

NÓDULOS POLIMETÁLICOS

Marlene Olivares Cruz,¹ Mayumy Amparo Cabrera Ramírez,^{1, 2}

Leticia Rosales Hoz,³ Arturo Carranza Edwards³

RESUMEN

Los nódulos polimetálicos, son sedimentos autigénicos formados por capas concéntricas de hidróxidos de hierro y manganeso que crecen a partir de un núcleo, el cual generalmente es microscópico. Si se le observa a simple vista puede ser por restos fósiles de dientes de tiburón, fragmentos de basalto, pómez, e incluso puede ser un fragmento de nódulo previamente formado. El tamaño de los nódulos puede variar desde partículas microscópicas llamadas micronódulos, hasta nódulos mayores que 20 cm, alcanzando con frecuencia entre los 5 y 10 cm de diámetro. La existencia y abundancia de los nódulos polimetálicos en el océano es muy variable ya que su formación depende de diversos factores, tales como bajas tasas de sedimentación, disponibilidad de núcleos, zonas de alta productividad, la topografía del fondo marino y la proximidad a fuentes de suministro de metales. Los nódulos se ubican generalmente en cuencas oceánicas profundas pues en ellas se tienen las condiciones necesarias para su crecimiento. Las fuentes que suministran metales que forman los nódulos pueden ser: 1) hidrogénicas, cuando los

¹ Posgrado en Ciencias del Mar y Limnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México D. F. 04510, México.

² Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México D. F. 04510, México.

³ Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México D. F. 04510, México.

elementos químicos se suministran por el agua de mar; 2) diagenéticas, sí el aporte de elementos se lleva a cabo a través de la columna sedimentaria; 3) hidrotermales, a través de chimeneas hidrotermales y fisuras en dorsales oceánicas, y 4) microbiológicas, por componentes químicos contenidos en organismos marinos, cuyos restos llegan al fondo oceánico. Entre los principales minerales de manganeso que se han identificado y los cuales se asocian con diferentes procesos de formación, principalmente todorokita, vernadita y birnessita. Los nódulos polimetálicos han sido reconocidos como un recurso marino estratégico debido a sus contenidos en metales como Co, Ni, Cu, y elementos de tierras raras.

Palabras clave: nódulos polimetálicos, micronódulos, océano, metales estratégicos.

ABSTRACT

Polymetallic nodules are authigenic sediments formed by concentric layers of iron and manganese hydroxides that grow from a nucleus which is usually microscopic. If observed with the naked eye may be a fossil like shark teeth, fragments of basalt, pumice, and even may be a nodule fragment previously formed. The size of the nodules may range from microscopic micronodules to nodules greater than 20 cm, often reaching between 5 and 10 cm in diameter. The existence and abundance of polymetallic nodules in the ocean is highly variable and its formation depends on several factors, such as low sedimentation rates, availability of nucleus, areas of high productivity, seabed topography and proximity to sources of supply of metals. The nodules are usually located in deep ocean basins because there are conditions necessary for their growth. Sources that provide metals forming the nodules may be 1) hydrogenic, when the chemical elements are supplied by seawater, 2) diagenetic, if the contribution of elements takes place through the sediment column, 3) hydrothermal, through fissures in hydrothermal vents and seafloor spreading, and 4) microbiological, by chemical components contained in marine organisms, whose remains fall to the ocean bottom. Among the major manganese minerals identified are mainly todorokita, vernadite and birnessita and they are associated with different processes of formation, Polymetallic nodules have been recognized as a strategic marine resource due to its content in metals such as Co, Ni, Cu, and rare earth elements.

Keywords: polymetallic nodules, micronodules, ocean, strategic metals.

INTRODUCCIÓN

Los nódulos polimetálicos, anteriormente conocidos como nódulos de manganeso, precisamente por la abundancia mayoritaria de este metal en su composición, son concreciones de roca formadas por capas concéntricas de hidróxidos de hierro y manganeso que crecen a partir de un núcleo (Fig. 1), el cual puede ser algún tipo de fragmento de roca volcánica, (como basalto o pómez), algún resto de origen biogénico como dientes de tiburón o radiolarios (microfósiles silíceos) e incluso un fragmento de nódulo formado previamente.

