente presentan granos de talla entre 5 y 50 μ m.

Las fuente primaria para la formación de minerales de placer son usualmente las rocas ígneas. El intemperismo químico es el que conduce a la liberación de minerales de placer de las rocas; los minerales menos resistentes químicamente pasan selectivamente a disolución y son acarreados principalmente por la corriente de los ríos; son transportados primeramente en suspensión hacia el mar y después son frecuentemente concentrados en trampas debido a su alta gravedad específica dentro de los sistemas de ríos de acuerdo a su talla y densidad.

Los agregados son depósitos de arenas, grava o conchas las cuales son usadas en la industria de construcción y para otros propósitos. Se presentan en ríos, lagos, y en áreas mar adentro. Como depósitos de placer bajo el agua, los agregados han sido concentrados por procesos hidrogénicos normales y en muchos casos su origen es similar a la de los depósitos de placer.

Generalmente consisten de fragmentos de rocas estables tales como: cuarzita y pedernal entre otros, los cuales pueden ser transportados a considerables distancias sin fragmentarse.

Muchos depósitos de arenas y gravas en ríos y lagos son de origen glacial o derivados de la erosión de rocas en el área adyacente.

En playas modernas mucho del material es derivado de la erosión local de acantilados. Algunos depósitos de playas también acumulan material de mar adentro como resultado de transporte hacia la costa de arena y grava por acción de olas y corrientes.

2) Fosforitas.

Son precipitados químicos que se encuentran en aguas someras (< de 500 m) y pueden estar asociados a depósitos de uranio, vanadio y fluor.

Los sedimentos ricos en fosforita están compuestos principalmente de fluorapatita y francolita.

3) Nódulos de manganeso.

Están compuestos principalmente de Fe_2O_3 y MnO_2 en la forma de nódulos e incrustaciones; contienen altas concentraciones de metales como son: Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Pb, Zn y Mo. Se localizan a profundidades de 2500 a 6000 m.

4) Sedimentos metalíferos.

Están constituidos principalmente de sulfuros ricos en Ni, Fe, Cu y Mn. Se localizan en zonas de apertura oceánica asociados a magmas basálticos y a erupciones volcánicas submarinas.

5) Minerales autigénicos menores.

Se forman por alteración de fases preexistentes en sedimentos subacuáticos como: zeolitas, barita y feldespatos.

6) Recursos del subsuelo marino.

Consisten principalmente de petróleo, carbón, evaporitas, domos de sal, así como depósitos de barita.

Actualmente se explotan algunos recursos minerales del mar, entre estos podemos mencionar:

La extracción de magnesio y bromo a partir de agua de mar en Estados Unidos (Cronan, 1980), Rusia (Mar Negro), Inglaterra (Mar muerto). El magnesio se utiliza en la construcción de aviones,

vehículos espaciales, medicinas, dentífricos y tintas de imprenta; el bromo es usado principalmente como antidetonante.

- El cloruro de sodio se extrae de Guerrero Negro Baja California Sur, México; Japón y Australia. Es utilizado para consumo humano, en la industria química, refrigeración y otras áreas industriales.

En cuanto a depósitos de placer importantes mencionaremos el de oro en Nome al oeste de Alaska y los yacimientos de diamantes en las costas de Africa. En las playas de Australia se explota rutilo que contiene altas concentraciones de titanio, también zircón para producir zirconio utilizado en la construcción de turbinas, reactores nucleares y en la industria eléctrica.

Asimismo se encontró un gran depósito de torio en el glaciar de Darwin en la Sierra Transantártica; el torio es un elemento radiactivo que puede sustituir al uranio en la producción de energía nuclear, de ahí su importancia.

En las costas de México se han encontrado placeres como los de ilmenita, magnetita, rutilo y zircón en las playas de Colima. Cobre y Zinc en Guaymas y Sta. Rosalia (Baja California Sur), así como fosforita en las costas de la península de Baja California que se explotan actualmente, su principal uso es en la industria de fertilizantes.

De los recursos del subsuelo marino se explota carbón en las costas de Japón, Taiwán, Turquía, Reyno Unido, Canada y Chile.

Yacimientos de petróleo son explotados en la Plataforma Continental en países como: E.U, Gran Bretaña, Unión Soviética,

México, Venezuela y Países Arabes.

Los nódulos metalíferos que cubren amplias zonas del fondo marino están considerados como recursos minerales muy importantes por su contenido de Cobalto. Existen depósitos muy ricos de manganeso en la "provincia mineral" situada en el Pacífico Norte, desde el Ecuador hasta las islas Hawai.

En México se han localizado depósitos de nódulos en el Océano Pacífico en el Área de Clipperton, dentro de la zona económica exclusiva (ZEE).

La explotación de nódulos polimetálicos es técnicamente difícil, ya que se encuentran a profundidades mayores de 2500m; no obstante en la medida que se diseñe tecnología adecuada para su recuperación y transporte será posible su explotación.

De lo citado anteriormente se deduce la importancia que tienen las investigaciones realizadas actualmente en nuestro país, tendientes a conocer el potencial económico de los recursos minerales en la ZEE de México.

1.2 El Piso Océánico, Relieves y características.

Se ha establecido que existen tres zonas del relieve submarino, determinado por el tipo de corteza:

a) La zona continental submarina. Comprende una corteza de tipo continental y representa un 21.7% de la superficie total del fondo oceánico y dentro de ella se reconocen tres zonas: plataforma continental, talud continental y el pie de continente.

b) La zona transicional. En ella se conjugan dos tipos de corteza: la región donde chocan una placa oceánica y otra continental. Las

estructuras que comprende son: arco insular, la trinchera y la cuenca marginal.

El La zona del lecho oceánico. Representa un 68.6% de la superficie oceánica, y en ella se reconocen tres tipos de estructuras: las planicies abisales, cadenas centro-oceánicas o dorsales y las elevaciones montañosas oceánicas.

De las zonas mencionadas anteriormente, describiremos las tres partes que constituyen la zona continental submarina que es la zona de interés para nuestro estudio.

Plataforma Continental.

Es una continuación hacia el fondo oceánico, de los cráteres continentales o de sus cadenas montañosas marginales.

Consiste en una planicie inclinada; que cubre aproximadamente 28 millones de Km², hacia el interior está delimitada por una ruptura de pendiente que se localiza a profundidades de 100-200m, el límite promedio se considera de 200m.

Los sedimentos que se presentan en la plataforma continental, son del tipo de arenas con conchillas, a veces también glauconita y fósforita. A más de 20m de profundidad, donde la influencia del oleaje disminuye sobre el fondo, los sedimentos se hacen más finos, del tamaño de los limos y, en ocasiones, del de las arcillas.

Talud Continental (TC). Es una porción del fondo oceánico, más o menos estrecha, que se extiende a partir del borde de la PC hasta una profundidad de 1000 a 4500m.

La morfología del TC consiste en una planicie inclinada,

desmembrada en escalones en los que el piso de cada uno limita con un escarpe que se interpreta como falla normal.

Cuando los pisos tienen una gran amplitud, decenas y centenas de km, reciben el nombre de mesetas del talud continental. En la mayoría de los casos los pisos no están cubiertos de sedimentos, siendo frecuente que adquieran la forma de pilares separados por depresiones del tipo de los cañones submarinos.

El Pie de Continente (PdC). El PdC representa una transición del continente al lecho oceánico y consiste en una planicie inclinada, con frecuencia ligeramente ondulada, y delimita del TC con una ruptura de pendiente. Se extiende como una franja de cientos de Km de amplitud hacia la planicie abisal. En profundidad termina, por lo general a 3500-4500m.

El PdC debe su formación a procesos acumulativos en los que los sedimentos alcanzan espesores de 2 a 3Km.

Cuando las franjas continentales sumergidas presentan estructuras complejas como la presencia de escarpes, elevaciones y depresiones que en conjunto no permiten delimitar con precisión la plataforma y el talud continental a estas franjas se les denomina "Borderland".

El ejemplo típico de un borderland se encuentra frente a las costas de California, descrito por Emery en 1960. En longitud presenta más de 2000Km, con su extremo sur en Cabo San Lucas, B.C.S. Su amplitud es de 100-250 Km, y se le considera una continuación de la cordillera montañosa marginal de California. Consiste esencialmente en un amplio escalón a 2000m de

profundidad, separado hacia arriba y hacia abajo por escarpes. Su superficie está afectada por elevaciones y depresiones que se extienden paralelamente a la franja del borderland.

1.3 Tipos de sedimentos litorales, origen y distribución.

Los sedimentos y las rocas sedimentarias continentales consisten de un número de compuestos diferentes, que proceden de diversas fuentes y que han sido fraccionados por procesos químicos y físicos en la superficie de la tierra.

Los sedimentos pueden ser viejos, modernos, retrabajados o mezcla de los tres; el material viejo es referido como un sedimento relictos y es distinguible del moderno sobre la base textural, composicional y evidencia paleontológica (Curry, 1965).

Las margenes continentales son geológica y oceanográficamente diversas y han sido fundamentalmente afectadas por una serie de fluctuaciones en el nivel del mar.

La acumulación de sedimentos en áreas cercanas a la costa, se presenta en una gran variedad de medios ambientes como: estuarios fiordos, bahías, deltas, lagunas, terrazas continentales y cuencas marginales.

Emery (1980), menciona que casi el 70% de las plataformas continentales contienen sedimentos relictos, que incluyen por ejemplo: lodo calcáreo, fango silíceo, arenas puras, fósforita y nódulos de ferromanganeso. Se han empleado diversos criterios para identificar la composición de los sedimentos, tales como: textura, mineralogía y fauna; pero esto, sólo es aplicable a medios ambientes con características climáticas, geológicas y

oceanográficas parecidas.

Así la composición química de muchos sedimentos es variable; no se puede generalizar acerca de la composición promedio, ni de los procesos que controlan su composición en particular.

Sin embargo, cabe mencionar que Van Andel y Postma (1954) han determinado la fuente de los sedimentos en el Golfo de Paria, por medio de un detallado análisis de la composición mineralógica de la grava, arena y fracción arcillosa de la superficie del sedimento.

Krynine (1948), Goldberg (1954) y Arhenius (1963); clasificaron los sedimentos de acuerdo a sus componentes de la siguiente forma: Compuestos detríticos. Los cuales consisten de fragmentos de roca y minerales, derivados del continente por intemperismo y llevados al océano por ríos, hielo o viento.

Compuestos autigénicos. Comprenden derivados de precipitados inorgánicos, los cuales son formados del agua de mar o agua intersticial en áreas cercanas a la costa.

Compuestos biogénicos. Son aquellos derivados de organismos marinos o de la dispersión del material orgánico, producido por la degradación de tejidos orgánicos.

En las márgenes continentales de los océanos, predominan los sedimentos detríticos, aunque, también hay depósitos de sales y sedimentos biogénicos; estos últimos predominan en el mar profundo, especialmente fango calcáreo.

Compuestos diagénéticos. Son minerales cuya textura y composición es afectada por cambios que se efectúan en los sedimentos después

de su depositación; durante la diagenesis tienen lugar en los sedimentos fenómenos de consolidación, disolución, recristalización, sustitución, formación de minerales nuevos y sedimentación. También se observan cambios en la composición química debido a la presencia de organismos o de sus restos en los sedimentos.

Las principales fuentes de los sedimentos presentes en el mar son: ríos, glaciares, viento y productos volcánicos.

Ríos. La materia disuelta y particulada de los ríos, constituye la principal fuente de los sedimentos. Se ha hecho una estimación de la razón de sedimentación y se encontró que es de 100 mm por cada 1000 años aproximadamente.

Glaciares. Es de gran importancia el aporte de sedimentos por glaciares en altas latitudes, donde una gran masa de material lavado desemboca en el mar para ser retrabajado; los glaciares pueden transportar material fino y muy grueso; alrededor del 20% de piso oceánico recibe por lo menos algo de sedimento transportado por hielo.

Viento. Sólo se transporta el material fino, algunos estiman que la mayor parte de la arcilla es transportada por el viento; se acumula a razón de 1mm/1000 años en el Pacífico Norte y 2.5mm/1000 años en el Atlántico.

Volcánico. Se estima que hace 10 millones de años las condiciones en el planeta cambiaron drásticamente y que la principal fuente de arcilla fue la descomposición de ceniza volcánica. El material volcánico también es derivado de la tierra y llevado al mar;

además la actividad volcánica adiciona gases y soluciones hidrotermales al océano, las cuales tienen un importante papel en la evolución química del océano y atmósfera.

La masa de los sedimentos alrededor de los continentes son partículas resultantes del rompimiento mecánico con o sin lixiviación de las rocas continentales ígneas y sedimentarias.

Una propiedad importante, para distinguir la fuente y el mecanismo de transporte, es el tamaño de grano; de acuerdo con esto se hace una distinción entre grava, arena, limo y arcilla según la clasificación de Wentworth-Lane:

| Nomenclatura | Phi (ϕ) | mm | μ |
|------------------|----------------|------------------|-------------|
| Arena muy gruesa | -1 - 0 | 2.0 - 1.0 | 2000 - 1000 |
| Arena gruesa | 0 - 1 | 1.0 - 0.5 | 1000 - 500 |
| Arena media | 1 - 2 | 0.5 - 0.25 | 500 - 250 |
| Arena fina | 2 - 3 | 0.25 - 0.125 | 250 - 125 |
| Arena muy fina | 3 - 4 | 0.125 - 0.0625 | 125 - 62.5 |
| Limos | 4 - 8 | 0.0625 - 0.0039 | 62.5 - 3.9 |
| Arcillas | 8 - 12 | 0.0039 - 0.00024 | 3.9 - 0.24 |

Donde $\text{Phi}(\phi) = -\log_2 \phi$ (diámetro en mm)

Arenas. La arena es típica de playas y depósitos de plataformas; consiste de fragmentos de minerales de cuarzo (SiO_2), feldspatos ((Na ó K ó Ca) $\text{Al Si}_3\text{O}_8$), micas (K(Al ó Mg ó Fe) $(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$ (OH) y otras.

El cuarzo (SiO_2), es el mineral más resistente a la abrasión y lixiviación; las arenas que han sido extensamente retrabajadas están enriquecidas en cuarzo.

Los primeros minerales que se destruyen durante el intemperismo, transporte y retrabajo son los minerales ricos en hierro y los feldespatos.

En muchas playas tropicales, las arenas pueden consistir en su totalidad, de fragmentos de: esqueletos calcáreos, moluscos, corales y algas, cuya composición fundamental es el carbonato de calcio; las partículas de carbonatos son fácilmente erosionadas químicamente.

El área de origen y la dispersión de arenas puede ser investigada estudiando la composición de los minerales pesados asociados a las arenas (densidad 2.8 g/cm³); ejemplo: silicatos, hornblenda, piroxeno, olivino y magnetita. La forma de los granos puede ser también un indicio de su origen.

Limo. Sedimento muy característico de pendientes y elevaciones continentales, pero puede presentarse en cualquier lugar de la plataforma donde las condiciones sean quietas; la mica es especialmente abundante en lodo terrígeno. La composición de limo está íntimamente relacionada con la fracción de arena fina.

Arcilla. Sedimento ubicuo sobre la plataforma, pendiente y en el mar profundo; es indicativo de medios ambientes de baja energía. Los minerales arcillosos más comunes son: montmorillonita $(Al, Fe^{3+}, Mg)_3(OH)_2[Si_4O_{10}]Na_2 \cdot nH_2O$, Illita $(K, H_3O) Al_2(H_2O, OH)_2[AlSi_3O_{10}]$, Chlorita $(Al, Mg, Fe)_3(OH)_2(Al, Si)_4O_{10}Mg_3(OH)_6$ y Kaolinita $(Al)_4(OH)_8[Si_4O_{10}]$.

Los sedimentos arcillosos presentes en regiones con una alta tasa de sedimentación son comúnmente ricos en materia orgánica,

porque los organismos se adhieren a las arcillas durante la deposición; esta asociación es importante en la exploración petrolera.

El presente trabajo tiene como finalidad, el estudio de una porción dentro de la ZEE de México, que comprende la zona de sedimentos superficiales en la Plataforma Continental del Área de San Antonio del Mar (Baja California Norte, México), el cual es una continuación del trabajo realizado por el Consejo de Recursos Minerales (Martín-Barajas, 1980), quien realizó un estudio de la playa de San Antonio del Mar para evaluar el potencial económico de las arenas titano-ferríferas; arenas que forman un yacimiento de placer, cuyos minerales consisten en ilmenita, zircón y magnetita. Carranza-Edwards, et al., (en prensa II), analizaron el contenido metálico de sedimentos en esta área, detectando ilmenita, rutilo, monacita y magnetita como minerales de interés económico; los valores más importantes de Fe y Ti fueron encontrados en las fracciones de arena más fina.

En base a los datos reportados de la concentración de metales en la Playa de San Antonio del Mar, se consideró de interés estudiar los sedimentos de Plataforma adyacentes a esta área.

La investigación se llevó a cabo en el Instituto de Ciencias del Mar y Limnología dentro de la Campaña Oceanográfica MIMAR I, la cual forma parte del Proyecto UNAM-CONACYT "Investigación sobre origen, proceso y distribución de minerales en el piso oceánico del Pacífico en la ZEE de México.

I.4 OBJETIVOS.

Los objetivos que se plantean para este trabajo son los siguientes:

- Evaluar el contenido de metales de interés económico en la zona de estudio.
- Evaluar en que fracción de la muestra se concentran estos.
- En base a la composición química, granulométrica y batimétrica determinar el tipo, origen y distribución de los sedimentos.

II AREA DE ESTUDIO

II. AREA DE ESTUDIO.

II.1 Descripción y localización.

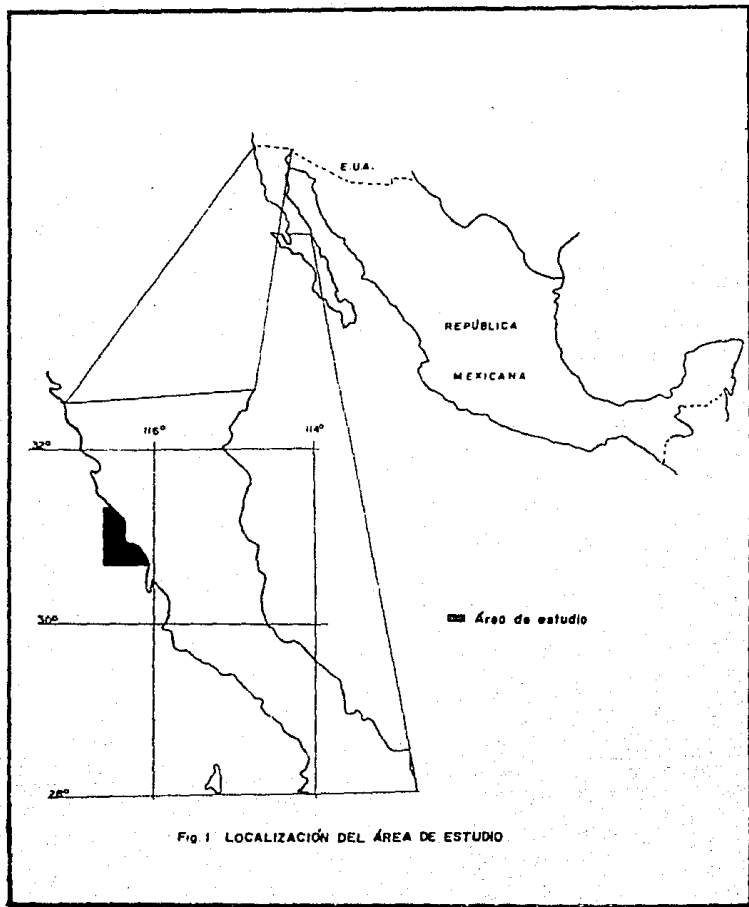
El área de estudio está localizada en el Océano Pacífico, frente a las costas de Baja California, Norte, en la región próxima a San Antonio del Mar. Se sitúa entre las coordenadas geográficas $30^{\circ}39'$ y $31^{\circ}20'$ de latitud Norte y $116^{\circ}06'$ y $116^{\circ}40'$ de longitud oeste (Fig. 1).

La zona estudiada comprende un área aproximada de 1850 Km^2 , en la que se ubicaron 45 estaciones entre 15 y 100 m de profundidad (Fig. 2); de estas se recuperó muestra en 34 estaciones; la posición geográfica de estas se reporta en la (Tabla- 1).

La batimetría del área de estudio (Fig. 3) muestra un aumento gradual de profundidad con la distancia, lo que permitió planear las estaciones a estudiar a profundidades de 10, 25, 50, 75 y 100m.

La Plataforma Continental del Área de San Antonio del Mar, es una extensión de las tierras emergidas adyacentes, de donde provienen los sedimentos que la constituyen. La plataforma es amplia de pendiente suave que varía entre 0.23° y 0.40° , su relieve es uniforme sin elevaciones o depresiones topográficas importantes.

