

24 100



Universidad Nacional Autónoma
de México

FACULTAD DE QUIMICA

PROCESOS Y DISTRIBUCION DE METALES EN SEDIMENTOS
DEL PISO OCEANICO DEL PACIFICO EN LA ZONA
ECONOMICA EXCLUSIVA DE MEXICO

T E S I S

Que presenta

JULIO EDUARDO RODRIGUEZ URANGA

Para obtener el Titulo de
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO



México, D. F.

1989



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

	Pág.
INTRODUCCION	I
CAPITULO 1. GENERALIDADES	
1.1 Perfil oceánico	6
1.2 Sedimentos y chimeneas hidrotermales	8
1.3 Nódulos polimetálicos	13
CAPITULO 2. PARTE EXPERIMENTAL	
2.1 Descripción y localización del área de estudio.	18
2.2 Toma y procesado de muestras	19
2.3 Determinaciones analíticas	21
2.3.1. <u>Determinación de materia orgánica</u>	21
2.3.2. <u>Determinación de carbonatos</u>	24
2.3.3. <u>Determinación de metales</u>	27
2.3.4. <u>Mediciones espectrofotométricas</u>	30
CAPITULO 3. RESULTADOS	
3.1 Descripción física del sedimento	32
3.2 Materia orgánica	32
3.3 Carbonatos	33
3.4 Metales	34
3.5 Tratamiento estadístico de los resultados	42

CAPITULO 4. DISCUSION Y CONCLUSIONES	44
BIBLIOGRAFIA	48
LISTA DE FIGURAS Y CUADROS	54
APENDICE I ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION Y EMISION ATOMICA	
1.1 Principios de absorción atómica	99
1.2 Instrumentación	101
1.2.1 <u>Fuentes de radiación</u>	102
1.2.2 <u>Monocromador</u>	105
1.2.3 <u>Detector</u>	107
1.2.4 <u>Amplificadores</u>	108
1.2.5 <u>Sistema de lecturas y registros</u>	109
1.2.6 <u>Atomizadores</u>	109
1.2.7 <u>Nebulizador y cámara de niebla</u>	112
1.2.8 <u>Quemador</u>	113
1.2.9 <u>Flamas</u>	114
1.2.10 <u>Atomizadores sin flama</u>	116
1.2.11 <u>Diseño óptico</u>	119
1.3 <u>Fuentes de error</u>	120

INTRODUCCION

INTRODUCCION.

En los últimos años, los recursos minerales han venido adquiriendo cada vez mayor importancia, debido a su alta demanda por los países industrializados.

Minerales de los que se obtienen metales, como cobre, níquel, cromo, cobalto, platino etc., tienen sus reservas terrestres comprobadas, limitadas, o bien por problemas de tipo político, la adquisición de estos minerales se ha vuelto difícil. Esta situación ha hecho que el interés por los recursos minerales sea cada vez mayor.

Si bien desde 1893, se han llevado a cabo estudios del subsuelo marino, no ha sido sino hasta últimamente cuando el desarrollo tecnológico ha permitido el estudio más detallado de los recursos minerales del mar (R.M.M.), así como su explotación.

Rothe (1983 p. 377) considera que los estudios relacionados con los recursos minerales marinos se inician a nivel mundial con la expedición oceanográfica del H.M.S. Challenger, conducida entre 1872-1876 por Sir C. Wyville Thompson, durante dicha expedición se descubrió la presencia de nódulos de manganeso sobre el piso del océano Pacífico.

Los nódulos polimetalicos se encuentran ampliamente -- dispersos en todos los océanos del mundo y generalmente están localizados a profundidades que exceden los 2500 m. y lejos -- de los continentes, (fig. 1) (Cronan, 1980 p. 91), esto hace -- que sean potencialmente explotables por cualquier grupo que -- tenga la capacidad técnica y financiera de hacerlo y actual-- mente se estudian los aspectos legales de su explotación.

La concentración de manganeso, hierro, níquel, cobalto y cobre en los nódulos, cinco de los más importantes elemen-- tos desde el punto de vista económico varían considerablemen-- te de una zona a otra y dado que las reservas terrestres de -- níquel y cobalto son limitadas, siendo el níquel un elemento -- que actualmente se importa en nuestro país, la gran abundan-- cia de nódulos en el piso oceánico ha atraído la atención de -- una serie de compañías mineras con objeto de extraerlos del -- océano.

Los nódulos de cobre-níquel de más alta ley están ubi-- cados en el océano Pacífico norte, en una faja este oeste en-- tre los 6° y 20° de latitud norte y se extiende entre los 110° -- y 180° de longitud oeste (Glasby, 1977 p. 346), una franja de -- esta zona queda comprendida en la zona económica exclusiva -- de México (Z.E.E.M.) (fig. 2).

Por decreto expedido el 26 de enero de 1976 (publicado

en el Diario Oficial del 6 de febrero de ese año), se adicionó con un octavo párrafo al artículo 27 de la constitución política de México:

"La nación ejerce una zona económica exclusiva, situada fuera del mar territorial y adyacente a éste, los derechos de soberanía y las jurisdicciones que determinen las leyes del congreso". La zona económica exclusiva se extenderá a 200 millas nauticas, medidas a partir de la línea de base desde la cual se mide el mar territorial. En aquellos casos en que esa extensión produzca superposición con las zonas económicas exclusivas de otros estados, la delimitación de las respectivas zonas se hará en la medida en que resulte necesario, mediante acuerdo con estos estados. (Vargas 1979, p. 277).

Dado que a la fecha en México no se ha realizado ninguna evaluación de estos recursos, es importante llevar a cabo estudios que permitan cuantificarlos; por otra parte, hasta la fecha no se sabe con certeza cuál es el mecanismo de origen de los nódulos; existen varias hipótesis que tratan de explicarlo, la más aceptada de las cuales asocia el origen de los nódulos con las zonas de extensión como la que se presenta a los 21° de latitud norte y 109° de longitud oeste. A través del estudio de estas regiones, se pretende aportar información que nos permita entender los procesos de formación de estos recursos.

Como es evidente, la investigación de los recursos minerales marinos de nuestro país debe ser uno de los objetivos más importantes de investigación, ya que México cuenta con alrededor de once mil kilómetros de litorales.

Para el apropiado uso de dichos recursos, se requiere contar con un conocimiento interdisciplinario completo, en forma tal que existe un apoyo científico adecuado en lo relativo a la soberanía que México reclama dentro de su zona económica exclusiva.

Los recursos minerales marinos son de índole diversa y los países desarrollados han prestado en los últimos años un interés especial por recursos tales como: placeres de playa y plataforma, fosforitas y nódulos polimetálicos. Estos últimos son de gran valor estratégico en lo referente a su contenido metálico de cobre, níquel, cobalto, hierro, manganeso y zinc, entre otros.

Una de las zonas más ricas del planeta informada por la literatura extranjera se interna dentro de la zona económica exclusiva de México; no obstante, no es sino hasta mayo de 1986, cuando investigadores mexicanos realizan por primera vez (UNAM-CONACYT, 1987), una campaña oceanográfica apartir de la cual se genera diversos estudios de sedimento, rocas y nódulos polimetálicos de la porción central de la zona econó-

mica exclusiva de México.

En particular, el presente trabajo aporta información sustancial sobre el contenido de metales de los sedimentos -- superficiales del piso oceánico, dentro de una extensa zona -- caracterizada por la presencia de fenómenos volcánicos e hidrotermales, así como de nódulos polimetálicos.

Los objetivos del presente trabajo son:

- 1) Establecer, a través de la composición de metales -- en los sedimentos, el área de influencia de los procesos hidrotermales que se llevan a cabo en la región de la Dorsal del Pacífico Oriental.

- 2) Clasificar los sedimentos con base en su posible -- origen: hidrotermal, hidrogénico o detrítico..

GENERALIDADES .

1.- GENERALIDADES.

1.1 Perfil Océánico.

Los océanos se han dividido para su estudio en tres zonas (ver fig. 3), las cuales son:

Plataforma Continental. Bordean las tierras emergidas, la plataforma continental es relativamente ancha (70-80 Km. - en promedio a varios cientos de kilómetros) pero poco profunda (de 0 a 130 o 180 m). Los estudios realizados muestran -- que se trata de la prolongación debidamente sumergida del continente y se distingue de él, por la capa de agua que la cubre y por los fenómenos sedimentarios, debidos a las acciones marinas recientes (Boillot, 1984). En esta zona se encuentran los yacimientos de placer entre los más importantes están -- los minerales titaníferos como son ilmenita, rutilo, zirconio, monacita, etc.. En su conjunto, la incidencia obtenida en los placeres marinos, no es aún muy elevada en el balance económico mundial, toda su producción no supera el 30% de lo extraído en los yacimientos de placer en tierra firme.

Talud Continental. Se sitúa entre 200- 3000 o 4000 m. (márgenes estables), o 200-5000 y 10,000 m. (márgenes activos) su pendiente medida es de 4° a 5°; recursos minerales importantes en esta región son las fosforitas y arenas glauconíticas-

que normalmente están a profundidades de 500 a 600 m; según las condiciones hidrológicas del pasado y el presente, pueden encontrarse también a mayores profundidades (hasta 1000 y -- y 1500 m) y las fosforitas, a incluso más de 3000 m. Estas últimas están muy extendidas en los sedimentos superficiales del talud continental en una serie de regiones del globo terráqueo (las rocas fosfóricas son la fuente fundamental del fosforo de gran importancia económica, ya que varios compuestos fosforados se utilizan como abono en la producción agrícola, - por lo tanto ha hecho que aumente su demanda); otro mineral - en la región del talud continental, es la glauconita (arena verde), se forma en condiciones específicas de temperatura - y oxidación del ambiente marino, y en combinación con el hierro, potasio, aluminio y silicio.

Cuencas Oceánicas.- La morfología de las cuencas oceánicas, está determinada en gran medida por la naturaleza de los márgenes que la rodean; pueden ser llanuras abisales muy planas o fondos accidentados con montes submarinos. De las formaciones minerales correspondientes a estas áreas destacan - actualmente las concreciones ferromanganíferas (nódulos de manganeso), cuyas regiones de desarrollo ocupan enormes superficies, estas concreciones se encuentran lejos de las costas donde los ritmos de acumulación de sedimentos son relativamente bajas, como resultado de ello, las concreciones no se encuentran en las diferentes capas de sedimentos, sino que con-

frecuencia forman un manto casi continuo en la superficie del fondo. En la composición de las concreciones predomina el manganeso de (30% - 50%) y el hierro (hasta 35%); el contenido de cobre, cobalto y níquel pueden alcanzar en suma el 2 a 3%. Por el contenido de los principales elementos, las concreciones pueden considerarse minerales industriales, o semi-industriales.

1.2 Sedimentos y chimeneas hidrotermales.

La superficie de la tierra está constituida por una serie de placas que están en movimiento constante, unas respecto a otras. En los márgenes donde las placas chocan, el material de la corteza se pierde, hundiendo por debajo de otra y fundiéndose con el material del manto, en los extremos donde las placas se apartan se forma nuevo material. Estos últimos márgenes están ubicados casi por completo debajo de los océanos (Dietz, 1961).

Los márgenes de dispersión oceánica, al igual que otras áreas de actividad volcánica están asociadas con la presencia de chimeneas hidrotermales.

La existencia de dichos procesos fué primero definida por Elder (1965), como la penetración de agua en una corteza altamente fracturada a lo largo de cordilleras oceánicas y fué

confirmado y estudiado durante quince años por Anderson (1973).

Mediciones de flujo calorífico han demostrado que una porción importante de calor se pierde por circulación de agua marina bajo la zona de acreción y no por conducción; la penetración de la circulación puede alcanzar una longitud de varios cientos de kilómetros, y está en función de la permeabilidad de la corteza oceánica. La temperatura del agua circulante varía de 300 a 350°C.

El flujo del agua del mar a través de estos sistemas hidrotermales ha sido estimado por Woalery y Sleep (Elder, -- 1965), en alrededor de 1.3×10^{17} gramos por año; con base -- en este cálculo, la masa total de los océanos se puede dar en sólo cinco a once millones de años, durante esta circulación-- ocurren cambios en la composición química del agua marina por los siguientes factores:

- 1.- El incremento de temperatura puede causar precipitación-- de algunos componentes e incrementar la solubilidad de -- otros componentes.
- 2.- Las reacciones entre agua caliente y basalto u otras ro-- cas ígneas de la corteza pueden provocar:
 - a).- La extracción, por el agua de algunos elementos de-- las rocas (cobalto, hierro, manganeso, cobre etc.).-

- b).- Disminución de algunas especies del agua (magnesio, sulfatos).
- c).- Condiciones reductoras y transporte de especie de sulfatos en solución a altas temperaturas con su posible depositación cuando el flujo regresa al océano.
- 3.- Reacciones entre agua del mar caliente y sedimentos que pueden producir un aumento en la salinidad del agua y la lixiviación de metales.

Bostrom (1975) planteó la hipótesis de que algunos elementos pueden ser transportados vía fase rica en CO_2 directamente del manto superior y ser descargados al piso oceánico por líquidos hidrotermales (fig. 4).

Una vez descargadas las soluciones hidrotermales ocurre la depositación de algunos elementos, particularmente -- silice, hierro, manganeso, mientras otros permanecen en solución o se van fraccionando dependiendo de la temperatura.

El agua exhalada de las soluciones hidrotermales tienen altas concentraciones de hierro, manganeso, cobre, níquel zinc, sílica, ácido sulfhídrico, entre sus componentes más importantes, que se depositan, al aflorar las soluciones hidro

termales, como sulfuros de cobre, zinc, hierro, etc. (fig.5)- (Edmond, 1983). Una fracción de los metales disueltos en las soluciones hidrotermales es dispersado por las corrientes de fondo que circulan en los océanos, al entrar en contacto, los metales en solución con el oxígeno disuelto en el agua de mar forman los óxidos de hierro y manganeso, los que son insolubles, por lo que se depositan formando sedimentos metalíferos que incluyen adicionalmente cobre, níquel, zinc y cobalto -- (Bonatti, 1975). El agua aportada al mar por la actividad -- hidrotermal juega un papel importante en los procesos que -- llevan a cabo en los océanos como:

- a).- La composición química del agua, de las chimeneas hidrotermales incluye los nutrimentos necesarios, para sostener un conjunto de organismos que viven en el fondo del mar (Spiees, et al 1980).

- b).- Estudios recientes, parecen indicar que los aportes hidrotermales son la fuente principal de elementos a los sedimentos y nódulos ricos en metales presentes en el -- piso oceánico.

- c).- La composición química del agua, de las chimeneas juega un papel importante, en la composición química del agua de los océanos (Bonatti, 1981 p. 639).

En la figura cinco se muestran las reacciones que se llevan a cabo en el proceso hidrotermal (Edmon and Voon Dann, 1983).

A principios de 1969 fueron descubiertos a lo largo de los ejes de dispersión del mar rojo altas concentraciones de metales asociados con la salmueras hidrotermales (Degens y Ross, 1969), y posteriormente se localizaron depósitos ricos en metales en la cresta de la cordillera del Pacífico, en el área del Golfo de California (Franchestean et al al 1974), los cuales se asocian con la actividad hidrotermal.

Los sedimentos metalíferos de origen hidrotermal pueden ser de dos tipos.

- a).- Depósitos concentrados, donde más del 50% de los constituyentes de los depósitos son de origen hidrotermal.
- b).- Depósitos diluidos, donde los constituyentes derivados de actividad hidrotermal, están mezclados con material del tipo terrígeno, biógeno o autógeno (fig. 6). Los sedimentos metalíferos diluidos tienen concentraciones anómalas de algunos elementos, en relación a los sedimentos de fondo. Para clasificar los sedimentos ricos en metales y analizar su posible origen hidrotermal, Bostrom (1975), propuso el uso de la relación $Al/(Al+Fe+Mn)$,

en donde valores menores de 0.4 indican un origen hidrotermal, ya que estos sedimentos tienen un bajo contenido de aluminio. Con base en su concentración de Fe-Mn Bostrom (1975) construyó un mapa con la distribución de sedimentos metalíferos en el sur del océano Pacífico, en donde se aprecia un gradiente en la concentración de metales a partir de la cresta de la cordillera del Pacífico en la corteza (Fig. 7).

1.3 Nódulos polimetálicos.

Los nódulos polimetálicos se han encontrado distribuidos en los pisos oceánicos, los nódulos están constituidos básicamente de dos partes de dióxido de manganeso (MnO_2) y una parte de óxido de hierro (Fe_2O_3) y contiene de 1 - 3% en peso de los óxidos de níquel, cobre y cobalto.

En el cuadro 1 (Cronan, 1980 p 128), se muestran datos de la composición promedio de nódulos de manganeso procedentes de diferentes zonas del mundo.

Las concentraciones máximas y mínimas de manganeso, hierro, níquel, cobre, cobalto, cinco de los más importantes elementos desde el punto de vista económico, varían considerablemente de una zona a otra dependiendo del intervalo de sedimentación, asimilación de materia orgánica, la diagénesis tem

prana y la composición de las aguas intersticiales de sedimentos marinos recientes (Price, 1970).

Uno de los hechos más interesantes de la química de nódulos, es la concentración de algunos elementos por encima -- de la concentración de dichos elementos en la corteza (cuadro 1), algunos elementos como manganeso, cobalto, molibdeno y talio son concentrados más de cien veces, en relación a las concentraciones normales presentes en la corteza; níquel, plata-iridio, plomo, son concentrados hasta cincuenta veces, boro, -cobre, zinc, cadmio, iterbio, wolframio y bismuto, son concentrados aproximadamente de diez a cincuenta veces; fósforo, vanadio, hierro, estroncio, zirconio, bario, lantano, mercurio, e itrio, son concentrados aproximadamente diez veces; mientras que elementos tales como sodio, magnesio, calcio, estaño, titanio, galio, paladio y oro no muestran ningún enriquecimiento y aluminio, azufre, escandio y estroncio presentan una disminución en concentración relativa a la concentración de - estos elementos presentes en la corteza (Cronnan, 1980 p. 127).

El origen de los nódulos polimetalicos envuelven una - serie de preguntas (Ross Heath, 1982) como las siguientes:

¿ De dónde provienen los metales presentes en nódulos?

¿Cual es el mecanismo que reúne estos elementos en un sitio-especifico?

Ha habido controversia respecto de la procedencia de los elementos presentes de los nódulos, considerándose como posibles fuentes las siguientes:

- a).- Elementos derivados del vulcanismo submarino.
- b).- Elementos derivados de las descargas continentales.
- c).- Elementos de origen cósmico.
- d).- Reciclamiento diagenético de elementos en la columna de sedimentos.
- e).- Elementos procedentes de áreas hidrotermales.

Por lo que respecta a la formación de nódulos polimetalicos ésta es función de una serie de factores (Cronan, 1980-p. 81), (Morita, 1980), como son:

- a).- El grado de oxidación del ambiente de depósito.
- b).- La presencia de agentes que generan la formación de un núcleo.
- c).- La cercanía de una zona que aporte diferentes elementos.
- d).- Velocidad de sedimentación baja (un milímetro por cada mil años).
- e).- Corrientes de fondo marino.
- f).- Actividad de organismos.

Todos estos factores y posiblemente otros, interacciona de una manera compleja, y aún no del todo clara, para dar lugar a los nódulos; los elementos metálicos presentes en -- estos pueden provenir de cualquiera de las fuentes mencionadas. Lo importante es poder diferenciar entre nódulos polimetalicos que contienen elementos de diferentes orígenes.

Por lo que respecta a los mecanismos de transportes-- de elementos, el más obvio es el relacionado con los procesos normales de circulación y mezclado oceánico; cada vez ha sido más evidente que las diferentes masas de agua tienen -- propiedades distintas, las cuales pueden influir en la composición de los nódulos.

De acuerdo con Murray y Brenner (1977 p. 63), los mecanismos de remoción de hierro y manganeso del agua de mar -- depende de la forma que se encuentran estos metales, ambos-- elementos pueden estar como coloides, asociados a minerales arcillosos de tamaño fino o como diferentes especies químicas en solución. El tamaño de las fases coloidales asegura que permanescan en solución por largos períodos, lo que permite que sean transportados largas distancias.

Los elementos menores, en el agua de mar pueden ser -- removidos de esta a través de adsorción en partículas o remoción de tipo biológico. De las diferentes fuentes posibles

de aporte de metales a los nódulos polimetalicos ubicados en el área comprendida en el presente trabajo, se considera muy importante los elementos procedentes de áreas hidrotermales-- ya que a los 21° de latitud norte y 109° de longitud oeste se localiza la Dorsal del Pacífico Oriental (E. P. R.), en la -- cual se llevan actualmente procesos de divergencia asociados a la presencia de chimeneas hidrotermales.

PARTE EXPERIMENTAL

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Descripción y localización del área de estudio.

El área oceánica comprendida en el presente estudio está ubicada entre los meridianos 105° y 118° de longitud oeste, y entre los paralelos 15° y 24° de latitud norte, dentro del Océano Pacífico Oriental (fig. 8).

La información obtenida en la revisión bibliográfica -- sirvió de base para planear las zonas de estudios del presente proyecto, así la zona A se encuentra ubicada en el área -- de expansión de la Dorsal del Pacífico Oriental, con una profundidad cercana a los tres mil metros: en esta zona se planteó una red de estaciones que cubre ambos lados del eje de expansión; la densidad de muestreo en el área está en función -- del:

- a).- Tiempo disponible de barco
- b).- Tiempo de toma de muestra, lo cual depende de la longitud de la columna de agua.

La zona ubicada al suroeste de la isla Clarión con depresiones y elevaciones volcánicas, estaba considerada como -- una zona con un recubrimiento de nódulos polimetálicos de alrededor del 10% (UNAM-CONACYT, 1985) y siguiendo criterios -- semejantes a los usados en la zona A se planteó una red de --

estaciones para tratar de cubrir la mayor parte del área.

La zona B, o zona de unión entre las zonas A y C, se cubrió con dos transectos que unen ambas zonas.

En el cuadro II se muestra la localización de estaciones de muestreo, sus coordenadas geográficas y profundidad. Para la localización de las estaciones se contó con el sistema de navegación por satélite del B/O el "PUMA", lo que permitió una adecuada precisión en la localización de cada una de las estaciones.

2.2 Toma y procesado de las muestras.

La campaña Oceanográfica minerales del mar (MIMAR II), se inició el día 26 de enero de 1986, y se llevó a cabo a bordo del B/O del "PUMA" cuyo puerto base es Mazatlán, Sinaloa.

El equipo utilizado para coleccionar las muestras de sedimento en el área de estudios fué un nucleador de caja de 2,500 cm² de sección cuadrada tipo Reineck, y un nucleador de gravedad con un cabezal de seis pesas de 50 kilogramos cada una que sujeta un tubo de P.V.C. de 4 pulgadas de diámetro por tres metros de largo, el cual se le denominó tepalc (Vocablo Nahuatl) (fig. 9).

El tubo de P.V.C., donde venían las muestras, (sedimentos) colectadas del tepule estaba sellado por los dos extremos. Se cortaba a la mitad longitudinalmente con una sierra eléctrica, una mitad se guardaba como testigo y de la otra mitad se tomaban sedimentos con una espátula de plástico y estas se guardaban en bolsas de polietileno, marcándolas y almacenándolas en uno de los congeladores del B/O el "PUMA" a una temperatura de 4°C (que se ha informado como la temperatura a la cual los cambios químicos, que se llevan a cabo, son mínimos). Posteriormente se transportan al laboratorio de química marina del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología (I.C.M.L.) en la ciudad de México, donde se realizaban los correspondientes análisis.

Las muestras de sedimentos colectadas fueron exprimidas por presión con nitrógeno por medio de un Squezer (Robbins, 1976) con objeto de estudiar el agua intersticial por un lado y evitar que los procesos químicos de la fase sedimento-agua continuaran llevándose a cabo cuando la muestra estuviera fuera de su ambiente natural.