El grosor y la regularidad de las capas concéntricas están determinados por etapas sucesivas de crecimiento. La formación de estas capas de óxidos reflejan las condiciones fisicoquímicas del ambiente de depósito (Hein *et al.* 1992; Abouchami *et al.* 1999), como cuando los nódulos presentan variaciones en el espesor de los anillos de crecimiento. El tamaño de los nódulos puede variar desde partículas microscópicas llamadas micronódulos (Fig. 2), hasta nódulos mayores que 20 cm, alcanzando con frecuencia entre 5 y 10 cm de diámetro. Su superficie es generalmente suave, algunas veces rugosa y de formas mami-lares o globulares, pudiendo ser también irregulares (Morgan 2000).

En su composición química (tabla 1) tienen metales estratégicos como níquel, cobalto y cobre y más recientemente se ha observado que también tierras raras, metales tan utilizados en la actualidad para el desarrollo tecnológico y económico de los países industrializados.

Figura 1. Sección transversal pulida de dos nódulos colectados en la Campaña MIMAR VI. El núcleo es un fragmento de roca volcánica de forma triangular (izquierda) y núcleo de un nódulo antiguo (derecha).



Figura 2. Fotomicrografía con MEB de un micromódulo en sedimento colectado en la Campaña MIMAR VI.

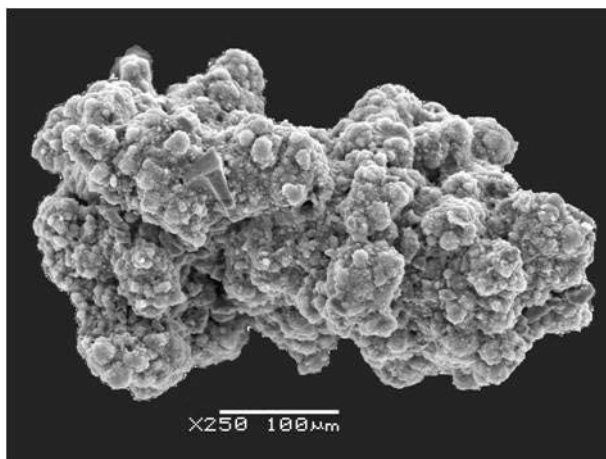


Tabla 1. Promedio de abundancia (porcentaje en peso) de algunos metales presentes en nódulos de óxidos de hierro y manganeso en los océanos Atlántico, Pacífico e Índico (Modificada de Rona 2002).

Elemento	Atlántico	Pacífico	Índico
Mn %	13,25	20,10	15,25
Fe%	16,97	11,40	14,23
Ni%	0,32	0,76	0,43
Cu%	0,13	0,54	0,25
Co%	0,27	0,27	0,21
Zn%	0,12	0,16	0,15
Pb%	0,14	0,08	0,10

Aunque generalmente a los nódulos de manganeso se les asociaba con sedimentos pelágicos denominados anteriormente como arcillas rojas o pardas, actualmente se les relaciona también con sedimentos silíceos biogénicos y con bajas tasas de sedimentación (entre 1 y 3 mm cada mil años).

La tasa de crecimiento de los nódulos puede ser determinada por métodos radiogénicos mediante la medición de las diferencias de edad entre

las distintas capas concéntricas que los forman. La mayoría de las técnicas de datación radiométrica indican una lenta tasa de crecimiento de los nódulos, de solo algunos cuantos milímetros por millón de años. No obstante aunque el crecimiento de los nódulos es muy lento, este puede ser variable con periodos de rápida acumulación separadas por periodos de lento o muy poco o ningún crecimiento. Por lo que la tasa de crecimiento de los nódulos depende en gran medida de la velocidad con la que fluyen los suministros de elementos (Cronan 2010).

ANTECEDENTES

Los nódulos polimetálicos fueron descubiertos a finales del siglo XIX (1868) en el mar de Kara durante la expedición científica del buque M.S. Challenger (1872 a 1876) se encontraron distribuidos ampliamente alrededor de muchos sitios en el fondo de los océanos del mundo (Murray 1878, Murray e Irvine 1895, Murray y Renard 1891). Estos recursos ya son conocidos desde hace más de un siglo; sin embargo, su localización en profundidades del orden de cinco mil metros, impedía suponer en la posibilidad de recuperarlos. A partir de los años 60's el avance tecnológico permite que la exploración y la explotación de los nódulos se estén convirtiendo en una realidad. Sin embargo, la disminución en los precios de los metales a nivel mundial a finales de la década de los setenta, provocó una drástica disminución en la exploración de los nódulos de manganeso, por parte de las compañías mineras. A pesar de ello, el interés científico por el origen y evolución de los campos de nódulos y de futuros recursos potencialmente económicos logró grandes avances en los años siguientes (Von Stackelberg 1991) y a finales de la década de los setenta, investigaciones del fondo marino identifican otros recursos con gran potencial económico, entre los que destacan los sulfuros polimetálicos (Francheteau *et al.* 1979), formados alrededor de ventilas hidrotermales en áreas volcánicamente activas y las costras enriquecidas en cobalto, delgadas capas de manganeso y níquel encontradas cubriendo montes volcánicos submarinos (Rona 2002, 2008).