La plataforma posee una amplitud de 25 Km, con un cambio de pendiente a una profundidad de más de 100 m (SPP, 1981). El límite externo de la Plataforma Continental está marcado por el inicio del Boderland, el cual se extiende desde Punta Arguello,



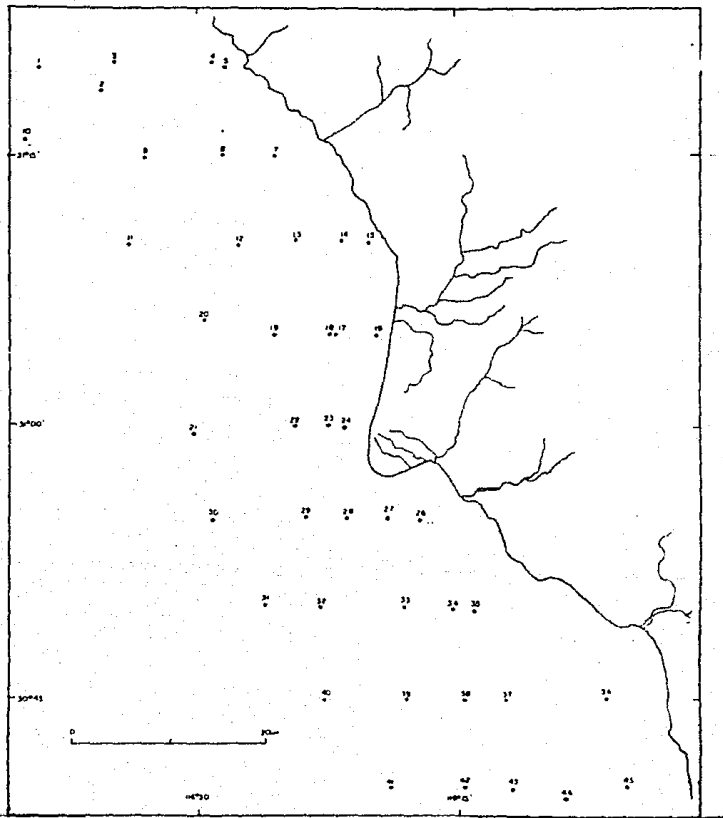


Fig. 2. Red de estaciones.

Tabla-1. Localización geográfica de las estaciones.

| EST. | Latitud | Longitud | Prof. (m) | Observaciones. |
|------|-----------|------------|-----------|-------------------------|
| 1 | 31° 17.8' | 116° 29.0' | 100 | se obtuvo sedimento |
| 2 | 31 18.5' | 116 31.4' | 76 | no se obtuvo sedimento |
| 3 | 31 20.1' | 116 34.7' | 56 | escaso sedimento |
| 4 | 31 20.1' | 116 29.1' | 34 | obtención de sedimento |
| 5 | 31 19.9' | 116 28.3' | 31 | obtención de sedimento |
| 6 | Cancelada | | | |
| 7 | 31 14.9' | 116 25.5' | 33 | no se obtuvo sedimento |
| 8 | 31 15.0' | 116 26.5' | 50 | obtención de sedimento |
| 9 | 31 14.9' | 116 32.6' | 76 | obtención de sedimento |
| 10 | 31 16.0' | 116 34.9' | 110 | obtención de sedimento |
| 11 | 31 10.0' | 116 32.4' | 102 | obtención de sedimento |
| 12 | 31 10.0' | 116 27.6' | 75 | no se obtuvo sedimento |
| 13 | 31 10.2' | 116 24.7' | 55 | obtención de sedimento |
| 14 | 31 10.3' | 116 21.6' | 35 | no se obtuvo sedimento |
| 15 | 31 10.1' | 116 20.0' | 20 | muy escaso sedimento |
| 16 | 31 05.0' | 116 19.7' | 16 | muy escaso sedimento |
| 17 | 31 05.0' | 116 22.0' | 35 | muy escaso sedimento |
| 18 | 31 05.5' | 116 22.2' | 52 | obtención de sedimento |
| 19 | 31 05.0' | 116 25.5' | 73 | obtención de sedimento |
| 20 | 31 05.9' | 116 29.6' | 101 | obtención de sedimento |
| 21 | 30 59.7' | 116 30.3' | 99 | no se obtuvo sedimento |
| 22 | 31 00.0' | 116 24.5' | 71 | obtención de sedimento |
| 23 | 31 00.0' | 116 22.5' | 52 | obtención de sedimento |
| 24 | 31 00.0' | 116 21.5' | 36 | no se obtuvo sedimento |
| 25 | Cancelada | | | |
| 26 | 30 54.9' | 116 17.1' | 22 | no se obtuvo sedimento |
| 27 | 30 55.0' | 116 19.0' | 31 | no se obtuvo sedimento |
| 28 | 30 55.5' | 116 21.4' | 54 | obtención de sedimento |
| 29 | 30 55.0' | 116 23.8' | 75 | no se obtuvo sedimento |
| 30 | 30 54.9' | 116 25.2' | 109 | no se obtuvo sedimento |
| 31 | 30 50.2' | 116 26.1' | 105 | no se obtuvo sedimento |
| 32 | 30 50.1' | 116 23.0' | 73 | escaso sedimento, grava |
| 33 | 30 50.0' | 116 18.0' | 56 | abundante sedimento |
| 34 | 30 54.0' | 116 15.2' | 33 | no se obtuvo sedimento |
| 35 | 30 49.9' | 116 14.0' | 26 | obtención de rocas |
| 36 | 30 45.0' | 116 06.5' | 18 | obtención de rocas |
| 37 | 30 45.0' | 116 12.2' | 35 | obtención de rocas |
| 38 | 30 45.0' | 116 14.6' | 55 | escaso sedimento |
| 39 | 30 45.0' | 116 17.98' | 70 | obtención de sedimento |
| 40 | 30 45.0' | 116 22.5' | 100 | no se obtuvo sedimento |
| 41 | 30 40.1' | 116 18.0' | 96 | obtención de sedimento |
| 42 | 30 40.1' | 116 14.6' | 73 | obtención de sedimento |
| 43 | 30 40.0' | 116 11.8' | 51 | escaso sedimento |
| 44 | 30 39.5' | 116 08.9' | 31 | obtención de sedimento |
| 45 | 30 40.2' | 116 05.3' | 25 | obtención de sedimento |

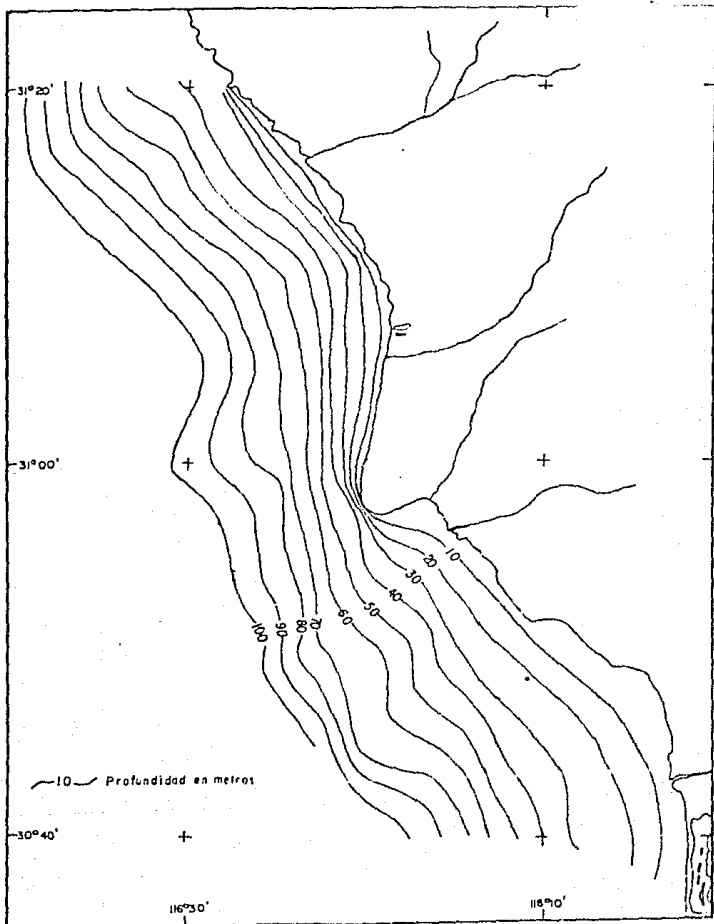


Fig. 3. Mapa Batimetrico.

ZONA C

California E.U. hasta Punta San Antonio, Baja California México. La región del borderland se caracteriza por la presencia de una serie de depresiones (cuencas) y elevaciones (bloques) afectadas por un fuerte tectonismo el cual produce grandes fallas, intenso vulcanismo e intenso flujo térmico en el área (Kraese, 1965).

La corriente marina principal es la corriente de California que fluye hacia el SE, paralela a la costa; posee una amplitud de 48 Km, localizándose hasta profundidades de 200m. No se conoce el comportamiento de la corriente en el área adyacente a la costa, pero se ha visto que durante abril y mayo la corriente de California se acerca más a ella, alejándose de la misma a fines del verano. (Solleiro, 1987). Por otra parte, a profundidades de 200m se encuentra la contracorriente de California que circula en dirección NW. Esta corriente se manifiesta como una corriente superficial en la zona cercana a la costa, cuando la corriente de California se aleja (Secretaría de Marina, 1974).

Geología y clima.

El clima de la región continental adyacente al área de estudio es templado semiseco o semiárido (Bs) en la porción norte y templado seco o árido (Bw) en la porción sur, con régimen de lluvias en invierno en ambas regiones.

En las sierras el clima es de tipo mediterráneo, templado húmedo (Cs); es extremoso con variaciones de temperatura de 7° a 14°C.

La precipitación anual promedio de la zona es de 160 mm y la temperatura media anual es de 16.3°C.

El régimen de vientos es variable, durante el día los vientos van

del mar a tierra, mientras que por la noche el flujo se invierte y se tienen vientos de la tierra al mar de menor intensidad.

La dirección predominante de los vientos es al NW con velocidades de 4 m/seg; le siguen en importancia los vientos de dirección W-NW (Solleiro, 1987).

El área de estudio pertenece a la vertiente del océano Pacífico, y está drenada por corrientes intermitentes.

Los principales ríos de la región son: San Antonio del Mar, San Telmo y San Vicente (Solleiro, 1987). (Fig. 4)

En Baja California Norte existen tres cinturones de roca preterciaria de orientación NW-SE.

Los cinturones se encuentran cubiertos independientemente por cuerpos volcánicos y depósitos sedimentarios del terciario y cuaternario.

El primer cinturón ubicado en el extremo occidental de la península está formado por sedimentos marinos y continentales del cretácico superior que se presentan poco consolidados y sin fuertes perturbaciones tectónicas. Esta banda tiene un máximo de anchura a la altura de punta San Antonio, a poco menos de 30° de latitud norte; secuencia denominada por Beal (1980), como formación Rosario y consiste de estratos subhorizontales de arenisca, limonita, lutita y conglomerado con presencia tanto de fósiles marinos como huesos de saurios lo cual testifica el desarrollo de ambientes que variaron desde continentales hasta de plataforma y talud con líneas de costa fluctuantes.

El segundo cinturón ubicado al oriente del anterior y separado por

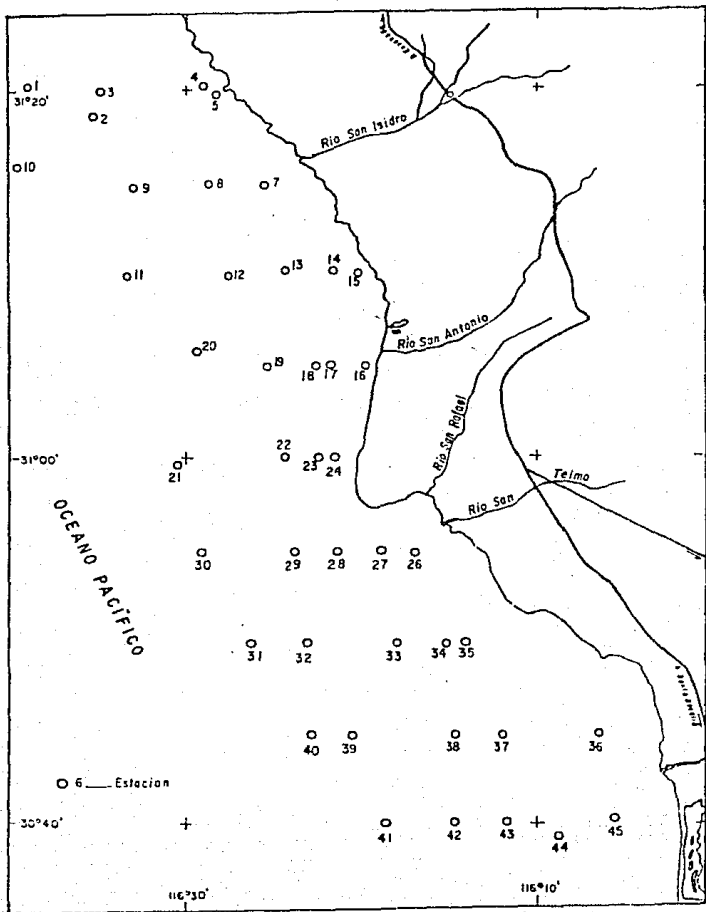


Fig. 4. Hidrografia del Area de estudio. ZONA C

la "Línea Santillán-Barrera" (Gastil et al., 1975), esta formada por rocas volcánicas y piroclásticas de composición dacítico-adesítica pertenecientes a la formación Alisitos estas rocas están afalladas intrusionadas por cuerpos graníticos del Cretácico superior.

El tercer cinturón está ubicado en el borde oriental de la porción norte de Baja California y está constituido de afloramientos complejos de rocas intrusivas y rocas metamórficas derivadas principalmente del metamorfismo regional de rocas sedimentarias.

A este cinturón pertenecen los batolitos mesozoicos de la porción norte de Baja California y las rocas metamórficas prebatolíticas anteriores a la formación Alisitos.

Las rocas plutónicas que conforman los batolitos varían en composición mineralógica desde tonalitas hasta granodioritas y granito.

La región de estudio pertenece a la provincia fisiográfica de Sierras de Baja California (Alvarez, 1962), la cual está formada por montañas complejas constituidas por rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas.

La Sierra de Juárez, San Pedro Martir y Colombia están constituidas por granitos, granodioritas, dioritas, monzonitas, esquistos y calizas metamorfizadas. (Solleiro, 1987).

III PARTE EXPERIMENTAL

III. PARTE EXPERIMENTAL.

III.1 Trabajo de campo.

La campaña oceanográfica MIMAR I, se llevó a cabo en el B/D "El Puma" del 2-12 de diciembre de 1985; como parte del proyecto de "Investigación sobre origen, procesos y distribución de minerales del piso oceánico en la zona económica exclusiva de México". El muestreo cubrió tres áreas de estudio: 1) Zona A, en el talud sur de la Península de Baja California 2) Zona B, Plataforma Continental del Area Santo Domingo-San Juanico B.C.S y 3) Zona C, plataforma continental del Area de San Antonio del Mar, B.C.N. El recorrido en la zona C se realizó en 9 transectos, de las 45 estaciones programadas únicamente se obtuvo sedimento en 34 de ellas; en seis estaciones la draga salió sin sedimento, sospechándose de fondo rocoso; en cuatro estaciones se recogieron fragmentos de rocas y lijas de basalto; y dos de las estaciones fueron canceladas por estar muy cerca de la costa. (Fig.2)

Para la determinación de la profundidad en la Zona de estudio, se utilizó la ecosonda del puente de mando. El posicionamiento de las estaciones se apoyo principalmente en navegación por satélite, las lecturas se tomaban con el programa SCDN14.BAC de la computadora y por radar.

Las muestras de sedimento se obtuvieron con una Draga Smith Mc.Intyre (Fig.5), la cual permite obtener la muestra sin que sufra alteraciones.

1. Bureta con HCl
2. muestra
3. Burbuja de vidrio,
conectada a la bureta con
solución salina saturada.

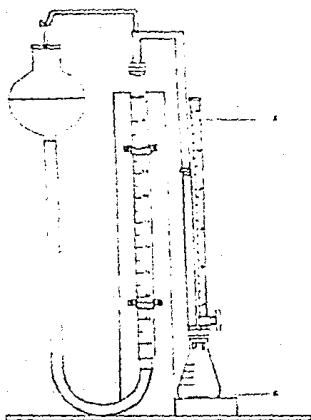


Fig. 6 Calorímetro de Bernard.

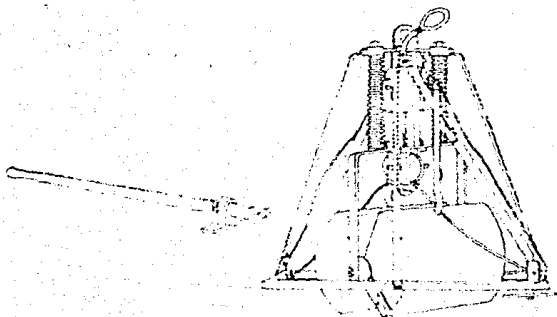


Fig. 5. Draga Smith Mc. Intyre.

El tipo de muestra obtenido, es sedimento superficial el cual es guardado en bolsas de polietileno cerradas y etiquetadas, mantenido en refrigeración a 4°C, para su análisis posterior en el Laboratorio de Química Marina del ICMYL.

III.2 Trabajo de Laboratorio.

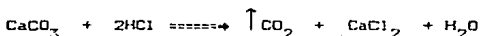
III.2.1 Procesamiento de muestras.

Las muestras se secan en cápsulas de porcelana a 110 °C por 8 horas, se muelen en morteros de porcelana para pulverizar y homogeneizar la muestra, guardandolas en bolsas de polietileno para los análisis posteriores.

III.2.2 Determinación de Carbonatos.

Fundamento. Se basa en la cuantificación del CO₂ desprendido al hacer reaccionar los carbonatos presentes en la muestra con HCl.

La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



La determinación se lleva a cabo utilizando un calcímetro de Bernard (Fig.6), el cual consiste en una columna de vidrio graduada, unida con una manguera de látex a una burbuja de vidrio que servirá para nivelar la columna, en uno de los extremos se coloca el matraz de reacción con dos entradas, una a la columna de Bernard y la otra a una bureta con HCl al 50%. En el calcímetro se mide el desprendimiento de CO₂, por desplazamiento en una columna graduada, después de la adición de HCl al sedimento; como es un análisis de tipo manométrico, es necesario considerar la presión y temperatura en el sistema al

equilibrar la columna con la presión atmosférica, para lo cual en los cálculos se introduce un factor determinado por la Ecuación de Bertelot (gases reales).

Ecuación de Bertelot.

$$V^3 - (b+RT/P)V^2 + (a/PT)V - ab/PT = 0$$

Bajo las siguientes condiciones, el valor obtenido al resolver la ecuación fue de 31.1949 l.

| | |
|--------------------------|--------------------------------------|
| a = 3.61 atm °K / l | V = 31.1949 l ---- 1 mol |
| b = 0.429 atm l / mol | X ---- 9.99 * 10 ⁻⁴ moles |
| P = 0.769 atm | X = 31.1637 ml -- 100% |
| T = 292.15 °K | 1 ml -- X |
| R = 0.082 l atm / °K mol | F = X = 3.2088 %/ml |

9.99 * 10⁻⁴ moles se obtienen al pesar 0.1g de carbonato de calcio puro y secado a 110°C.

Con el objeto de simplificar los cálculos se puede utilizar la ecuación de gases ideales (PV = nRT), bajo las mismas condiciones, encontrándose que la diferencia entre los resultados obtenidos no es significativa:

$$V = \frac{9.99 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot 0.082 \text{ l atm} / \text{°K mol} \cdot 292.15 \text{ °K}}{0.769 \text{ atm.}}$$

$$V = 3.1121 \cdot 10^{-2} \text{ l} \quad 31.121 \text{ ml} \quad \text{----} \quad 100\%$$

$$1 \text{ ml} \quad \text{----} \quad X$$

$$F = X = 3.2132 \text{ \% / ml}$$

Una vez obtenido el Factor (F), los cálculos para obtener el porcentaje de carbonatos son:

$$\% \text{ CO}_3 = (V_2 - V_1) \cdot \text{ml HCl} \cdot F$$

Donde:

V_1 = Volumen inicial al introducir el matraz en el sistema.

V_2 = Volumen final, obtenido por el desplazamiento de CO_2 en la columna.

Nota: La presión y temperatura se deben medir cada vez que se haga la determinación, calculando el Factor; Además considerar que por cada ml de HCl añadido, hay un desplazamiento en la columna de 0.2 unidades/ml.

Procedimiento:

Al iniciar la determinación, se debe verificar que no haya fuga en el sistema, y llenar la columna graduada con solución saturada de NaCl, nivelando a cero con la burbuja de vidrio.

Colocar en uno de los extremos la bureta con HCl al 50%.

- En un matraz Erlen meyer, pesar por duplicado 0.1 g de sedimento seco y molido (la cantidad de muestra está en función de la concentración de Carbonatos).

- Insertar el matraz en el sistema, lo que originara un desplazamiento en la columna por vacío; bajar la burbuja de vidrio y nivelar con la columna (anotar el Volumen V_2), subir la burbuja a su posición original.

- Adicionar al matraz HCl al 50% 4 ml, dejar que se lleve a cabo la reacción, agitando lentamente (sin tocar el matraz); se producirá un desplazamiento en la columna por el CO_2 desprendido, bajar la burbuja y nivelar con la columna (anotar el Volumen V_1), colocar nuevamente la burbuja en su posición original y retirar el matraz de reacción.

- Repetir de la misma forma para cada muestra.

III.2.3 Determinación de Materia Orgánica.

Existen diversos métodos para determinar materia orgánica; los más comunes son: el de pérdida por ignición, gasometro LECO y el de titulación.

Pérdida por ignición. Esta técnica comprende la medición de la pérdida de peso de la muestra después de realizar una combustión seca del material orgánico; el procedimiento analítico varía ampliamente con respecto a la temperatura y tiempo de combustión. Dean (1974) encontró que las pérdidas por ignición llevadas a 550°C producen valores comparables con métodos como el de LECO.