Una vez exprimidos los sedimentos se sacaron en estufa a una temperatura de 110°C en cápsulas de porcelana, se molieron finamente en mortero y fueron sujetos a una serie de análisis con objeto de evaluar su contenido de materia orgánica, carbonatos y concentraciones de metales tales como:

cobalto, níquel, cobre, hierro, manganeso, aluminio, titanio, silicio, bario, plomo, zinc, estaño, magnesio y cromo.

2.3 Determinaciones analíticas

Los procedimientos analíticos utilizados en el presente proyecto son métodos ya establecidos y aceptados, informados ampliamente en la literatura. A continuación se da una breve descripción de cada uno de los métodos usados.

En cada caso los métodos analíticos se efectuaron por duplicado y en los casos en que los resultados diferían, se repitieron las determinaciones.

2.3.1. Determinación de materia orgánica.

Fundamento.- Se basa en la oxidación de la materia orgánica presente en la muestra con una solución 1.0 normal de dicromato de potasio. El dicromato de potasio se agrega en exceso y este es medido con una solución 0.5 normal de sulfato ferroso. (Jackson, 1976 p. 300).

Reacciones:





Descripción de la Técnica para la
Determinación de Materia Orgánica

- 1).- Pesar entre 0.5 a 1.0 g. aproximadamente de sedimento seco y molido finamente (en un mortero).
- 2).- Colocar la muestra en un matraz Erlenmeyer de 500 ml.
- 3).- Agregar 10 ml. de disolución uno normal de dicromato de potasio (medidos con una pipeta volumétrica) y mezclar.
- 4).- Agregar 20 ml. de ácido sulfúrico concentrado y mezclar por un minuto, agitando suavemente el matraz y tener cuidado de que la muestra no quede adherida a las paredes del matraz.
- 5).- Dejar la muestra por 30 minutos y diluir a 200 ml. con agua destilada.
- 6).- Agregar 10 ml. de ácido fosfórico al 85% y 0.2 g. de fluoruro de sodio y 15 gotas de indicador de difenilamina.
- 7).- Titular con la disolución de sulfato ferroso. El color-

cambia de café verdoso, verde, azul-oscuro y en el punto de equivalencia pasa a verde brillante.

8).- Correr un blanco exactamente igual pero sin sedimento.

9).- Hacer los calculos correspondientes.

Cálculos:

$$\% \text{ de carbón orgánico} = 10 \left(\frac{1-T}{S} \right) (1.0N) (0.003) \left(\frac{100}{W} \right)$$

Donde:

T = Ml de solución de sulfato usados en la titulación de la muestra.

S=Ml de solución de sulfato ferroso usados en la titulación del blanco.

0.003 Peso miliequivalente del carbono $\frac{12}{4000}$

10 = Volumen de dicromato de potasio en ml.

W = Peso de la muestra de sedimentos en gramos.

El factor T/S cancela el efecto de la normalidad del sulfato ferroso.

Resultados: Ver Cuadro III.

Interferencias.

El ión cloruro interfiere en la oxidación de materia orgánica reduciendo el cromato del dicromato.

El tratamiento con ácido sulfúrico o fosfórico volatiliza la mayoría de los iones cloruros, como cloruro de hidrógeno y reduce los halógenos restantes a un nivel aceptable -- (menos de 0.1 mg. de iones cloruro).

Los óxidos de manganeso interfieren en la oxidación -- de la materia orgánica. El tratamiento con ácido fosfórico -- elimina su interferencia.

Los iones férrico interfieren en la titulación de la -- oxidación de materia orgánica. El tratamiento con fluoruro -- de sodio elimina su interferencia.

2.3.2. Determinación de carbonatos

Fundamento.- se basa en medir el volumen de CO_2 producido al reaccionar la muestra de sedimentos con una solución de ácido clorhídrico al 50%, para esta determinación se hace uso de un calcímetro (fig. 10).

Reacciones:



Descripción de la Técnica para la
Determinación de Carbonatos.

- 1) Pesar aproximadamente 0.5 gramos de sedimento finamente -- molido, (esta cantidad de muestra depende de la cantidad -- de carbonatos presentes en la muestra).
- 2) Pasar cuantitativamente la muestra al matraz de reacción -- del calcímetro (fig. 10).
- 3) Tapar el matraz de reacción y medir el volumen que marca-- el tubo graduado (D) (V, volumen inicial).
- 4) Adicionar cuidadosamente con bureta (C), 10 ml, de ácido-- clorhídrico al 50%.
- 5) Mezclar y esperar unos minutos para que reacciones total-- mente el sedimento y el ácido clorhídrico.
- 6) Nivelar los volúmenes entre la solución saturada de cloru-- ro de sodio en el tubo graduado (D) y el matraz de bola -- (E).

7) Medir el volumen que marque el tubo graduado (D).

(V_2 volumen de CO_2 producido por la muestra).

8) Hacer los cálculos correspondientes.

Cálculos.- Se obtiene la cantidad de carbonatos por la fórmula

$$\% \text{ de carbonatos} = (V_2 - V_1) \times 0.317$$

Donde:

V_2 = Volumen de CO_2 producido por la muestra.

V_1 = Volumen inicial.

10 = Volumen de ácido clorhídrico adicionado.

0.317 Volumen de CO_2 producido por 0.01 mol de carbonatos en la ciudad de México a 0.77 atmosferas de presión y una temperatura de 25°C .

Cálculo del factor 0.317 usando la fórmula del modelo de gas ideal.



$$PV = n R T$$

$$V = \frac{n R T}{P}; \text{ para un mol de CaCO}_3$$

$$V = \frac{1 \text{ mol} \times 0.08205 \frac{\text{L a t}}{\text{mol}^\circ\text{K}} \times 298^\circ\text{K}}{0.77 \text{ a t}} = 31.75526 \text{ L de CO}_2$$

Para 0.01 mol de Ca CO₃

$$V = \frac{0.01 \text{ mol} \times 0.08205 \frac{\text{L a t}}{\text{mol}^\circ\text{K}} \times 298^\circ\text{K}}{0.77 \text{ a t}} = 0.3175516 \text{ L de CO}_2$$

Resultados: Ver cuadro (IV)

Interferencias.- El CO₂ que presenta la atmósfera del suelo puede ser una interferencia, pero su cantidad es inapreciable aún en caso de que formasen un 20% de los gases del suelo.

3.3.3. Determinación de metales

Para realizar la extracción de los metales se utilizan diferentes soluciones. Algunas recuperan a las formas más disponibles, con base en mecanismos de quelatación (por ejemplo- EDTA); otras producen sales solubles de los metales (ácido-clorhídrico y, finalmente, algunas mezclas oxidan todo el material, incluyendo a los silicatos. (HNO₃-HClO₄-HF).

Agemian (1976) realizó un estudio donde uso las soluciones más comunes para la extracción total de metales del sedimento bajo diferentes condiciones y encontró que la mezcla de ácido fluorhídrico-nítrico-perclórico, calentado en una bomba Parr, producía la extracción más eficiente sin embargo el instructivo de dichas bombas hace énfasis especial en el peligro de usar ácido perclórico en ellas, ya que se pueden formar percloratos orgánicos, lo que son altamente explosivos, por lo anterior se sustituyó el uso de ácido nítrico-perclórico por nítrico-clorhídrico, informado por Loring (1977). Esta técnica requiere menos manipulación de la muestra, por lo tanto es más sencilla que las técnicas más comunes usadas (Agemian 1976), y su eficiencia de extracción es mayor, pues deja un mínimo de residuo.

Descripción de la técnica para la Extracción de Metales

Moler finamente el sedimento y pesar cuantitativamente alrededor de 0.5 gramos en el vaso de teflón de 125 mililitros de capacidad de una bomba Parr, agregar un mililitro de agua regia ($1\text{HNO}_3-3\text{HCl}$) y 6 mililitros de ácido fluorhídrico-concentrado lentamente, tapar el vaso de teflón, poner dentro de la bomba Parr, cerrar la bomba y meterla en una parrilla de calentamiento a 110°C , por cuatro horas, después de enfriar la bomba el contenido del vaso de teflón es traspasado a un -

matraz volumétrico de 50 mililitros de polipropileno que contenga 2.08 gramos de ácido bórico y 20 mililitros de agua bi-distilada, agitar y llevar esta disolución a volumen (50 mililitros).

La solución es guardada en frascos de polipropileno - previamente lavados con ácido nítrico tres normal y agua bi-distilada. Esta solución es muy estable.

En algunas muestras se forma un precipitado blanco gelatinoso de borosilicatos debido a la alta concentración de silice, este complejo no afecta de ninguna manera la determinación de metales, sin embargo es necesario eliminarlo para que no vaya a tapar el aspersor del equipo de absorción atómica, por lo que estas muestras se centrifugan.

La materia orgánica deja un residuo negro que se sedimenta; generalmente, este residuo es despreciable; si desea obtenerse una solución clara, se necesita tratar la solución de la muestra con ácido perclórico.

La confiabilidad de la técnica fué probada por una intercalibración con una muestra certificada SD-N-1/2 proporcionada por el organismo de energía atómica internacional (IAEA, 1985) (Susana Santiago comunicación personal).

Cálculos:

p.p.m. De metales presente en la muestra.

$$p.p.m. = \frac{p.p.m. \text{ leídos en la gráfica} \times \text{aforo} \times \text{dilución}}{\text{peso muestra}}$$

% De metales presentes en la muestra.

$$\% = \frac{p.p.m. \text{ leídos en la gráfica} \times \text{aforo} \times \text{dilución} \times 100}{\text{peso muestra}}$$

Resultados: Ver Cuadro V

3.3.4 Mediciones espectrofotométricas.

Una vez los metales en solución se procedió a la lectura de estos en un equipo de absorción y emisión atómica varian modelo AA-475.

En el Cuadro VI se presentan las condiciones bajo las cuales se realizaron las determinaciones de los metales estudiados así como de las interferencias estudiadas y de que modo se eliminaron.

En el caso del hierro, manganeso, titanio, silicio, a-

luminio y magnesio fue necesario hacer diluciones.

En el Cuadro VII se informa la sensibilidad, límite de detección, intervalo óptimo de trabajo, que se calculó de --- acuerdo a las fórmulas dadas por Beaty (1978 p. 7) y Bennet - (1983 p. 73); así como la correlación de las gráficas patrón- e intervalos de confianza Kreyszig (1981 p. 195).

En general los coeficientes de correlación observados-- son altos, el unico elemento que se trabaja con una correla-- ción más baja fue el níquel.

En el caso del aluminio, titanio, bario y estaño no se reportan los cálculos correspondientes por haberse leído por- emisión atómica, ya que el aparato construye la gráfica y nos da la lectura de concentración directa.

R E S U L T A D O S

3. RESULTADOS

3.1 Descripción física del sedimento.

Se observa que el sedimento de la zona A (hidrotermal) está constituido fundamentalmente por lodo, arena y grava con organismos (foraminíferos), en la zona B (intermedia o de unión) esta constituida fundamentalmente por lodo y la zona C (depresión mamar) está constituida fundamentalmente por lodo arenoso, cuadro VIII, los valores arena-grava dentro de la zona A se informan entre 3 y 20%, en la zona B se informan entre 1 y 8% y en la zona C se informan entre 1 y 10% ver (fig. 11).

Con lo que respecta el color del sedimento se observa que éste va del color pardo oscuro al color pardo amarillento muy oscuro, se observan los colores más oscuros en las zonas profundas (figs. 12 y 13). Con base en los datos de colores es aparente un ambiente más oxidante en las zonas B y C, mientras que en la zona A prevalece un ambiente más reductor (G. Ramírez, 1987).

3.2 Materia orgánica.

En el cuadro III se muestran las concentraciones obtenidas de materia orgánica en los sedimentos estudiados. Es posible observar que hay una diferencia en el contenido de materia orgánica en las tres zonas de estudio; en la zona A se -

observan valores de materia orgánica entre 0.46% y 2.25%, con un valor promedio de 1.22% el cual se obtuvo eliminando el valor promedio de la estación 15, pues se diferencia de todos los otros valores de esta zona. En la zona B se observan valores de materia orgánica entre 0.25% y 0.61%, con un valor promedio de 0.39%. En la zona C se observan valores de materia orgánica entre 0.09 % y 0.5% con un valor promedio de --- 0.285% la concentración de materia orgánica es más alta en la zona A, con un valor entre 4 y 5 veces más alto con respecto a las zonas B y C.

La concentración alta de materia orgánica en la zona A, puede deberse a una gran mortandad de organismos ocasionada por el choque entre la corriente de California y el agua tropical ecuatorial pacífica (Wenkman, 1977). Obviamente conforme disminuye el porcentaje de arena grava en el sedimento la concentración de materia orgánica crece.

3.3. Carbonatos

En el cuadro IV se muestran los valores de carbonatos obtenidos en los sedimentos estudiados. En la zona A se tienen valores entre 1.05% y 1.65%, con un valor promedio de --- 1.38%. En la zona B se tienen valores entre 0.76% y 2.22% -- con un valor promedio de 1.43%. En la zona C se tienen valores entre 0.95 % y 1.71%, con un valor promedio de 1.35%. Se-

Se observa que el contenido de carbonatos en los sedimentos es bastante homogéneo en las tres zonas de estudio, sin observar diferencias apreciables entre una zona y otra.

3.4 Metales

Por lo que se refiere al contenido de metales en los sedimentos, en el cuadro V, se muestran los valores de concentración de los metales estudiados en las tres zonas, y se observa lo siguiente.

Cobalto.- En la zona A las concentraciones obtenidas varían entre 40.57 a 181.26 ppm, con un valor promedio de 80.60 ppm. En la zona B se observa una variación entre 208.50 a 453.92 ppm., con un valor promedio de 365.23 ppm. En la zona C se observa una variación entre 37.73 a 811.42 ppm, con un valor promedio de 400.07 ppm. En la figura 4 se muestra la configuración de las curvas de concentración de este metal en las tres zonas de estudio, donde se observa que hay un aumento en el gradiente de concentración de la zona A (área hidrotermal) hacia la zona C (área de nódulos) se observa que las estaciones con las concentraciones más altas de cobalto son: En la zona A, la estación A-16, en la zona B, las estaciones B-40 y B44; en la zona C, las estaciones C-26 C-33 y C-36. Estas concentraciones altas de cobalto pueden deberse a que estas estaciones se encontraron nódulos polimetalicos--

enterrados o superficiales, por lo que respecta a la alta concentración y el origen del cobalto en la zona A, es posible-- que está relacionado con los aportes de metales derivados de la actividad hidrotermal o a la presencia de vulcanismo joven.

Cobre.- En la zona A las concentraciones varían entre 120.33 a 403.38 ppm, con un valor promedio de 187.44 ppm. En la zona B se observa una variación entre 205.38 a 446.11 ppm con un valor promedio de 329.99 ppm. En la zona C se observa una variación entre 301.55 a 679.20 ppm, con un valor promedio de 397.87 ppm. En la figura 15 se muestra la configuración de las curvas de concentración de este metal en las tres zonas de estudio, donde se observa que hay un aumento en el gradiente de concentración en la zona A (área hidrotermal) -- hacia la zona C (área de nódulos). En donde se observa mayor concentración de cobre, es la zonas B y C. Las concentraciones altas de cobre en el sedimento, posiblemente tenga relación con los nódulos polimetálicos que se encontraron enterrados o superficiales en estas zonas.

Níquel.- En la zona A las concentraciones observadas-- varían entre 145.90 a 457.30 ppm, con un valor promedio de -- 403.90 ppm. En la zona C se observa una variación entre 165.00 a 796.80 ppm, con un valor promedio de 310.70 ppm. En la figura 16 se muestra la configuración de las curvas de concentración de este metal en las tres zonas de estudio; se obser-

va que en la zona C tiene la concentración más alta de níquel seguida de la zona B y A, lo que posiblemente se relacione -- con los módulos encontrados en las zonas B y C.

Hierro.- En la zona A las concentraciones observadas-- varían entre 0.51 a 9.84%, con un valor promedio de 5.32%. En la zona B se observa una variación entre 2.98 a 5.76%, con un valor promedio de 4.41%. En la zona C se observa una variación entre 4.91 a 7.91%, con un valor promedio de 5.83%. En la figura 17 se muestra la configuración de las curvas de concentración de este metal en las tres zonas de estudio. Se observa que en la zona A es la que presenta las concentraciones -- más altas de hierro con respecto a las zonas B y C. Esto puede estar relacionado al hecho de que esta zona ubicada en la Dorsal del Pacífico Oriental, que es una zona de actividad -- hidrotermal. Con los que respecta a las zonas B y C no se observan diferencias muy notorias en los valores de hierro.

Manganeso.- En la zona A las concentraciones observadas varían entre 0.01 a 3.57%, con un valor promedio de 0.83%. En la zona B se observa una variación entre 0.71 a 1.75%, con un valor promedio de 1.20%. En la zona C se observa una variación entre 0.47 a 1.80%, con un valor promedio de 0.91%. En la figura 18 se muestra la configuración de las curvas de concentración de este metal en las tres zonas de estudio; se aprecia que en general la más alta concentración de manganeso,

se localiza en la zona C, específicamente donde se encontraron nódulos polimetálicos (estaciones C-27, C-32, C-36, C-37, C-38 y C-39]. Posiblemente el origen de manganeso en la zona C se deba a la presencia de nódulos polimetálicos, mientras que en la zona A este relacionado con la actividad hidrotermal.

Cromo.- En la zona A las concentraciones observadas varían entre 10.50 a 204.40 ppm, con un valor promedio de 44.11 ppm. En la zona B se observa una variación entre 15.80 a 76.85 ppm, con un valor promedio de 35.94 ppm. En la zona C se observa una variación entre 28.85 a 50.26 ppm, con un valor promedio de 38.35 ppm. En la figura 19 se muestra la configuración de las curvas de concentración de este metal en las tres zonas de estudios. Se observa que este metal no presenta alguna tendencia en particular de distribución hacia alguna zona; las concentraciones altas de cromo encontradas en particular en las estaciones A-16 y B-43, obedece a la zona de extensión de la Dorsal del Pacífico Oriental, lo que hace pensar que el origen del cromo del sedimento esta relacionado con la actividad hidrotermal.

Aluminio.- En la zona A las concentraciones observadas varían entre 4.13 a 6.77%, con un valor promedio de 5.34%. En la zona B se observa una variación entre 5.03 a 8.37%, con un valor promedio de 7.08%, en la zona C se observa una varia-

ción entre 5.03 a 8.16%, con un valor promedio de 7.01%. En la figura 20 se muestra la configuración de las curvas de concentración de este metal en las tres zonas de estudio. Se observa que la concentración de aluminio es más bajo en la zona A, mientras que en las zonas B y C es ligeramente mayor, lo cual puede explicarse por el hecho que en las zonas hidrotermales (zona A), las concentraciones de aluminio son bajas, las concentraciones ligeramente altas en las zonas B y C pueden deberse al predominio de sedimentos arcillosos.

Magnesio.- En la zona A las concentraciones observadas varían entre 0.087 a 4.79%, con un valor promedio de 1.27%. En la zona B se observa una variación entre 0.087 a 2.30%, con un valor promedio de 0.94%. En la figura 21 se muestra la configuración de las curvas de concentración de este metal en las tres zonas de estudio, donde no se aprecia ninguna tendencia en particular del magnesio, a depositarse en alguna de ellas. Es posible que el origen de este metal tenga relación con la actividad hidrotermal o a la presencia de vulcanismo joven (Edmond, Von Dann, 1992).

Zinc.- En la zona A las concentraciones observadas varían entre 8.57 a 415.40 ppm, con un valor promedio de 205.39 ppm. En la zona B se observa una variación entre 85.02 a 173.73 ppm, con un valor promedio de 141.23 ppm.

En la zona C se observa una variación entre 117.84 a 165.05 ppm, con un valor promedio de 136.17 ppm. En la figura 22 se muestra la configuración de las curvas de concentración de este metal en las tres zonas de estudio. Se observa que en la zona A se presentan las concentraciones más altas de zinc; este resultado era de esperarse pues el zinc es un elemento ligado a la actividad hidrotermal (Bostrom 1975), - lo que explica su distribución en los sedimentos. Con lo que respecta a las zonas B y C no se observan diferencias considerables.

Plomo.- En la zona A las concentraciones observadas varían entre 33.25 a 6471.75 ppm, con un valor promedio de --- 1335.64 ppm. En la zona B se observa una variación entre -- 33.97 a 189.14 ppm, con un valor promedio de 108.72 ppm. En la zona C se observa una variación entre 33.55 a 193.53 ppm, con un valor promedio de 86.53 ppm. En la figura 23 se muestra la configuración de las curvas de concentración de este metal en las tres zonas de estudio. Se observa que no hay - una tendencia del metal al concentrarse en algún área en particular. En la estación A-16 se localiza la concentración - (más alta de plomo, posiblemente el origen de este metal tenga relación con la actividad hidrotermal de la Dorsal del Pacífico Oriental.

Estaño.- En la zona A las concentraciones observadas-

varían entre 49.70 a 5488.04 ppm, con un valor promedio de -- 1081.89 ppm. En la zona B se observa una variación entre --- 49.91 a 879.76 ppm, con un valor promedio de 439.40 ppm. En la figura 24 se muestra la configuración de las curvas de concentración de este metal en las tres zonas de estudio. Se -- observa que en el zona A los valores estaño son más altas y -- estos van disminuyendo hacia las zonas B y C, las concentra-- ciones altas de estaño en la zona A hace pensar que el origen de este metal esta ligado a la actividad hidrotermal de la -- Dorsal del Pacífico Oriental.

Bario.- En la zona A las concentraciones observadas -- varían entre 112.65 a 877.49 ppm, con un valor promedio de -- 381.48 ppm. En la zona B se observa una variación entre ---- 163.33 a 827.00 ppm, con un valor promedio de 416.43 ppm. En la zona C se observa una variación entre 143.42 a 875.82 ppm, con un valor promedio de 394.00 ppm. En la figura 25 se --- muestra la configuración de las curvas de concentración de es te metal en las tres zonas de estudio. Se observa que este -- metal no presenta ninguna tendencia particular a concentrarse en alguna de ellas. En algunas estaciones (A-12, A-17, A-18, A-19, B-21, B-22, C-25, C-28, C-30), se presentan concentra-- ciones altas de bario que pueden estar ligadas a alguna alte-- ración de la capa basáltica, lo que adicionalmente explica-- ría el posible origen de este metal en las zonas B y C. Con lo que respecta al origen del bario en la zona A, se piensa que--

esta ligado a la actividad hidrotermal de esta zona.

Silicio.- En la zona A las concentraciones observadas varían entre 17.51 a 24.91%, con un valor promedio de 24.00%. En la zona B se observa una variación entre 18.16 a 29.06%, con un valor promedio de 26.09%. En la zona C se observa una variación entre 17.78 a 26.25%, con un valor promedio de 24.98%. En la figura 26 se muestra la configuración de la curva de concentración de este metal en las tres zonas de estudio.- Donde se aprecia la distribución de concentración es más o menos homogénea, en las estaciones (B-19, B-20, B-21, B-22, C-30 C-34), se observan concentraciones altas de silicio, que como se aprecia en las figuras 27, 28 y 29, están asociadas a proporciones de vidrio, cuarzo, plagonita y organismos (radiolarios y diatomeas), encontrados en el sedimento (G. Ramírez-1987); ya que este tipo de materia esta constituido por silicio, o bien estos organismos secretan materia sílica, y esta a su vez se deposita en los fondos profundos (Salazar, 1920 p. 246), lo que puede explicar la distribución de sílica en los sedimentos de las tres zonas de estudio.