Al mismo tiempo que se llevaban a cabo estos descubrimientos, muchas personas e instituciones consideraron que los beneficios económicos de la extracción de los recursos submarinos, no deberían ser únicamente para los países con el capital suficiente para extraerlos, ya que el recurso también se encuentra en aguas internacionales, por lo que existe la inquietud mundial sobre la adminis-

tracción de estos recursos, la cual se ve mitigada con la creación de la Autoridad Internacional de los Fondos Marinos, fundada en 1970 por la Asamblea General de las Naciones Unidas, que es el organismo responsable de regular las actividades de exploración y explotación en aguas internacionales. Esto incrementó el interés científico por los minerales del mar, centrándose la atención en los nódulos polimetálicos cuya amplia distribución en el océano permite que se conviertan en un recurso mundial tan atractivo. En las últimas décadas se han intensificado las investigaciones en torno a este recurso debido a su utilidad en estudios paleoceanográficos y paleoclimáticos (Hein 2001, Claude *et al.* 2005).

Se han identificado tres áreas donde se encuentran los nódulos polimetálicos de mayor interés científico y económico: 1) Océano Índico, 2) la Cuenca de Perú y 3) la Zona de Fractura Clarión Clipperton. Se destaca la importancia de esta última ya que en las investigaciones realizadas por diversos autores (Cronan y Tooms 1969, Banakar *et al.* 1989, Knoop *et al.* 1998), se observan resultados con un mayor potencial económico que en las otras dos áreas. Parte de esta zona se encuentra dentro de la Zona Económica Exclusiva del Pacífico Mexicano; las investigaciones en torno a los nódulos en esta zona han corrido a cargo de proyectos institucionales y de investigación en la UNAM, el primero de ellos se realizó durante la campaña oceanográfica Mimar II en 1986 a bordo del buque oceanográfico "El Puma", dentro del proyecto "Investigación sobre el origen, procesos y distribución de minerales del piso oceánico del Pacífico en la Zona Económica Exclusiva de México" (Carranza-Edwards *et al.* 1987). Dentro de este proyecto se realizaron estudios sobre el origen, los procesos y distribución de los nódulos polimetálicos, encontrando que son varios los procesos que dan origen a los nódulos, siendo la diagénesis uno de los principales mecanismos de aporte de elementos hacia los nódulos. Los procesos hidrotermales que se llevan en las inmediaciones de la Dorsal del Pacífico Oriental en 21° N contribuyen con aportes de elementos metálicos hacia los nódulos y los sedimentos, sobre todo en las regiones cercanas a la dorsal, ya que hacia el oeste se observa una mayor influencia de procesos hidrogenéticos (Rosales-Hoz y Carranza-Edwards 1990). Actualmente se continúa el estudio de los nódulos polimetálicos en la ZEE del Pacífico Mexicano, con la realización de la campaña oceanográfica MIMAR VI, realizada en el 2009 a cargo del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología de la UNAM, y cuyos resultados ayudarán a comprender los procesos de ocurrencia y génesis de nódulos en el fondo de la zona económica exclusiva del Pacífico Mexicano.

OCURRENCIA

La presencia y abundancia de nódulos polimetálicos en el océano es muy variable, aun en escalas de un kilómetro o menos, ya que su formación depende de diversos factores entre los que se encuentran la tasa de sedimentación, controladas por el suministro de sedimentos y las corrientes de fondo, la disponibilidad de núcleos, zonas de alta productividad, así como de la topografía del fondo marino y la proximidad a las fuentes de suministro de metales.

Se sabe que las altas tasas de sedimentación marina inhiben el crecimiento de los nódulos debido a que son enterrados en la columna de sedimentos impidiendo su crecimiento (Cronan 2010), así mismo esto permite que la disponibilidad de núcleos para su formación sea menor debido a que son enterrados antes de que la formación de nódulos exista; por lo contrario bajas tasas de sedimentación marinas favorecen el crecimiento de los nódulos, ya que éstos se mantienen en la superficie del fondo marino. La topografía del fondo también es un factor importante dado que controla la trayectoria de la corriente submarina lo que va a permitir el aporte de metales desde la zona de suministro. Lo anterior explica la ubicación de los nódulos de manganeso generalmente en las cuencas oceánicas profundas alejados de los continentes y aunque es posible rara vez se encuentran cerca de los continentes debido a que en estas zonas se tiene condiciones óptimas de baja sedimentación.