Determinación de Carbono Orgánico como CO₂ (LECO). En este equipo la muestra es calentada en un horno de inducción bajo una corriente de oxígeno purificado el cual transporta los gases producidos a varias trampas; una de polvos, otra de sulfuros y a un convertidor catalítico (para pasar el CO a CO₂), posteriormente los gases entran al analizador de CO₂, donde desplazan un volumen de ácido sulfúrico diluido, cuando la combustión termina los gases coleccionados pasan a un recipiente con KOH en solución, la cual absorbe el CO₂ y entonces regresa a la bureta original, la diferencia de volumen de H₂SO₄ obtenida es usada como medida del CO₂ producido desde la muestra (Johnson y Maxwell 1981).

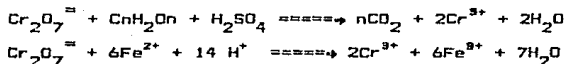
El método de titulación utiliza calentamiento exotérmico y oxidación con K₂Cr₂O₇ y H₂SO₄ concentrado, el exceso de dicromato

de potasio es titulado con $\text{FeSO}_4 \cdot \text{NH}_4$ 0.5N o FeSO_4 0.5N (Gaudette, 1974; Jackson, 1970).

El método fué propuesto por Walkley-Black (1934), que a su vez fué adoptado y modificado por Jackson (1958); este método diferencia materia húmica de fuentes externas de carbón orgánico, tales como gráfita y carbón.

Cabe mencionar que aunque el método de titulación, fué desarrollado por Walkley y Black (1934), para determinar Carbón Orgánico en suelos, este ha sido aplicado para sedimentos marinos y lacustres (Gaudette, et al., 1974).

La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



Interferencias: El método presenta algunos inconvenientes, por la presencia de compuestos inorgánicos que consumen dicromato como son: CaCO_3 , Cl^- solubles, Fe^{2+} , carbón elemental y óxidos de manganeso.

Los efectos de estas interferencias fueron evaluados por Walkley (1947) y Okuda (1964), quienes demostraron que el ión cloruro interfiere en la oxidación de la materia orgánica con el dicromato, reduciendo el cromato y originando un error positivo; y propusieron el uso de H_3PO_4 el cual volatiliza la mayoría de los iones cloruro como HCl y reduce los halógenos restantes a un nivel aceptable (< 0.1 mg de iones Cl^-).

Las interferencias por iones férrico, se eliminan con la adición

de NaF, también con Ag_2SO_4 en la mezcla de digestión (Loring y Rantala, 1977).

Los óxidos de manganeso se eliminan con ácido fosfórico.

El no calentamiento externo en el método por titulación, excluye el carbón elemental. Por otra parte, Walkley (1947) sugiere sobre base de sus trabajos, que cantidades menores de $CaCO_3$ no producen variabilidad significativa en la determinación de Carbón Orgánico.

Según los fines del análisis y características de las muestras; la determinación de Materia orgánica se puede hacer seleccionando alguna de las tres técnicas mencionadas anteriormente. En sedimentos no arcillosos el carbón orgánico total se puede determinar por ignición; para sedimentos de condiciones redox similares y, en una misma área, es aconsejable la técnica de titulación; cuando se tienen muestras de sedimentos arcillosos con características redox variables, el analizador de carbono LECO, resulta el método de referencia más confiable.

En las muestras estudiadas se empleo el método de titulación.

Procedimiento:

- Pesar 0.5 g de sedimento seco y molido (dependiendo de la concentración de M.O presente).
- Colocarlo en un matraz ERM de 500 ml
- Adicionar 10 ml de $K_2Cr_2O_7$ 1N y mezclar
- Agregar 20 ml de H_2SO_4 conc. y mezclar por 1 min. (para que el sedimento entre en contacto con los reactivos).
- Dejar en reposo 30 min.

- Pasado ese tiempo, diluir con agua destilada a un volumen de 200 ml.

- Adicionar 10 ml de H_3PO_4 concentrado, 0.2g de NaF y 15 gotas del indicador de difenilamina.

- Titular con Sulfato ferroso (El color cambia de café verdoso a azul oscuro y en el punto final pasa a verde brillante).

Para estandarizar el método se utilizó glucosa ($C_6H_{12}O_6$).

Cálculos para determinación de Materia Orgánica.

$$\% C. \text{ Orgánico} = 10(1-T/S) [1.0N (0.003) (100/W)]$$

Donde:

T = ml de $FeSO_4$ usados en la titulación de la muestra.

S = ml de $FeSO_4$ usado en la titulación del blanco.

0.003 = 12/400 = peso meq del Carbón

1.0N = N del $K_2Cr_2O_7$

10 = Volumen de $K_2Cr_2O_7$ en ml adicionado.

w = peso de la muestra en g.

III.2.4 Determinación de metales.

Extracción de metales en la muestra.

Existen diversos métodos de extracción de metales en sedimentos, en 1974 Agemian y Chau, hicieron un estudio comparativo de los métodos de extracción más usuales. En la (Tabla 2) se muestran los resultados del estudio, donde se aprecia que el método de extracción usando bombas de digestión Parr, mezcla de ácidos, temperatura y presión es la más eficiente.

Tomando en cuenta lo anterior, en el presente estudio se utilizó el método de Loring y Rantala (1975). En este método las

Tabla-2. Comparación de métodos de extracción de metales en sedimentos, usando diferentes sistemas de extracción.

| Metal | 0.05 M EDTA | 1M NH ₂ OH.HCl +25% CH ₂ COOH | 0.05 M HCl. | HNO ₃ Caliente. | Agua regia caliente. | HNO ₃ - HClO ₄ (1+1) caliente. | HF-HNO ₃ -HClO ₄ (6+4+1) bombas PTFE. |
|-------|-------------|--|-------------|-------------------------------|-------------------------|---|--|
| Al | 400 | 970 | 4000 | 15500 | 25300 | 38500 | 43000 |
| Ca | 21400 | 22700 | 23100 | 27000 | 27000 | 30000 | 30000 |
| Fe | 4800 | 6800 | 12500 | 32000 | 32000 | 34000 | 42000 |
| Mg | 3800 | 4800 | 6900 | 17000 | 13000 | 12000 | 16000 |
| Mn | 550 | 620 | 620 | 750 | 800 | 750 | 4500 |
| Ba | 20 | 80 | 100 | 1100 | 1600 | 2600 | 2700 |
| Cd | 2.2 | 2.2 | 2 | 4 | 4 | 6 | 40 |
| Co | 6 | 6 | 8 | 31 | 31 | 36 | 200 |
| Cr | 5.5 | 15 | 22 | 49 | 48 | 15 | 110 |
| Cu | 25 | 16 | 33 | 44 | 4040 | 50 | 50 |
| Li | 0.4 | 1 | 5.4 | 33 | 38 | 44 | 50 |
| Ni | 16 | 20 | 28 | 32 | 28 | 33 | 200 |
| Pb | 55 | 52 | 56 | 70 | 70 | 70 | 100 |
| Zn | 97 | 122 | 149 | 218 | 206 | 229 | 290 |

† Todos los resultados estan dados en mg/Kg.

muestras son digeridas en agua regia-HF en bombas de teflón cerradas; esta técnica ofrece diversas ventajas sobre las digestiones ácidas abiertas o métodos de fusión.

En las digestiones cerradas, las pérdidas por volatilización fueron eliminadas, permitiendo el análisis de Si, Al y Ti en la misma solución; así como otros elementos de metales alcalinos y alcalinóterreos.

Se encontró que el sistema ácido fluorobórico-bórico, provee un medio de descomposición favorable y una matriz libre de sales. Esta matriz disminuye o elimina significativamente interferencias químicas, de ionización, de matriz e instrumentales para su posterior medición por E.A.A. y mantiene estable la solución; los fluoruros de metales insolubles, presentes en las bombas de digestión, después del tratamiento con HF son disueltas en este sistema.

Por otra parte Bernas (1968), ensayó el efecto de $\text{HBF}_4\text{-H}_3\text{BO}_3$ sobre material de vidrio y encontró, que en presencia de un exceso de H_3BO_3 la descomposición hidrolítica de ácido fluorobórico, es suprimida por un período de aproximadamente 2 horas y que durante este tiempo únicamente cantidades insignificantes de Si se presentan como contaminantes.

En los trabajos hechos por Loring y Rantala, se propone el mismo tipo de digestión, la diferencia reside en que para elementos mayores y menores pesan 0.1g y 1 g respectivamente y se hacen las siguientes diluciones:

| | | |
|--------------|--------------------|--------------------|
| 0.1g muestra | 1000X dilución | Mn, Si |
| | 100X dilución en | Ba, Sr, Ti |
| | 1500 ppm K. | |
| | 20000X dilución en | Al, Ca, Fe, Mg, Na |
| | 1500 ppm K. | |
| | 20000X dilución en | K |
| | 1500 ppm Na. | |

| | |
|------------------------|---------------------|
| 1g de muestra y | Be, Co, Cr, Cu, Li, |
| dilución inicial 100X. | Ni, Pb, Rb, V, Zn |

Loring y Rantala reportan que la precisión para elementos mayores es \pm 5% y para elementos traza es $<$ 10%.

Aunque la M.O es no completamente oxidada durante la descomposición el residuo es generalmente $<$ 3% y su contribución elemental es insignificante.

Para el estudio de sedimentos procedentes de los diversos ambientes se debe considerar la composición del sedimento para elegir el tratamiento de digestión; el contenido alto de materia orgánica, así como la presencia de material silíceo son factores muy importantes al seleccionar el método de extracción.

El contenido de materia orgánica en el sedimento es importante

dada la afinidad que ciertos elementos particularmente V, Mo, Ni y trazas de otros metales, presentan por la misma; asimismo los metales pesados se concentran en las capas silíceas o en algunos minerales.

Considerando lo anterior, el primer paso en la digestión del sedimento es la destrucción de la M.O, para lo cual se ha propuesto una mezcla de $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ o $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$. Las mezclas oxidantes propuestas requieren una predigestión con HNO_3 , para evitar el efecto explosivo del HClO_4 o peróxidos, cuando actúan directamente sobre la M.O; también es necesaria la destrucción del material silíceo, utilizando HF.

Cabe mencionar que en la digestión, la mezcla de ácidos empleada debe satisfacer ciertas condiciones:

- Debe disolver la matriz silica del sedimento.
- Debe destruir la M.O.
- Se deben obtener los metales en solución.
- No deben introducir interferencias.

Procedimiento:

- Pesar 0.5g de sedimento seco y molido, pasarlo a un vaso de teflón.
- Adicionar 2 ml de agua regia (1:3) y 6 ml de HF
- Pasar el vaso de teflón a las bombas Parr y cerrarlas.
- Meterlas a la estufa a una temperatura de 110°C por 4 horas.
- Dejar enfriar, pasar cuantitativamente la muestra de digestión a matraces aferados de Nalgene (50 ml), que contengan 2.8g de H_3BO_3 en 20 ml de agua bidestilada, aferar a 50ml.

- Pasar a tubos para centrifuga de polipropileno para eliminar los sólidos.

- Almacenar las muestras en frascos de polietileno.

Observaciones: El tipo de digestión para las muestras analizadas, no involucró la destrucción de la M.O ya que su contenido es menor al 1%.

Es importante que todo el material utilizado en la preparación y análisis para E.A.A., este perfectamente limpio para evitar contaminaciones.

El material de vidrio y polietileno es lavado con HNO_3 3N y enjuagados con agua bidestilada; los vasos de teflón se dejan media hora en HNO_3 3N caliente y después enjuagar con agua bidestilada (Es conveniente evitar el uso de material de vidrio para evitar contaminaciones).

Cálculo de Resultados:

Las muestras digeridas son leída en el Espectrofotometro de Absorción Atómica. (Varian AA/475) contra un blanco (preparado bajo las mismas condiciones que las muestras), según las condiciones dadas en la (Tabla- 3). Si es necesario se diluyen o se leen directamente. La absorbancia obtenida es interpolada en una curva de concentración conocida contra absorbancia. Para el cálculo de concentración en la muestra se aplica la siguiente fórmula:

$$\text{ppm} = \mu\text{g}/\text{g} = \frac{[\text{A}] \times \text{Aforo} \times \text{dilución}}{\text{q muestra}}$$

Donde: [A] es igual a $\mu\text{g}/\text{ml}$ obtenido al interpolar la absorbancia de

la muestra dentro de la Curva de Calibración.

Preparación de estándares para E.A.A.

En la preparación de estándares para absorción atómica, se utilizaron reactivos "Merck" y "Sigma" de 1000 ppm para E.A.A.

Las diluciones a partir de estándares de 1000 ppm se hicieron con micropipetas eppendorf de 1000, 250, 150, 100 y 50 μ l, según el rango de trabajo elegido especificado en la tabla 3 de condiciones de trabajo para E.A.A.

Se preparó una solución estándar combinada de los siguientes elementos: Cu, Ni, Cr, Co, Zn y Cd.

| Estándar | Elemento | μ l de 1000 ppm | aforo | μ g/ml |
|----------|----------------|---------------------|-------|------------|
| A | Cu, Ni, Cr, Co | 2500 | 250 | 10.0 |
| | Zn, Cd. | 500 | " | 2.0 |
| B | Cu, Ni, Cr, Co | 1500 | " | 6.0 |
| | Zn, Cd. | 400 | " | 1.6 |
| C | Cu, Ni, Cr, Co | 50 ml de A | 100 | 5.0 |
| | Zn, Cd. | | | 1.0 |
| D | Cu, Ni, Cr, Co | 50 ml de B | 100 | 2.5 |
| | Zn, Cd. | | | 0.5 |
| E | Cu, Ni, Cr, Co | 20 ml de A | 100 | 2.0 |
| | Zn, Cd. | | | 0.4 |

Tabla-3. Condiciones de trabajo para Espectrofotometría de Absorción Atómica.

| Metal | Longitud de onda. (nm) | apertura (nm) | corriente de lámpara. (mA) | Rango de trabaj. (ng/l) | sensibilidad. (ng/l) | Límite de detección. (ng/l) | Flama. |
|-----------------|------------------------|---------------|----------------------------|-------------------------|----------------------|-----------------------------|--------|
| Ag | 328.1 | 0.5 | 3 | 1-5 | 0.025 | 0.003 | A-A |
| Al | 309.3 | 0.5 | 10 | 40-200 | 0.900 | 0.040 | N-A |
| Ba | 553.6 | 0.5 | 20 | 10-40 | 0.220 | 0.010 | N-A |
| Cr | 357.9 | 0.2 | 7 | 2.0-8.0 | 0.096 | 0.005 | A-A |
| Fe | 248.3 | 0.2 | 5 | 2.5-10 | 0.059 | 0.005 | A-A |
| K | 766.5 | 1.0 | 5 | 0.5-2.0 | 0.011 | 0.003 | A-A |
| Mn | 279.5 | 0.2 | 5 | 1.0-4.0 | 0.028 | 0.003 | A-A |
| Si | 251.6 | 0.2 | 20 | 70-280 | 2.480 | 0.300 | N-A |
| Ti | 364.3 | 0.5 | 20 | 60-240 | 1.600 | 0.100 | N-A |
| Zn | 213.9 | 1.0 | 5 | 0.4-1.6 | 0.025 | 0.002 | A-A |
| Emisión. | | | | | | | |
| Sn | 284.0 | 0.1 | - | 25-100 | | | N-A |
| Sr | 460.7 | 0.1 | - | 2-10 | | | N-A |

A-A aire/acetileno.

N-A acetileno/óxido nítrico.

Preparación de solución estándar combinada de Al, Fe y Mn.

| Estándar | Elemento | ml de 1000 ppm | aforo | µg/ml. |
|----------|----------|----------------|-------|--------|
| A | Al | 25 | 250 | 100 |
| | Fe | 2.5 | " | 10 |
| | Mn | 10 | " | 4 |
| B | Al | 10 | " | 40 |
| | Fe | 2 | " | 8 |
| | Mn | 0.75 | " | 3 |
| C | Al | 50 ml de A | 100 | 50 |
| | Fe | " | " | 5 |
| | Mn | " | " | 2 |
| D | Al | 50 ml de B | 100 | 20 |
| | Fe | " | " | 4 |
| | Mn | " | " | 1.5 |
| E | Al | 25ml de A | 100 | 25 |
| | Fe | " | " | 2.5 |
| | Mn | " | " | 1.0 |
| F | Al | 10ml de A | 100 | 10 |
| | Fe | " | " | 1.0 |
| | Mn | " | " | 0.4 |

Los siguientes estándares fueron preparados en forma individual:

| Elemento | ml de 1000 ppm | aforo | $\mu\text{g/ml}$ |
|----------|-------------------|-------|------------------|
| Sn | 5 | 100 | 50 |
| " | 10 | " | 100 |
| " | 15 | " | 150 |
| ----- | | | |
| Sr | 2 | " | 2 |
| " | 6 | " | 6 |
| " | 10 | " | 10 |
| Ag | 100 μl | " | 1 |
| ----- | | | |
| " | 200 μl | " | 2 |
| " | 400 μl | " | 4 |
| " | 500 μl | " | 5 |
| ----- | | | |
| K | 50 μl | " | 0.5 |
| " | 100 μl | " | 1.0 |
| " | 150 μl | " | 1.5 |
| " | 200 μl | " | 2.0 |
| ----- | | | |
| Ba | 4 ml | " | 40 |
| " | 3 ml | " | 30 |
| " | 2 ml | " | 20 |
| " | 1 ml | " | 10 |

| Elemento | ml de 1000 ppm | aforo | µg/ml |
|----------|----------------|-------|-------|
| Si | 7 ml | " | 70 |
| " | 10 ml | " | 100 |
| " | 15 ml | " | 150 |
| " | 20 ml | " | 200 |
| " | 25 ml | " | 250 |
| ----- | | | |
| Ti | 6 ml | " | 60 |
| " | 10 ml | " | 100 |
| " | 15 ml | " | 150 |
| " | 20 ml | " | 200 |
| " | 25 ml | " | 250 |

A todos los estándares se les adicionó 1500 ppm de KCl como supresor de ionización, excepto al de K (1500 ppm de NaCl).

III.3 Parámetros estadísticos.

Después de elegir los métodos analíticos más adecuados para el análisis de las muestras, se efectuaron determinaciones de algunos parámetros estadísticos para validar la confiabilidad de los resultados obtenidos, los cuales se enuncian a continuación:

El término exactitud nos determina la cercanía de un dato medido a un valor verdadero; esto es evaluado cuando en la estandarización de un método partimos de un valor conocido y determinamos su error con respecto al valor obtenido experimentalmente.

La exactitud de los métodos se evalúa al estandarizarlos.

La precisión es una medida de la reproducibilidad de las

medidas, experimentalmente es determinada al repetir un número de veces el análisis de una muestra.

Hay tres maneras de evaluar la precisión: a) mediante la desviación promedio; b) mediante la varianza, y c) mediante el rango.

La desviación promedio (DP), no es una medida exacta de la precisión a causa de que da un sesgo a las medidas y las hace aparecer más precisas de lo que realmente son.

$$DP = \bar{x} - x_i / n$$

La varianza (v) es la suma de los cuadrados de las desviaciones con respecto al promedio, dividida por los grados de libertad.

El rango (R) es la diferencia entre el valor más alto y el más bajo en una serie de datos. $X_n \dots X_{n-1} \dots X_{n-2} \dots X_1$

$$R = X_n - X_1$$

Si el número de observaciones es pequeño, el rango puede sustituir a la desviación estándar (σ) sin apreciable pérdida de exactitud.

La desviación estándar (σ) y la varianza (V) son las más eficaces medidas de la precisión y, por tanto, las bases de todos los tests estadísticos.

La desviación estándar (σ) es igual a la raíz cuadrada de la varianza.

$$V = (X - \bar{X})^2 / (n-1)$$

$$\sigma = (V)^{1/2}$$

Donde el procedio se define como la suma de todas las medidas,

divididas por el número de medidas: $\bar{X} = (X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n) / n$
Usando además $(n-1)$ en lugar de n porque trabajamos con el promedio de la muestra en vez de con la media verdadera.

Medidas no válidas. Algunas veces al tomar una serie de medidas, se observa que algunas se encuentran agrupadas estrechamente y otras difieren de este grupo, para lo cual se hace necesario juzgar la validez de estas medidas de la siguiente forma:

$$t_i = [X - \bar{X}] / R$$

Comparar t_i con los valores críticos de la tabla 4 y rechazar si t_i es mayor que los valores tabulados para n observaciones.

Coefficiente de variación (C.V.). Los coeficientes de variación se usan cuando se desea comparar las variaciones de dos poblaciones independientemente de la magnitud de sus medidas, y es simplemente la desviación típica expresada como un porcentaje de la media.

$$C.V. = \sigma \times 100 / \bar{X}$$

Límite de confianza (L.C.). Establece extremos para los parámetros de población, dando al experimentador un intervalo en el cual se podría localizar a la media verdadera, con algún grado de confianza, el cual se refiere al riesgo que se corre de tomar una decisión equivocada; considerando estos como riesgo α de desprestigiar un buen resultado y β de aceptar uno erróneo.

Con fundamento en los límites de confianza se desea evitar el error un gran porcentaje de veces (90, 95 ó 99%); por tanto para los cálculos se mantiene α en 0.1, 0.05 ó 0.01.