Titanio.- En la zona A las concentraciones observadas varían entre 0.31 a 0.66%, con un valor promedio de 0.48%. En la zona B se observa una variación entre 0.46 a 0.66%, con un valor promedio de 0.56%. En la zona C se observa una variación entre 0.46 a 0.94%, con un valor promedio de 0.62% --

En la figura 30 se muestra la configuración de las curvas de concentración de este metal en las tres zonas de estudio. Donde se observa un ligero aumento en la concentración de titanio en las zonas B y C respecto a la zona A, con la mayor concentración en la zona C. Este fenómeno puede deberse a la cercanía de la isla Clarión de origen volcánico, en donde se encontraron valores altos de titanio (UNAM-CONACYT), y también a que esta área del océano existen antiguos volcanes sumergidos (ver figura 31). La presencia de titanio asociado a la actividad volcánica ya ha sido previamente informada (Spock, 1962 p. 127).

3.5 Tratamiento estadístico de los resultados

En el cuadro IX se muestra los coeficientes de correlación de metales en sedimento evaluado, con base en los parámetros estudiados. Estas correlaciones tienen el valor de 0.001 a 0.92, cuanto más se acerquen los valores de correlación a uno cero, menos uno, significa que hay una mayor o menor relación entre las variables (metales). Posiblemente puede interpretarse que el origen de los depósitos es el mismo.

Un análisis de los datos obtenidos (Cuadro IX) muestra una correlación significativa entre el color y el contenido de

carbonatos, lo cual era lo esperado, pues usualmente un alto contenido de carbonatos se debe a la presencia de residuos -- de conchas en el sedimento lo que ocasiona sedimentos de colores claros.

Asimismo, los valores de correlación obtenidos muestran que -- la presencia de nódulos está en función directa de la concentración de materia orgánica, cobre, cobalto y manganeso en -- los sedimentos. La concentración de cobre, níquel, cobalto -- y aluminio esta altamente correlacionada con la concentración de manganeso en los sedimentos.

DISCUSSION Y
CONCLUSIONES

4. DISCUSION Y CONCLUSIONES

Si se analizan conjuntamente los datos en general, se observa un contenido más alto de metales tales como cobalto, magnesio, estaño, plomo, cromo, hierro y zinc en la zona A -- (Dorsal del Pacífico Oriental). El encontrar valores más altos de estos elementos en dicha zona, posiblemente se puede ligar con los aportes de metales derivados de la actividad hidrotermal.

Los valores de concentración de níquel, cobre, cobalto y manganeso en los sedimentos de la zona C son mayores, con -- respecto a los determinados en la zona A, lo que posiblemente este relacionado con la presencia de nódulos polimetálicos, en los que es alta la concentración de estos elementos.

Por lo que respecta a la concentración de bario, plomo y estaño, (se encuentra que en ciertas estaciones de muestreo un enriquecimiento de estos metales), sin que exista un patrón definido de distribución en las zonas consideradas.

En los sedimentos de la zona A, parece existir una relación directa con la concentración de silicio y aluminio. Por otro lado el hecho de la concentración de aluminio sea ligeramente mayor en las zonas B y C respecto a la zona A, se puede explicar por la presencia de una mayor concentración de sedimentos arcillosos en estas áreas que son más profundas que la anterior.

En cuanto al caso de titanio se observa que la mayor -- concentración se encuentra en los alrededores de la isla Cla--- rión, posiblemente como una consecuencia de la halmirólisis - de los productos volcánicos de la isla.

Con objeto de evaluar el posible origen de los sedimen-- tos marinos Bonatti (1981), utiliza el diagrama ternario propuesto por Turkian y Wedphal, el cual consiste en un triángulo cuyo vertice superior se encuentra definido por el porciento de aluminio y los vertices inferiores definidos por el porciento de hierro y manganeso (fig. 32). Dicho diagrama se basa en que los sedimentos de origen hidrotermal, tienen un alto contenido de hierro y prácticamente no tienen aluminio; -- los sedimentos de origen autigénico, tiene un alto contenido-- de hierro y manganeso; los sedimentos de origen detrítico, -- tienen un alto contenido de hierro y aluminio. Al utilizar - dicho diagrama ternario para las muestras de sedimentos Mimar II se observa que los sedimentos corresponden al grupo de de-- pósitos metalíferos hidrotermales e hidrogénicos (fig. 33).

Por otro lado Bostrom (1975) para la identificación - del posible origen de los sedimentos metalíferos, propuso el-- uso de la relación $Al/(Al+Fe+Mn)$, que se basa en criterios semejantes a los de Bonatti (1981), en los sedimentos profundos - normales esta relación siempre es mayor de 0.4, Cuando el valor de aluminio es bajo, la relación presenta valores meno--

res de 0.4, lo que indica un enriquecimiento anómalo de metales. Desde este punto de vista, solamente los sedimentos de las estaciones A-11, A-13, A-14, deben ser considerados como sedimentos metalíferos concentrados en hierro, manganeso y -- demás metales asociados (fig. 34).

Como conclusiones se puede mencionar lo siguiente:

- 1) Las concentraciones de algunos de los metales estudiados - (Co, Cu, Ni, Sn, Fe, Mg, Sn, Pb, Zn, Ba), muestran una relación con actividad hidrotermal de la Dorsal del Pacífico Oriental, lo que hace pensar que posiblemente el origen de estos metales está asociado con la actividad hidrotermal - de esta zona.
- 2) Un análisis de los patrones de distribución de metales basados en la configuraciones obtenidas (fig. 14, 15, 16, -- 18 y 24), sugiere una posible relación entre la zona A -- (hidrotermal) y la zona C (nódulos polimetálicos), la cual podría estar dada por el aporte de metales en solución - (Ni, Co, Cu, Mn, Sn) de la Dorsal del Pacífico Oriental - (zona de actividad hidrotermal) hacia la zona de nódulos - polimetálicos (zona B y C) por algún mecanismo de transporte (tal vez por alguna corriente marina existente a esas - profundidades o por la pendiente que existe entre las dos - zonas.

- 3) Con base en los datos obtenidos de concentración de los -- metales estudiados y aplicado el diagrama ternario, Al, Fe, Mn, que utiliza Bonatti (1981) para la clasificación de se-- dimentos metalíferos, y la relación $Al/Al+Fe+Mn$ propuesta-- por Bostrom (1975); se observa que los metales presentes-- en los sedimentos de la zona A son de origen hidrotermal,-- en tanto que los metales presentes en los sedimentos de -- las zonas B y C tienen un origen hidrotermal e hidrogéni-- co.

B I B L I O G R A F I A

BIBLIOGRAFIA

- Agemiam, H. and S.Y. Chau., 1976. Evaluation of Extraction. --
Techniques for Determination of Metals in Aquatic Sediments -
The Analyst, 101: 761-767 p.
- Anderson, R.N.Mc. Kenzie, D. and Scoter. J.G., 1973, Gravity,
Bathymetry and convection in the Earth. Earth Planet. Sci Lett. ,
18: 391-396 p.
- Beaty, R.D., 1978, Concepts Instrumentation and Techniques in --
Atomic Absorption Spectrophotometry, Perkin-Elmer. 49 p.
- Bennet, P.A., A. Rothery., 1983. Introducing Atomic Absorption
Analysis. Varian Techtron Pty. Limited, mulgrave, Australia first
edition. 105 p.
- Betejtin, A., 1970, Curso de Minerología, segunda edición, Edi-
torial Mir Moscú 739 p.
- Boillot, S., 1984. Geología de las Margenes Continentales. Ma-
son, S.A. 220 p.
- Bonatti. E., 1975, Metallogenesis at Oceanic Spreading Centers.
Annual rev. Earth Planet Sci. , 3: 401-431 p.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

- Bonatti. E., 1981. Metal deposits in The Oceanic Lithosphere The Sea, New York, John Willey and sons. 7 : 639 p.
- Bostrom. K., 1983. The Origin and fate of ferromanganoan active ridge sediments. Stockholm Contrib Geol., 27: 149-243 p.
- Cronan. D.S., 1980. Underwater Minerals; Academic Press. London New York. 362 p.
- Degens, E.T. and D.A. Ross., 1969 Hot brines and recent Heavy metal Deposit in the red Sea. Springer-Vearlang New York. 600p.
- Dietz, R.S., 1961. Continent and Ocean Basin Evolution by - Spreading of the Sea Floor. Nature. 4779: 854-861 p.
- Elder, J.W., 1965, Physical Process in the geothermal areas. Un. monogr. an Geophys. N 8: 211 p.
- Edmond, J.M. and K.L. Von Damm., 1983. Hot Springs on the - Ocean Floor. Scientific American, 248 (4) 70-85 p.
- Francheteau. J. Haffert, P. Heakinian, Le Pichon, Choukaune -- Needham., 1979, Hidrothermal Deposit Sampled by Diving Saucer in transform fault "A" near 37°N on the Mid-Atlantic Ridge, Famous. area. Nature, 277; 523-528 p.
- Glasby, G.P., 1977. Marine Manganese Deposits. Elsevier Ocea-

nography Series. 532 p.

Heezan., 1959, The Encyclopedia of Oceanography, Fairbridge --
I. Van Nostrand, Runhold.

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

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

Kreyzing, E., 1981, Introducción a la Estadística Matemática.
Ed. Limusa México, S. A. 5a. Ed. 505 p.

Lugo Hubp. J., 1985. Morfoestructuras del fondo oceánico Mexicano,
Boletín, Inst. Geografía, Univ. Nal. Auton. México, 15: 9-39 p.

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

Morita. R.Y., 1980. Microbial life in the deep sea. Canadian --
Journal of Microbiology, 26 (12); 1375-1376 p.

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

Murray, J.W. and P.G., 1977. In: Marine Manganese Deposits, -- Elsevier Oceanography Series. Ed. G.P. Glasby Amsterdam. -- 523 p.

Price. N.B. and S.E. Calvert., 1976. Compositional Variation in Pacific Ocean Ferromanganese nodules, and its relationship to sediment accumulation rates, Marine Geol; 9: 145-150 p.

Ramírez, A.G., 1987. Estudios de Sedimentos del piso Oceánico en un sector del Pacífico Oriental, Tesis Fac. Ing. Geol. Univ. Nal. Auton. México, 44 p.

Robbins. J.A., Custinis., 1976. A squeezer for efficient extraction of pore water from small volumes of anoxic sediment. Limnol an Oceanog., 21 (6): 905-908 p.

Rothe, P., 1983. La Geologie Marine: Les Rosources. Minerales de la Mer. Impact: Science el Societe, (3/4), 377 p.

Spiees, F.N., Mc Donald T.A., Ballard., Carranza A., Córdoba D., Cox C.M. V.M. Díaz Carcia, J. Francheteau, J. Guerrero, J. Hawkins. J.D. Mc Dougall, S. Miller, W. Normak, J. Oreutt, C. Ranger., 1980. East Pacific Rise Hot Springs and Geophysical Experiments. Science, 207 (4438): 1421-1433. p.

Spock, L.E., 1962. Guide to The study of Rocks. Second Edition. Harper Publishers, New York. 298 p.

Salazar. S.L., 1928. Elementos de Geología. Talleres Gráficos de la Nación, México, D.F. 347 p.

Salisbury, D.E., 1979. Tratado de Minerología. Ed. Cfa Editorial Continental. S.A. México. 4a. Edición 912 p.

UNAM-CONACYT., 1987. Investigación sobre Origen, Procesos y Distribución de Minerales del piso Océánico del Pacífico en la zona económica exclusiva de México. Clave PCCBBNA-022127. Informe técnico No. 1 julio 1985. A Carranza Edward, Coordinador responsable. Inst. Cienc. del Mar y Limnol. Univ. Nal. Autón. México Inédito!

UNAM- CONACYT., 1987. Investigación sobre Origen. Procesos y Distribución de Minerales del Piso Océánico del Pacífico en la zona económica. exclusiva de México. Clave PCCBBNA-022127. Informe técnico No. 2 julio 1986. A. Carranza Edwards. Coordinador responsable. Inst. Cienc. del Mar y Limnol. Univ. Nal. --- Autón. México, Inédito.

UNAM- CONACYT., 1987. Investigación Sobre Origen, Procesos y Distribución de Minerales del piso Océánico en la zona económica exclusiva de México. Clave PCCBBNA-22127. Informe técnico Preliminar, Noviembre 1986. A. Carranza Edwards. Coordina--

dor responsable. Inst. Cienc. del Mar y Limnol. Univ. Nal. Autón. México. Inédito.

UNAM-CONACYT, 1987. Investigación sobre Orígen, Procesos y distribución de Minerales del Piso Oceánico del Pacífico en la zona económica exclusiva de México. Clave PCCBBNA-022127. Informe Final, febrero 1987. A. Carranza Edwards, Coordinador responsable, Inst. Cienc. del Mar y Limnol. Univ. Nal. Autón México. Inédito.

Villa, A., 1979. El Océano y sus Recursos. Ed. Progreso. 278 p.

Vargas, G.A., 1979. Terminología sobre Derecho del Mar. Centro de Estudios económicos y sociales del Tercer Mundo. México: -- 344 p.

Willard, H.H., 1981. Instrumental Methodes of Analysis. 5th. - Ed. D. Von Nostrand Company, Inc. 1030 p.

Williams, T.G., 1968. Petrografía, Introducción al estudio de las rocas en secciones delgadas. C.E.C.S.A. 450 p.

Wenkman, CH., 1977. Quaternary Changes in the Oceanography of the Estern Tropical Pacific. M. Sc. Thesis, School of Oceanography, Oregon State University, Corvallis, O.R., 143 p.

LISTA DE
FIGURAS Y CUADROS



 AREA CON NODULOS

 AREA CON MAYOR ABUNDANCIA EN NODULOS

FIG. 1 DISTRIBUCION DE NODULOS EN LOS OCEANOS DEL MUNDO (CRONAN, 1980)

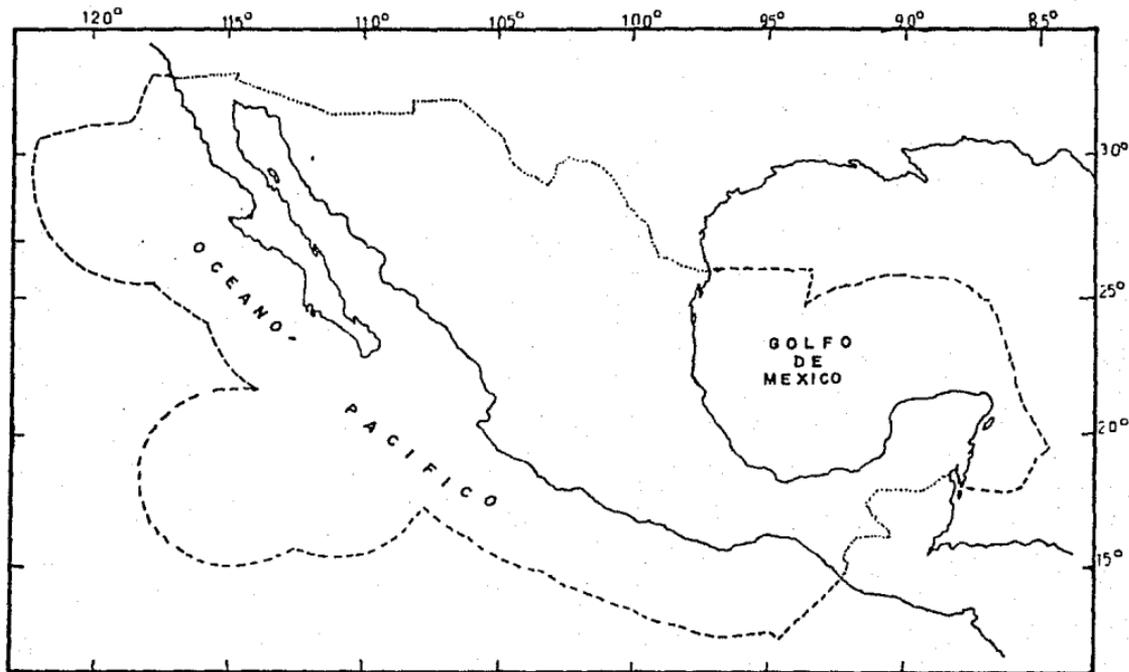


FIG.2 ZONA ECONOMICA EXCLUSIVA DE MEXICO

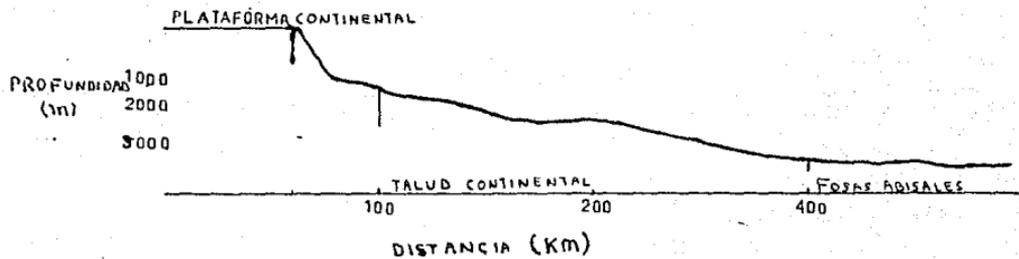


FIG 3 PERFIL OCEANICO (HEEZAN, 1959)

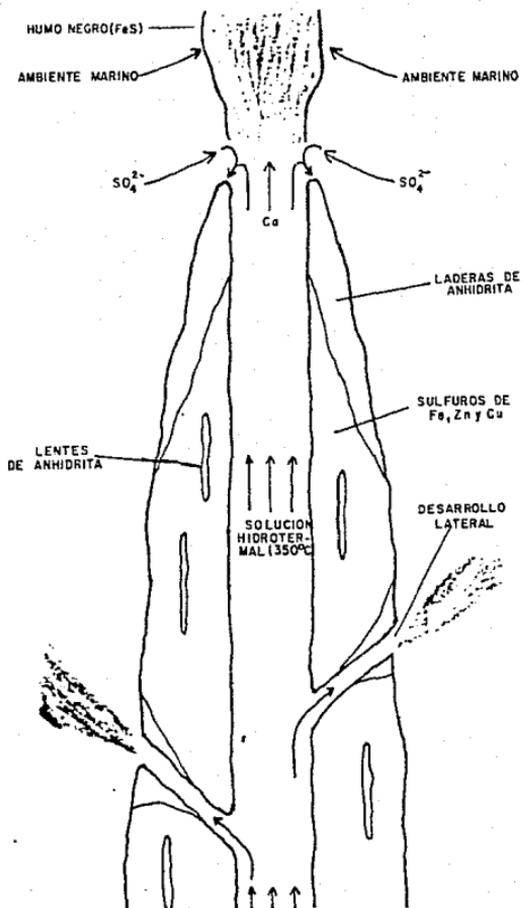
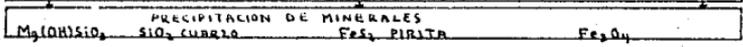
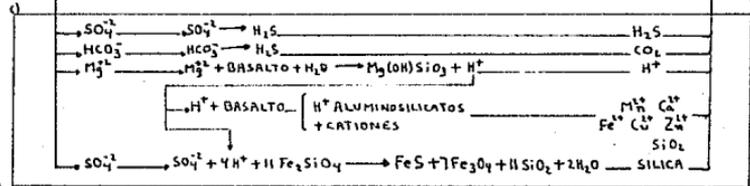
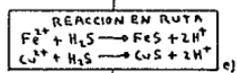
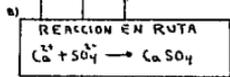
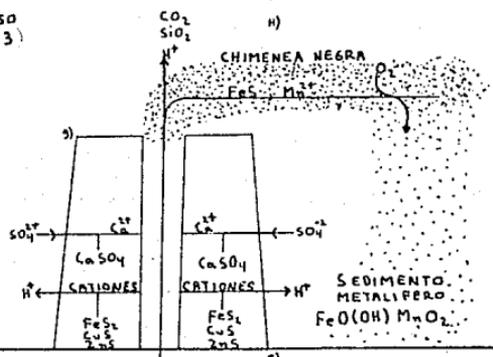


FIG 4 DIAGRAMA DE UNA CHIMENEA HIDROTHERMAL (SEGUN EDMON & VON DANN 1983)

FIG. REACCIONES QUE SE LLEVAN A CABO EN EL PROCESO HIDROTHERMAL SEGUN EDMON AND VOH DANN (1993)

A) AGUA DE MAR

CATIONES $Ca^{2+} Mg^{2+} Na^{+} K^{+}$
 ANIONES $SO_4^{2-} HCO_3^{-} Cl^{-}$
 TRAZAS $Fe^{2+} Mn^{2+}$



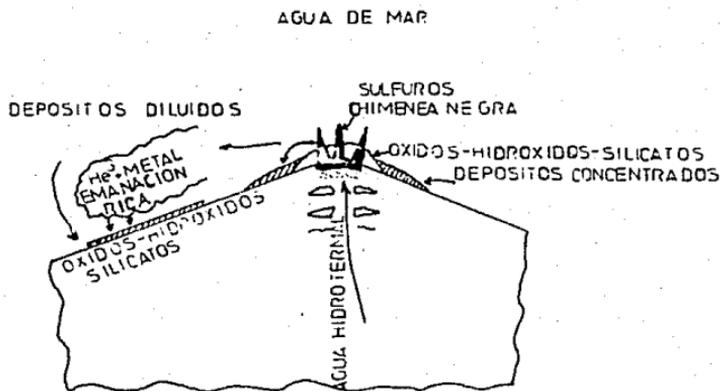


FIG.6 REPRESENTACION ESQUEMATICA DE DIFERENTES TIPOS DE DEPOSITOS METALIFEROS RESULTADO DEL PROCESO HIDROTHERMAL EN LA ZONA AXIAL DE ACRECION (BONATI, 1981)

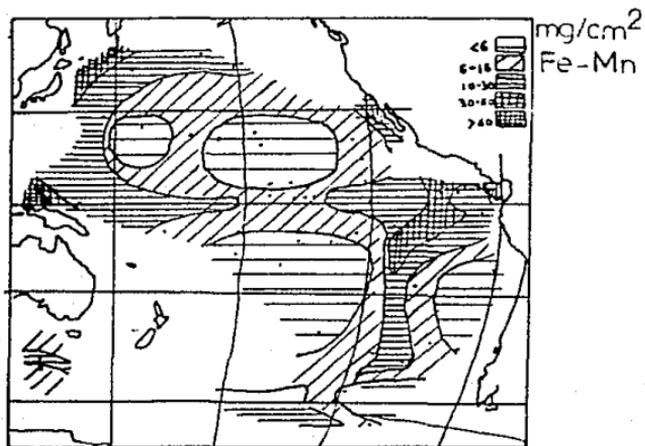


FIG. 7 DISTRIBUCION DE SEDIMENTOS METALIFEROS EN EL OCEANO PACIFICO SUR (BOSTROM, 1975) EN BASE A SU CONCENTRACION DE Fe - Mn EN mg/cm²