Como se ha mencionado, la presencia de núcleos potenciales para la deposición de óxidos de ferromanganeso es muy importante para la formación de los nódulos, estos núcleos son muy diversos respecto a su origen y composición. De esta forma se pueden encontrar núcleos constituidos por fragmentos volcánicos o tefra relacionados con la actividad volcánica submarina, biógenos silíceos o dientes de tiburón, detritos de rocas, aglomerados arcillosos, o incluso fragmentos de nódulos preexistentes. Los núcleos pueden ser reemplazados con el tiempo, debido a que frecuentemente los nódulos de mayor edad, reemplazan completamente a sus núcleos y se fracturan proporcionando abundantes fragmentos de nódulos, los cuales servirán como nuevos núcleos para la formación de futuros nódulos (Cronan 2010). De esta forma los diversos tamaños existentes en los nódulos probablemente tengan relación con el tipo y tamaño del núcleo así como con el proceso genético que influye en su crecimiento.

Las zonas de alta productividad marina favorecen la existencia de campos de nódulos debido a que una gran cantidad de materia orgánica es depositada sobre los sedimentos marinos estimulando la bioturbación que es ejercida por organismos bentónicos los cuales realizan un proceso de elevación de los nódulos manteniéndolos en la superficie de los sedimentos (Von Stackelberg y Beiesdorf 1991).

En términos generales las fuentes de suministro de metales que forman los nódulos, son provenientes de fuentes hidrotermales (Carranza-Edwards *et al.* 1986; Carranza-Edwards *et al.* 1990) a lo largo de las dorsales oceánicas, de los aportes de elementos químicos provenientes de aguas y vientos continentales, precipitación de minerales contenidos en el agua marina (hidrogénicos), del aporte de elementos en la columna sedimentaria (diagenéticos) y de componentes químicos contenidos en organismos marinos los cuales se precipitan al fondo oceánico con la muerte y descomposición de estos (Fig. 3).

TEXTURA

La textura superficial de los nódulos de manganeso es variable, ya que estas pueden ser lisas, rugosas y mixtas (Fig. 4 y Fig. 5), lo que implica que la superficie en contacto con el agua es lisa y la que se encuentra en contacto con el sedimento es rugosa. La morfología de los nódulos puede ser esferoidal, discooidal, cilíndrica o irregular. Ambas dependen de la génesis del nódulo y de la forma del núcleo, así como de las fracturas que presentan durante su formación.

MINERALOGÍA

Dentro de las fases de óxidos de Mn que se han encontrado se tienen los representados en la tabla 2, se muestran los principales picos de difracción de rayos X para estos minerales, así como los nombres más comunes para ellos.

Los minerales de manganeso que se han identificado y los cuales se asocian con diferentes procesos de formación, se encuentran: la Todorokita ($\text{Mn}^{2+}, \text{Ca}, \text{Mg}) \text{Mn}_3^{4+} \text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) formada por diagénesis óxica, Vernadita por precipitación hidrogénica y Birnesita ($\text{Na}, \text{Ca})_{0.5} (\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_2 \text{O}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$) por diagénesis subóxica y a partir de Todorokita por deshidratación; los minerales de hierro que se han reportado en costras y nódulos polimetálicos son Goethita (FeOOH), Lepidocrocita (González *et al.* 2010), Hematita (Fe_2O_3) y Ferroxyhita (Canet

Figura 3. Modelo hidrogenético de los nódulos de ferromanganeso con fuente magmática de metales (Modificado de Martínez y Lunar 1992).