En cuanto a los grados de libertad se consideran como $n-1$, donde n

Tabla-4. Valores críticos para medidas no validas, rechazadas.

| n | ti |
|----|------|
| 3 | 1.53 |
| 4 | 1.05 |
| 5 | 0.86 |
| 6 | 0.76 |
| 7 | 0.69 |
| 8 | 0.64 |
| 9 | 0.60 |
| 10 | 0.58 |
| 11 | 0.56 |
| 12 | 0.54 |
| 13 | 0.52 |
| 14 | 0.51 |
| 15 | 0.50 |
| 20 | 0.46 |

La probabilidad es, aproximadamente, 0.95 de que si $t_i = |X - \bar{X}| / R$ es mayor que el tabulado de t_i , el valor que se investiga no es válido.

Tabla-5. Percentiles de la distribución Z.

Distribución t

| g! | α | | | |
|----------|----------|--------|--------|--------|
| | 0.1 | 0.05 | 0.01 | 0.001 |
| 1 | 6.314 | 12.710 | 63.656 | 63.656 |
| 2 | 2.920 | 4.303 | 9.925 | 31.600 |
| 3 | 2.353 | 3.182 | 5.841 | 12.940 |
| 4 | 2.132 | 2.776 | 4.604 | 8.610 |
| 5 | 2.015 | 2.571 | 4.032 | 6.859 |
| 6 | 1.943 | 2.447 | 3.707 | 5.959 |
| 7 | 1.895 | 2.365 | 3.499 | 5.405 |
| 8 | 1.866 | 2.306 | 3.355 | 5.041 |
| 9 | 1.833 | 2.262 | 3.250 | 4.781 |
| 10 | 1.812 | 2.228 | 3.169 | 4.597 |
| 11 | 1.794 | 2.201 | 3.104 | 4.437 |
| 12 | 1.782 | 2.179 | 3.055 | 4.316 |
| 13 | 1.771 | 2.160 | 3.012 | 4.221 |
| 14 | 1.761 | 2.145 | 2.977 | 4.140 |
| 15 | 1.753 | 2.131 | 2.947 | 4.073 |
| 16 | 1.746 | 2.120 | 2.921 | 4.015 |
| 17 | 1.740 | 2.110 | 2.896 | 3.965 |
| 18 | 1.734 | 2.101 | 2.878 | 3.922 |
| 19 | 1.729 | 2.093 | 2.861 | 3.883 |
| 20 | 1.725 | 2.086 | 2.845 | 3.850 |
| 21 | 1.721 | 2.080 | 2.831 | 3.819 |
| 22 | 1.717 | 2.074 | 2.819 | 3.792 |
| 23 | 1.714 | 2.069 | 2.807 | 3.767 |
| 24 | 1.711 | 2.064 | 2.797 | 3.754 |
| 25 | 1.708 | 2.060 | 2.787 | 3.725 |
| 26 | 1.706 | 2.056 | 2.779 | 3.707 |
| 27 | 1.703 | 2.052 | 2.771 | 3.690 |
| 28 | 1.701 | 2.048 | 2.763 | 3.674 |
| 29 | 1.699 | 2.045 | 2.756 | 3.659 |
| 30 | 1.697 | 2.042 | 2.750 | 3.646 |
| ∞ | 1.645 | 1.960 | 2.576 | 3.291 |

una cola

| α | 0.05 | 0.025 | 0.005 | 0.0005 |
|----------|------|-------|-------|--------|
|----------|------|-------|-------|--------|

! Valores de t que serán excedidos con una probabilidad α , para g! grados de libertad (dos colas).

es el tamaño de muestra o de observaciones en un grupo; el L.C. se obtiene aplicando la siguiente fórmula:

$$L.C. = \bar{x} \pm t (\sigma) / \sqrt{n}$$

donde t se obtiene de la tabla 5.

En el análisis de correlación se investiga si dos variables son independientes o covarian, esto es, si varían conjuntamente.

La regresión lineal describe la relación de una variable con otra, expresando esto, como una función lineal.

Las variables implicadas en regresión y correlación son continuas o discretas, si las variables son cualitativas estos métodos no pueden aplicarse.

III.3.1 Estandarización de métodos analíticos.

Estandarización de carbonatos.

El método para determinar Carbonatos, se estandarizó usando CaCO_3 puro, secado a 110°C por 1 hora.

Se pesó 0.1 g de CaCO_3 10 veces y se determinó bajo las siguientes condiciones del análisis: $T = 292.15^\circ\text{K}$, $P = 0.768$ atm. Obteniéndose un factor igual a 3.203.

Los resultados obtenidos en la estandarización son:

Promedio $\bar{X} = 99.28\%$

desviación estandar $\sigma = 0.427$

Coefficiente de variación $C.V. = 0.430$

Límite de confianza ($n=10$, $gl=9$, $\alpha=0.05$ y $t=2.262$)

$L.C = 99.28 \pm 0.3054$

Para obtener la precisión se utilizó una muestra con un promedio de 1.526%, obteniéndose los siguientes resultados:

desviación estandar $\sigma = 0.3115$

Coefficiente de variación C.V= 21.49%

Límite de confianza (n=10, gl= 9, $\alpha = 0.05$ y $t = 2.262$)

L.C = 1.526 ± 0.2346

Estandarización de materia orgánica.

La estandarización se llevo a cabo, usando glucosa ($C_6H_{12}O_6$). Se pesó 0.01g de glucosa, tratándose de la misma forma que la muestra; el valor teórico reportado es de 39.99% de C en 1 mg de glucosa.

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Promedio $\bar{X} = 39.627\%$

desviación estandar $\sigma = 0.0851$

Coefficiente de variación C.V= 0.2145

Límite de confianza (n=7, gl= 4, $\alpha = 0.05$ y $t = 2.247$)

L.C = 39.657 ± 0.0723

Para evaluar la precisión de la técnica se utilizó una muestra con promedio de 0.2488%, obteniéndose los siguiente resultados:

desviación estandar $\sigma = 0.0294$

Coefficiente de variación C.V= 11.82

Límite de confianza (n=10, gl= 9, $\alpha = 0.05$ y $t = 0.02.262$)

L.C = 0.248 ± 0.0213

Intercalibración del método analítico para Espectroscopia de Absorción Atómica.

Con el objeto de que los diferentes laboratorios en el mundo que realizan análisis de metales puedan verificar los métodos

analíticos usados, el laboratorio de Radioactividad Marina del Organismo Internacional de Energía Atómica ubicado en Mónaco, organizó en 1985 un ejercicio de intercalibración de metales (Report 24, Int.At. En. Ag. 1985).

El material usado en este ejercicio fué sedimento natural de tamaño fino colectado en los primeros 30 cm de la zona costera del Estuario Scheldt en el Mar del Norte cuya composición aproximada es de: 60% cuarzo, 20% calcita, 10% minerales arcillosos, 6% feldespatos, 3% cloruro de sodio y 1-2% pirita.

En este ejercicio participaron 69 laboratorios, y los resultados se clasificaron en tres categorías: A (satisfactorio), B (aceptable) y C (No certificado).

Los criterios en los que se basaron para la certificación fueron:

1) Para un intervalo de concentración dado la incertidumbre relativa de la mediana total (a un nivel de confianza de 0.05), no excede los siguientes límites:

$$100 - 500 \mu\text{g/g} \pm 20\%$$

$$10 - 100 \mu\text{g/g} \pm 30\%$$

$$0.1 - 10 \mu\text{g/g} -50\% \text{ a } + 60\%$$

$$< 0.1 \mu\text{g/g} - 50\% \text{ a } + 100\%$$

2) La mediana total se basa en datos obtenidos cuando menos por 2 métodos diferentes.

3) Más de la mitad de las medianas de todas las medias de los grupos de laboratorios obtenidas por los diferentes métodos analíticos y calculados en base a cuando menos 3 resultados, están comprendidas dentro de los límites de confianza de la mediana

total.

4) El número relativo de medias de laboratorio rechazadas no excede: a) 0%, b) 30% y c) 50%.

5) La mediana total se calculó en base a cuando menos el siguiente número de medias de laboratorio: a) 5, b) 3, c) 2.

Así: el valor dado de concentración de un elemento se clasificó de acuerdo con los siguientes criterios:

Clase A.- cuando llena los primeros tres criterios y el criterio 4b y 5a, se le considera un valor con un grado de confianza satisfactorio.

Clase B.- cuando un análisis reúne los criterios 1,2,3,4b,5b o 1,2,3,4a,5a, se considera que tiene un grado aceptable de confianza.

Clase C.- cuando el análisis reúne los criterios 4a y 5c o 4c y 5b y su intervalo de confianza es razonable en función del nivel de concentración a que se trabaje, se le considera información no-certificada.

De acuerdo con esta intercalibración, de los elementos estudiados 14 elementos correspondieron a la Clase A, 13 elementos a la Clase B, 16 elementos a la Clase C. (La mayoría de estos últimos pasaría a la Clase B con un poco de más información).

Algunos elementos como Al, Ca, Fe, Mg, Si, Ti, K y Na no se certificaron debido a que usando métodos químicos tradicionales se puede obtener mayor exactitud que la reportada aquí. Sin embargo, los datos reportados en estos análisis se pueden usar como valores de referencia en aquellos casos donde variaciones de

± 5% se consideren aceptables.

La muestra de sedimentos SD-N-1/2 se analizó por duplicado en el laboratorio de química del ICMYL (Cd. de México), los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6.

Los resultados de Ni, Co, Pb, Zn, Cd, Al y Mg caen dentro del intervalo de confianza de 0.05, en tanto los resultados obtenidos para Cu, Cr, Mn y Fe, si bien están fuera del intervalo de confianza de 0.05, se encuentran dentro del intervalo de concentración aceptado en esta intercalibración.

Adicionalmente a la calibración del método usado para la determinación de metales por absorción atómica existen otros dos parámetros importantes a determinar como: la sensibilidad y el límite de detección.

La sensibilidad se refiere a la concentración de un elemento en solución que es capaz de producir una señal de 1% de absorbancia (0.0044 unidades de absorbancia).

$$\text{Sensibilidad} = C \times 0.0044 / A$$

Cabe mencionar que la sensibilidad es reproducible para instrumentos del mismo tipo; no así el límite de detección.

Límite de detección. Es la concentración que puede ser detectada con un 95% de confianza y se define como la concentración de un elemento que produce una absorbancia igual al doble de la desviación estándar de una serie de medidas cercanas al nivel del blanco.

$$\text{L.D.} = 2\sigma/A \times C$$

El L.D en contraste con la sensibilidad depende de la estabilidad

Tabla-6. Resultados de intercalibración del método analítico para metales pesados. Realizada con la muestra SD-N 1/2 proporcionada por el laboratorio de Marine Radiactivity del Organismo Internacional de Energía Atómica. Los resultados se clasifican como A (satisfactorio), B (aceptable) y C (no certificada).

| Elemento | Intervalo de conc. acep. (g/g) | Conc. promedio establecida. (g/g) | Intervalo de confianza. ($\alpha = 0.05$) | Resultado Intercalibración. | Conc. Rep. ICHyL. (g/g) |
|----------|--------------------------------|-----------------------------------|---|-----------------------------|-------------------------|
| Cu | 53.4 - 98.0 | 72.2 | 68.1 - 75.2 | A | 57.0 |
| Ni | 21.0 - 44.98 | 31.0 | 27.0 - 34 | A | 30.5 |
| Co | 7.48 - 14.50 | 12.1 | 11.2 - 12.7 | A | 10.7 |
| Cr | 51.0 - 213.86 | 149.0 | 125.0 - 161.0 | A | 121.8 |
| Pb | 85.5 - 154.0 | 120.0 | 112.0 - 132.0 | A | 131.0 |
| Zn | 342.0 - 549.0 | 439.0 | 432.0 - 452.0 | A | 441.4 |
| Cd | 7.6 - 13.3 | 11.0 | 10.0 - 12.0 | A | 9.9 |
| Mn | 459.9 - 927.0 | 777.0 | 728.0 - 801.0 | A | 841.5 |
| Fe | 2.5 - 4.3 | 3.64 ± | 3.53 - 3.78 | † | 4.22 |
| Al | 3.36 - 4.01 | 3.75± | 3.58 - 3.85 | † | 3.85 |
| Mg | 0.67 - 0.82 | 0.76± | 0.74 - 0.79 | † | 0.76 |
| Si | 26.10 - 29.23 | 28.05± | 26.10 - 29.23 | † | 27.87 |
| Ti | 0.20 - 0.35 | 0.27± | 0.24 - 0.31 | † | 0.45 |

† Valores no certificados.

del instrumento; variando con el tipo de matriz , solvente y de un instrumento a otro.

Las fluctuaciones en la señal tienen su origen en ruido producido por el detector o la flama, por lo que es recomendable utilizar en las mediciones el sistema de doble haz.

IV ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

IV. ANALISIS DE RESULTADOS Y DISCUSION.

El estudio de las muestras del presente estudio se realizó por diferentes métodos, los resultados y la discusión de estos se da a continuación:

Análisis granulométrico.- (Solleiro, 1987), determinó el contenido de grava, arena, limo y arcilla en las muestras de sedimento, según la clasificación de Folk (1969) para sedimentos terrígenos, encontrando que en el área de estudio predominan las arenas muy finas y los limos arenosos; los sedimentos van de bien clasificados a extremadamente mal clasificados, abundando los moderadamente clasificados y muy mal clasificados. La distribución de estos parámetros se presenta en la (Fig. 7).

En general la grava se distribuye sobre el área de plataforma siguiendo un patrón aproximadamente paralelo a la costa a profundidades mayores a 50m.

La distribución de arena presenta en general una tendencia a disminuir conforme aumenta la profundidad desde Punta Cabras a Punta San Jacinto. Al Sur de Punta San Jacinto y SE de Punta Camalú la distribución de arena aumenta con la profundidad, siguiendo una distribución paralela a la costa.

En cuanto a la distribución de lodo se observa que disminuye con la profundidad, siguiendo también una distribución paralela a la costa.

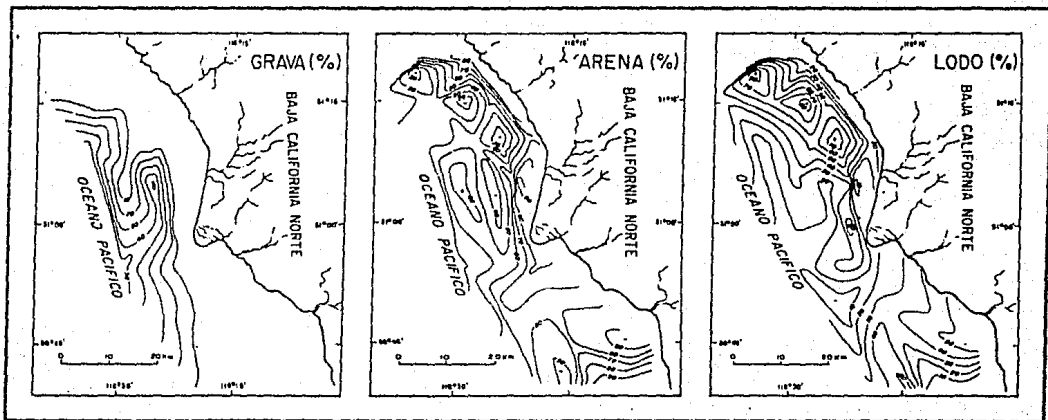


Fig. 7. Mapas de distribución de Grava, Arena y Lodo.

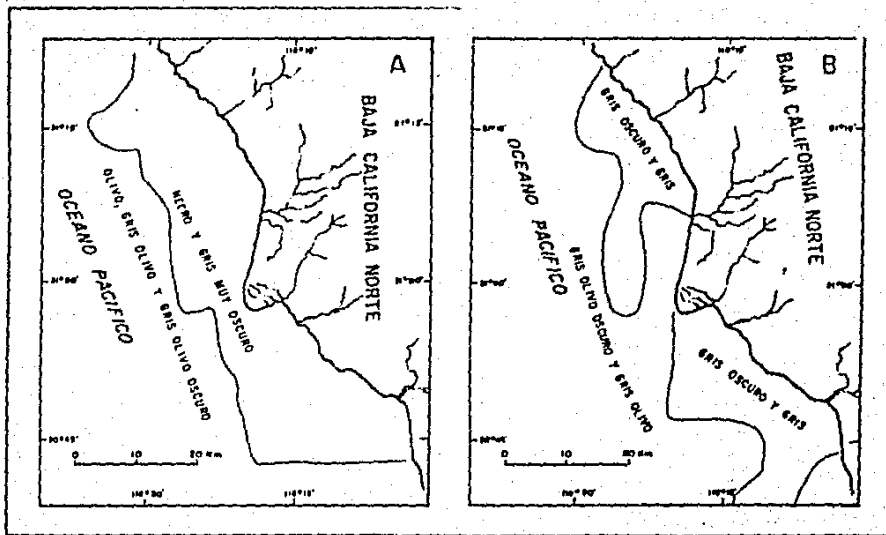


Fig. 8. Mapa de color de sedimentos (humedo-A y seco-B).

Conocer la composición granulométrica del sedimento es importante pues la concentración de minerales y metales está en función de está; siendo común que en las fracciones finas de los sedimentos se presenten las mayores concentraciones de metales, los cuales se concentran en las partículas finas.

Desde el punto de vista de la composición granulométrica, las arenas tienen el contenido más alto de feldespatos que se asocia directamente al contenido de K_2O en las muestras (Hirst, 1962); así como la illita que también contiene potasio y se considera un producto de degradación de los feldespatos.

El color de los sedimentos observados varía de negro a gris muy oscuro, con tendencia a colores más claros paralela a la costa que van de olivo a gris olivo; y a mayores profundidades a gris olivo oscuro (Fig. 8).

Los colores olivo oscuro se atribuyen a estados reducidos del Fe^{2+} , y a la presencia de minerales oscuros como: esfena e ilmenita que presentan metales como Mn, Fe y Ti; así como a piroxenos, anfíboles, micas y olivinos; los colores claros se atribuyen a la presencia de cuarzo, feldespatos y feldespatoides.

Difracción y Fluorescencia de Rayos X. En el Instituto de Geología de la UNAM se llevó a cabo el análisis por difracción de Rayos X de la fracción arcillosa del sedimento total, lo que permitió evaluar semicuantitativamente la composición mineralógica de las muestras.

En la (Tablas 7) se muestran los resultados obtenidos para los siguientes minerales: montmorillonita, hidromica, anfíboles,

Tabla-7. Concentración de minerales (1) en la fracción arcillosa.

| EST. | M | n | A | K | Q | F | C | H |
|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|------|
| 2 | 19.70 | 31.30 | 7.90 | 9.40 | 20.80 | - | 6.60 | 4.30 |
| 3 | 17.80 | 25.40 | 5.70 | 11.30 | 21.50 | 13.70 | - | 4.60 |
| 4 | 12.50 | 27.40 | 8.60 | 11.70 | 20.00 | 15.90 | - | 3.90 |
| 5 | 23.10 | 22.40 | 6.40 | 16.70 | 20.80 | 11.20 | - | - |
| 7 | 18.40 | 27.90 | 5.30 | 18.10 | 18.10 | 20.70 | - | 3.20 |
| 8 | 17.30 | 29.60 | 5.70 | 11.30 | 11.30 | 25.00 | - | - |
| 9 | 13.40 | 22.30 | 2.50 | 6.90 | 8.90 | 28.10 | 14.20 | 4.60 |
| 10 | 15.21 | 20.70 | 5.49 | 8.73 | 18.45 | 9.90 | 21.45 | - |
| 11 | 18.55 | 21.04 | - | 13.76 | 30.18 | 10.66 | 5.81 | - |
| 12 | 17.15 | 24.65 | 5.36 | 13.72 | 22.51 | 9.00 | 7.61 | - |
| 13 | 25.29 | 27.30 | 3.45 | 15.80 | 20.98 | 7.18 | - | - |
| 15 | 20.87 | 29.22 | 8.00 | 15.13 | 17.91 | 8.87 | - | - |
| 17 | 18.75 | 29.15 | 6.73 | 15.90 | 19.08 | 10.40 | - | - |
| 18 | 22.95 | 26.46 | 3.28 | 12.88 | 22.48 | 6.56 | 5.39 | - |
| 19 | 13.30 | 23.92 | 4.34 | 12.20 | 28.82 | 7.29 | 10.14 | - |
| 20 | 24.90 | 19.28 | 6.33 | 10.28 | 12.85 | 6.11 | 20.24 | - |
| 22 | 21.54 | 22.38 | 6.85 | 9.37 | 20.98 | 9.37 | 9.51 | - |
| 23 | 19.54 | 23.84 | 4.47 | 12.91 | 25.83 | 13.41 | - | - |
| 27 | 11.31 | 29.49 | - | 19.19 | 29.49 | 7.65 | - | 2.83 |
| 26 | 10.14 | 29.43 | 3.79 | 22.41 | 27.09 | 3.34 | 3.79 | - |
| 30 | 17.79 | 20.91 | 3.61 | 17.19 | 33.17 | 7.53 | - | - |
| 32 | 22.30 | 20.95 | - | 10.14 | 17.57 | 11.49 | 10.30 | 7.26 |
| 33 | 17.37 | 23.46 | 4.39 | 10.94 | 19.15 | 11.26 | 13.36 | - |
| 36 | 17.55 | 21.23 | 3.38 | 11.13 | 22.08 | 13.11 | 11.32 | - |
| 39 | 21.57 | 19.54 | 3.66 | 9.23 | 20.90 | 8.82 | 16.28 | - |
| 41 | 13.43 | 18.22 | - | 9.95 | 25.35 | 7.70 | 25.35 | - |
| 42 | 17.05 | 25.40 | 4.39 | 12.12 | 24.71 | 6.93 | 9.35 | - |
| 43 | 14.80 | 22.40 | 5.26 | 12.27 | 23.95 | 15.19 | 6.13 | - |

M- montmorillonita
 n- hidroxisilicatos
 K-caolinita

Q-cuarzo
 F-feldespatos
 H-hematita

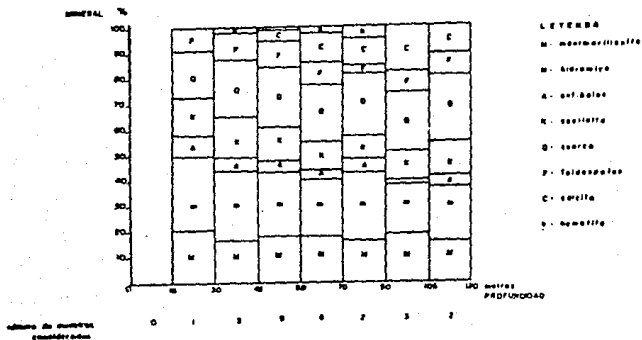


Fig. 9. Análisis de la variación en la concentración de minerales.