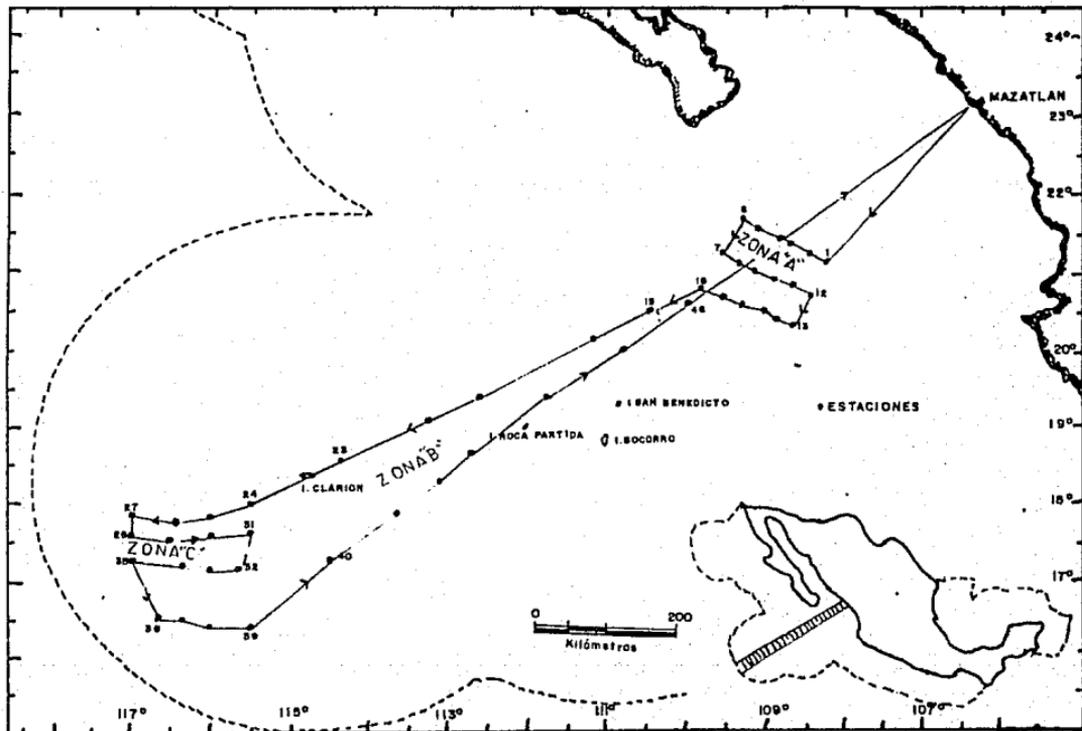
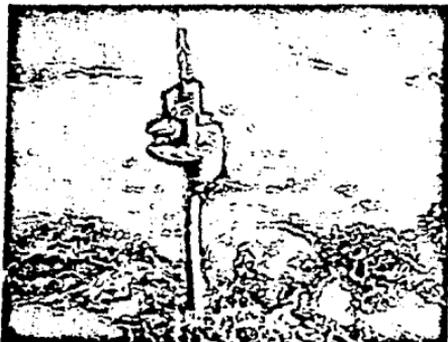


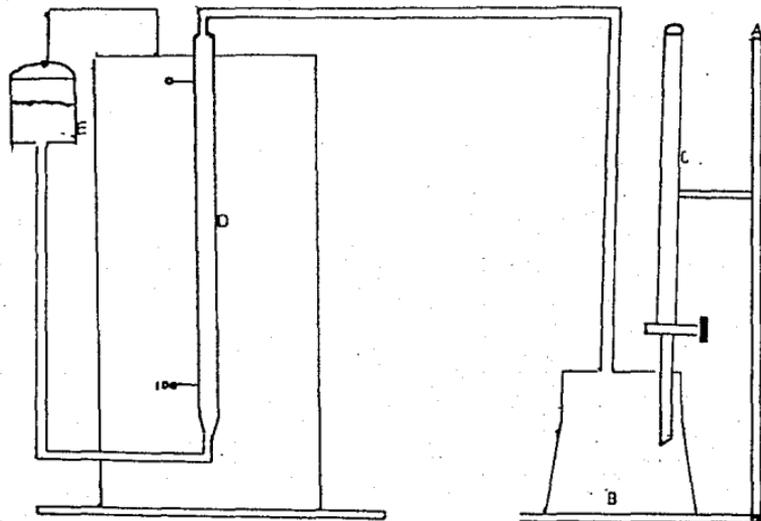
FIG 9 LOCALIZACION DE ESTACIONES DE MUESTREO Y LOCALIZACION

Nuclador de gravedad (TEPUIE)



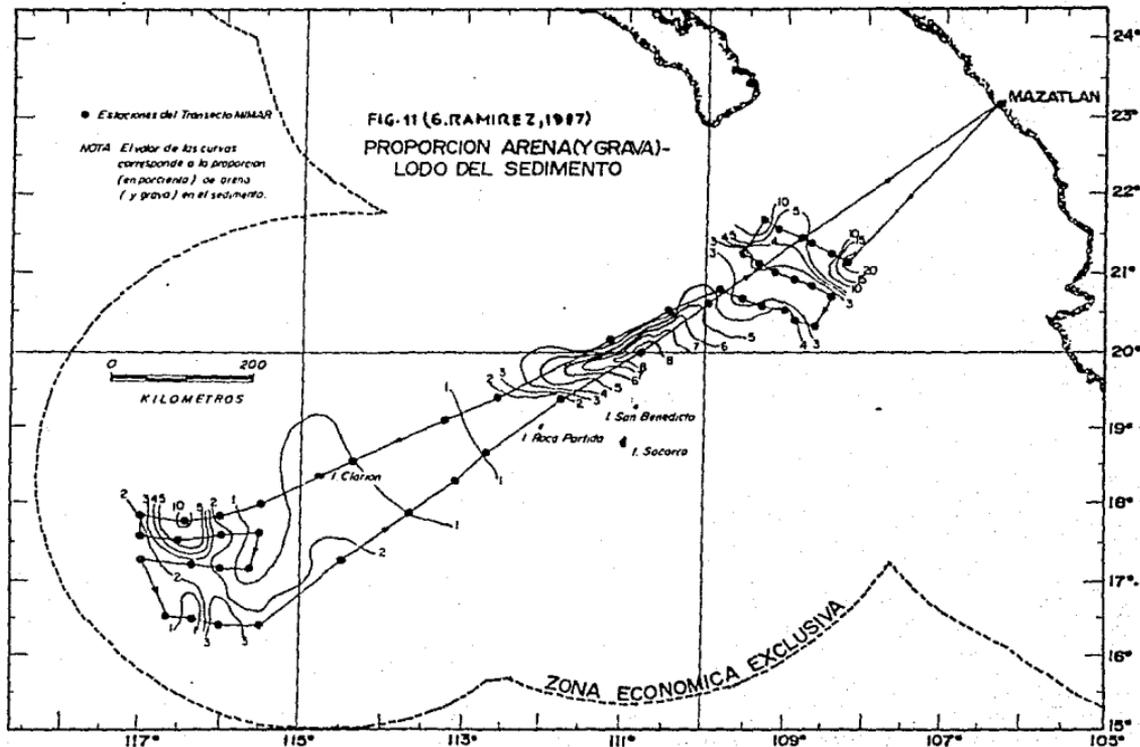
Nuclador de caja (REINECK)

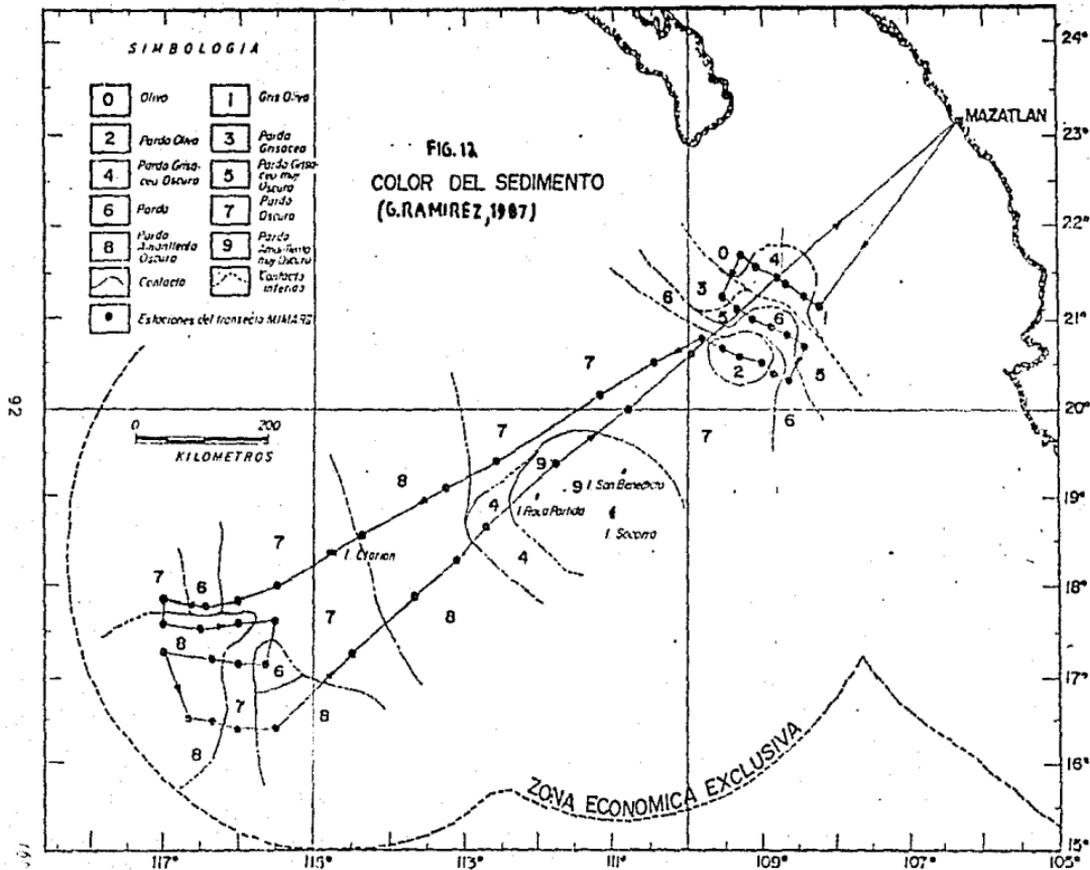
FIG. 9 Equipo utilizado para muestrear los sedimentos

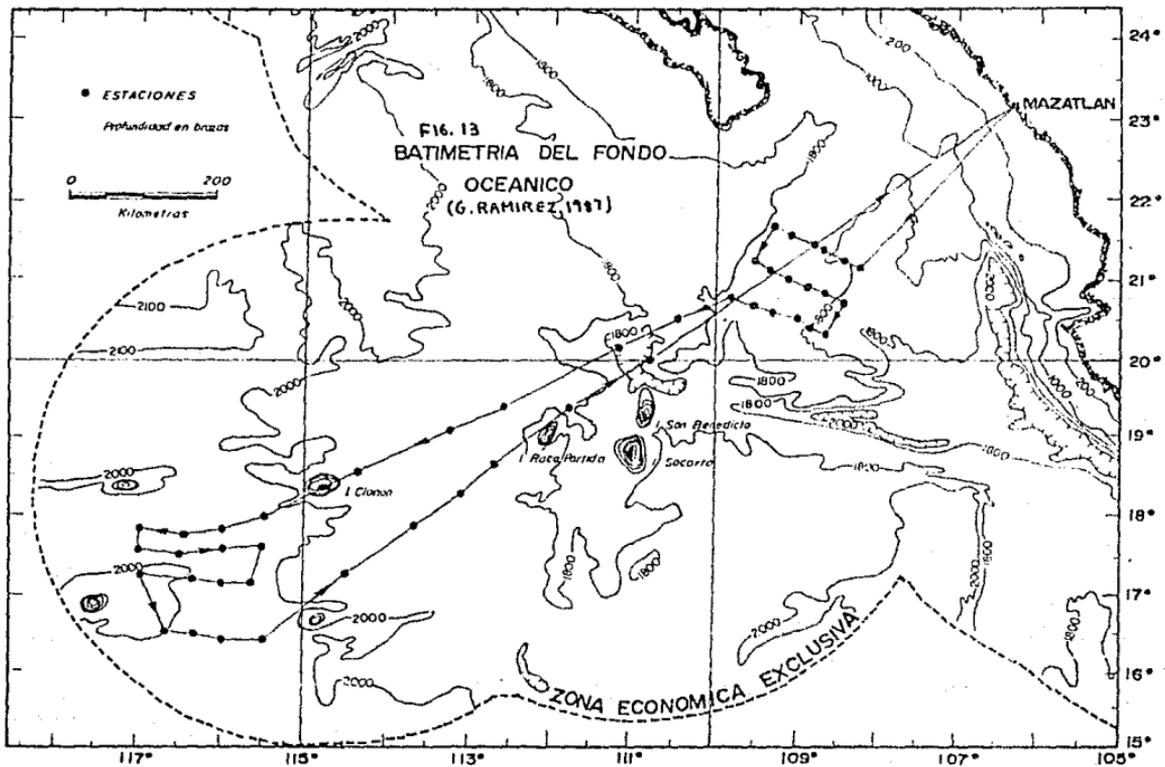


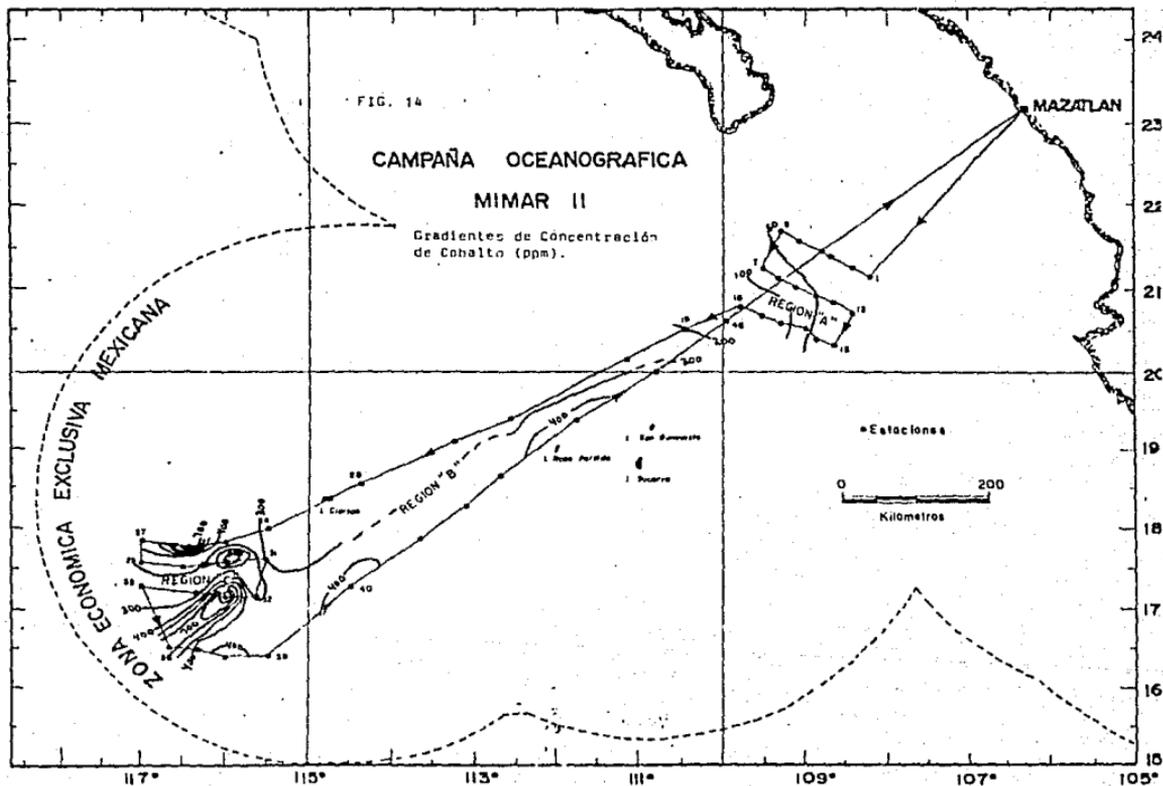
- A: SOPORTE UNIVERSAL
 B: MATRAZ DE REACCION
 C: BURETA
 D: TUBO GRADUADO
 E: MATRAZ DE NIVEL

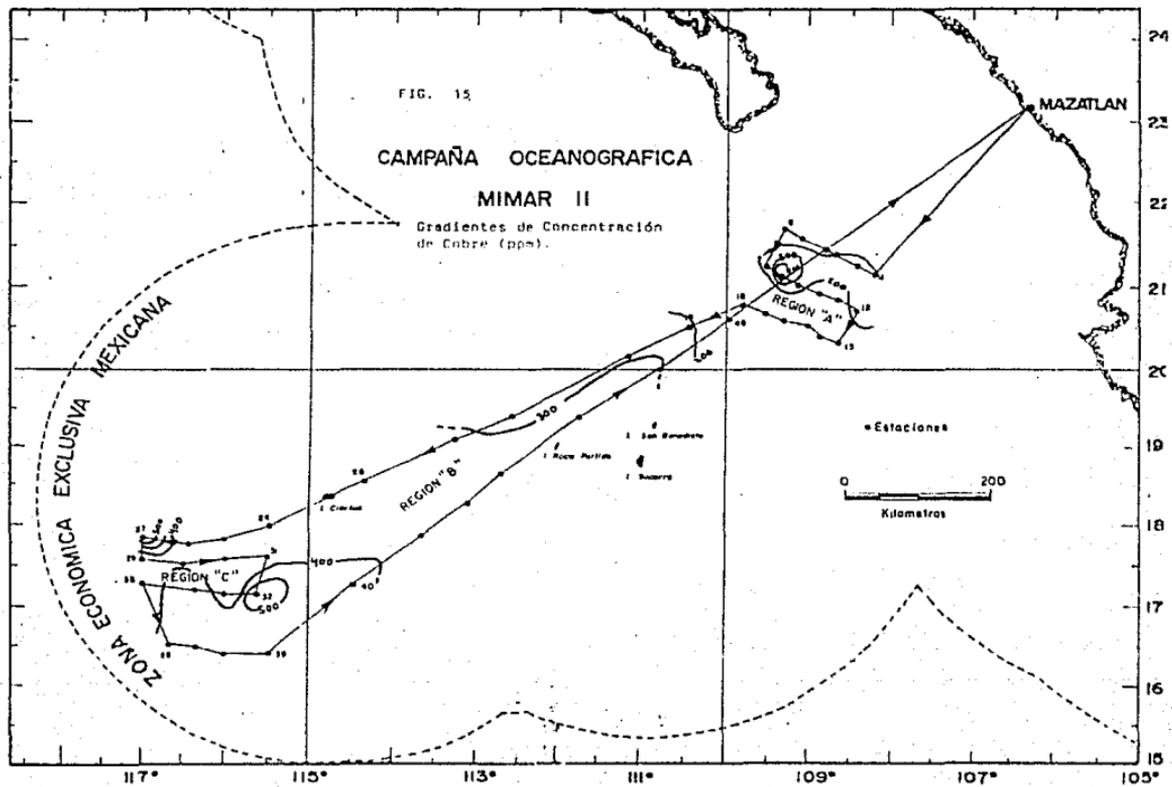
FIG.10 CALCIMETRO USADO PARA LA DETERMINACION DE CARBONATOS
 (MURRAY, 1978,p.46)