Tabla-7a. Parámetros texturales.

| Est. | Prof. (m) | %Grava | arena | Lleno | Arcilla | MI (I) |
|------|-----------|--------|-------|-------|---------|--------|
| C-2 | 76 | 0.00 | 12.14 | 0.00 | 7.74 | 4.940 |
| C-3 | 56 | 0.00 | 74.48 | 23.81 | 1.71 | 3.870 |
| C-4 | 34 | 0.00 | 82.31 | 15.57 | 1.12 | 3.700 |
| C-5 | 31 | 0.00 | 85.74 | 14.88 | 1.38 | 3.645 |
| C-7 | 33 | 0.00 | 50.45 | 49.44 | 0.11 | 4.125 |
| C-6 | 50 | 0.00 | 14.67 | 81.66 | 3.68 | 4.567 |
| C-9 | 76 | 0.00 | 35.16 | 59.32 | 5.53 | 3.996 |
| C-10 | 110 | 6.30 | 47.04 | 40.64 | 6.02 | 3.658 |
| C-11 | 102 | 51.15 | 33.40 | 11.99 | 3.47 | -3.510 |
| C-12 | 75 | 0.00 | 45.24 | 50.74 | 4.02 | 4.177 |
| C-13 | 55 | 0.00 | 21.22 | 74.73 | 4.05 | 4.446 |
| C-15 | 20 | 0.00 | 71.95 | 26.46 | 1.59 | 3.861 |
| C-17 | 35 | 0.00 | 91.51 | 7.46 | 1.03 | 3.471 |
| C-18 | 52 | 0.00 | 68.64 | 28.81 | 2.54 | 3.878 |
| C-19 | 73 | 51.23 | 33.59 | 12.01 | 3.17 | 0.130 |
| C-20 | 101 | 0.00 | 67.43 | 26.72 | 5.85 | 3.643 |
| C-22 | 71 | 43.59 | 36.20 | 14.44 | 3.77 | 0.580 |
| C-27 | 31 | 0.00 | 81.57 | 17.14 | 1.29 | 3.646 |
| C-28 | 54 | 0.00 | 61.72 | 36.04 | 2.24 | 4.063 |
| C-30 | 109 | 52.53 | 36.83 | 7.81 | 2.84 | -0.240 |
| C-32 | 73 | 24.00 | 74.40 | 1.60 | 0.00 | 0.446 |
| C-33 | 56 | 0.00 | 64.22 | 32.57 | 3.21 | 3.984 |
| C-36 | 18 | 0.00 | 43.98 | 51.33 | 4.69 | 4.220 |
| C-39 | 70 | 0.00 | 52.83 | 43.86 | 3.37 | 4.073 |
| C-41 | 96 | 7.49 | 61.56 | 26.14 | 4.81 | 3.510 |
| C-42 | 73 | 4.55 | 44.75 | 48.63 | 2.07 | 4.089 |
| C-43 | 51 | 0.00 | 82.79 | 10.11 | 1.09 | 3.547 |
| C-44 | 31 | 0.00 | 99.66 | 0.34 | 0.00 | 0.899 |
| C-45 | 25 | 0.00 | 99.97 | 0.02 | 0.00 | 0.741 |

MI (I) Tamaño de grano.

caolinita, cuarzo, feldespatos, calcita y hematita.

Solleiro (1987), realizó un análisis de la variación en la concentración de estos minerales con la profundidad (Fig. 9) para lo que se agruparon las muestras en el mismo intervalo de profundidad, escogiéndose intervalos de 15m. En general se observa que la montmorillonita no cambia con la profundidad y se encuentra en valores comprendidos entre 10 y 25%. La hidromica disminuye ligeramente con la profundidad. Los anfíboles no muestran una tendencia especial. La Caolinita disminuye lentamente hasta 90 m de profundidad y a partir de este valor empieza a aumentar su contenido. El cuarzo no presenta variación con la profundidad, los feldespatos presentan un patrón constante con un ligero decremento entre 75 y 90m. La calcita se presenta a partir de los 45 m de profundidad, aumentando su contenido hasta los 105m a partir de los cuales vuelven a disminuir. La hematita se encuentra en concentraciones bajas y únicamente se presenta en el intervalo entre 30 y 40m.

El Consejo de Recursos Minerales realizó el estudio de difracción de Rayos X en dos muestras 15 y 17. Estas muestras se seleccionaron en función de su cercanía con la playa de San Antonio del Mar formada por arenas negras ricas en ilmenita (FeTiO_3), magnetita (Fe_3O_4) y monazita (Ce, La, Th) PO_4SiO_4 minerales de gran importancia económica, así como por su cercanía al río San Antonio; se realizó el análisis por difracción de rayos X de las diferentes fracciones finas del sedimento. En la tabla B se presentan los resultados obtenidos, en general se observa una

tendencia hacia una mayor concentración de ilmenita en la fracción fina, en todas las fracciones analizadas los principales constituyentes son feldespato y cuarzo.

El análisis de fluorescencia de rayos X de las fracciones finas de las muestras 15 y 17 (Tabla 9) mostró el predominio de Si y Al (constituyentes de cuarzo y feldespato); así como Ca, la proporción de la concentración de elementos se mantiene constante en todas las muestras. Es importante la presencia de Itrio en casi todas las fracciones; este puede estar presente como bodenbenderita (silicato y titanato de Al y Mn) o de thalenita ($Y_2Si_2O_7$).

Análisis Químico. Los resultados de los análisis de metales, materia orgánica y carbonatos se presentan en la (Tabla 11). La concentración de materia Orgánica esta en el intervalo de 0.03% a 0.91% con un valor promedio de 0.37% en general se observa que las muestras más profundas tienen el mayor contenido de materia orgánica. Al realizar un análisis de correlación (Tabla 11a) se observa una correlación significativa de la materia orgánica con la profundidad y con la concentración de Cr, de tal forma que el porcentaje de materia orgánica aumenta con la profundidad y se asocia con tamaños finos.

Los valores de carbonatos en general son bajos (Tabla 10) y se encuentran entre 0.64% a 22.39% con un promedio de 5.17%, con algunas excepciones como son las muestras 9, 10 y 20 cuyos porcentajes son de: 11.03, 19.8 y 22.39 % de carbonatos respectivamente, denotando un fuerte aporte biogénico, lo que se

Tabla-8. ANALISIS DE DIFRACCION DE RAYOS X

| EST. | FRACCION (ϕ) | Micras | MINERALES |
|------|---------------------|------------|--|
| 15 | 2.75-3.00 | 148-125 | Feldespatos, cuarzo, mica, anfíboles, caolinita, calcita, esfena, montmorillonita, zeolita, cristobalita, ilmenita. |
| 15 | 3.25-3.50 | 105-94 | Feldespatos, cuarzo, mica, zeolita, anfíboles, caolinita, montmorillonita, calcita, ilmenita. |
| 15 | 3.75-4.0 | 74-62.5 | Feldespatos, cuarzo, anfíboles, zeolita, ilmenita, mica, montmorillonita, caolinita, calcita, cristobalita. |
| 17 | 2.75-3.00 | 148-125 | Feldespatos, cuarzo, esfena, mica, caolinita, cristobalita, calcita, anfíboles, zeolita, montmorillonita, ilmenita. |
| 17 | 3.25-3.50 | 105-94 | Feldespatos, cuarzo, anfíboles, calcita, cristobalita, esfena, caolinita, mica, zeolita, montmorillonita. |
| 17 | 3.75-4.00 | 74-62.5 | Feldespatos, cuarzo, zeolitas, esfena, ilmenita, cristobalita, calcita, mica, caolinita, anfíboles, montmorillonita. |
| 17 | 4.00-5.00 | 62.5-31.25 | Feldespatos, cuarzo, cristobalita, zeolita, anfíboles, mica, calcita, ilmenita, esfena, caolinita. |

Tabla-9. ANALISIS DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X.

| EST. | FRACCION (Phi) | Micras | ELEMENTOS | |
|------|----------------|------------|---|----------------|
| 15 | 2.75-3.00 | 148-125 | Si, Ca, Al, Fe, K, Ti, Mg, Sr Rb, Ni, Mn, Y. | XXX XX I |
| 15 | 3.25-3.50 | 105-88 | Si, Ca, Al Fe, K, Ti, Mg, Sr, Rb, Y, Mn, Ni. | XXX XX I |
| 15 | 3.75-4.00 | 74-62.5 | Si, Ca, Al, Fe, Ti, K, Mg, Sr, Rb, Y, Mn, Zn, Ni, Cu. | XXX XX I |
| 15 | 4.00-5.00 | 62.5-3.125 | Si, Ca, Al, Fe, K, Ti, Mg, Sr, Rb, Y, Mn, Zn, Ni, Cu. | XXX XX I |
| 17 | 2.75-3.00 | 148-125 | Si, Ca, Al Fe, K, Ti, Mg, Sr, Rb, Y, Ni, Mn. | XXX XX I |
| 17 | 3.25-3.50 | 105-88 | Si, Ca, Al Fe, K, Mg, Ti, Sr, Y, Mn, Ni. | XXX XX I |
| 17 | 3.75-4.00 | 74-62.5 | Si, Ca, Al Fe, K, Ti, Mg, Sr, Y, Mn, Ni, Rb. | XXX XX I |
| 17 | 4.00-5.00 | 62.5-3.125 | Si, Ca, Al Fe, K, Ti, Mg, Sr, Mn, Rb, Ni. | XXX XX I |

XXX - Abundante
 XX - Regular
 I - escaso.

Tabla-10. Contenido de materia orgánica y carbonatos, en algunos sedimentos cercanos a la costa.

| Area | %Materia orgánica. | %CaCO ₃ |
|---|--------------------|--------------------|
| Cuenca de Sta. Barbara | 3.2 | 10.5 |
| Cuenca de Sta. Catalina. | 5.0 | 12.8 |
| Golfo de California, cuenca de Guaymas. | 2.9 | 2.9 |
| Golfo de California, pendiente oeste. | 6.6 | 11.6 |
| Suroeste de las costas de Africa. | 22.3 | 15.4 |

Tabla-11. Composición química de los sedimentos.

| Est. | Prof. (m) | ZnO | ZrO ₂ | Zn | IFe | Zr | Zs | ZAl | ZK | Sr (ppm) | Sn (ppm) | Ba (ppm) | Ag (ppm) | Zn (ppm) | Cr (ppm) |
|------|-----------|------|------------------|-------|------|-------|-------|------|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| C-2 | 76 | 0.55 | 1.62 | 0.097 | 2.85 | 0.940 | 24.88 | 4.95 | 3.770 | 334.68 | 2397.95 | 2673.6 | 54.46 | 52.76 | 23.620 |
| C-3 | 56 | 0.46 | 1.95 | 0.120 | 2.81 | 1.095 | 23.78 | 6.92 | 2.530 | 360.00 | 2275.00 | 2761.5 | 46.06 | 54.06 | 29.600 |
| C-4 | 34 | 0.20 | 1.30 | 0.100 | 1.98 | 1.065 | 26.78 | 6.33 | 3.020 | 335.00 | 2330.00 | 2650.00 | 67.05 | 58.10 | 0.000 |
| C-5 | 31 | 0.16 | 1.62 | 0.150 | 3.25 | 1.100 | 22.40 | 6.92 | 1.550 | 530.00 | 2495.00 | 2739.5 | 54.45 | 0.00 | 20.050 |
| C-7 | 33 | 0.26 | 2.27 | 0.120 | 1.90 | 1.145 | 26.88 | 6.58 | 2.350 | 365.00 | 2635.00 | 2963.0 | 73.25 | 0.00 | 8.150 |
| C-8 | 50 | 0.41 | 2.27 | 0.100 | 2.93 | 1.035 | 24.42 | 1.94 | 1.290 | 435.00 | 2040.00 | 2538.0 | 39.85 | 0.00 | 29.350 |
| C-9 | 76 | 0.53 | 11.03 | 0.090 | 2.06 | 0.880 | 12.70 | 5.15 | 2.520 | 424.76 | 2838.30 | 2918.0 | 16.88 | 0.00 | 15.300 |
| C-10 | 110 | 0.57 | 19.80 | 0.090 | 2.10 | 0.845 | 21.21 | 5.05 | 2.080 | 425.00 | 2925.00 | 2918.0 | 35.65 | 0.00 | 9.350 |
| C-11 | 103 | 0.51 | 4.22 | 0.060 | 8.09 | 0.847 | 20.12 | 4.18 | 2.730 | 452.50 | 2705.00 | 2591.0 | 58.60 | 0.00 | 35.820 |
| C-12 | 75 | 0.48 | 2.92 | 0.100 | 2.10 | 0.950 | 31.36 | 5.93 | 1.950 | 420.00 | 2960.00 | 2873.5 | 46.10 | 49.84 | 8.200 |
| C-13 | 55 | 0.49 | 2.27 | 0.120 | 2.26 | 0.885 | 30.86 | 4.90 | 1.900 | 485.00 | 2745.10 | 2467.0 | 12.67 | 51.30 | 0.000 |
| C-15 | 20 | 0.18 | 1.62 | 0.160 | 0.25 | 1.300 | 29.08 | 4.70 | 1.600 | 530.00 | 2759.25 | 2528.4 | 35.70 | 59.26 | 0.000 |
| C-17 | 35 | 0.14 | 3.57 | 0.100 | 2.68 | 0.885 | 23.40 | 5.39 | 1.850 | 535.00 | 2445.00 | 2806.5 | 64.90 | 0.00 | 0.996 |
| C-18 | 52 | 0.32 | 3.89 | 0.090 | 2.18 | 0.935 | 29.68 | 6.53 | 2.790 | 510.00 | 2985.00 | 2695.0 | 69.10 | 0.00 | 5.770 |
| C-19 | 73 | 0.47 | 6.61 | 0.070 | 7.58 | 0.890 | 24.96 | 5.39 | 3.530 | 285.00 | 2590.00 | 2940.5 | 46.10 | 61.77 | 22.410 |
| C-20 | 101 | 0.53 | 22.39 | 0.070 | 2.18 | 0.775 | 22.41 | 3.91 | 1.930 | 645.00 | 2460.00 | 2784.0 | 75.35 | 0.00 | 0.000 |
| C-22 | 71 | 0.46 | 4.22 | 0.070 | 7.08 | 0.765 | 24.27 | 3.76 | 2.950 | 325.00 | 2665.00 | 3119.0 | 54.50 | 50.70 | 16.430 |
| C-27 | 31 | 0.25 | 1.27 | 0.180 | 3.88 | 1.370 | 26.64 | 6.13 | 1.920 | 370.00 | 2915.00 | 2895.5 | 76.10 | 59.95 | 0.000 |
| C-28 | 54 | 0.52 | 2.23 | 0.100 | 2.77 | 0.995 | 31.36 | 7.07 | 2.170 | 374.64 | 2912.70 | 2850.7 | 44.01 | 0.00 | 20.070 |
| C-30 | 109 | 0.91 | 8.11 | 0.050 | 6.40 | 0.850 | 26.44 | 4.60 | 3.500 | 409.77 | 2873.20 | 3250.5 | 33.57 | 76.95 | 64.200 |
| C-32 | 73 | 0.19 | 6.75 | 0.050 | 2.77 | 0.685 | 24.67 | 4.70 | 2.520 | 520.00 | 2980.00 | 2985.0 | 18.95 | 0.00 | 0.000 |
| C-33 | 56 | 0.39 | 5.77 | 0.100 | 2.37 | 1.095 | 27.62 | 4.70 | 2.820 | 480.00 | 3025.00 | 2985.0 | 21.05 | 0.00 | 51.100 |
| C-36 | 18 | 0.10 | 8.91 | 0.050 | 1.18 | 0.700 | 23.68 | 4.01 | 2.120 | 420.00 | 2590.00 | 3030.0 | 21.10 | 0.00 | 0.000 |
| C-39 | 70 | 0.34 | 5.45 | 0.100 | 2.89 | 1.170 | 29.00 | 5.10 | 2.870 | 495.00 | 3165.00 | 2963.0 | 71.05 | 0.00 | 3.400 |
| C-41 | 96 | 0.56 | 7.61 | 0.070 | 3.37 | 0.820 | 28.90 | 5.15 | 2.370 | 495.00 | 3130.00 | 2560.5 | 16.90 | 0.00 | 58.300 |
| C-42 | 73 | 0.40 | 2.24 | 0.090 | 2.10 | 1.055 | 30.28 | 5.74 | 2.390 | 470.00 | 2955.00 | 2717.0 | 50.70 | 0.00 | 0.000 |
| C-43 | 51 | 0.28 | 0.64 | 0.050 | 0.95 | 0.920 | 29.24 | 5.05 | 1.560 | 509.32 | 3080.95 | 2735.8 | 54.39 | 0.00 | 3.390 |
| C-44 | 31 | 0.03 | 2.88 | 0.110 | 1.78 | 1.175 | 30.28 | 5.79 | 1.710 | 494.70 | 3228.70 | 2626.4 | 43.98 | 0.00 | 30.780 |
| C-45 | 25 | 0.05 | 1.92 | 0.080 | 1.26 | 1.110 | 35.98 | 4.65 | 1.680 | 415.00 | 2535.00 | 2717.0 | 33.60 | 0.00 | 0.000 |

‡ Cu, Cd, Co y Ni no detectados.

Tabla-11a. Factores de correlación para los parámetros químicos de los sedimentos.

| Prof. | TM.D | ICD3 | TMn | IFe | ITI | ISI | IAL | IK | Sr (ppa) | Sn (ppa) | Ba (ppa) | Ag (ppa) | Zn (ppa) | Cr (ppa) | MZ (s) | |
|----------|------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|---------|
| Prof. | 1 | 0.8368 | 0.6102 | -0.5134 | 0.5132 | -0.5333 | -0.2534 | -0.2088 | 0.4518 | -0.2824 | 0.1156 | 0.1994 | -0.1398 | -0.0802 | 0.4903 | -0.3115 |
| TM.D | | 1 | 0.3871 | -0.2964 | 0.4259 | -0.2684 | -0.1178 | -0.1552 | 0.4951 | -0.2907 | -0.0693 | 0.2380 | -0.1169 | 0.3224 | 0.5446 | -0.0900 |
| ICD3 | | | 1 | 0.6102 | 0.0328 | -0.5242 | -0.1113 | -0.3032 | 0.0669 | 0.3104 | 0.1014 | 0.2922 | -0.1488 | -0.2442 | 0.1261 | -0.0318 |
| TMn | | | | 1 | -0.2081 | 0.6179 | 0.1171 | 0.4289 | -0.3460 | -0.0155 | -0.0019 | -0.3025 | 0.2381 | 0.2489 | -0.2087 | 0.4312 |
| IFe | | | | | 1 | -0.2223 | -0.2990 | -0.2161 | 0.5478 | -0.3629 | -0.0551 | 0.0728 | 0.2381 | 0.3071 | 0.4772 | -0.6325 |
| ITI | | | | | | 1 | 0.3710 | 0.3819 | -0.2605 | -0.0867 | 0.0863 | -0.2671 | 0.2334 | 0.0900 | -0.0998 | 0.2586 |
| ISI | | | | | | | 1 | 0.2138 | -0.1807 | 0.0316 | 0.2626 | -0.3194 | -0.0333 | 0.0810 | -0.1113 | 0.0010 |
| IAL | | | | | | | | 1 | 0.0830 | -0.1623 | 0.3226 | 0.1799 | 0.3028 | 0.0871 | -0.0765 | 0.1874 |
| IK | | | | | | | | | 1 | -0.5070 | 0.0273 | 0.4187 | -0.0058 | 0.4086 | 0.0940 | -0.2713 |
| Sr (ppa) | | | | | | | | | | 1 | 0.3251 | -0.2908 | -0.0918 | 0.5226 | 0.2260 | 0.1454 |
| Sn (ppa) | | | | | | | | | | | 1 | -0.1799 | 0.3251 | -0.5223 | -0.1465 | -0.1149 |
| Ba (ppa) | | | | | | | | | | | | 1 | -0.1139 | 0.1114 | 0.1147 | -0.2737 |
| Ag (ppa) | | | | | | | | | | | | | 1 | -0.0885 | -0.2608 | 0.0372 |
| Zn (ppa) | | | | | | | | | | | | | | 1 | 0.0939 | -0.3105 |
| Cr (ppa) | | | | | | | | | | | | | | | 1 | -0.3111 |
| MZ (s) | | | | | | | | | | | | | | | | 1 |

Valores significativos con nivel de confianza de 99.91 (>.470)

Valores significativos con nivel de confianza de 99.51 (>.367)

verifica por lo reportado por Solleiro 1987, sobre la muestra 20 donde encuentra radiolarios y diátomeas con un porcentaje de 88% en la fracción de 2.75 ϕ a profundidad de 100 m.