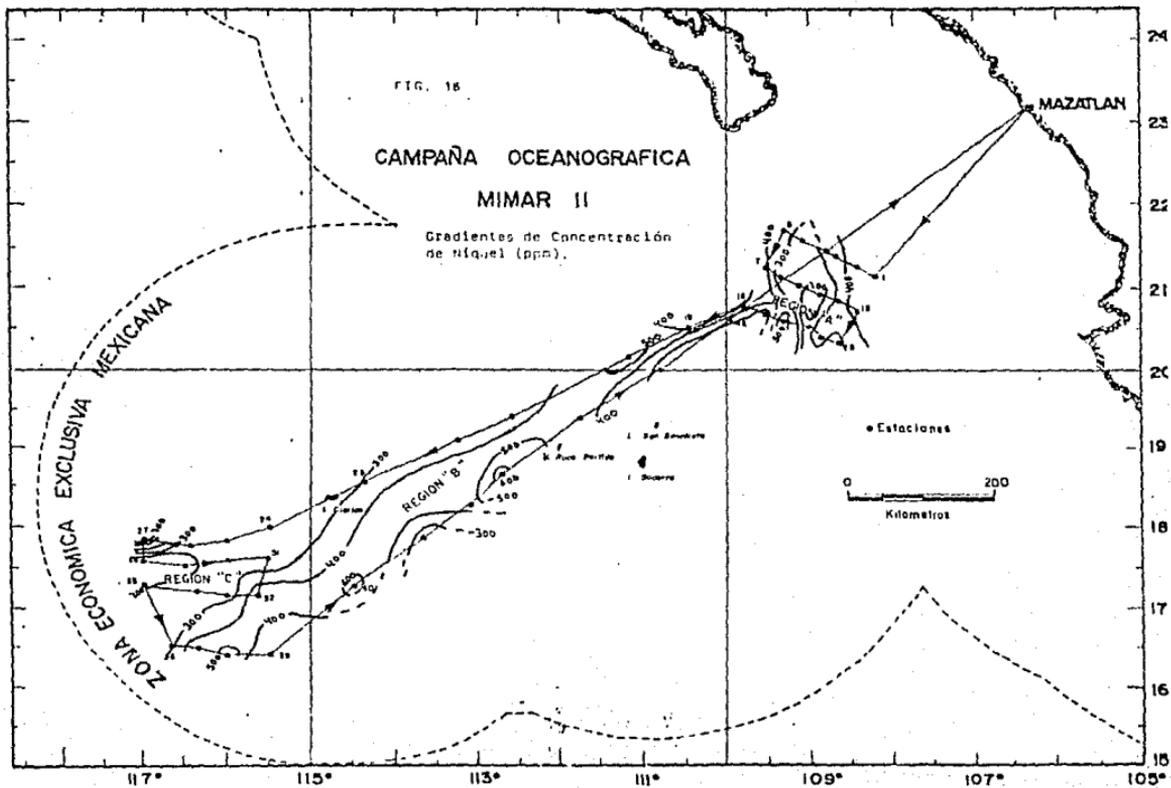


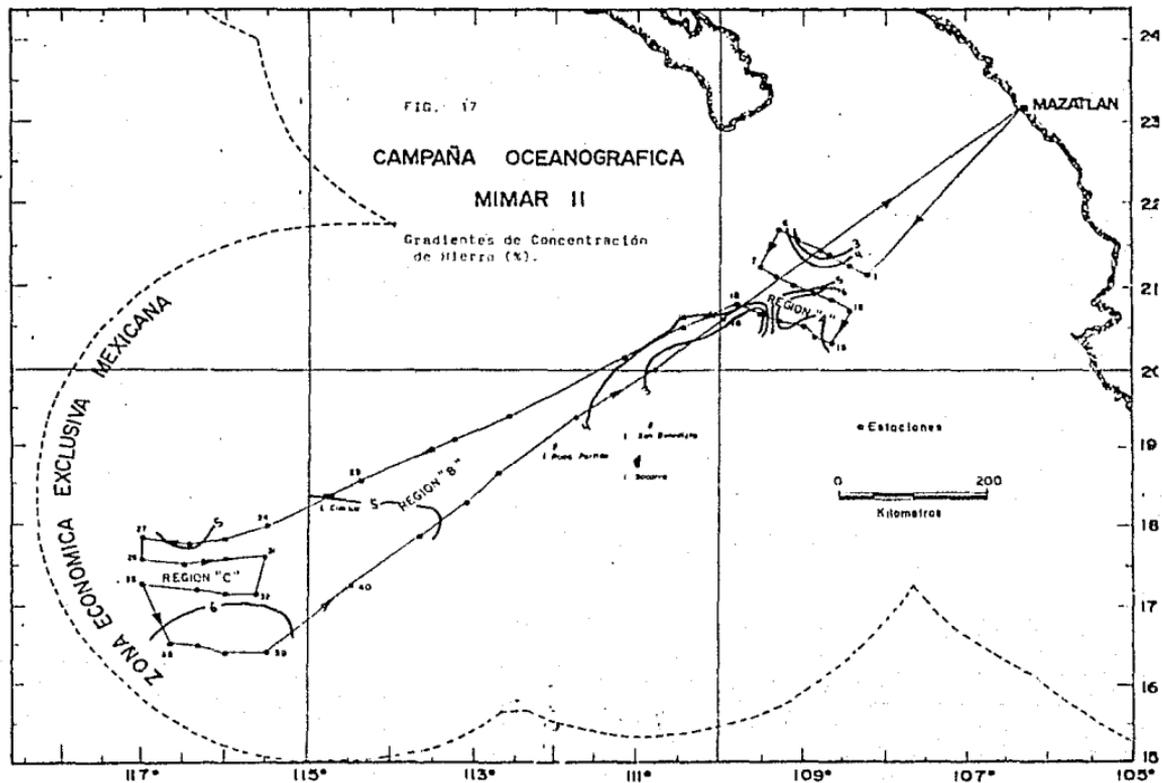


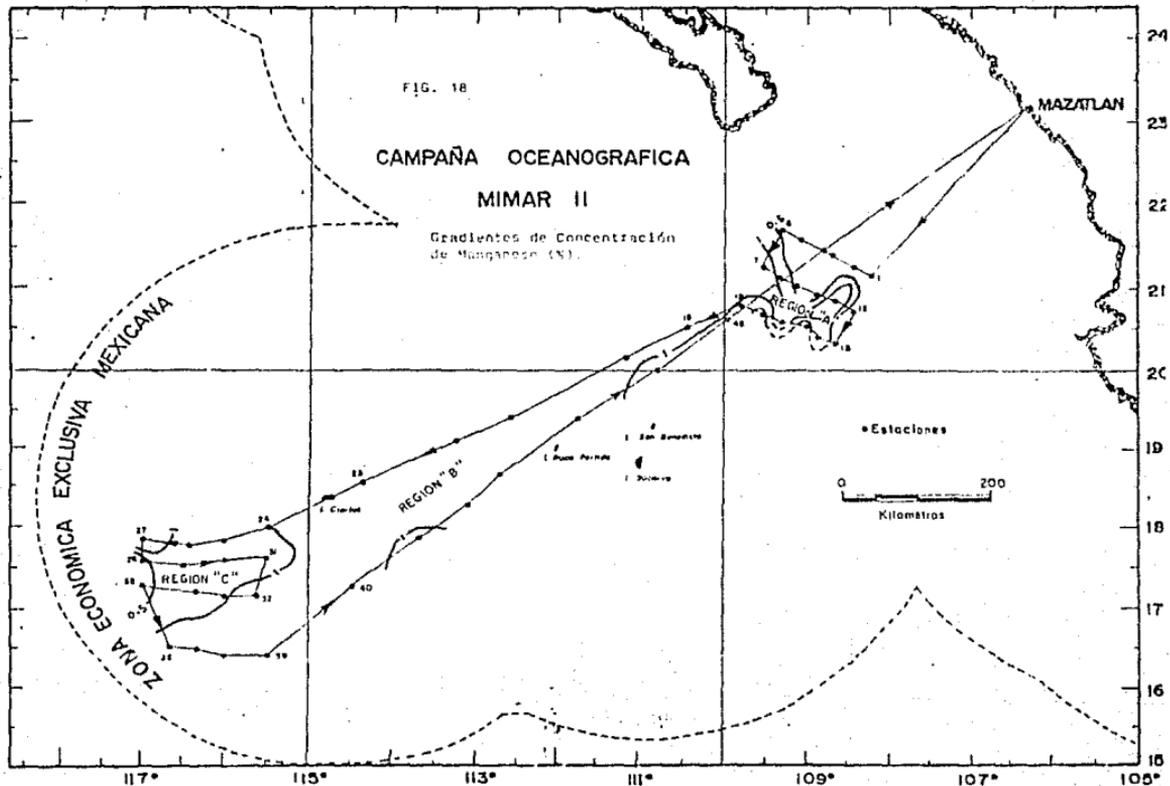


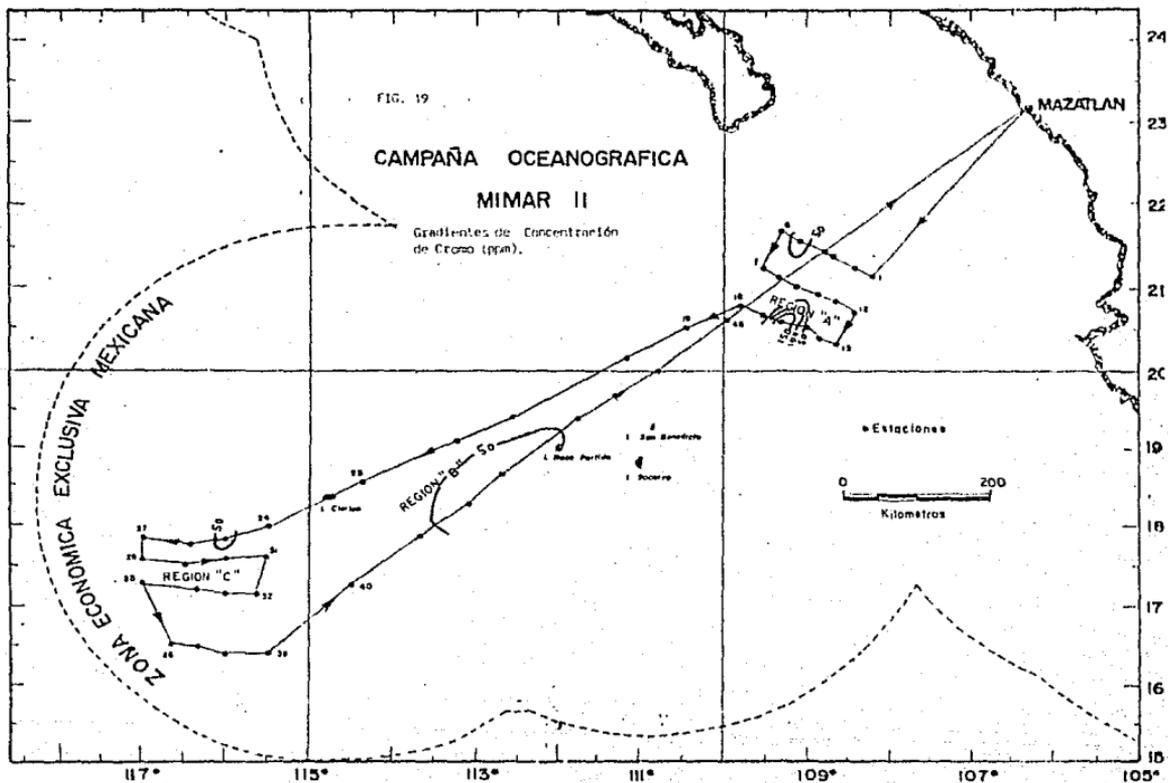


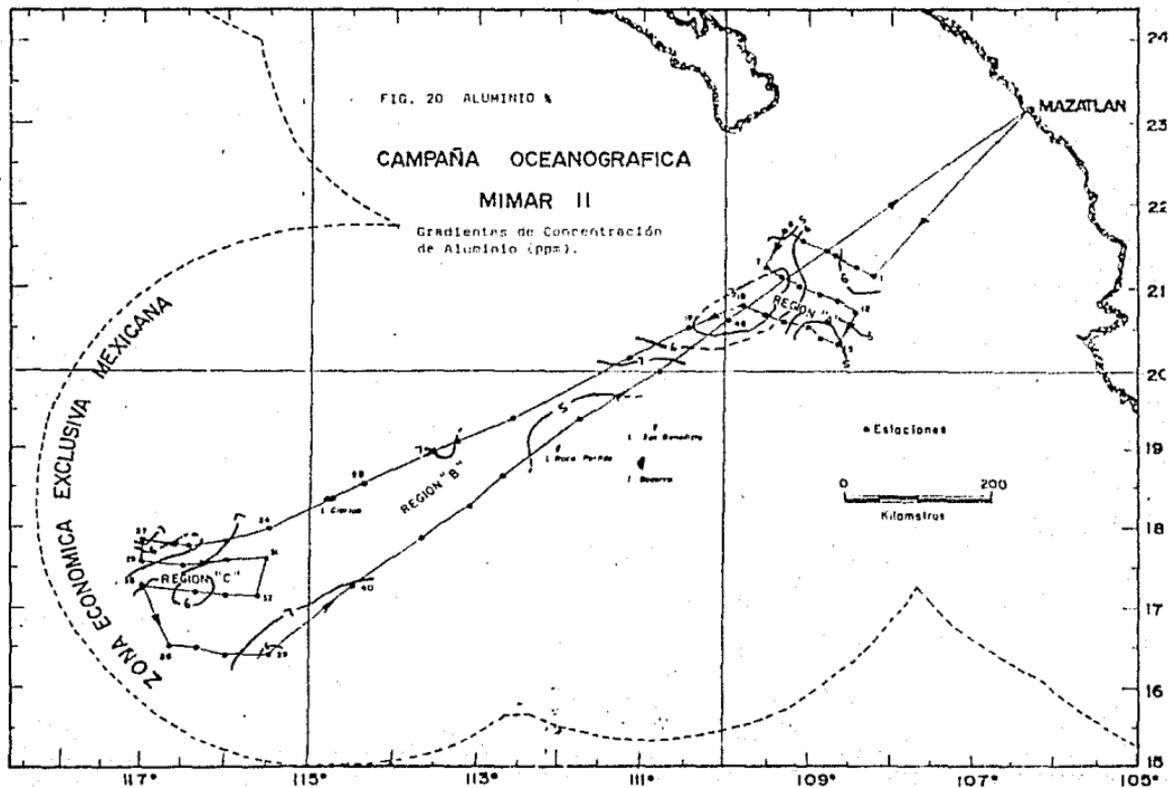


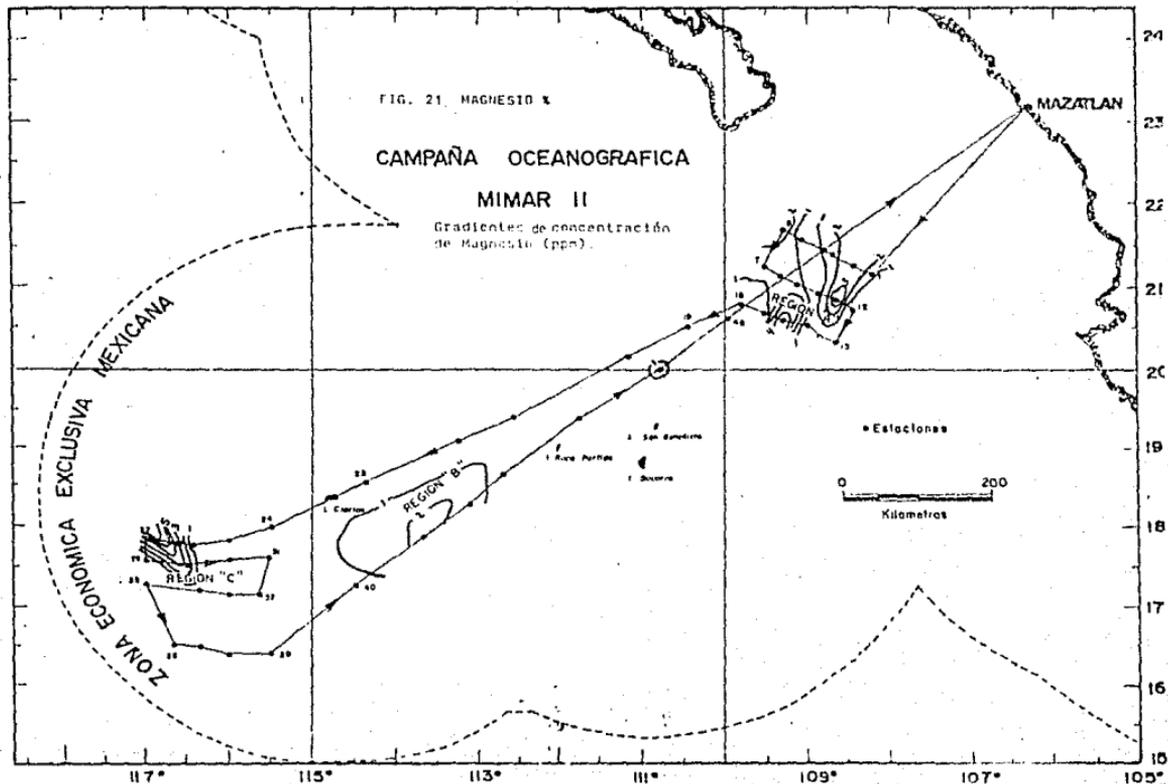


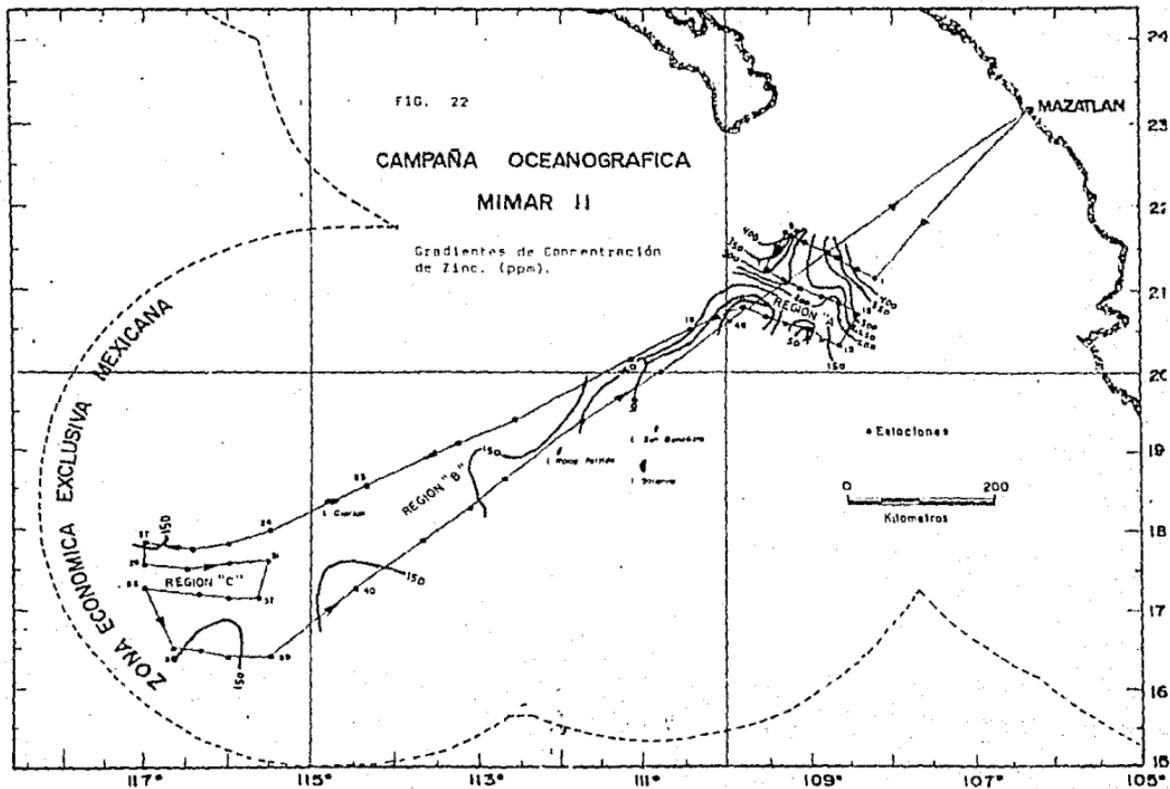


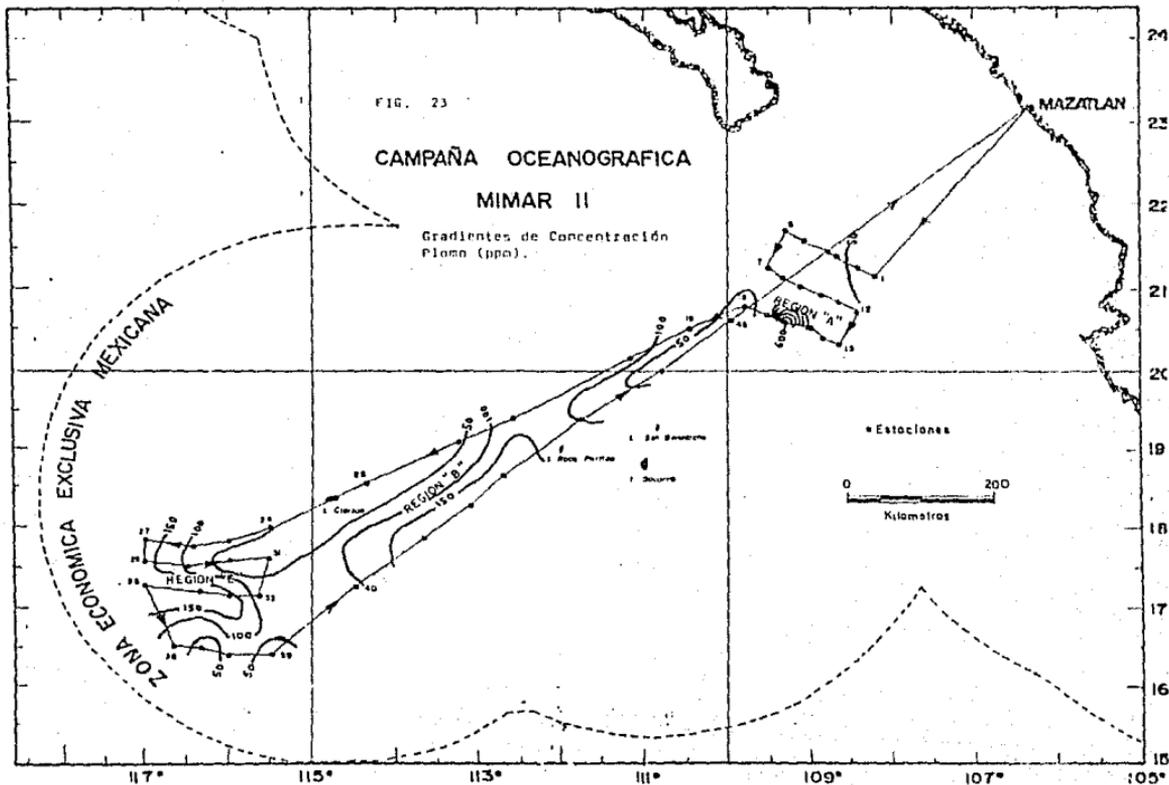


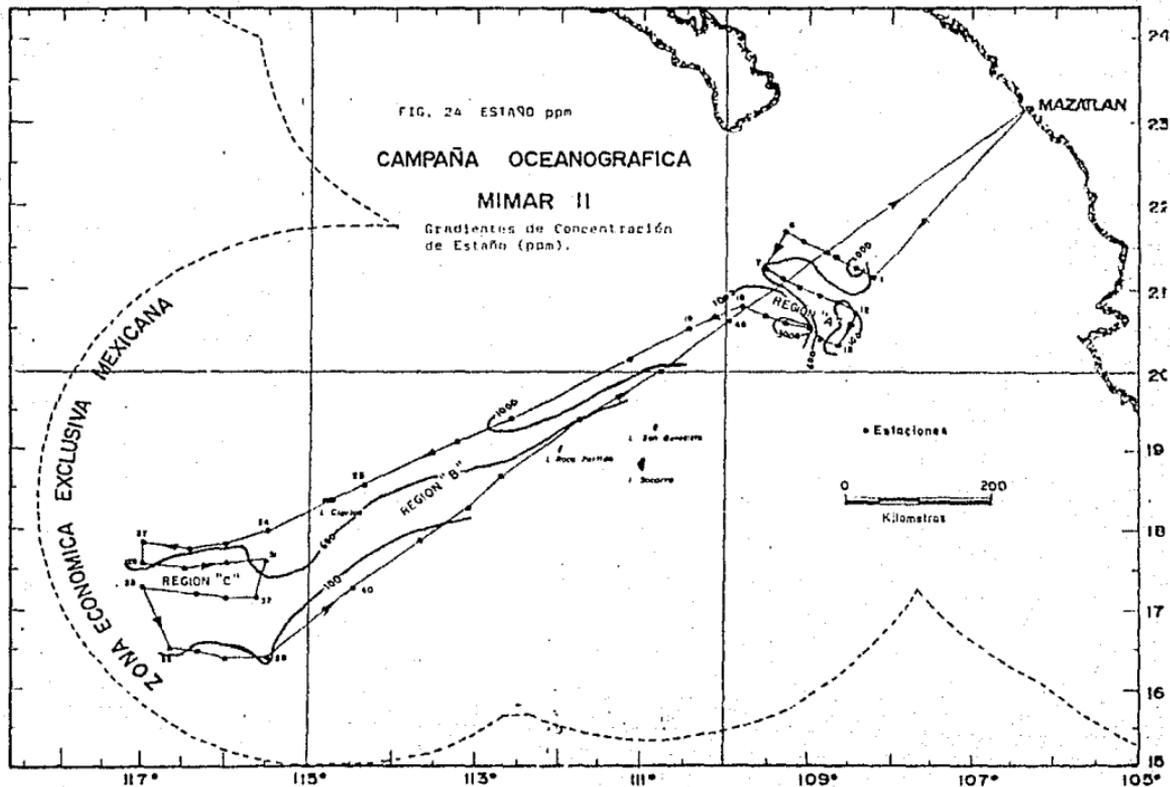


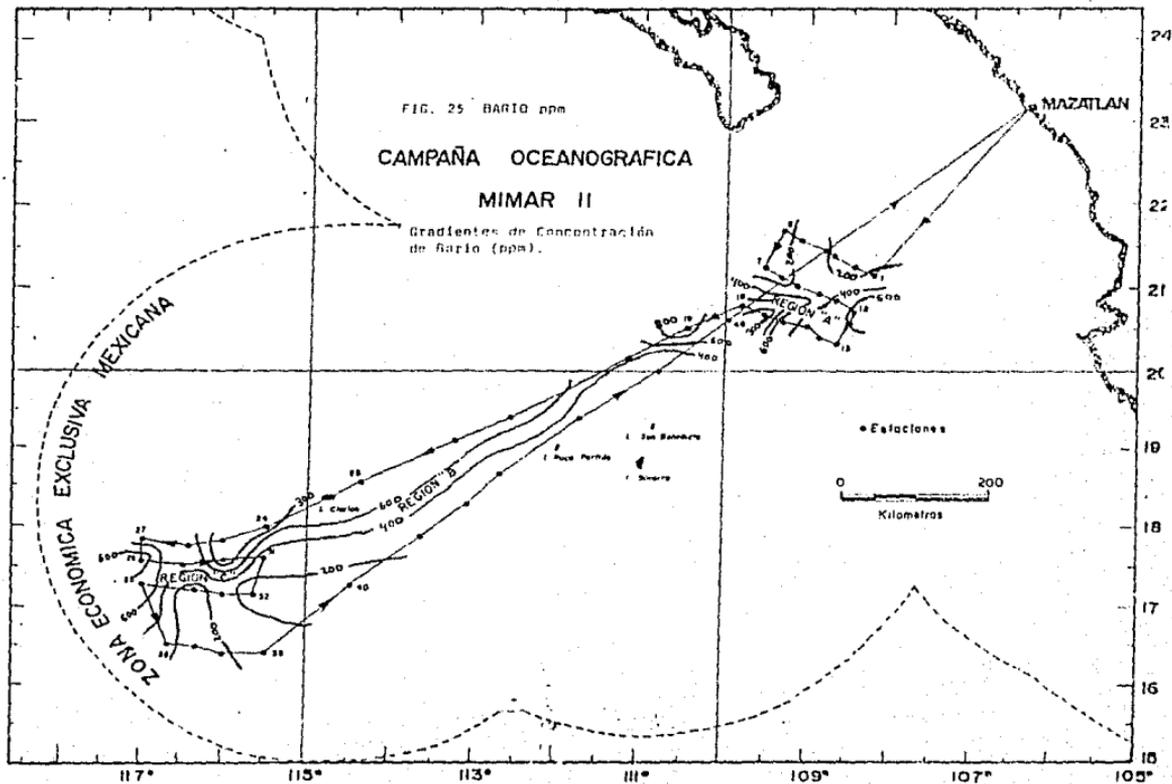


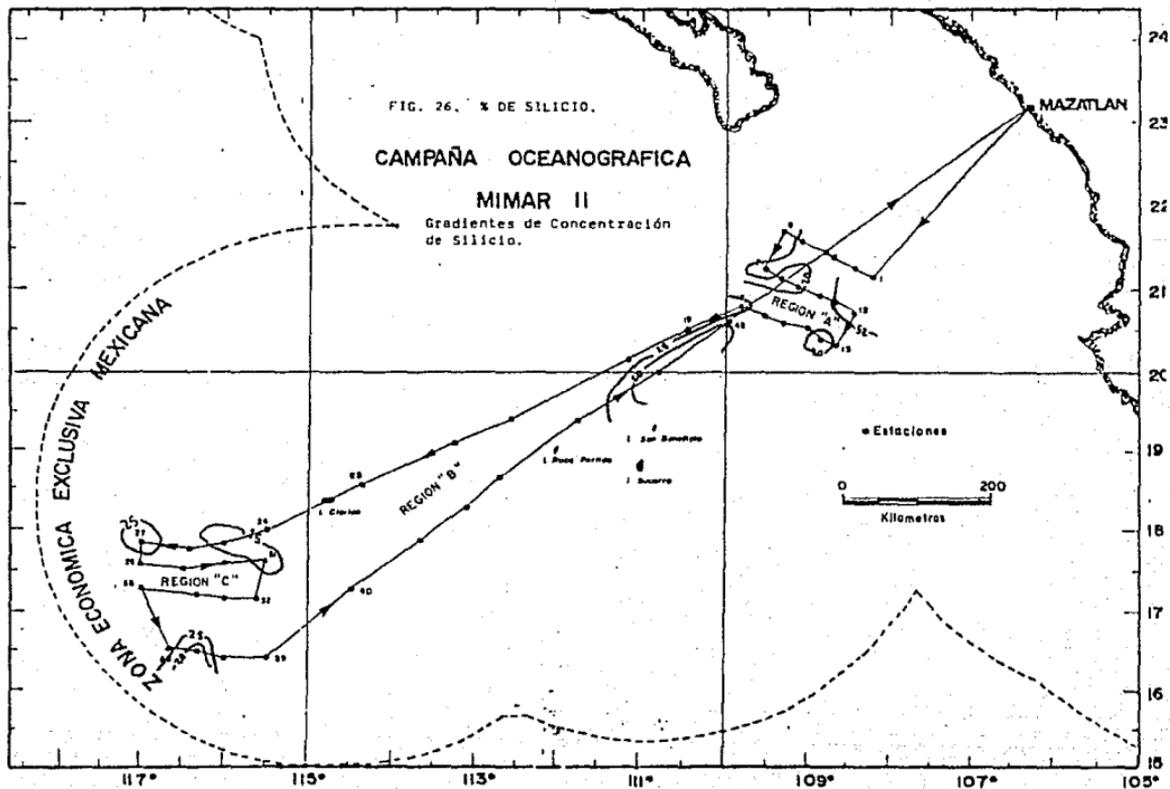


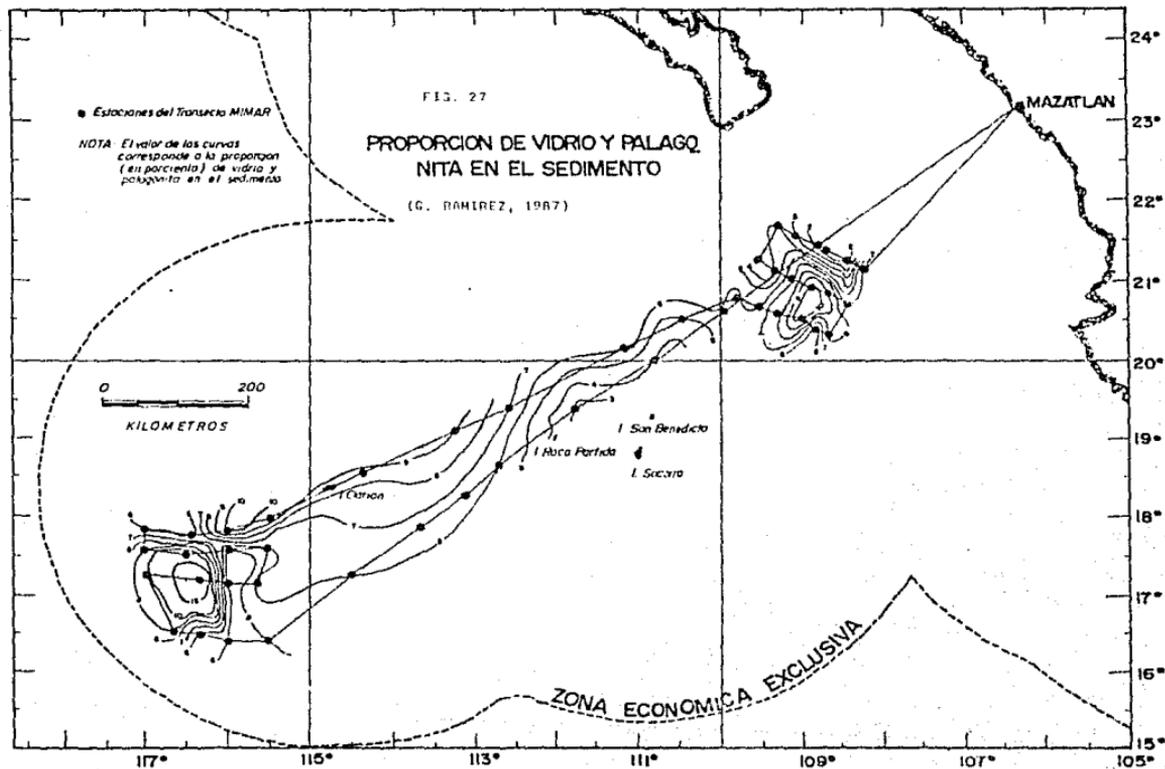


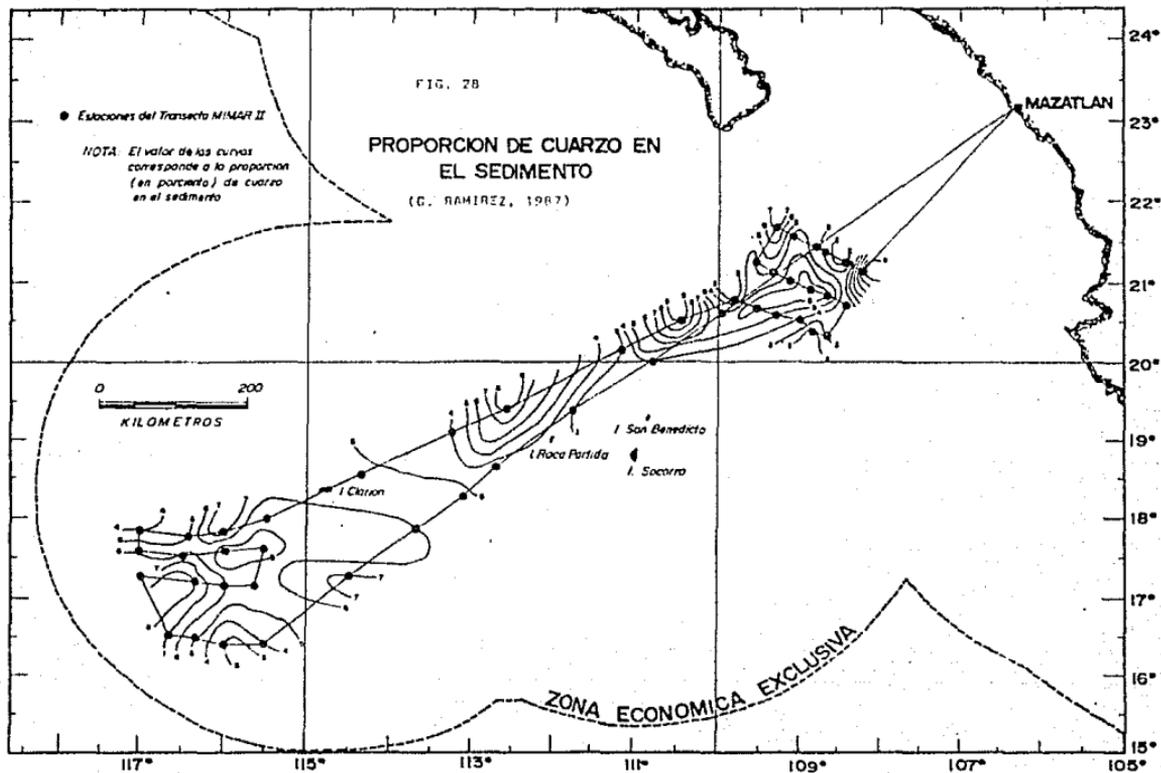


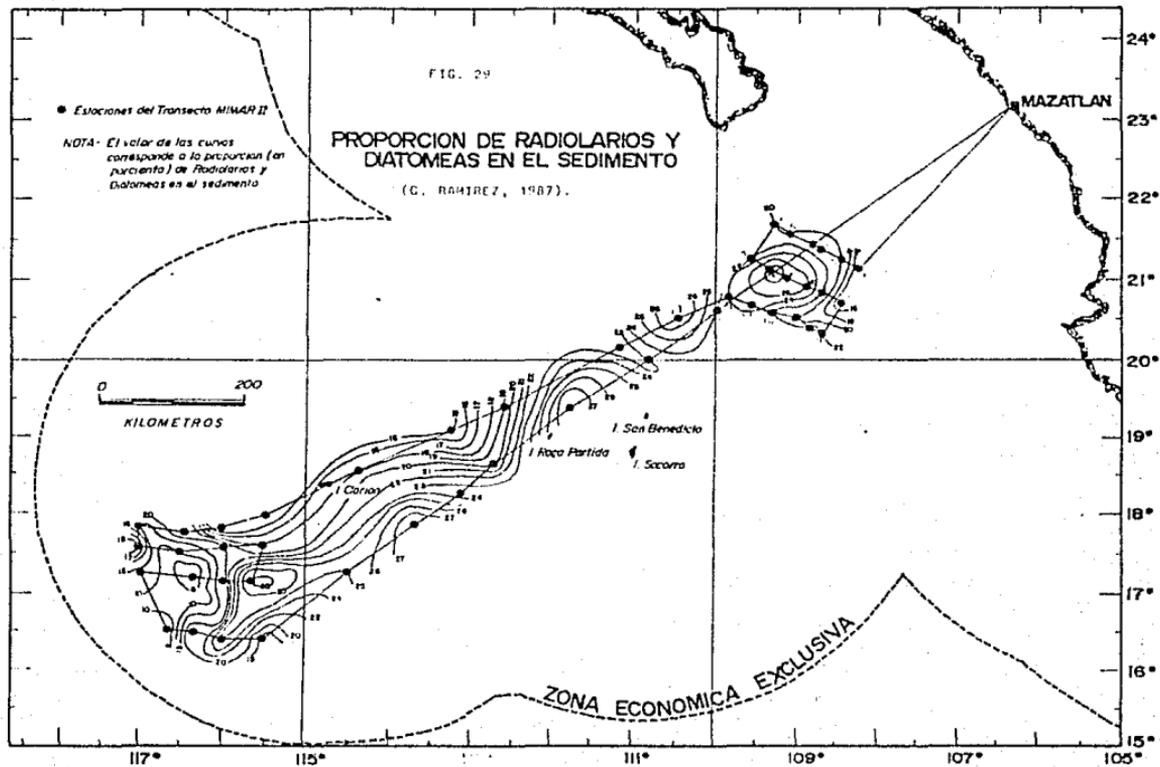


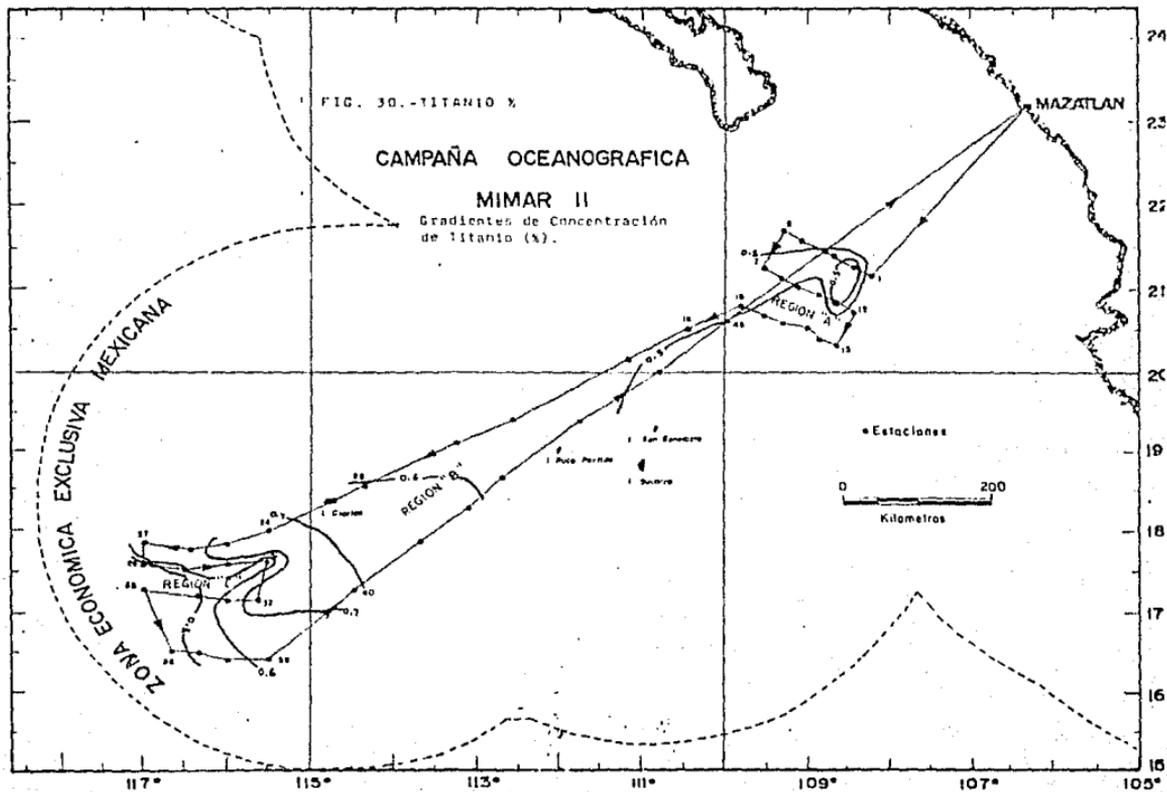