También se encuentra correlación significativa (Tabla 11a) con la materia orgánica, profundidad y Manganeso.

Los minerales donde probablemente se encuentran los carbonatos son principalmente calcita y zeolitas en menor proporción, considerando además su presencia en el esqueleto o caparazón de los biógenos.

Los valores de Titanio son relativamente altos con un rango de 0.685-1.37% y un promedio de 0.975%, para manganeso se observan valores entre 0.05 a 0.18% y promedio de 0.094% con referencia a la (Tabla 11).

Los gradientes de concentración de Ti observados en el presente estudio se presentan en la (Fig.10); las estaciones que muestran las concentraciones mas altas de Ti son: 7, 15, 27, 39, 44, presentando un alineamiento paralelo a la costa. El contenido de Ti en el total del sedimento no muestra una correlación significativa con la concentración de hierro (Tabla 11a), mostrando en cambio valores de correlación significativos con Mn. Fairbridge (1972), reporta minerales de Ti conteniendo Mn.

Se seleccionaron tres muestras con un alineamiento paralelo a la costa (7, 17 y 36) en las que se midió la concentración de Si, Al, Fe y Ti en diferentes fracciones, y se observa en general una correlación entre el contenido de Fe y Ti lo que sugiere su

Tabla-12. Concentración de metales por fracciones en tres muestras.

| Muestra | Prof. (m) | Fracc. (phi) | %Si | %Al | %Fe | %Ti |
|---------|--------------|-----------------|-------|------|-------|------|
| C-7 | 33 | 3.00 | 22.46 | 6.31 | 6.37 | 1.67 |
| | | 3.25 | 26.76 | 6.65 | 5.27 | 1.23 |
| | | 3.50 | 36.30 | 7.35 | 2.57 | 0.75 |
| | | 3.75 | 30.54 | 7.55 | 2.65 | 0.64 |
| | | 4.00 | 35.40 | 6.44 | 3.37 | 0.80 |
| | | 5.00 | 26.85 | 5.48 | 5.06 | 1.71 |
| C-15 | 20 | 4.00 | 26.85 | 6.41 | 5.69 | 1.39 |
| C-17 | 35 | 2.75 | 26.67 | 6.11 | 10.84 | 3.90 |
| | | 3.00 | 33.98 | 7.12 | 1.68 | 0.60 |
| | | 3.25 | 33.30 | 7.98 | 2.21 | 0.64 |
| | | 3.50 | 30.20 | 7.52 | 2.34 | 0.61 |
| | | 3.75 | 31.58 | 7.41 | 3.03 | 0.96 |
| | | 4.00 | 26.63 | 6.29 | 5.41 | 1.96 |
| 5.00 | 27.01 | 6.28 | 6.37 | 3.85 | | |
| C-36 | 18 | 3.25 | 25.04 | 1.05 | 4.72 | 1.05 |
| | | 3.50 | 27.53 | 6.99 | 3.17 | 0.64 |
| | | 3.75 | 31.40 | 7.04 | 1.23 | 0.64 |
| | | 4.00 | 27.45 | 6.18 | 2.23 | 0.81 |
| | | 5.00 | 32.18 | 6.53 | 3.23 | 1.89 |

Tabla-12a. Factores de correlación para las fracciones de la Tabla-12.

M-7

| | ZSi | ZAl | ZFe | ZTi | ZMn |
|-----|-----|--------|---------|---------|-----|
| ZSi | 1 | 0.4912 | -0.8959 | -0.8327 | |
| ZAl | | 1 | -0.6962 | -0.8341 | |
| ZFe | | | 1 | 0.9210 | |
| ZTi | | | | 1 | |

Valores significativos con niveles de confianza de 99.9% (0.917)

Valores significativos con niveles de confianza de 99.5% (0.811)

M-17

| | ZSi | ZAl | ZFe | ZTi | ZMn |
|-----|-----|--------|---------|---------|-----|
| ZSi | 1 | 0.8558 | -0.8199 | -0.8320 | |
| ZAl | | 1 | -0.8280 | -0.8645 | |
| ZFe | | | 1 | 0.9182 | |
| ZTi | | | | 1 | |

Valores significativos con niveles de confianza de 99.9% (0.874)

Valores significativos con niveles de confianza de 99.5% (0.754)

M-36

| | ZSi | ZAl | ZFe | ZTi |
|-----|-----|--------|---------|---------|
| ZSi | 1 | 0.7045 | -0.6127 | 0.4281 |
| ZAl | | 1 | -0.7868 | -0.0943 |
| ZFe | | | 1 | 0.3649 |
| ZTi | | | | 1 |

Valores significativos con niveles de confianza de 99.9% (0.959)

Valores significativos con niveles de confianza de 99.5% (0.878)

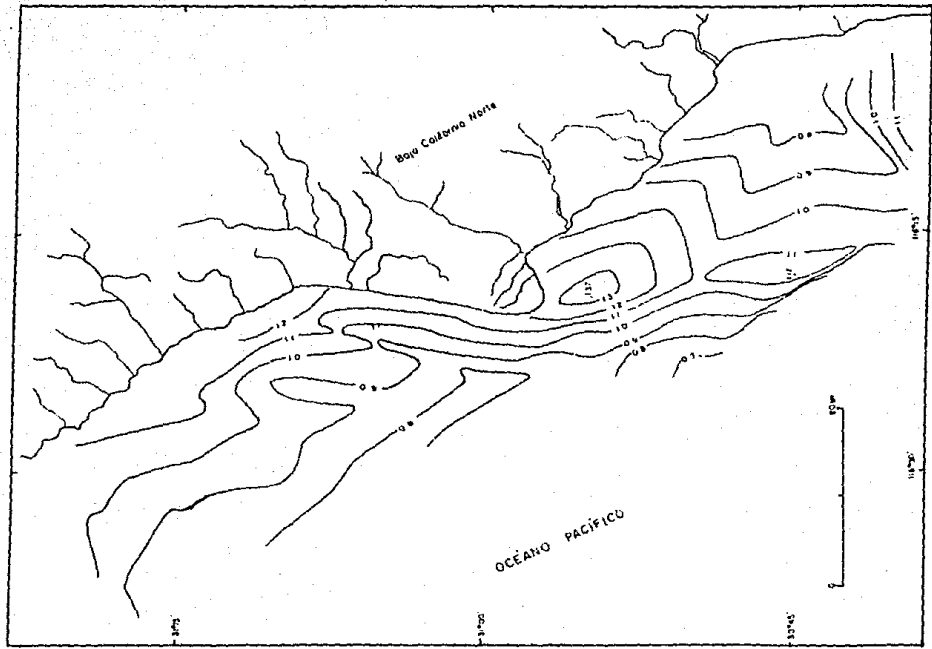


Fig. 10. Mapa de distribución de TI.

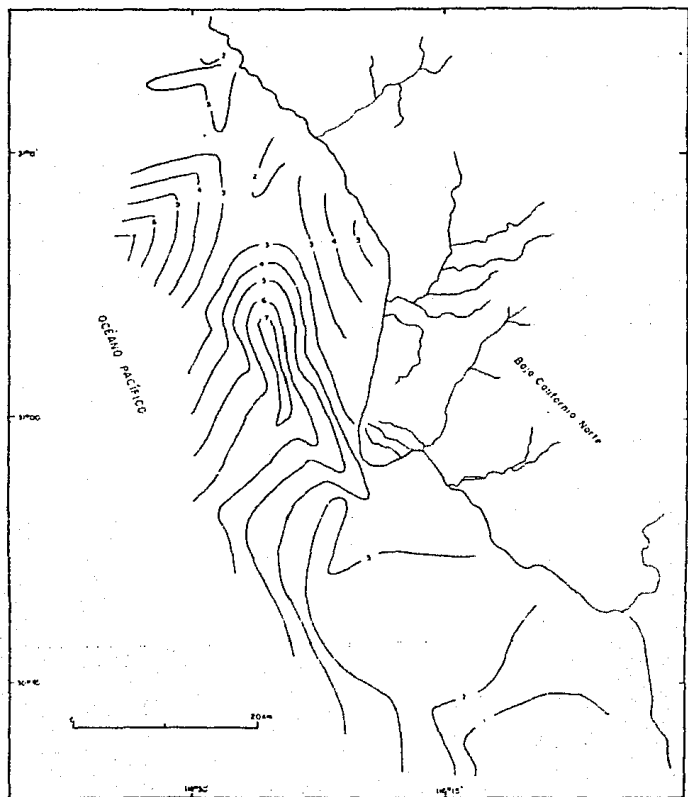


Fig. 11. Mapa de distribución de Fe.

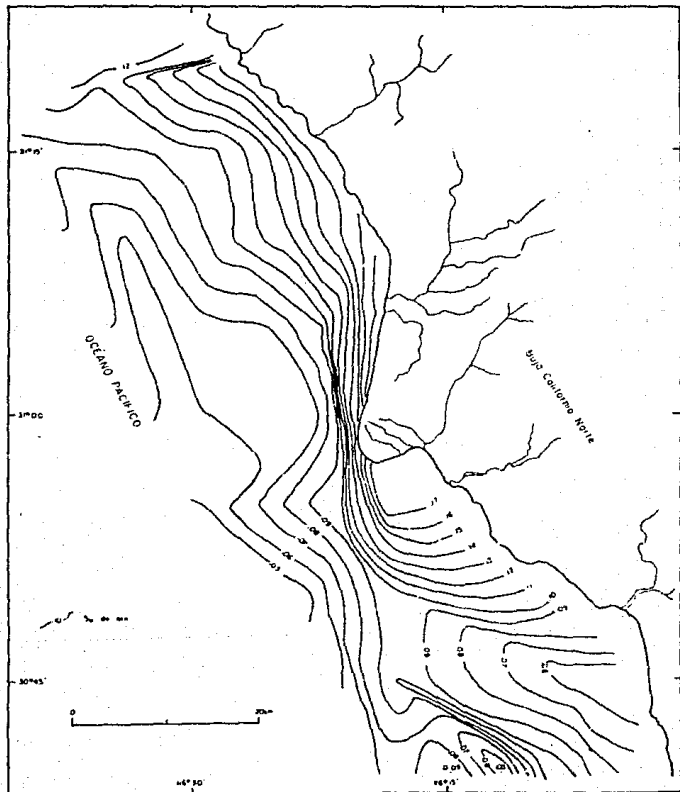


Fig. 12. Mapa de distribución de Mn.

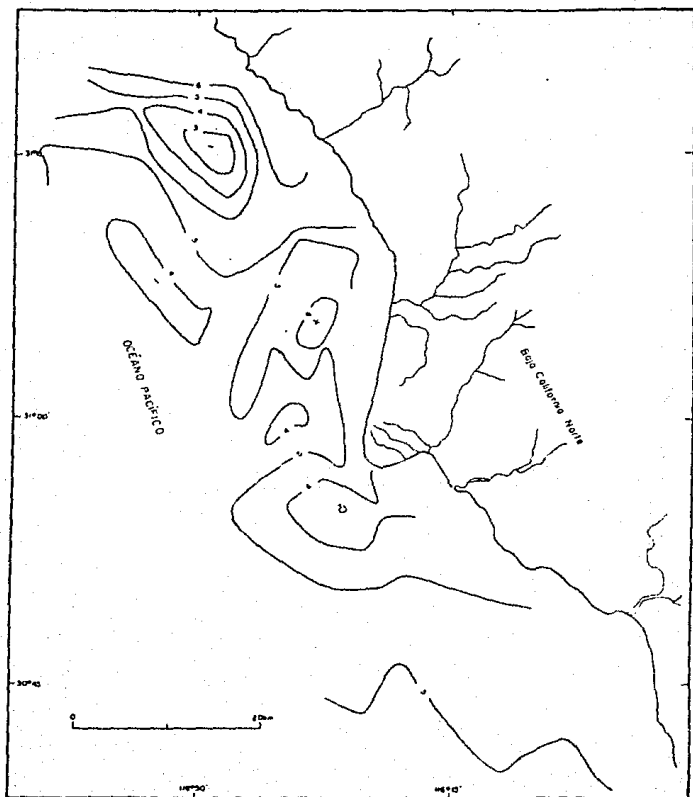


Fig. 13. Mapa de distribución de Al.

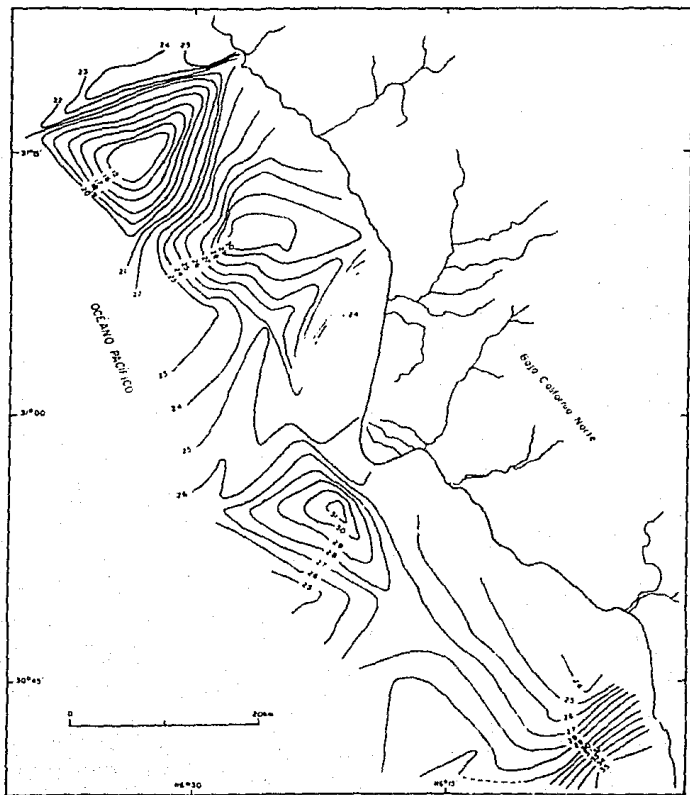


Fig. 14. Mapa de distribución de Si.

presencia como ilmenita (FeTiO_3), lo cual se comprobó por el análisis de correlación de estas muestras (tabla 12a). También se observa que las mayores concentraciones de Fe y Ti se presentan en la fracción de 2.75 ϕ , o más fina.

La distribución de Ti y manganeso (Fig 10 y 12) son similares en el área de estudio mostrando una relación aparente con la desembocadura de los ríos, ya que los valores más altos se encuentran en zonas cercanas a su desembocadura. Así en la zona sur de Cabo Colonet los valores de Ti de 1.37% se asocian a la desembocadura del arroyo San Rafael y al NW de la playa de San Antonio del Mar, donde se encontraron valores de 1.20% de Ti que se asocian a la zona de descarga de ríos y arroyos.

El hierro presenta altas concentraciones entre 0.25 a 8.09% y promedio de 2.97% (Tabla 11).

La (fig.11) muestra los gradientes de concentración de Fe donde se observan dos máximos, uno localizado al SW del arroyo San Vicente donde el contenido de Fe varía entre 3 a 7%, encontrándose los valores más altos a profundidades mayores a 70m y el otro máximo frente a la desembocadura del Río San Antonio con valores hasta de 7% a profundidades de 70m.

El Fe se encuentra en las fracciones finas principalmente; aunque se encontraron valores altos en 4 muestras 11, 19, 22 y 30; las cuales tienen altos contenidos de grava. Esta anomalía encontrada según Solleiro 1987, se debe a la presencia de una antigua línea de costa.

De acuerdo a Solleiro 1987, el Ti y Fe se concentran en

sedimentos finos (arenas muy finas) de color oscuro.

Los valores de silicio son altos entre 12.7 - 35.98% y promedio de 25.63%. Se presenta en el cuarzo y minerales arcillosos, lo que se refleja por valores altos en la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; al hacer la correlación de Si con el resto de los metales, se encuentra que no hay correlación, aparentemente, esto se debe a que el Si se encuentra en la mayoría de los sedimentos formando parte de los aluminosilicatos, de tal forma que su presencia se diluye no encontrándose correlaciones significativas, lo mismo ocurre con el Aluminio que presenta valores altos de 1.94 a 7.07% con un promedio de 5.21%, tales valores se explican por la abundante presencia de minerales arcillosos que se constituyen de aluminosilicatos.

Para estroncio y bario, los valores son homogéneos entre 285 a 645 ppm y promedio de 443.116 ppm, su origen deriva de rocas ígneas al igual que el de Ba, cuya concentración se encuentra entre 2040 a 3228.7 ppm y promedio de 2746.25 ppm, este último se concentra más en los feldespatos; coincidiendo con las muestras 19, 22, 30 y 32 que presentan altos contenidos de potasio (el potasio se encuentra en los feldespatos como microclina). (Fig 15 y 17).

El estaño presenta valores homogéneos de 2040 a 3228.7% y promedio de 2746.25%, el cual deriva de granitos y se presenta en la esfena cuya presencia fue reportada en el análisis de rayos X. (Fig. 16) La plata y zinc presentan valores bajos de 12.67 a 76.10 ppm y promedio de 44.416 ppm para plata, el zinc se encuentra con

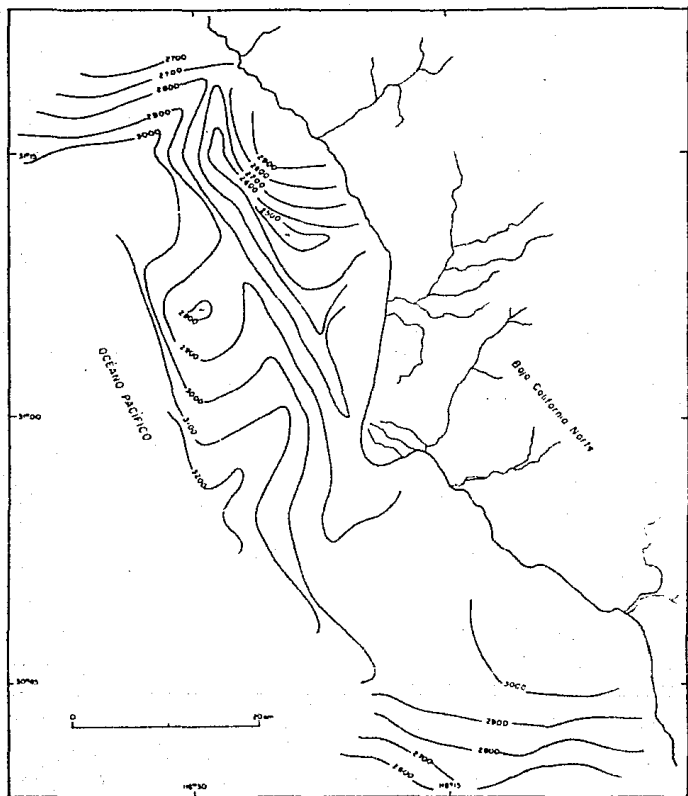


Fig. 15. Mapa de distribución de Ba.

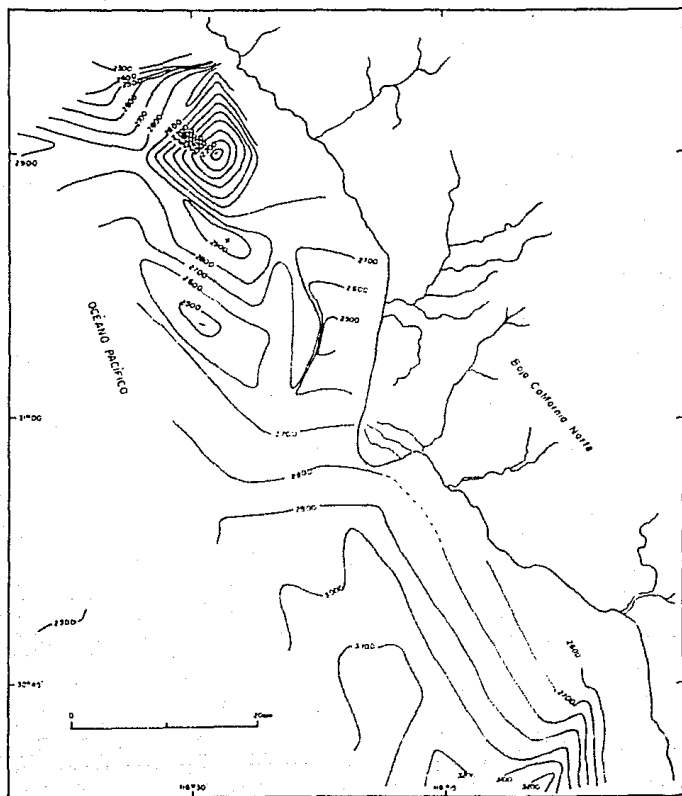


Fig. 16. Mapa de distribución de Sn.