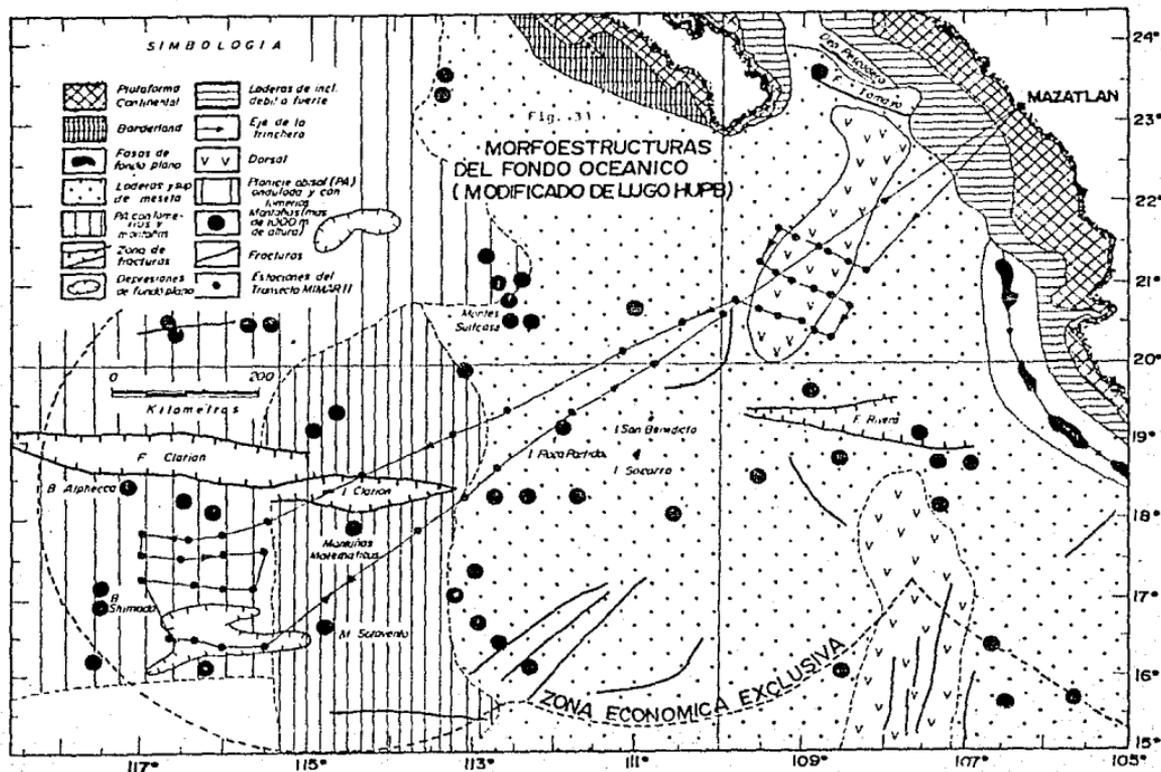












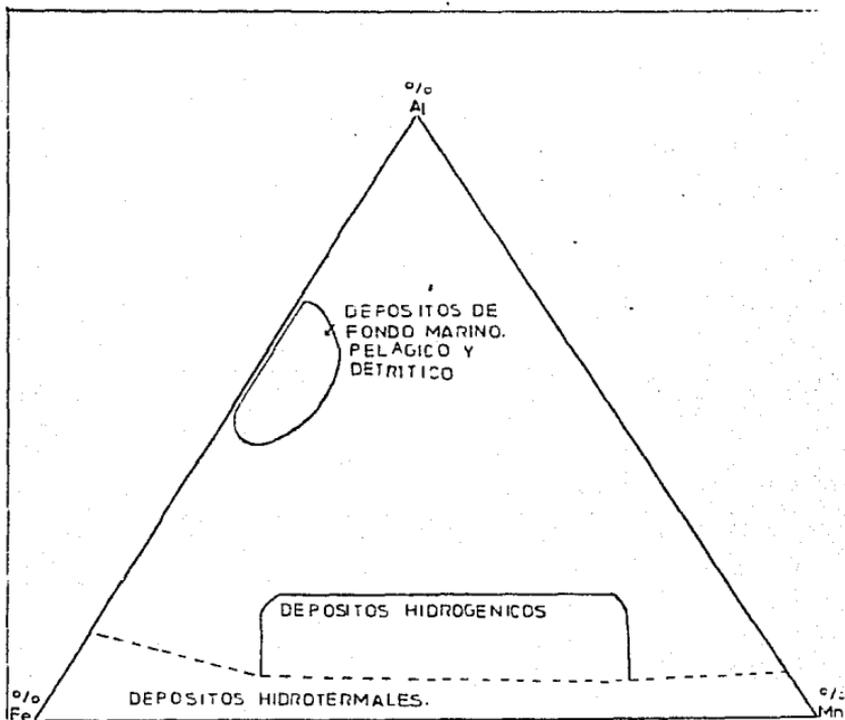


FIG. 32. CLASIFICACION DEL TIPO DE SEDIMENTO DEL FONDO MARINO EN BASE A SU CONCENTRACION DE Al, Fe Y Mn (SEGUN BONATTI, 1961)

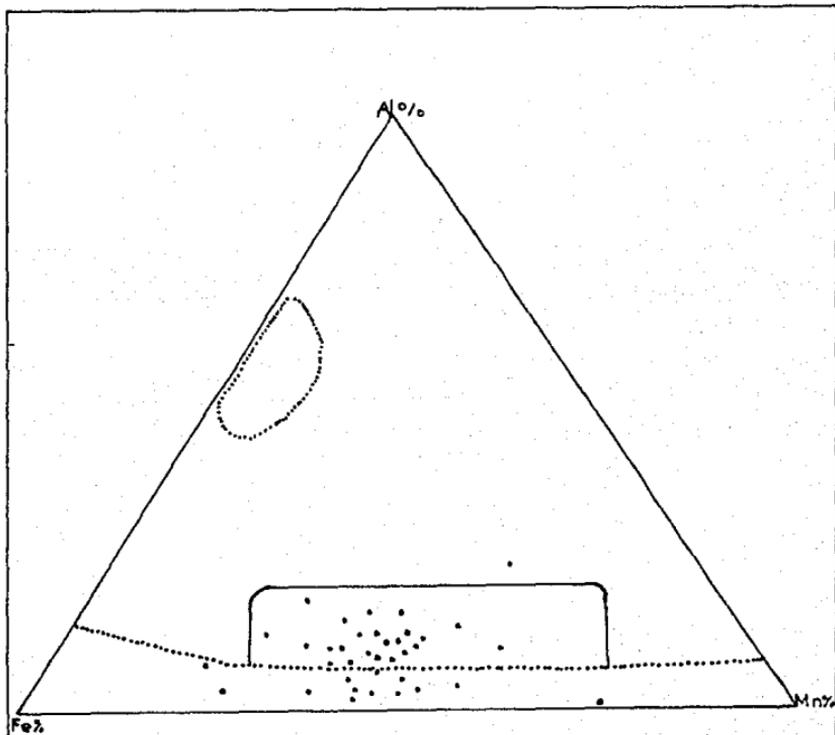


FIG. 33 DISTRIBUCION DE LAS MUESTRAS DE SEDIMENTO
ESTUDIADAS EN BASE A SU CONTENIDO DE Fe, Mn y Al.

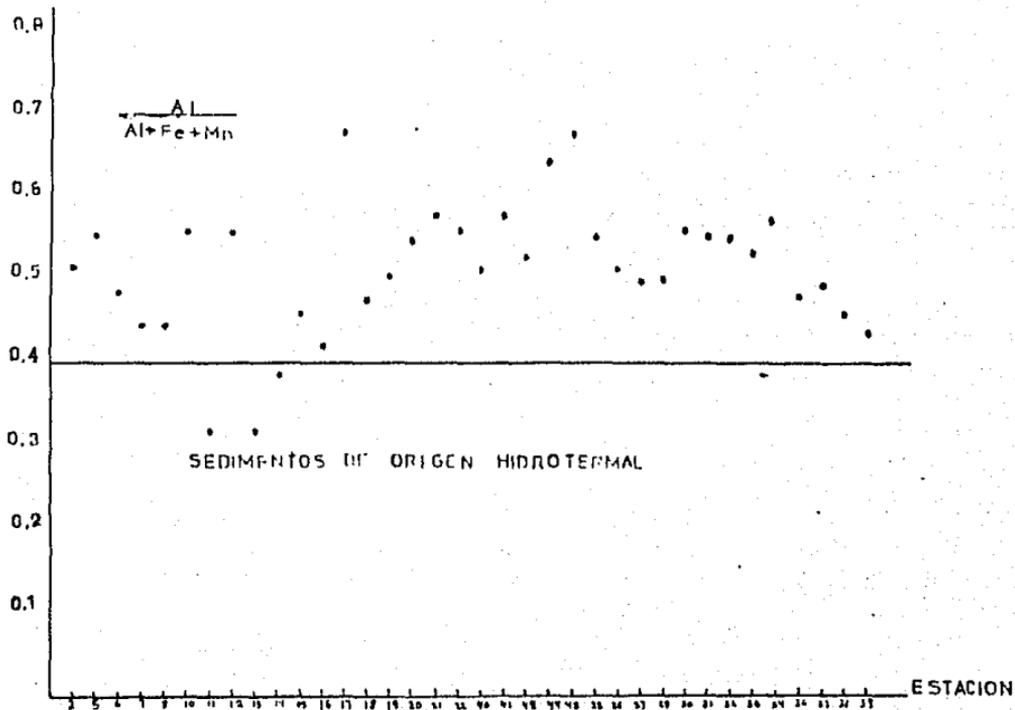


FIG.34. RELACION OBSERVADA DE $Al/Al+Fe+Mn$ EN SEDIMENTOS CORRESPONDIENTES AL PRESENTE TRABAJO.

CUADRO I.- Concentración promedio de elementos de nódulos de manganeso procedentes de diferentes áreas y abundancia de estos elementos en la corteza (% en peso) (Cronan, 1980 p 128.)

ELEMENTO	OCEANO PACIFICO	OCEANO ATLANTICO	OCEANO INDICO	PROMEDIO MUNDIAL	ABUNDANCIA EN LA CORTEZA
B	0.0277				0.0010
Na	2.054	1.88		1.9409	2.36
Mg	1.71	1.89		1.8234	2.33
Al	3.060	3.27	2.49	2.82	8.23
Si	8.320	9.58	11.46	8.624	28.15
P	0.235	0.098		0.2244	0.105
K	0.753	0.567		0.6247	2.09
Ca	1.960	2.96	2.37	2.47	4.15
Sc	0.00097				0.0022
Ti	0.674	0.421	0.662	0.647	0.57
V	0.053	0.053	0.9558	0.9558	0.0135
Cr	0.0013	0.007	0.0035	0.0035	0.01
Mn	19.78	15.78	15.10	16.02	16.02
Fe	11.96	20.78	14.74	11.55	15.25
Co	0.335	0.518	0.230	0.284	0.0075
Ni	0.634	0.328	0.464	0.480	0.0055
Cu	0.392	0.116	0.294	0.259	0.007
Zn	0.068	0.084	0.069	0.078	0.0015
Ga	0.001				0.0825
Sr	0.085	0.093	0.086	0.080	0.0033
Y	0.031				0.0165
Zr	0.052			0.0648	0.00015
Mo	0.044	0.049	0.029	0.0412	0.665 ⁻⁶
Pd	0.602 ⁻⁶	0.574 ⁻⁶	0.391 ⁻⁶	.553 ⁻⁶	0.000007
Ag	0.0006				0.00002
Cd	0.0007	0.0011		0.00079	0.00002
Sn	0.00027				
Te	0.0050				
Ba	0.276	0.498	0.182	0.2012	0.0425
La	0.016				0.0030
Yb	0.0031				0.0003
W	0.006				0.00015
Ir	0.939 ⁻⁶	0.932 ⁻⁶		0.935 ⁻⁶	0.132 ⁻⁷
Au	0.266 ⁻⁶	0.302 ⁻⁶	0.811 ⁻⁷	0.248 ⁻⁶	0.400 ⁻⁶
Hg	0.82 ⁻⁴	0.16 ⁻⁴	0.15 ⁻⁶	0.50 ⁻⁴	0.80 ⁻⁵
Tl	0.17	0.0077	0.010	0.0129	0.000045
Pb	0.0846	0.127	0.093	0.090	0.00125
Bi	0.0006	0.0005	0.0014	0.0008	0.000017

CUADRO DE ESTACIONES

ESTACION	LATITUD NORTE	LONGITUD OESTE	PROFUNDIDAD (m)
• 1	21° 12.81	108° 12.71	2520
2	21° 16.21	108° 11.81	3150
• 3	21° 22.21	108° 26.21	2380
• 4	21° 26.61	108° 40.61	2800
5	21° 34.71	108° 47.91	2870
6	21° 41.01	109° 06.81	3080
7	21° 15.41	109° 19.41	3010
8	21° 09.71	109° 33.01	2870
• 9	21° 03.81	109° 20.41	2680
10	20° 56.61	109° 17.91	2800
11	20° 48.61	109° 07.01	2880
12	20° 43.91	108° 27.01	3245
13	20° 20.41	108° 39.21	3080
14	20° 24.31	108° 52.11	3080
15	20° 31.11	109° 05.81	3010
16	20° 37.91	109° 19.91	2870
17	20° 41.41	109° 33.21	2880
18	20° 48.11	109° 42.21	2820
19	20° 31.21	110° 31.21	3220
20	20° 10.01	111° 10.41	3230
21	19° 25.11	112° 36.81	3490
22	19° 06.11	113° 17.21	3570
• 23	18° 34.41	114° 22.21	3550
• 24	18° 00.01	115° 30.01	3450
25	17° 50.11	116° 00.01	3700
26	17° 46.11	116° 27.91	3700
27	17° 51.11	116° 59.91	3750
28	17° 34.61	116° 59.71	3750
• 29	17° 32.51	116° 30.81	3650
30	17° 35.81	116° 00.01	3750
31	17° 36.51	115° 29.81	3750
32	17° 09.11	115° 41.21	3700
33	17° 09.91	116° 01.61	3750
34	17° 11.21	116° 20.81	3750
• 35	17° 17.01	117° 00.01	3700
36	16° 30.19	116° 40.61	3900
37	16° 29.91	116° 20.15	3970
38	16° 26.41	115° 56.31	3950
39	16° 22.31	115° 31.01	3950
40	17° 18.01	114° 29.91	3550
41	17° 52.71	113° 43.31	3500
• 42	18° 18.51	113° 06.51	3310
43	18° 38.81	112° 43.11	3350
44	19° 23.31	111° 47.31	3350
45	20° 00.21	110° 48.61	3150
• 46	20° 37.01	110° 00.01	2650

• NO SE TOMO MUESTRA POR ENCONTRAR SUELO ROCOSO O POR RIESGO DE ENCONTRAR ROCAS SEGUN CARTAS BATIMETRICAS DE SPP. (1983) (2)

CUADRO II.- Posición y Profundidad de las Estaciones Estudiadas.

CUADRO III

CONTENIDO DE MATERIA ORGANICA EN SEDIMENTOS

Resultado promedio de dos lecturas.

ESTACION	% CARBON ORGANICO	ESTACION	% CARBON ORGANICO
2	1.96	25	0.38
5	1.47	26	0.09
6	2.25	27	0.21
7	1.65	28	0.49
8	0.46	30	0.50
10	1.95	31	0.13
11	1.30	32	0.42
12	0.70	33	0.10
13	0.83	34	0.23
14	0.63	36	0.04
15	0.07	37	0.10
16	1.08	38	0.49
17	0.58	39	0.21
18	0.98	40	0.36
19	0.61	41	0.30
20	0.24	43	0.29
21	0.50	44	0.51
22	0.29	45	0.40

CUADRO IV

CONTENIDO DE CARBONATOS EN SEDIMENTOS

Resultado promedio de dos lecturas

ESTACION	% CARBONATOS CO ₃ =	ESTACION	% CARBONATOS CO ₃ =
2	1.17	25	0.95
5	1.65	26	1.30
6	1.20	27	1.59
7	1.11	28	1.46
8	1.05	30	1.30
10	1.33	31	1.17
11	1.65	32	1.59
12	1.59	33	1.24
13	1.52	34	1.36
14	1.52	36	1.49
15	1.20	37	1.21
16	1.52	38	1.33
17	1.55	39	1.11
18	1.33	40	0.95
19	2.22	41	1.05
20	1.81	43	0.86
21	1.11	44	0.76
22	1.78	45	1.59

CONCENTRACION DE METALES EN SEDIMENTOS

ZONA	ESTACION	MODULOS	Cd ppm	Ni ppm	Cr ppm	Co ppm	Pb ppm	Mn ppm	Zn ppm	Si ppm	Al ppm	Mg ppm	Ca ppm	P ppm	K ppm	Na ppm	Zn ppm
A	2	-	239.00	441.50	43.26	27.50	4.82	0.17	0.66	20.11	5.21	2.22	130.33	127.83	ND	415.40	
A	5	-	150.00	276.96	56.28	ND	5.13	0.11	0.47	24.58	6.56	0.54	78.39	249.70	89.28	206.74	
A	6	-	191.70	387.91	37.30	38.39	4.83	0.41	0.45	18.74	4.98	1.02	607.66	149.41	ND	407.41	
A	7	-	205.80	457.38	36.45	70.38	4.77	1.57	0.54	21.29	5.15	1.47	593.78	122.65	70.29	328.43	
A	8	-	403.38	289.68	41.20	70.08	4.95	0.96	0.56	17.61	4.78	1.45	99.93	145.60	53.63	289.04	
A	10	-	167.30	145.94	36.60	ND	4.90	0.0097	0.31	23.91	6.13	0.56	51.09	351.52	ND	350.57	
A	11	-	127.40	306.30	20.20	ND	5.18	0.23	0.63	25.73	6.09	3.41	99.84	429.31	ND	177.64	
A	12	-	215.70	456.30	10.50	42.05	5.27	0.17	0.46	27.23	6.77	0.18	49.70	640.07	ND	306.49	
A	13	-	176.97	242.60	29.10	ND	9.24	ND	0.44	24.79	4.26	0.25	193.83	459.39	ND	159.57	
A	14	-	171.18	301.40	23.20	40.57	5.98	0.76	0.43	19.23	4.13	0.17	96.17	431.81	ND	123.22	
A	15	-	178.00	205.13	30.00	64.39	5.64	0.27	0.43	24.91	4.90	0.55	3000.00	444.00	ND	276.65	
A	16	-	120.35	525.67	204.40	181.26	7.32	1.60	0.43	24.13	6.27	4.79	5488.04	248.92	6421.75	143.67	
A	17	-	139.10	197.78	31.80	111.53	5.22	0.27	0.43	22.22	4.85	0.08	1892.43	877.49	ND	266.20	
A	18	-	149.27	324.00	23.79	159.90	4.35	0.92	0.52	26.74	4.71	0.08	2063.27	633.19	33.25	259.50	
B	19	-	205.30	371.50	24.33	208.58	3.81	1.11	0.52	27.10	5.03	0.09	1006.44	827.29	75.27	153.56	
B	20	E	277.52	559.60	20.30	216.55	4.10	1.75	0.52	27.20	6.99	0.08	1898.86	429.74	107.48	173.73	
B	21	+E	264.71	368.46	15.60	273.09	4.43	1.02	0.52	28.19	7.22	0.32	1156.73	755.73	135.25	119.24	
B	22	+E	320.54	356.36	33.20	249.91	4.66	1.01	0.52	29.06	6.96	0.08	784.77	730.82	41.23	148.05	
B	40	-	446.11	532.79	39.68	429.60	5.75	1.38	0.70	26.36	6.99	0.55	ND	182.89	99.30	164.77	
B	41	-	358.39	250.60	47.39	362.05	5.07	1.71	0.66	26.50	7.28	2.30	49.70	217.65	189.14	115.54	
B	43	-	415.41	602.60	76.25	386.31	4.94	1.67	0.59	29.06	7.26	0.36	ND	247.90	188.61	158.19	
B	44	-	361.91	431.50	42.25	453.97	4.18	1.44	0.55	28.55	8.37	0.21	ND	207.59	ND	152.95	
B	45	+	320.05	175.97	24.22	353.82	2.98	0.71	0.46	17.78	7.61	1.01	ND	166.33	33.91	85.02	
C	25	-	374.29	274.58	50.26	314.52	5.59	1.65	0.79	23.07	6.94	0.08	782.93	816.20	ND	124.63	
C	26	-	320.05	261.49	33.62	714.35	4.91	0.54	0.67	25.04	5.95	0.27	698.74	432.22	ND	117.84	
C	27	+E	679.20	796.85	48.30	453.72	5.80	1.80	0.94	23.54	7.33	7.77	879.76	526.88	170.74	165.05	
C	28	E	301.55	179.02	21.85	320.72	5.15	0.47	0.46	25.38	5.30	0.17	607.89	842.17	170.07	127.76	
C	30	-	312.89	214.93	45.52	37.73	5.56	0.54	0.72	28.59	7.59	0.89	393.92	875.82	33.83	122.68	
C	31	+	330.06	200.13	35.51	289.79	5.32	0.77	0.58	22.17	7.23	0.18	604.03	264.72	33.85	122.97	
C	32	+E	533.06	414.18	35.43	186.51	5.47	1.18	0.74	25.25	7.82	0.36	297.02	160.39	89.28	139.57	
C	33	E	325.98	227.20	42.68	811.42	5.47	0.70	0.60	25.56	7.44	0.26	293.77	271.24	193.53	118.53	
C	34	-	453.76	289.25	31.81	282.18	5.54	0.76	0.46	27.49	8.16	0.08	199.20	143.42	ND	136.76	
C	36	+E	460.60	248.76	35.04	663.12	7.17	1.10	0.47	25.83	7.63	0.17	195.61	246.47	17.18	147.29	
C	37	E	486.40	467.03	33.80	311.30	6.48	1.32	0.50	18.68	7.28	0.08	49.61	176.68	41.96	158.94	
C	38	+	528.70	518.03	45.70	424.47	6.84	1.60	0.51	26.25	7.07	1.00	ND	192.26	74.51	156.63	
C	39	+	793.57	374.64	37.17	381.97	6.32	1.33	0.63	25.56	5.90	0.93	100.08	232.32	41.39	131.58	

- AUSENCIA DE MODULOS
 + PRESENCIA DE MODULOS
 +E MODULOS ENTERRADOS.
 ND NO DETECTADO

CUADRO V.- Concentración de Metales en Sedimentos.

CUADRO VI
CONDICIONES DE TRABAJO

ELEMENTO	LONGITUD DE ONDA	APERTURA	VOLTAJE DE LA LAMPARA	INTERVALO OPTIMO DE TRABAJO	FLAMA
Al	396.1 nm	0.1 nm	EMISION	40-200 ng/ml	OV-A Reductora
Ba	553.6 nm	0.1 nm	EMISION	10-40 mg/ml	OV-A Reductora
Co	240.7 nm	0.2 nm	7 mA	3-12 ng/ml	A-A Oxidante
Cr	357.9 nm	0.2 nm	7 mA	2.0-8.0 ng/ml	A-A Reductora
Cu	324.7 nm	0.5 nm	3.5 mA	2.0-8.0 mg/ml	A-A Oxidante
Fe	248.3 nm	0.2 nm	5 mA	2.5-10 mg/ml	A-A Oxidante
Hg	285.2 nm	0.5 nm	3.5 mA	5-10 mg/ml	A-A Oxidante
Mn	279.5 nm	0.2 nm	5 mA	1.0-4.0 mg/ml	A-A Oxidante
Ni	232.0 nm	0.2 nm	3.5 mA	3-12 ng/ml	A-A Oxidante
Pb	217.0 nm	1.0 nm	6 mA	5-20 ng/ml	A-A Oxidante
Si	251.6 nm	0.2 nm	20 mA	70-280 mg/ml	OV-A Reductora
Sr	284.0 nm	0.1 nm	EMISION	25-100 mg/ml	OV-A Reductora
Ti	398.8 nm	0.1 nm	EMISION	60-240 mg/ml	OV-A Reductora
Zn	213.9 nm	1.0 nm	5 mA	0.4-1.6 mg/ml	A-A Oxidante

A-A= aire-acetileno;

OV-A= óxido nítrico-acetileno.

INTERFERENCIAS PRESENTADAS Y SU ELIMINACION.

- a).- Las interferencias por matriz son reducidas por dilución de la concentración en la parte lineal de la curva de absorbancia.
- b).- Interferencias por ionización es corregida por adición de 1500 ppm de Sodio o Potasio a los estándares, muestras.
- c).- Interferencias por supresión química por elementos Silica y Aluminio - o Calcio y Magnesio, la absorción es corregida usando flama óxido --- nítrico-acetileno.
- d).- Interferencia por absorción molecular son corregidas por lámparas de Deuterio correctora de fondo.

METAL	SENSIBILIDAD PRACTICA (ppm)	FACTOR DE CORRELACION DE GRAFICA - PATRON.	LIMITE (CIA) DE DETECCION PRACTICO (ppm).	INTERVALO OPTIMO DE TRABAJO. PRACTICO (ppm).	NIVEL DE CONFIANZA PARA CADA METAL 0,99	
Fe	0.0842	0.9775	0.34	1.68 a 16.84	Fe ppm	8±1.2143
Mn	0.0291	0.9946	0.08	0.58 a 5.82	Mn ppm	3±0.7436
Co	0.0595	0.9984	0.12	1.99 a 19.9	Ni ppm	6±1.0516
Cu	0.0586	0.9829	0.05	1.17 a 11.7	Co ppm	6±1.0516
Ni	0.103	0.870n	1.82	2.60 a 26.0	Cu ppm	6±1.0516
Cr	0.0785	0.9962	0.12	1.57 a 15.7	Cr ppm	6±1.0516
Mg	0.1907	0.9928	0.27	3.81 a 38.1	Al ppm	50±3.0358
Si	3.23	0.9992	15.65	64.6 a 646.0	Si ppm	200±6.0716
Pb	0.2573	0.9929	0.70	5.14 a 51.4	Tl ppm	160±5.4306
Zn	0.0094	0.9973	0.01	0.18 a 1.8	Mg ppm	20±1.9200
					Pb ppm	15±1.6628
					Zn ppm	1.6±0.5430
					Sm ppm	100±4.2933
					Ba ppm	3 ± 0.7436

CUADRO VII.- Mediciones, prácticas de sensibilidad, limite de detección, intervalo de trabajo y correlación de gráficas, patrón de los metales leídos por absorción atómica, e intervalos de confianza.

DESCRIPCION DEL SEDIMENTO SUPERFICIAL

CUADRO VIII

ESTACION	COLOR	NUMERO DE NODULOS ENCONTRADOS EN LA MUESTRA.
1	-	-
2	Pardo grisáceo oscuro	-
3	-	-
4	-	-
5	gris olivo	-
6	gris olivo oscuro	-
7	pardo muy oscuro	-
8	pardo rojizo oscuro	-
9	-	-
10	pardo grisáceo oscuro	-
11	pardo grisáceo oscuro	-
12	negro	-
13	gris olivo	-
14	pardo muy oscuro	-
15	gris olivo	-
16	negro	-
17	pardo grisáceo muy oscuro	-
18	pardo amarillento oscuro	-
19	pardo oscuro	5
20	negro	-
21	pardo oscuro	-
22	pardo oscuro	3
23	-	-
24	-	-
25	pardo amarillento oscuro	-
26	pardo amarillento oscuro	-
27	pardo oscuro	8
28	pardo oscuro	-
29	-	-
30	pardo oscuro	-
31	pardo oscuro	1
32	pardo grisáceo oscuro	1
33	pardo oscuro	-
34	pardo oscuro	-
35	-	-
36	pardo grisáceo oscuro	3
37	pardo oscuro	-
38	pardo grisáceo oscuro	6
39	pardo grisáceo oscuro	6
40	pardo amarillento oscuro	1
41	pardo oscuro	-
42	-	-
43	pardo rojizo oscuro	-
44	pardo oscuro	-
45	pardo grisáceo oscuro	5
46	-	-

CUADRO VIII.- Color del Sedimento y Contenido de Nódulos en la Muestra.

	CO ₂	CO ₃ ²⁻	MO	Cu	Ni	Cr	Co	Pb	Zn	Ba	Sn	Fe	Al	Ti	Mg	Mn	Sj	NO ₃
CO ₂	1.0	0.32	0.475	0.35	0.15	0.19	0.47	0.28	0.605	0.125	0.062	0.029	0.435	0.227	0.027	0.45	0.23	0.50
CO ₃ ²⁻		1.0	0.005	0.21	0.07	0.113	0.21	0.082	0.30	0.31	0.217	0.025	0.133	0.206	0.076	0.127	0.27	0.32
MO			1.0	0.57	0.001	0.11	0.63	0.11	0.27	0.146	0.035	0.102	0.415	0.287	0.455	0.367	0.010	0.47
Cu				1.0	0.42	0.07	0.59	0.21	0.33	0.25	0.40	0.099	0.60	0.587	0.247	0.58	0.017	0.53
Ni					1.0	0.28	0.07	0.23	0.096	0.15	0.105	0.050	0.219	0.395	0.167	0.108	0.093	0.19
Cr						1.0	0.04	0.92	0.073	0.20	0.637	0.3155	0.029	0.019	0.637	0.313	0.101	0.21
Co							1.0	0.03	0.32	0.18	0.154	0.029	0.445	0.34	0.258	0.427	0.156	0.50
Pb								1.0	0.075	0.090	0.76	0.27	0.002	0.141	0.658	0.26	0.021	0.12
Zn									1.0	0.22	0.19	0.019	0.39	0.23	0.00	0.29	0.16	0.31
Ba										1.0	0.245	0.26	0.17	0.049	0.29	0.211	0.18	0.002
Sn											1.0	0.096	0.226	0.201	0.37	0.107	0.029	0.13
Fe												1.0	0.11	0.050	0.116	0.029	0.05	0.03
Al													1.0	0.33	0.129	0.393	0.15	0.38
Ti														1.0	0.042	0.315	0.078	0.176
Mg															1.0	0.092	0.189	0.31
Mn																1.0	0.054	0.46
Sj																	1.0	0.23

CUADRO IX COEFICIENTES DE CORRELACION DE METALES EN SEDIMENTO

VALORES SIGNIFICATIVOS CON NIVEL DE CONFIANZA DE 99.9% (70.418)

VALORES SIGNIFICATIVOS CON NIVEL DE CONFIANZA DE 99.5% (70.325)

A P E N D I C E I

E S P E C T R O F O T O M E T R I A D E A B S O R C I O N

Y E M I S I O N A T O M I C A

Espectrofotometría de Absorción
y Emisión Atómica.

I.I Principios de absorción atómica.

Los métodos de absorción atómica fueron introducidos como técnica analítica en 1955 por Walsh, Alkemade y Milatz, desde su introducción hasta nuestros días, se han convertido en una de las técnicas más populares de análisis.

La base de la técnica, es la absorción de energía por átomos en estado basal y en forma gaseosa, cuando radiación de longitud de onda apropiada incide sobre los átomos, parte de esta energía puede ser absorbida, produciendo la excitación de los átomos, a un nivel de energía superior.



Donde:

M° = Átomos en estado basal

M^* Átomos en estado de excitación

E = Energía

La intensidad de la radiación transmitida a esa longi--

tud de onda corresponde al fotón absorbido, la energía disminuye proporcionalmente a la concentración de átomos en el gas.

Si P_0 es la intensidad de la fuente de energía antes de introducir la muestra a una longitud de onda dada, y P es la intensidad de la fuente de energía al introducir la muestra se tiene:

T (transmitancia) = $\frac{P}{P_0}$: Si la transmitancia se expresa en % entonces; % $T = T \times 100$ por lo tanto la absorbancia será:

A (absorbancia) = $\text{Log } T$.

La base del método es la aplicación de la ley de Beer - (Willard, 1977), la absorbancia es proporcional a la concentración.

$$A = a \cdot b \cdot c.$$

Donde:

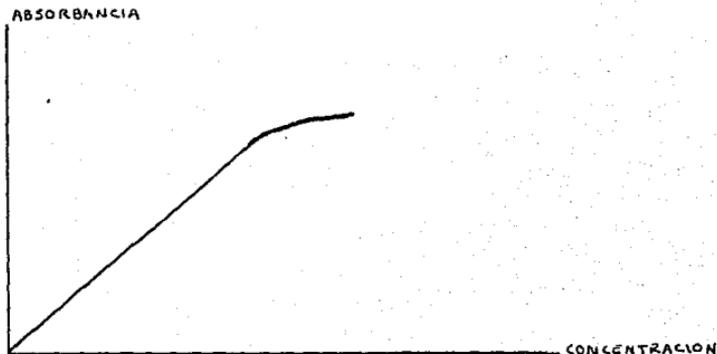
A = Absorbancia

a = Absortividad específica

b = Espesor de la celda que recorre el haz luminoso

c = Concentración de átomos de la especie absorbente en la flama.

El método se lleva a cabo haciendo una gráfica de calibración, la cual consiste de una gráfica que presenta la absorbancia en función de la concentración de una solución patrón conocida; una vez hecha la gráfica, se lee en esta la absorbancia observada en la muestra y a partir de este valor se obtiene su concentración extrapolando en la gráfica.



1.2 Instrumentación.

Los componentes fundamentales de un espectrofómeto de absorción atómica son: Fuente de radiación, monocromador, detector, amplificador, registrador, atomizador y diseño óptico. A continuación se hace una descripción de cada una de estas partes.

1.2.1. Fuentes de Radiación.- Estas son de dos tipos:

Continuas.- Estas lámparas emiten radiación de un amplio rango espectral, por ejemplo las lámparas incandescentes.