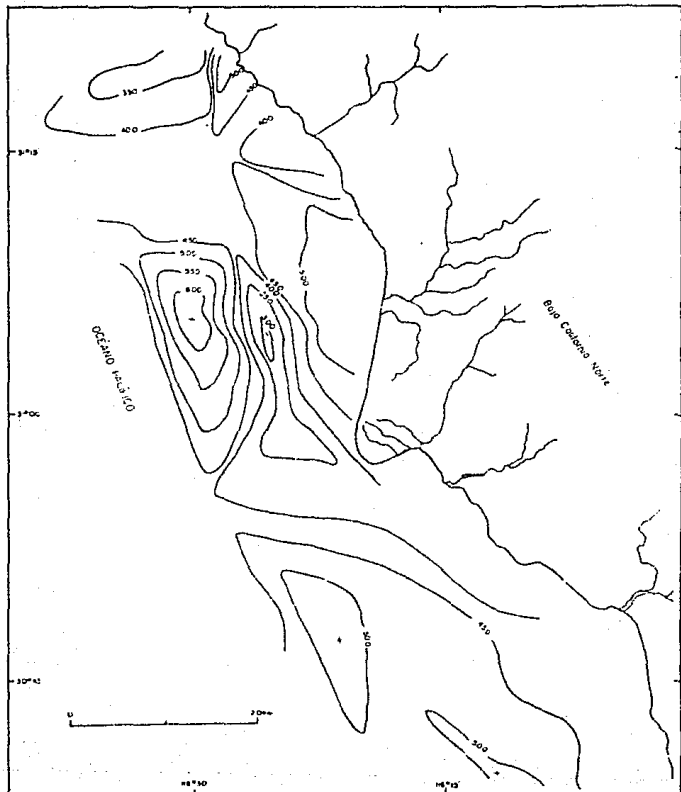


Fig. 17. Mapa de distribución de Sr.

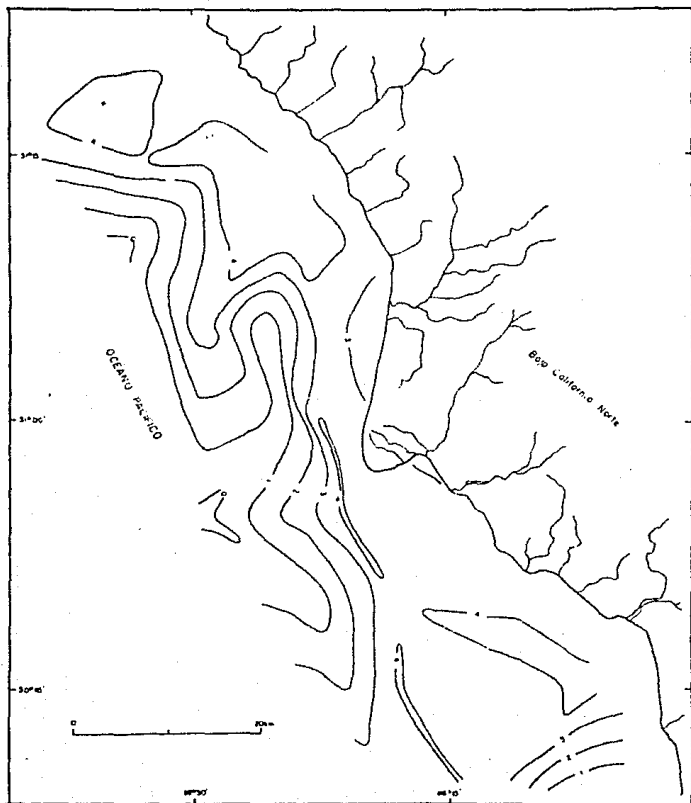


Fig. 18. Mapa de distribución HZ (tasaño de grano).

valores bajos de 0 a 76.95 ppm y promedio de 20.78 ppm, ambos metales se presentan en pequeñas cantidades en rocas ígneas, el zinc también se encuentra asociado con la ilmenita.

El cromo presenta valores bajos de 0.0 a 64.20ppm y promedio de 15.73 ppm (Tabla 11 y 11a), presenta correlación significativa con la profundidad y materia orgánica, una correlación menor pero significativa se observa con respecto al fierro, probablemente se deba a que el cromo se asocia con ilmenita, magnetita y horblenda.

De las fracciones analizadas para tres muestras se encuentra que las más altas concentraciones de Fe y Ti se concentran en la fracción fina de 4 a 5φ con un promedio de 4.48% y 1.77% respectivamente; el aluminio se concentra en la fracción más gruesa con un promedio de 7.31%, el silicio no presenta un enriquecimiento en particular en las fracciones analizadas.

Las correlaciones para las muestras 7 y 17 son significativas entre Fe y Ti, lo que demuestra la presencia del mineral de ilmenita ($FeTiO_3$).

El estudio de la composición química de los sedimentos de la plataforma permite adicionalmente a la evaluación de su posible potencial económico, clasificarlos, así como inferir el origen de estos sedimentos lo que da una idea de los procesos que influyen o han influido en un área dada.

La clasificación más usual de los sedimentos de plataforma se da en base al origen detrítico, autigénico o biogénico de los mismos.

Los sedimentos detríticos se caracterizan fundamentalmente de

acuerdo a Hirst (1962), en que los elementos mayores y menores se depositan en la estructura de los minerales detríticos, por lo que su composición está controlada por la variación en la concentración de minerales mayores tales como: cuarzo (SiO_2), feldespato ($\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ $\text{Ca} [\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, Illita ($\text{KAl}_2[(\text{SiAl}_4)\text{O}_{10}] [\text{OH}]_2, \text{NH}_2\text{O}$), montmorillonita ($\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}] [\text{OH}]_2$). Todos minerales formados fundamentalmente de Si y Al.

Los sedimentos autigénicos de las áreas cercanas a la costa incluyen a las fosforitas, a los silicatos de hierro como glauconita y chamosita, sulfuros de hierro, así como los óxidos y carbonatos de manganeso y hierro.

Los sedimentos biogénicos están constituidos fundamentalmente de material calcáreo o silíceo junto con material orgánico fino; los sedimentos calcáreos tienen el tamaño de grano de las arenas en tanto que los sedimentos silíceos y con materia orgánica pertenecen al grupo de arcillas y limos.

Estudios realizados en áreas costeras (como el Golfo de Paria Hirst, 1962), muestran que la geoquímica de los elementos mayores y menores de los sedimentos costeros está dominada en gran parte por la textura y la mineralogía de los sedimentos detríticos aunque, también existe un aporte de componentes biogénicos y autigénicos. Por medio de técnicas estadísticas se estudio la asociación de estos elementos mayores y menores, encontrándose que existen cuatro factores determinantes:

1) El grupo que contiene Al, K, Na, Rb, Ga, Cr, Li, Cs, B, Ba y Pb controlado por los aluminosilicatos.

2) El grupo conteniendo Fe, Co, P, V y Mn es controlado por las fases de óxidos dispersos.

3) El grupo conteniendo Ca, Sr y CO_2 controlado por los carbonatos.

4) Grupo con Ti, Ni, Cu y Mg que se atribuyó a la presencia de un grupo de ilmenita/rutilo.

Cada uno de estos grupos tiene su origen en procesos detríticos (1 y 4), autigénicos (2) y biogénico (3).

Tomando la concentración de un elemento representativo de cada uno de estos grupos como serían los carbonatos en los sedimentos de origen biogénico, los silicatos en los de origen detrítico y Fe_2O_3 para los sedimentos autigénicos, se contruyó un triángulo de distribución (Fig. 19), en este se observan 4 estaciones con un aporte autigénico importante (11, 19, 22, 30) que cubren las dos zonas altas en hierro; 3 estaciones con un contenido más elevado de carbonatos (9, 10, 20); y la gran mayoría de muestras son de origen detrítico.

De acuerdo con Hirst 1962, a través del uso de la relación Fe_2O_3/Al_2O_3 se puede evaluar la existencia de Fe de origen autigénico, cuando el valor de esta relación excede 0.52 se considera que existe un aporte autigénico de Fe.

En la (Tabla 13 y 13a) se presentan las concentraciones de elementos mayores, expresado como óxidos; así como la relación de estos con Al_2O_3 .

En las muestras del presente estudio la relación Fe_2O_3/Al_2O_3 está el intervalo de 0.143 a 0.5 con un promedio de 0.324, a

Tabla-13. Concentración porcento de metales como óxidos.

| Est. | Fe2O3 | Al2O3 | ZnO2 | MnO | SiO2 | TiO2 |
|------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| C-2 | 8.15 | 16.70 | 53.28 | 0.125 | 1.57 | 9.08 |
| C-3 | 8.04 | 26.15 | 56.92 | 0.155 | 1.83 | 6.10 |
| C-4 | 5.66 | 23.92 | 57.35 | 0.129 | 1.78 | 7.27 |
| C-5 | 9.29 | 26.15 | 47.97 | 0.194 | 1.83 | 3.73 |
| C-7 | 5.43 | 24.87 | 57.54 | 0.155 | 1.91 | 5.64 |
| C-8 | 8.38 | 7.33 | 52.29 | 0.129 | 1.73 | 3.11 |
| C-9 | 5.89 | 19.46 | 27.20 | 0.116 | 1.47 | 6.07 |
| C-10 | 6.00 | 19.68 | 45.42 | 0.116 | 1.41 | 5.01 |
| C-11 | 23.13 | 15.80 | 43.09 | 0.077 | 1.41 | 6.58 |
| C-12 | 4.00 | 22.41 | 67.16 | 0.129 | 1.58 | 4.70 |
| C-13 | 6.46 | 18.57 | 66.09 | 0.155 | 1.48 | 4.58 |
| E-15 | 0.71 | 17.76 | 67.27 | 0.207 | 2.17 | 3.85 |
| E-17 | 7.66 | 20.37 | 50.11 | 0.129 | 1.48 | 4.46 |
| E-18 | 6.23 | 24.68 | 63.56 | 0.116 | 1.56 | 6.72 |
| E-19 | 21.67 | 20.37 | 53.45 | 0.090 | 1.48 | 6.50 |
| E-20 | 6.23 | 14.77 | 47.99 | 0.090 | 1.29 | 4.65 |
| E-22 | 20.24 | 14.21 | 51.97 | 0.090 | 1.28 | 7.11 |
| E-27 | 11.09 | 23.16 | 57.05 | 0.232 | 2.29 | 4.62 |
| E-2E | 7.92 | 26.72 | 67.16 | 0.129 | 1.66 | 5.23 |
| E-30 | 16.30 | 17.38 | 56.62 | 0.084 | 1.42 | 6.43 |
| E-32 | 7.92 | 17.76 | 52.83 | 0.084 | 1.14 | 6.07 |
| E-33 | 6.78 | 17.76 | 59.15 | 0.129 | 1.83 | 6.80 |
| E-36 | 3.37 | 15.15 | 50.71 | 0.084 | 1.17 | 5.11 |
| E-39 | 8.26 | 19.27 | 62.10 | 0.129 | 1.95 | 6.91 |
| E-41 | 9.64 | 19.41 | 61.89 | 0.090 | 1.37 | 5.71 |
| E-42 | 6.00 | 21.69 | 64.84 | 0.116 | 1.76 | 5.76 |
| E-43 | 2.72 | 19.08 | 62.62 | 0.084 | 1.53 | 3.76 |
| E-44 | 5.09 | 21.88 | 64.84 | 0.142 | 1.96 | 4.12 |
| E-45 | 3.60 | 17.57 | 77.05 | 0.103 | 1.85 | 4.05 |

Tabla-13a. Relación porcentajes de óxidos/Al₂O₃

| Est. | Prof. (m) | TiO ₂ /Al ₂ O ₃ | ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ | ZnO/Al ₂ O ₃ |
|------|-----------|--|--|--|------------------------------------|
| C-2 | 76 | 2.85 | 0.084 | 0.436 | 0.485 |
| C-3 | 56 | 1.95 | 0.070 | 0.307 | 0.233 |
| C-4 | 34 | 2.4 | 0.074 | 0.236 | 0.304 |
| C-5 | 31 | 1.83 | 0.070 | 0.355 | 0.143 |
| C-7 | 33 | 2.31 | 0.077 | 0.218 | 0.227 |
| C-8 | 50 | 7.13 | 0.236 | 1.140 | 0.424 |
| C-9 | 76 | 1.4 | 0.076 | 0.303 | 0.312 |
| C-10 | 110 | 2.39 | 0.074 | 0.314 | 0.262 |
| C-11 | 103 | 2.73 | 0.089 | 1.464 | 0.416 |
| C-12 | 75 | 3 | 0.070 | 0.270 | 0.210 |
| C-13 | 55 | 3.57 | 0.080 | 0.350 | 0.247 |
| C-15 | 26 | 3.51 | 0.122 | 0.040 | 0.217 |
| C-17 | 35 | 2.46 | 0.073 | 0.376 | 0.219 |
| C-18 | 52 | 2.57 | 0.063 | 0.252 | 0.272 |
| C-19 | 73 | 2.62 | 0.073 | 1.064 | 0.417 |
| C-26 | 101 | 3.25 | 0.057 | 0.421 | 0.315 |
| C-22 | 71 | 3.66 | 0.090 | 1.424 | 0.500 |
| C-27 | 31 | 2.46 | 0.095 | 0.480 | 0.199 |
| C-28 | 54 | 2.51 | 0.062 | 0.300 | 0.196 |
| C-30 | 109 | 3.26 | 0.081 | 1.053 | 0.465 |
| C-32 | 73 | 2.97 | 0.064 | 0.444 | 0.342 |
| C-33 | 56 | 3.33 | 0.103 | 0.381 | 0.383 |
| C-36 | 18 | 3.35 | 0.077 | 0.222 | 0.337 |
| C-39 | 70 | 3.22 | 0.101 | 0.430 | 0.358 |
| C-41 | 96 | 3.16 | 0.070 | 0.509 | 0.293 |
| C-42 | 73 | 2.97 | 0.081 | 0.276 | 0.265 |
| C-43 | 51 | 3.26 | 0.080 | 0.143 | 0.197 |
| C-44 | 31 | 2.76 | 0.090 | 0.233 | 0.186 |
| C-45 | 25 | 4.38 | 0.105 | 0.205 | 0.230 |

Tabla-14. Porcentaje de carbonatos, silicatos y hierro, para el triángulo de la Fig. 19.

| Est. | %SiO ₂ | %Fe ₂ O ₃ | %CO ₃ |
|------|-------------------|---------------------------------|------------------|
| 2 | 84.50 | 12.93 | 2.57 |
| 3 | 83.60 | 13.20 | 3.20 |
| 4 | 89.18 | 8.80 | 2.02 |
| 5 | 81.47 | 15.78 | 2.75 |
| 7 | 88.20 | 8.32 | 3.48 |
| 8 | 83.08 | 13.31 | 3.61 |
| 9 | 61.65 | 13.34 | 25.00 |
| 10 | 63.77 | 8.42 | 27.80 |
| 11 | 61.18 | 32.84 | 6.00 |
| 12 | 88.27 | 7.89 | 3.84 |
| 13 | 88.31 | 8.63 | 3.03 |
| 15 | 96.39 | 1.10 | 2.51 |
| 17 | 81.69 | 12.49 | 5.82 |
| 18 | 86.26 | 8.45 | 5.28 |
| 19 | 65.24 | 26.45 | 8.31 |
| 20 | 62.64 | 8.13 | 29.22 |
| 22 | 68.00 | 26.48 | 5.52 |
| 27 | 82.19 | 15.98 | 1.83 |
| 28 | 86.87 | 10.24 | 2.88 |
| 30 | 68.19 | 22.04 | 9.77 |
| 32 | 78.27 | 11.73 | 10.00 |
| 33 | 82.50 | 9.46 | 8.05 |
| 36 | 80.50 | 5.33 | 14.14 |
| 39 | 81.91 | 10.89 | 7.19 |
| 41 | 76.27 | 11.88 | 11.84 |
| 42 | 88.72 | 8.21 | 3.06 |
| 43 | 94.91 | 4.12 | 0.97 |
| 44 | 89.05 | 6.99 | 3.95 |
| 45 | 93.31 | 4.36 | 2.32 |

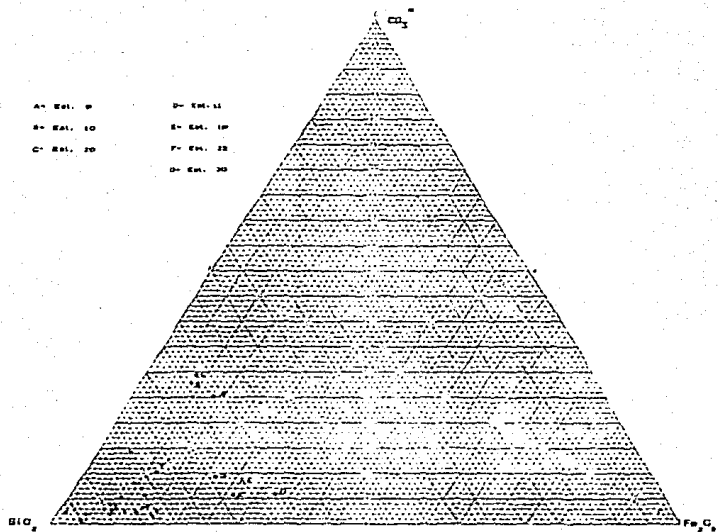


Fig. 19. Triángulo de distribución para carbonatos, silicatos y hierro.

excepción de las muestras 8, 11, 19, 22 y 39, donde el valor de esta relación está por arriba de 1.0.

Esto sugiere que el Fe puede estar como óxido en algunas estaciones (8, 11, 19, 22 y 39), en forma de ilmenita (por la correlación significativa entre Fe y Ti en las fracciones de las muestras 17 y 36) y en menor proporción en minerales arcillosos como: montmorillonita, illita, feldespatos, caolinita, magnetita y hematita.

Por otro lado la correlación significativa del hierro con Cr (Tabla-11a) es explicable sobre la base de que con frecuencia se encuentran asociados en minerales de hierro-titaníferos (ilmenita) y en la magnetita de los gabros, según Landergreen (1948).

V CONCLUSIONES

V. CONCLUSIONES.

Las concentraciones de Fe (7%) y Ti (1.37%) evaluadas, no son tan importantes como las encontradas en playa; sin embargo estos valores son importantes como recurso económico potencial.

Los minerales de importancia económica encontrados son principalmente: ilmenita, magnetita y titanita, estos últimos en menor concentración; además de esto Solleiro 1987, reporta la utilización de arenas encontradas en altas concentraciones como materiales de construcción.

Los elementos que se presentan en mayor concentración son: Al, Fe, Ti, Si y en menor proporción Mn, Sn, Sr, Ba; así como trazas de Aq, Zn y Cr, estos metales se relacionan con la composición de los minerales encontrados en los análisis de difracción de rayos X, fluorescencia; así como al microscopio.

Los valores más altos de Fe y Ti se concentran en las fracciones finas (4 a 5 ϕ), correlacionados íntimamente en el mineral de ilmenita ($FeTiO_3$), infiriéndose que el Fe presente se encuentra asociado principalmente a este mineral y en menor proporción a magnetita, esfena, hematita, montmorillonita y chlorita.

Aluminio y Silicio se asocian en los aluminosilicatos, los cuales están presentes en los minerales arcillosos.

Los otros metales generalmente están asociados en menor

proporción con minerales titanoferríferos y arcillosos.

El origen de los sedimentos analizados es detrítico principalmente, aunque también se puede apreciar en algunas muestras un aporte de tipo autigénico y biogénico.

La composición de los sedimentos está fuertemente influenciada por minerales arcillosos derivados de procesos de intemperismo en la zona continental adyacente al área de estudio; donde afloran rocas ígneas intrusivas ácidas, que comprenden granitos, granodioritas y dioritas, las cuales aportan los minerales arcillosos encontrados; además de la ilmenita y magnetita que son óxidos accesorios comunes en rocas ígneas y la esfena que deriva de granitos.

La distribución de los metales no tiene patrones bien definidos entre sí, ya que en base a su composición textural se clasificaron los sedimentos en su mayoría como mal clasificados y muy mal clasificados (Solleiro, 1987), lo que influye en su composición mineralógica y química.

VI ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION ATOMICA
(APENDICE)

VI. ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

INTRODUCCIÓN.

Los métodos de Absorción atómica, fueron introducidos como técnica analítica en 1955 por Walsh, Akeade y Milatz y tienen tres campos de uso analítico: Emisión, absorción y fluorescencia atómica.

El análisis de absorción atómica se basa en la estructura y comportamiento de los átomos. Un átomo es un núcleo rodeado por electrones, cada elemento tiene un número específico de electrones, asociados con el núcleo atómico en un orbital. El nivel de energía más bajo corresponde a la configuración electrónica más estable conocido como estado basal.

Si una energía de magnitud apropiada es aplicada a un átomo, esta energía será absorbida y promoverá un electrón a una configuración menos estable "estado excitado", como tal estado es inestable, el átomo regresará inmediata y espontáneamente a su estado basal; al hacer esto el electrón emite una cierta energía radiante equivalente a la cantidad de energía inicialmente absorbida.

Así cuando luz de intensidad inicial I_0 incide sobre una flama conteniendo átomos en su estado basal, la intensidad I_0 disminuye por absorción de los átomos concentrados en la flama; la luz residual pasa entonces a un detector para ser medida.

La relación entre la luz absorbida y la concentración del análisis es definida en base a dos leyes fundamentales de absorción:
Ley de Lambert: La porción de luz absorbida por un medio

transparente es independiente de la intensidad de luz incidente y esta en función del espesor del medio; así cada sucesiva unidad de espesor del medio absorbe una fracción igual de luz que pasa a través de este.

Ley de Beer: La absorción de luz es proporcional al número de átomos absorbentes en la muestra.

La combinación de la ley de Lambert-Beer se expresa matemáticamente como:

$$I_t = I_o^{-abc}$$

$$\log_{10} I_o / I_t = abc = \text{Absorbancia}$$

donde:

I_o = radiación incidente

I_t = radiación transmitida

a = coeficiente de absorción

b = longitud de celda

c = concentración de átomos absorbentes

Así para determinar la concentración de una muestra, se mide la absorbancia de soluciones estandar donde la concentración es conocida y se interpola en una gráfica de absorbancia contra concentración.

Cabe mencionar que las determinaciones para metales fueron hechas por absorción y emisión, esta última en menor grado.