Discretas o Lineales.- Estas lámparas emiten radiación de unas pocas líneas características, por ejemplo las lámparas de cátodo hueco que son las más ampliamente utilizadas. Walsh, 1955- fué el primero en hacer notar sus ventajas sobre fuente de radiación continua. La lámpara de cátodo hueco es específica para cada elemento, ya que el cátodo es el del elemento, por lo tanto la lámpara emite radiación específica del elemento.

La lámpara de cátodo hueco consta de dos electrodos; - una ánodo y un cátodo hueco, encerrados en un cilindro de vidrio con una ventana apropiada para dejar pasar la radiación - de interés (cuarzo para ultravioleta y vidrio para el visible). El ánodo es una alambre generalmente de wolframio, y el cátodo es un cilindro hueco hecho del elemento de interés o de una aleación que lo contenga, el cilindro contiene un gas inerte, normalmente neón, a baja presión. Cuando se aplica un voltaje de 300 a 500 volts entre los electrodos, el gas se ioniza produciendo una corriente de 5 a 30 miliamperes, por lo tanto -- los átomos del elemento se ionizan. El movimiento de los iones producen colisiones de los iones positivos del gas contra las paredes del cátodo, que provocan el desprendimiento de átomos y su excitación con posterior emisión de las líneas caracte

rísticas del elemento.

La baja presión del gas hace que su concentración iónica sea también baja, por lo que los efectos de ensanchamiento colisional son pequeñas y las líneas emitidas son muy estrechas.

El cátodo se vaporiza y al enfriarse la lámpara, el vapor del metal se deposita de nuevo en el cátodo o en otras partes, dando como resultado que el cátodo se vaya deteriorando con el tiempo hasta quedar inservible.

Las líneas del espectro más importante en absorción atómica, son las que vienen del estado basal, es decir las de resonancia, la línea de resonancia mejor para absorción atómica, es frecuentemente la de emisión más intensa.

Lámparas de Cátodo hueco de alta intensidad.- Walsch y sus colaboradores desarrollan lámparas con electrodos adicionales que producen una alta densidad de electrones que permiten operar a la intensidad, produciendo radiación hasta dos veces más que una lámpara de cátodo hueco normal.

Lámparas Multielementales.- Estas lámparas contienen un cátodo con varios elementos metálicos a la vez. Aunque sólo determinadas combinaciones han sido exitosas, principalmente por una diferente volatilidad de los elementos, ya que al-

ser uno más volátil que otros se depósita sobre todo el cátodo al enfriarse.

Lámparas desmontables.- Este tipo de lámparas permiten cambiar el cátodo de un elemento por otro. Son buenas, el problema es el vacío y la introducción del gas de relleno.

Lámparas de descarga gaseosa con electrodos.- Los electrodos producen un arco o descarga en el seno de un gas inerte a baja presión y un sal del metal volátil (metal alcalino, mercurio, cadmio, plomo). Los átomos del gas al chocar con los metales producen la excitación de estos.

Lámpara de descarga sin electrodos.- Estas lámparas -- 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.

Estas lámparas son adecuadas para elementos que se vaporizan fácilmente, tales como el selenio y el arsénico, que por otra parte no son fáciles de obtener en lámparas de cátodo hueco.

1.2.2. Monocromador.

La función del monocromador es aislar la línea analítica del resto de las líneas del espectro, esto se hace necesario, ya que la ley de Beer es aplicable a radiación monocromática solamente.

Los tres parámetros más importantes en la operación de un monocromador son:

Control de longitud de onda.

Control de las aperturas de entrada y salida de dispersión.

El monocromador debe tener capacidad de seleccionar la longitud de onda a voluntad y con exactitud. Los monocromadores actúan como filtros que ajusta a la línea de interés, para ello, además de permitir el movimiento de la longitud de onda, tienen aperturas ajustables, que conjuntamente con la rejilla determinan el intervalo de longitudes que salen del instrumento.

Los monocromadores utilizados en absorción atómica, actualmente utilizan rejillas como elemento dispersor; la dispersión de un monocromador se mide por su habilidad para separar dos líneas continuas y ésta se evalúa por medio de un----

factor de resolución, (R).

$$R = M.N$$

Donde:

M = Orden de difracción

N = Número total de surcos de la
rejilla.

Cuando mayor es el número de surcos de la rejilla, mejor es la separación de dos líneas. Un monocromador con buena resolución permite el uso de aberturas de rendijas (slit) grandes y mejora la sensibilidad de los análisis.

Un monocromador típico provee aislamientos con alturas espectrales de 0.1 mm o menores, este debe cubrir un intervalo espectral bastante amplio de ultravioleta al infrarrojo, para-- que se útil para el máximo de elementos, debe además ser exacto y preciso en la selección de las longitudes de onda.

La resolución requerida para absorción atómica depende fundamentalmente en las características de la fuente de radiación, si hay líneas cercanas se precisan altas resoluciones,-- pero en caso contrario son adecuados monocromadores de baja resolución. La mayoría de los monocromadores tienen rendijas -- ajustables o intercambiables entre 0.1mm y 1.0 mm.

1.2.3 Detector.

La función del detector es de convertir la radiación en una señal medible, normalmente eléctrica; en absorción atómica los detectores más ampliamente utilizados son:

Fototubos.- El tubo fotomultiplicador, consiste en un fotocátodo y una serie de dínodos a potencial positivo creciente. Al incidir la luz en fotocátodo, éste emite electrones que se aceleran por el potencial al primer dínodo donde más electrones se desprenden y son acelerados al segundo y así sucesivamente. El resultado es que cada fotón libera la salida un pulso considerable de electrones en el ánodo (intensidad); la amplificación depende del voltaje aplicado.

Una de las características del fototubo es la región espectral donde emite, la cual depende del material de que es hecho el fotocátodo, otras de las características son:

- a) Configuración de los dínodos
- b) Tiempo de respuesta
- c) Corriente oscura o remanete (en una ausencia de radiación) debida a fuga de electrones por efectos eléctricos, o térmicos y efectos iónicos regenerativos a altos voltajes, los cuales pueden dañar el tubo. Estos efectos se eliminan enfriando el tubo durante su operación.

- d) La linealidad de las respuestas es afectada por sobrecargas de radiación, fatiga con el uso, campos magnéticos externos, altos voltajes, etc.

1.2.4. Amplificadores.

Estos son de dos tipos:

- a) Amplificadores de corriente directa.- Estos funcionan aumentando simultáneamente la luz de la lámpara y de la emisión de los átomos en el gas a la vez. No es eficiente este tipo de amplificador por que la muestra y la flama contribuyen junto con la señal de la lámpara en la amplificación.
- b) Amplificadores de corriente alterna.- Antes de llegar a la flama la radiación se modula, construyendola en una señal alterna en vez de continua. La modulación puede hacerse con un abanico o electrónicamente, al llegar al detector, tiene dos componentes: uno continuo debido a la flama y emisión del gas, y otro alterno debido a la lámpara. Utilizando un amplificador, que discrimine la corriente directa de la corriente alterna (look in amplifier), se aplica solo la corriente alterna con lo que se elimina una gran cantidad de ruido.

1.2.5. Sistemas de lectura y registro.

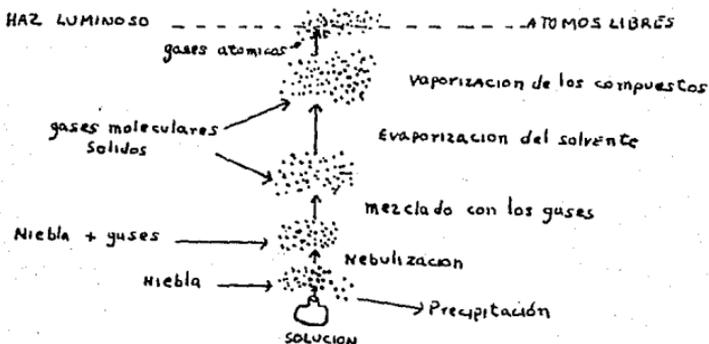
Después de amplificada, la señal puede mostrarse en una variedad de dispositivos de lectura y registro, como pueden ser:

- a) Registrador gráfico
- b) Medidor analógico
- c) Medidor digital
- d) Impresor
- e) Microprocesador, registrador e impresor
- f) Sistemas de datos y computadoras centrales

1.2.6. Atomizadores.

Son los dispositivos utilizados para convertir al elemento en átomos en el estado basal. La muestra se utiliza normalmente en forma líquida, aunque con los modernos atomizadores electrotérmicos, también es posible analizar muestras sólidas. Existen dos procedimientos para la formación del gas de la muestra (atomizadores) que son:

- 1.- Atomizadores de flama.- Los procesos que sufre la muestra en un atomizador de flama, puede esquematizarse como sigue:



Este atomizador debe cumplir con varias propiedades como son:

a) Tener un dispositivo para nebulizar la muestra (nebulizador).

b) La flama debe ser capaz de:

-Evaporar la muestra.

-Atomizar la muestra.

-Descomponer los compuestos en átomos.

-Excitar los átomos (si es utilizada en emisión, en absorción no es necesario).

A continuación se da una breve descripción de los pro

cesos que sufre la muestra en un atomizador de flama.

- a) Nebulización.- Es el primer paso a la atomización, formación de una niebla o spray, la niebla se mezcla con los gases de la flama-combustible-oxidante y forma un flujo laminar entrando al mechero.
- b) Evaporación y formación de las sales sólidas.- Después de entrar al mechero, el oxidante y el combustible reaccionan exotéricamente y forman la flama. El calor de la flama hace que el disolvente de las gotas se vaya evaporando a medida que avanza en ella, hasta que el evaporarse el disolvente, quedan tan sólo las partículas del compuesto de la mezcla.
- c) Vaporización y atomización de la muestra.- Una vez formadas las partículas sólidas, éstas se vaporizan por efecto de la alta temperatura de la flama y a continuación se descomponen produciendo átomos.
- d) Excitación y emisión.- Si la energía de la flama es suficiente, los átomos se excitar pasando los electrones a niveles superiores de energía y cuando regresan a su estado original emiten energía en forma de radiación (emisión atómica), que es específica para cada elemento.

e) Ionización.- Los átomos con bajo potencial o energía de ionización puede perder electrones y pasar a iones.

1.27. El nebulizador y la cámara de niebla.

Es un dispositivo neumático que introduce la solución de la muestra dentro de una cámara y convierte la solución en una fina niebla. Su funcionamiento es como sigue:

El gas oxidante fluye a través del nebulizador y pasa a través de un pequeño orificio generando por efecto venturí una presión reducida que hace que el líquido pase a la cámara en forma de finas gotas, de una a cien micras de diámetro a una velocidad de 1 a 4 mililitros por minuto.

El rocío de la muestra es acarreado por el gas dentro de la cámara de niebla donde chocan contra un obstáculo (normalmente una bola de vidrio), rompiendo las gotas grandes en otras más pequeñas. Adicionalmente en la cámara de niebla penetra el gas combustible y se mezcla con el oxidante y finalmente un poco más adelante de la zona de mezcla de los gases se encuentran con la muestra nebulizada. La cámara tiene una forma tal que transforma el flujo laminar antes de entrar al quemador de esta forma la flama es estable y se mantiene en una posición especial fija.

La cámara de niebla tiene además la función de separar las gotas más grandes, que al no poder ser llevadas por el -- flujo del gas hacia el quemador, caen por las paredes a un -- orificio de drenado para ser desechadas. En estas condicio-- nes solamente gotas de tamaño inferiores a 5 micras y la mayo-- ría entre una y dos micras son acarreadas a la flama donde -- son desolvetizadas y atomizadas. La posición del obstáculo -- que rompe las partículas líquidas es crítica para lograr una-- buena nebulización y una flama estable, por ello la mayoría -- de los equipos tienen un sistema de ajuste manual.

El orificio de drenaje está conectado a una trampa que tiene líquido siempre en ella para evitar la fuga de la mez-- cla de gases a través de ella y pueda producirse una explo-- sión. Siempre debe de haber líquido en la trampa, algunos -- sistemas tienen un interruptor flotante que en caso de que no haya líquido en la trampa, impide que pueda encenderse la lla-- ma:

1.2.8 Quemador.

Debe proporcionar un soporte adecuado y estable para -- la formación y mantenimiento de la flama. Los quemadores usa-- dos en absorción atómica son alargados y estrechos para pro-- porcionar un largo camino de interacción del haz luminoso con el gas atómico.

Las dimensiones del quemador son críticas, por ello se utiliza un quemador diferente para cada mezcla de gases, los quemadores por regla general no son intercambiables, si bien algunos pueden utilizarse de forma universal, por que además - de correrse el riesgo de una explosión debido al regreso de la flama, el camino óptico varía de una flama a otra y está optimizado en cada quemador en particular.

1.2.9 Flamas.

Una flama o llama es la reacción exotérmica y continua de un gas oxidante con un gas reductor (combustible). Las características más importantes de la flama dependen de la naturaleza de los gases (fundamentalmente), de su proporción y de la posición espacial en la flama.

Como regla general, elementos que se atomizan o ionizan fácilmente deben analizarse en flamas no muy calientes como las de aire-propano o aire-acetileno. Elementos que forman compuestos refractorios difícil de descomponerse, deben analizarse con flamas de alta temperatura como la de óxido nitroso-acetileno.

En el cuadro siguiente se encuentran las flamas recomendadas para todos los elementos que se puedan analizar por absorción atómica.

Combustible	Oxidante	Temperatura Media °C
Gas Natural	Aire	1700-1900
Gas Natural	Oxígeno	2740
Hidrógeno	Aire	2000-2050
Hidrógeno	Oxígeno	2550-2700
Acetileno	Aire	2125-2400
Acetileno	Oxígeno	3060-3135
Acetileno	Oxido Nitroso	2600-2800
Cianógeno	Oxígeno	4500

El carácter oxidante o reductor depende de las proporciones relativas de oxidante reductor, una flama que tiene las proporciones exactas para la combustión total, se le llama estequiométrica, si tiene más combustible que la proporción estequiométrica se le llama rica en combustible o reductora y si se tiene más oxidante, se le llama flama oxidante, los elementos que tienen tendencia a formar óxidos en la flama, se atómicizan mas eficientemente usando flamas ricas en combustible.

La formación de átomos no esta homogéneamente distribuida en el espacio de la flama, por ello hay que optimizar su altura moviendo verticalmente el quemador y la posición de la flama respecto al haz de luz, moviendo el quemador horizontalmente.

El camino óptico es otra variable importante y puede-- modificarse girando la cabeza del quemador de 0° a 90° , cuando mayor sea el ángulo menor es el tramo que el haz atraviesa la nube atómica.

Las interferencias que presenta son muy bien conocidas, pequeñas en general y fáciles de eliminar o compensar. Las limitaciones de nebulización y atomización en flama son:

- Requiere mucha muestra (varios mililitros)
- Solamente útil para muestras líquidas.
- Las soluciones no deben tener muchos sólidos por que obstruyen el nebulizador.
- La niebla formada es muy diluída.
- Los átomos se mueven rápidamente hacia arriba con los gases, permaneciendo poco tiempo en el camino del haz, lo cual disminuye la señal de absorción.

1.2.10 Atomizadores sin flama.

Existen formas alternativas al uso de flamas para atomizar las muestras y leerlas por absorción atómica, las dos más importantes son:

- a) Atomizadores electrotérmicos u hornos de grafito.

b) Generadores de vapor.

A continuación se da una breve descripción de cada uno de ellos.

Atomizadores Electrotérmicos u hornos de grafito.- ---
Consiste en un cilindro hueco de grafito rodeado de un flujo de gas inerte, para que no reaccione al calentarse con el aire caliente, conectado a una fuente de corriente. Al pasar la corriente, el grafito ofrece alta resistencia y se calienta, la temperatura, depende de la corriente suministrada, esto permite controlarla fácilmente.

La operación analítica se efectúa en una forma programada se pone la muestra (microlitros) a través de un agujero en el cilindro y se hace un programa de temperatura de acuerdo al elemento y matriz de la muestra. Primero se calienta a baja temperatura, aproximadamente a 100 °C para secar la muestra, después se sube la temperatura poco a poco hasta el valor en el que la muestra se calcina, aproximadamente a 700 °C, eliminando la materia orgánica y finalmente se le da un aumento brusco de temperatura de 1500 °C a 3000 °C para atomizar la muestra. El haz de luz pasa a través del vapor formando dentro del cilindro y se mide la absorción, la señal obtenida es un pico que se integra o se mide su altura para relacionar la señal con la concentración. El horno complementa las técnicas de flama, sus ventajas fundamentales son:

Requiere muy poca muestra.

No requiere especial preparación, muchas muestras se pueden leer directamente (sangre, material vegetal).

Mejora los límites de detección en varios órdenes - de magnitud, debido a la poca dilución de la muestra y a la forma de atomización.

Sus inconvenientes son:

Se presentan en mayor grado interferencias de matriz y efectos de memoria.

Tiene una menor precisión de los análisis.

Hay que hacer un programa específico de temperatura para cada elemento y muestra, y reproducir las condiciones seleccionadas de tal modo de obtener reproducibilidad.

La medición de la señal es más complicada y por lo tanto está más sujeta a errores.

Generadores de vapor.- Son de dos tipos; uno que se utiliza para mercurio y funciona sin calentamiento y otro se basa en la generación de hidruros volátiles, que se descomponen dentro de un tubo de cuarzo por calor.

La técnica de vapor frío de mercurio permite detectar

bajísimos niveles de este metal. El sistema opera de la siguiente forma: En una matraz o recipientes se pone la muestra acidulada y se le añade un mililitro de cloruro estanoso al 20%, para reducir los iones de mercurio a mercurio metálico; a continuación, se pasa un flujo de nitrógeno a través de la solución y se arrastra el mercurio por un conducto hasta un tubo de cuarzo que hace las veces de celda de absorción, donde pasa el haz luminoso de la lámpara.

El generador de hidruros opera en forma semejante, las diferencias son que al matraz se le añade la muestra y borohidruro de sodio para generar hidruros volátiles (As, Bi, Sb, Se, Sn, Te, se pueden analizar así). Se pasa el gas y el hidruro es acarreado a la celda de cuarzo, está se calienta por medio de una resistencia para descomponer el hidruro liberando los átomos del metal. Este sistema mejora la detección de esos elementos en varios ordenes de magnitud.

1.2.11 Diseño óptico.

El sistema óptico del instrumento de absorción atómica tiene por objeto el recolectar la luz de la fuente, pasar ésta a través de la muestra y después enfocarla a la entrada del monocromador, para aislar y medir la línea analítica de interés. Para efectuar esta operación se utilizan varios dispositivos tales como lentes, espejos y divisores de haz luminoso.

El material del que están contruídos deben ser trans

parentes a la radiación que se desea analizar, adicionalmente su diseño y construcción debe ser apropiadas para eliminar aberraciones ópticas, pérdidas y luz extraviada; los diseños básicos son de dos tipos que son:

Haz sencillo.- En ellos hay que hacer ajuste y correcciones con un blanco antes de cada medición, variaciones en la intensidad de la lámpara pueden afectar los resultados.

Doble haz.- El haz luminoso se divide en dos, 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.

1.3 Fuentes de error.

a) Intervalo óptimo de absorbancia.- A medidas altas de concentración la ley de Beer no se cumple, a bajos valores de concentración, la determinación también es imprecisa.

b) Condiciones instrumentales:

Variación en la flama, nebulizador, electrónica etc.

Operación incorrecta del instrumento, descuido o ignorancia.

c) Mala técnica analítica.

Muestras mal tomadas.

Material sucio.

Medida o toma de volumen incorrectas.

Contaminación (errores positivos)

Descomposición (errores negativos)

d) Interferencias.- La fuente más importante de error en absorción atómica en flamas u hornos, es normalmente debida a interferencias, estas pueden ser de los siguientes tipos:

Interferencias espectrales.- Causadas por la presencia en la matriz de algún elemento que emite o absorbe a la longitud de onda que se utiliza para el análisis de la muestra, este tipo de interferencia no es común en absorción atómica, porque las líneas atómicas son estrechas y difícilmente coinciden con las de otro elemento, pero si el poder de resolución no es apropiado, puede suceder. Ejemplos de este tipo de interferencias son:

Mo	2852.8	con	Mg	2852.1
Fe	3247.3	con	Cu	3247.3
Fe	3524.3	con	Ni	3524.5

Pd 3404.6 con Co 3405.1

Cuando ocurren, la forma de eliminar este tipo de interferencia es escoger otra línea que este libre de interferencias.

Interferencias físicas.- Se deben a diferencias en propiedades físicas, entre las muestras y los estándares, -- por ejemplo de viscosidad y tensión superficial que ocasionan diferencias en la velocidad de nebulización y aspiración; baja viscosidad o tensión superficial implican alto flujo y viceversa. Estas interferencias se eliminan, tratando de -- preparar estándares lo más parecido posible a la muestra especialmente en lo referente a disolvente y por ciento de sólidos, otra forma común de eliminarlos es utilizar el método de adición estándar.

Interferencias químicas.- Este tipo de interferencias se presentan indistintamente en absorción y emisión atómica. Ocurren cuando hay alguna reacción química entre los componentes de la muestra que impiden la atomización de la muestra y disminuyen su intensidad, por ejemplo, es común que se formen: óxidos o hidróxidos refractarios, o que el calcio -- forme compuestos muy estables con fosfatos y sulfatos.

Para eliminarlas existe una variedad de técnicas de -- las cuales las más importantes son:

Aumento de la temperatura de la flama.- Resulta evidente que utilizar flamas o medios de atomización a más altas temperaturas, favorecen la descomposición de las moléculas re-fractarias con la liberación de átomos.

Variación de la relación oxidante-combustible.- trabajos con flamas reductoras favorece la descomposición de los óxidos.

Región de la flama.- Los efectos de interferencia varían de una posición a otra en la flama, es por ello, un factor que hay que combinar con los anteriores.

Adición de agentes quelantes o liberadores.- Que reaccionen con la especie interferente más fuertemente que el elemento que se analiza, de forma que lo deje libre, por ejemplo el lantano es efectivo para el calcio y el cobre se añade para eliminar interferencias de los iones de Sb, Co, Sn y Ni.

Interferencias de ionización.- La única especie de interés en absorción atómica, es el metal en estado basal (M^0), todo lo que desplace el equilibrio lejos de la concentración de máxima M^0 disminuye la intensidad. La presencia de elementos fácilmente ionizables (sodio, litio, etc.), pueden afectar la concentración de M^0 , ya que la temperatura de la flama tiende a ionizarse:



Sin embargo, si hay muchos electrones el equilibrio se desplazará a la izquierda (L' Chatelier) por lo que se añade un exceso de un elemento fácilmente ionizable y así se evita esta interferencia.

Interferencia de absorción no específica.- Es una interferencia espectral pero debidas a moléculas o al presencia de partículas que reducen la señal al dispersar la radiación.- Esta interferencia es importante en atomizadores electrótermicos.

Cuando las moléculas de la matriz absorben en la zona donde se encuentra la línea del elemento, parte de la radiación de la fuente se absorbe en las moléculas, además de la que se absorbe el elemento y la señal de absorción atómica es una mezcla de ambas.

Formas de eliminar la interferencia.

Igualar muestra y estándar (esto no siempre es posible).

Utilizar un sistema de corrección de fondo.- Este sistema consiste en una lámpara continua de deuterio en adición a

la fuente líneal, la radiación de varias fuentes es enviada y medida alternativamente haciendo dos medidas.

Referencia Bibliográfica.

Beaty, R.D., 1978. Concepts Instrumentation and Techniques - in Atomic Absorption Spectrophotometry, Perkin-Elmer. 49 p.

Bennet, P.A., E. Rothery., 1983. Introducing Atomic Absorption Analysis. Varian Techtron Pty. Limited, Mulgrave, -- Australia. First Edition. 105 p.

Willard, H.H., 1981. Instrumental Methodes of Analysis. 5 th Ed. D. Von Nostrnad Company, Inc. 1030 p.