La utilización de emisión depende de los siguientes factores: disponibilidad de la lámpara para absorción atómica, si se requiere una determinación cualitativa o semicuantitativa y finalmente la consideración de que para algunos elementos se

obtienen mejores límites de detección por emisión.

INSTRUMENTACION.

Los componentes básicos para un Espectrofotómetro de Absorción Atómica (E.A.A) son : fuente de radiación, sistema óptico, sistema nebulizador-quemador y detector.

- 1.- fuente de luz (lámpara de cátodo hueco).
- 2.- solución (blanco, estándar o muestra).
- 3.- atomizador (flama u horno).
- 4.- monocromador.
- 5.- detector sensible de luz.
- 6.- sistema de lectura electrónico.

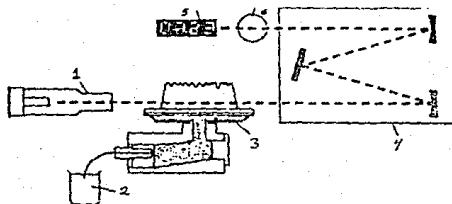


Diagrama de un espectrofotómetro de absorción atómica.

FUENTES DE RADIACION.

Estas pueden ser continuas o discretas:

Continua.- Emite luz en un amplio rango de longitud de onda (λ), que se extiende desde los 300 nm hasta el Infrarojo.

Discretas o lineales.- Emiten luz únicamente a λ discretas o características. Lámparas de este tipo son: de cátodo hueco, multielementos, de descarga, de descarga sin electrones y de Deuterio.

Lámparas de cátodo hueco.

Son las más usuales fuentes de radiación discretas o lineales por las ventajas que ofrecen con respecto a otras.

Constan de dos electrodos, un ánodo y cátodo hueco sellado dentro de un cilindro de vidrio lleno con gas Ne o Ar a bajas presiones, y una ventana apropiada para dejar pasar la radiación de interés (cuarzo para U.V y vidrio para el visible).

El ánodo es un alambre de Wolframio y el cátodo es un cilindro hueco hecho del elemento de interés o de una aleación que lo contenga. Cuando se aplica un potencial eléctrico entre los electrodos, los átomos de gas se ionizan; estos iones cargados positivamente son acelerados a través del campo eléctrico chocando con el cátodo cargado negativamente, desprendiéndose átomos del metal, estos átomos son excitados por los iones del gas y posteriormente emiten λ característica del elemento.

Ventajas de lámparas de cátodo hueco.

- Emiten λ característica.
- Sensibilidad mayor que las fuentes continuas; las líneas estrechas proveen alta sensibilidad analítica con pocas interferencias espectrales.
- Su línea de emisión es fijada a la misma λ de la línea de absorción, porque es generada por la misma energía de transmisión.
- Pueden ser hechas de cualquier elemento químico que pueda ser determinado por E.A.A.
- Su intensidad es más estable; la absorción es independiente de la intensidad de luz.
- Su operación es simple.
- Son económicas y su garantía de vida es de 5000 mA/h o dos años, y las que operan a 5 mA tienen 1000 h de operación.

Desventajas (Sólo se presentan a altas corrientes).

- Las líneas de resonancia se ensanchan y distorsionan, el resultado es que la sensibilidad de absorción es disminuida y la curva de calibración se incrementa.
- La vida de la lámpara es acortada.

Lámparas multielementos.

Contienen un cátodo de dos o más elementos. La desventaja reside en que las líneas de resonancia, están tan cerradas que interfieren una con otra dentro de una combinación.

Algunas combinaciones no pueden hacerse por la dificultad de incorporar un elemento de diferentes características físicas dentro de un cátodo común.

Lámparas de descarga.

Es una fuente alternativa para un limitado rango de elementos. Los electrodos producen un arco o descarga en el seno de un gas inerte a baja presión y una sal de metal volátil (alcalino, Hg, Cd, Pb). Los átomos del gas al chocar con los metales producen la excitación de estos. Su desventaja reside, en que las líneas emitidas son más anchas y menos estables que las de cátodo hueco.

Lámparas de descarga sin electrodos.

Son lámparas que constan de un tubo de cuarzo, que está rodeado de una espiral por la que se acopla un campo de frecuencia de radio al gas de la lámpara; la energía generada por el campo de frecuencia de radio se acopla al gas de relleno externamente. El gas contiene metal o su sal, el espectro producido es de alta intensidad y de líneas estrechas con poca autoabsorción.

Son lámparas adecuadas para elementos que se vaporizan fácilmente como: Se y As.

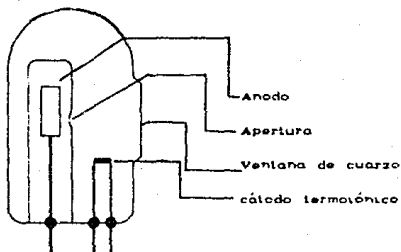
Lámpara de Deuterio.

Es una fuente continua, utilizada para medir y corregir "efectos de fondo" causados por especies moleculares o por dispersión.

La fuente más común es la de Deuterio (hidrógeno). La cual emite un espectro continuo aproximadamente desde 190 nm hasta cerca de 425 nm; esta fuente cubre la región donde muchas líneas de absorción ocurren y donde los efectos de fondo son más pronunciados.

Las lámparas incluyen un calentador, cátodo de electroemisión,

ánodo de metal y una apertura restringida entre ánodo y cátodo. Una corriente de descarga de 100 mA excita el gas Deuterio; la descarga es forzada a pasar a través de un área definida de alta excitación y así; hay alta emisión de luz. Una ventana de luz transmite la λ al sistema óptico del espectrofotómetro. La operación y corriente de la lámpara es automáticamente dispuesta por el aparato, y sólo se debe asegurar de la correcta alineación.



Lámpara de deuterio.

SISTEMA OPTICO.

En E.A.A el propósito básico del sistema óptico es recoger la luz de la fuente que pasa a través de la población de átomos e introducirla directamente al monocromador.

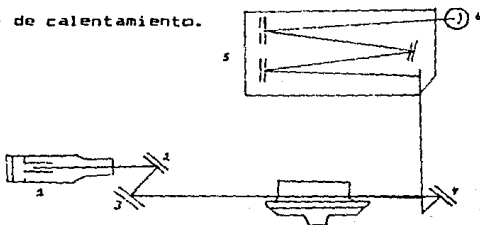
La configuración óptica puede ser de haz simple o de haz doble.

En el haz simple, la luz de la fuente atraviesa únicamente una vía a través de la flama; en este sistema es necesario medir la intensidad inicial de la línea de resonancia I_0 antes de insertar la muestra, y midiendo la intensidad transmitida I_1 . El sistema de haz simple permanece estable durante el período de análisis. LA

intensidad inicial no cambia o fluctua mientras se mide I_1 .

Con lámparas de cátodo hueco I_0 generalmente permanece estable después de un período de calentamiento.

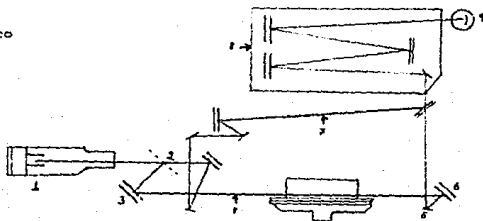
1. Lámpara de cátodo hueco
2. primer espejo
3. segundo espejo
4. tercer espejo
5. monocromador
6. detector.



Sistema de haz simple.

El sistema de doble haz, fue diseñado para corregir cualquier cambio en la corriente I_0 , en este sistema el haz se divide en dos, una parte va alrededor de la flama y la otra a través de ella; electrónicamente se calcula la diferencia, compensando automáticamente cualquier variación en la intensidad de la fuente. En el sistema de haz sencillo, las variaciones en la intensidad de la lámpara pueden afectar los resultados; en ellos hay que hacer ajustes y correcciones con un blanco antes de cada medición.

1. Lámpara de cátodo hueco
2. haz cortado
3. espejo 1
4. haz simple
5. espejo plano
6. espejo 2
7. haz de referencia
8. monocromador
9. detector



Sistema de doble haz.

La función del monocromador, es aislar una línea simple de resonancia atómica del espectro de línea emitido por una lámpara de cátodo hueco.

Los tres parámetros más importantes de la operación de un monocromador son: Control de longitud de onda, apertura de entrada, salida y dispersión.

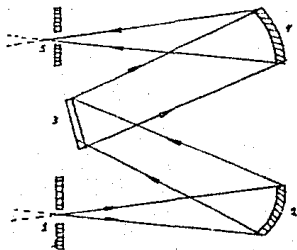
El monocromador es un filtro ajustable, que selecciona una región específica del espectro para la transmisión del detector y deshecha todas las λ fuera de esta región.

Hay diferentes monocromadores que aíslan λ en regiones más pequeñas que 0.1nm o menos.

La banda de paso (slit) empleada depende, de la complejidad del espectro en la región de la línea analítica seleccionada; anchos de slit de alrededor de 0.01 a 0.2nm son recomendados para líneas atómicas, y alrededor de 2nm cuando se observan bandas moleculares.

Diversos métodos son usados para aislar la porción requerida. El sistema geométrico óptico de Czerny-Turner, es ilustrado para tener una idea de como funciona el monocromador.

1. apertura de entrada
2. espejo esférico
3. rejilla
4. espejo esférico
5. apertura de salida



SISTEMA NEBULIZADOR-QUEMADOR.

El sistema nebulizador-quemador es utilizado para convertir la muestra en átomos en estado basal, para lo cual utiliza un quemador, flama, el nebulizador y la cámara de niebla.

Los quemadores usados en E.A.A son alargados y estrechos, para proporcionar un largo camino de interacción del haz con el vapor atómico; las dimensiones del quemador son críticas, por ello, se utiliza un quemador diferente para cada mezcla de gases.

Una flama o llama es la reacción exotérmica y continua de un gas oxidante con un gas reductor (combustible).

Las características más importante de una llama son, su temperatura, caracter oxidante o reductor, posición o altura y el ancho o camino óptico.

La temperatura de una llama, depende de la naturaleza de los gases, estequiometría y posición espacial en la llama; la temperatura es un factor analítico importante, como regla general, elementos que se atomizan e ionizan fácilmente deben analizarse en llamas no muy calientes como: aire/propano o aire/acetileno.

Elementos que forman compuestos refractarios difíciles de descomponer, deben ser analizados con llamas de alta temperatura como la flama de óxido nitroso/acetileno. El caracter oxidante o reductor depende de las proporciones de oxidante y combustible.

Una llama con proporciones exactas para la combustión total es estequiométrica, reductora si tiene más combustible que la anterior y oxidante si es más rica en éste.

SISTEMA NEBULIZADOR - CAMARA DE NIEBLA.

Es un dispositivo neumático, que introduce la solución de la muestra dentro de una cámara, convirtiendo la solución en una fina niebla. El gas oxidante fluye a través del nebulizador y pasa a través de un pequeño orificio, generando por efecto venturi una presión reducida que hace que el líquido pase a la cámara en forma de finas gotas de 1 a 100μ de diámetro a una velocidad de 1 a 4 ml/mín. El rocío de gas es acarreado por el gas dentro de la cámara de niebla donde chocan contra un obstáculo (glass bed), rompiendo las gotas grandes en otras más pequeñas; la posición del obstáculo es crítica para lograr una buena nebulización y una llama estable, para ello tiene un sistema de ajuste manual.

En la cámara de niebla penetra el gas combustible y se mezcla con el oxidante; la cámara tiende a transformar el flujo laminar antes de entrar al quemador, de esta forma la flama será más estable y se mantendrá en posición fija.

La cámara de niebla tiene además la función de separar las gotas más grandes, que al no poder ser llevadas por el flujo de gas hacia el quemador, caen por las paredes a un orificio de drenado para ser deshechadas. El orificio de drenado, está conectado a una trampa que tiene líquido siempre, para evitar que se fugue la mezcla de gases y pueda producirse una explosión.

En la práctica solamente un 10 a 20% de la solución penetra a la llama del quemador, el resto es drenado.

Limitaciones de nebulización y atomización en flama:

- Requiere mucha muestra.
- Solamente para muestras en forma líquida.
- Las soluciones no deben tener sólidos, para evitar tapan el nebulizador.
- La niebla formada es muy diluida.
- Los átomos permanecen poco tiempo en el camino del haz, lo que disminuye la señal de absorción si no se da un tiempo de integración adecuado.

El sistema nebulizador-quemador atomiza la muestra pasando por los siguientes estados:

a) Nebulización. Es el primer paso previo a la atomización; se forma una niebla o spray, que se mezcla con los gases de la llama (combustible y oxidante), formando un flujo laminar entrando al mechero.

b) Evaporación y formación de sales sólidas.

Después de entrar al mechero el oxidante y combustible reaccionan violentamente, dando lugar a un gran desprendimiento de calor, formandose la llama. El calor de la llama hace que el solvente de las gotas se vaya evaporando a medida que avanza en ella, hasta que sólo quedan las partículas sólidas del compuesto de la muestra.

c) Vaporización y atomización de la muestra.

Las partículas sólidas formadas se vaporizan, por efecto de la alta temperatura de la llama y, a continuación se descomponen produciendose átomos.

d) Excitación y emisión.

Si la energía de la llama es suficiente, los átomos se excitan pasando a niveles superiores y a continuación regresan a su estado inicial, emitiendo energía en forma de radiación (emisión atómica).

e) Absorción.

En la absorción los átomos en estado basal se encuentran en la llama y absorben luz de λ característica que proviene de la lámpara de cátodo hueco, en cantidad proporcional a su concentración.

f) Ionización.

Los átomos con bajo potencial o energía de ionización pueden perder electrones y pasar a iones; el ión por ser una especie diferente al átomo emite y absorbe radiación que puede causar interferencias.

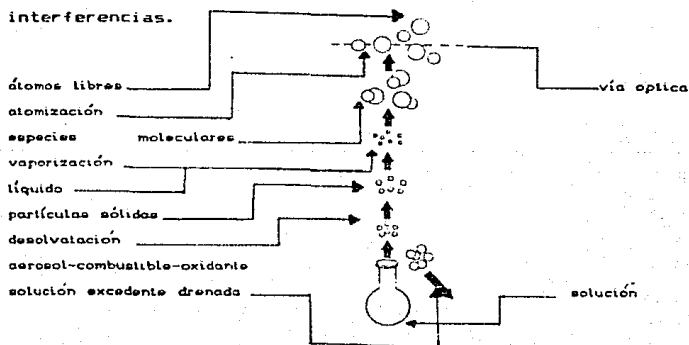


Ilustración de los pasos seguidos en la atomización de la muestra.

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

DETECTOR.

El detector universalmente usado en E.A.A. es el tubo fotomultiplicador. El fotomultiplicador produce una señal eléctrica, que es proporcional a la intensidad de luz en la λ que ha sido aislada del monocromador; esta señal eléctrica es amplificada y usada para suministrar una medida cuantitativa de absorción.

INTERFERENCIAS EN ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

Existen cinco tipos de interferencias que se presentan en E.A.A.: químicas, ionización, matriz, espectrales y de fondo.

Interferencias químicas.

Ocurren cuando la muestra contiene un compuesto térmicamente estable y que influye en el grado de atomización.

Este tipo de interferencia puede ser tratada:

- 1) Adicionando un exceso de un reactivo que libere a la muestra y solución estándar (competencia de catión), el cual tiene preferencia por el elemento de interés o por el interferente.
- 2) Usando una flama de temperatura más alta, por ejemplo: óxido nítrico.
- 3) Separación química: Extracción, intercambio iónico y precipitación, antes del análisis por E.A.A.

Interferencias por ionización.

Esta interferencia es más frecuente en flamas calientes, dado que se genera la remoción de un electrón de un átomo basal, dando un ión cargado positivamente; aunque el ión es capaz de absorber

radiación, esta es diferente a la absorbida por el átomo en estado basal. El número de átomos neutrales en la flama es reducido por ionización y la sensibilidad es disminuída.

La interferencia puede ser evitada por la adición a los estandares y muestras de un gran exceso de un elemento fácilmente ionizable.

Los metales alcalinos (Cs, Rb, K y Na), tienen un potencial de ionización bajo y son fácilmente ionizados en una flama de aire/acetileno u óxido nitroso/acetileno.

Se recomienda una concentración de 1000-2000 ppm.

Interferencias por matriz.

Se presentan cuando las características físicas (viscosidad, tensión superficial y temperatura) de la muestra y estandares difieren, ocasionando diferencias en la velocidad de nebulización y aspiración. La forma de controlar esto, es diluyendo la muestra hasta que los efectos de sales disueltas o exceso de ácido sean insignificantes, también tratar de igualar los componentes de la matriz con el estandar y muestra; cuando esto no es posible, se emplea el método de adición estandar.

Interferencias espectrales.

Ocurren cuando un elemento presente en la muestra absorbe a una λ que cae dentro de la línea de absorción del elemento de interés; esto no ocurre frecuentemente, porque la naturaleza de λ es muy específica en la absorción atómica.

El peligro de interferencias espectrales se incrementa cuando se usan lámparas multielementos.

La forma de corregirla es seleccionar una apertura de slit del

monocromador más pequeña u otra λ .

Interferencias de fondo.

La absorción no-atómica se debe a la absorción y/o luz dispersa en la celda de absorción (flama del E.A.A.).

La absorción molecular es causada por la presencia de especies moleculares en la celda de absorción, las cuales absorben luz en la misma λ que la línea resonante del analito. Este tipo de interferencia es común en la región UV del espectro y llega a ser más significativa a λ más cortas.

La luz dispersa por partículas cubre un amplio rango de λ .

La absorción molecular puede ser controlada usando una flama de temperatura alta con energía suficiente para romper esta especie, otra forma es utilizando una λ cercana que no absorba; finalmente se puede usar el sistema de corrección de fondo, utilizando la lámpara de deuterio.

VII BIBLIOGRAFIA

VII BIBLIOGRAFIA

- Aghemian, H. and A.S.Y. Chau., 1976. Evaluation of extraction techniques for the determination of metals in aquatic sediments. The Analyst, 101 (207): 761-767 p.
- Bascomb, C.L., 1961. A calcimeter for routine use on soil samples. Chem. Ind., 45, 1826.
- Bauer E.L., 1974. Manual de Estadística para Químicos. Editorial Alhambra, 1a.ed. 187 p.
- Bennet, P.A. and A. Rothery., 1983. Introducing Atomic Absorption Analysis. Varian Techtron Pty. Limited, Mulgrave, Australia first edition. 105 p.
- Betujtin, A., 1970. Curso de Mineralogía. Editorial MIR, 2a. ed. 739p.
- Bernas, B., 1968. A new method for decomposition and comprehensive analysis of silicates by atomic absorption spectrophotometry. Anal. Chem. 40: 1682-1686.
- Buckley, D.E. and R.E.Cranston.. 1971. Atomic Absorption Analysis of 18 elements from a single decomposition of aluminosilicate. Chem. Geol. 7: 273-284.

Carranza et al, 1985. "Informe Técnico de la Campaña Oceanográfica Mimar I". Proyecto UNAM-CONACYT, clave PCCBBNA-022127.

Cronan, D.S., 1980. Underwater Minerals. Academic Press London. 362 p.

Garrels, M.R. and T.F. Mackenzie., 1971. Evolution of Sedimentary Rocks. Norton & Company. 397 p.

Gaudette, H.E. and W.R. Flight., 1974. An inexpensive titration method for the determination of organic carbon in recent sediments. Jour. Sed. Petrol. 44(1): 249-253.

I.A.E.A. International Energy Agency., 1985. Intercomparasion of trace elements measurements in marine sediments sample. SS: N 1/2 Report No. 24, 74p.

Jackson, M.L., 1976. Análisis Químico de suelos. Ed. Omega, S.A. Barcelona 3a. ed. 662 p.

Loring, D.H. and R.T.T. Rantala., 1977. Geochemical Analysis of Marine Sediments. Technical Report No. 700, 58 pp. Fisheries and Marine Service. Environment Canadá.

Krishna Murty, K.V., E. Shpirt and M. Keddy., 1976. Trace metal extraction of soil and sediments by nitric acid-hydrogen peroxide. Atomic Absorption Newsletter, 15 (3): 68-70.

Lugo H.J., 1985. Las estructuras mayores del relieve terrestre. Univ. Nal. Aut. de México. 45-63 p.

Mero, J.L., 1965. The mineral resources of the sea. Elsevier Amsterdam. pag. 312.

Morán, Z.D., 1985. Geología de la República Mexicana. SPP Inst. Nal. Estad. Geografía e Informática. UNAM, Fac. Ingeniería. 2a. ed. pag- 88.

Molnia, B.F., 1973. A rapid and accurate method for the analysis of Calcium Carbonate in small samples.

En: Murray, J., 1978. Soil Chemical Analysis, Ed. P.R. Hesse 519 p.

PERKIN-ELMER. Atomic Absorption Manual. september 1976.

Rantala, R.T and D.H. Loring., 1975. Multi-element analysis of silicate rocks and marine sediments by atomic absorption spectrophotometry. Atomic Absorption Newsletter, 14(5): 117-120.

Rankama, D.K and T.G. Sahama., 1962. Geoquímica. Editorial Aguilar, 2a. ed. 862p.

Royce C.F., 1970. An introduction to sediment analysis. Arizona State University. Sed. Geol. 180 p.

Solleiro, R.E., 1987. Estudio de sedimentos superficiales de la Plataforma Continental en San Antonio del Mar baja California Norte, México. Tesis Fac. Ing. Geol. Univ. Nal. Auton. de México, 85 p.

Willis, J.B., 1968. "Analytical flame spectroscopy". ed. R. Maurodineano, Philips, Eindhoven. 453-539p.