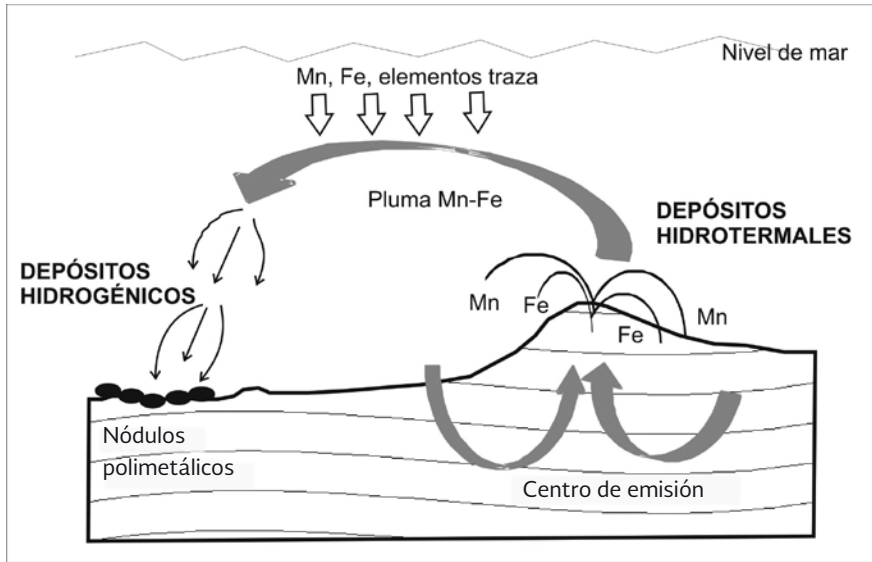
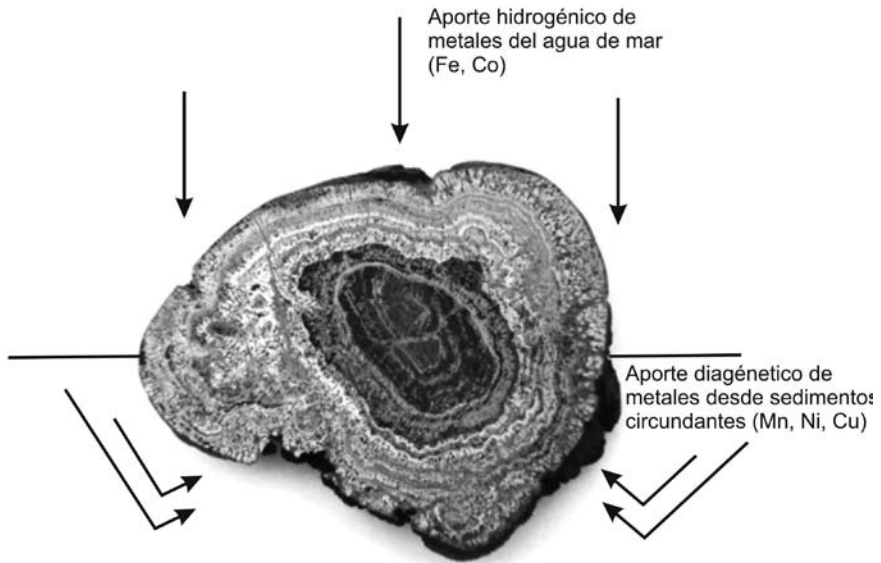


Figura 4. Textura lisa (izquierda), rugosa (derecha) en nódulos MIMAR VI.



et al. 2008).

Figura 5. Nódulo de Mn con textura mixta (lisa-rugosa) y composición diferente en la parte superior e inferior (nódulo de MIMAR VI en esquema propuesto por Cronan 2010).



GEOQUÍMICA

El estudio de elementos mayores, traza y tierras raras ha sido indispensable para obtener clasificaciones genéticas de los yacimientos marinos de manganeso, las primeras clasificaciones (Fig. 6 y Fig. 7) fueron propuestas por Bonatti *et al.* (1972), y posteriormente aplicadas y modificadas por Toth (1980), Crerar *et al.* (1982) y Nath *et al.* (1997). Estas clasificaciones toman en cuenta el origen de los depósitos marinos de manganeso y los divide en tres tipos genéticos: hidrotermal, hidrogénico y diagénético, los criterios con los que se obtienen los diversos campos dentro de los diagramas de clasificación se basan en las concentraciones de elementos mayores, traza y tierras raras.

La geoquímica de sedimentos próximos a la Isla Clarión permite establecer grupos en función de procesos hidrotermales, que presentan una alta densidad de nódulos con nódulos ricos en Fe y Co y de nódulos con altas concentraciones de Mn, Ni y Cu (Rosales-Hoz y Carranza-Edwards, 1993).

Tabla 2. Mineralogía de nódulos polimetálicos (tomada de Schulz y Zabel 2006).

Óxidos de Mn	Picos DRX				Mineral
10 Å manganato	9.7 Å	4.8 Å	2.4 Å	1.4 Å	Todorokita, Buserita, 10 Å Manganita, Birnesita.
7 Å manganato	7.3 Å	3.6 Å	2.4 Å	1.4 Å	7 Å Manganita.
δMnO_2			2.4 Å	1.4 Å	Vernadita

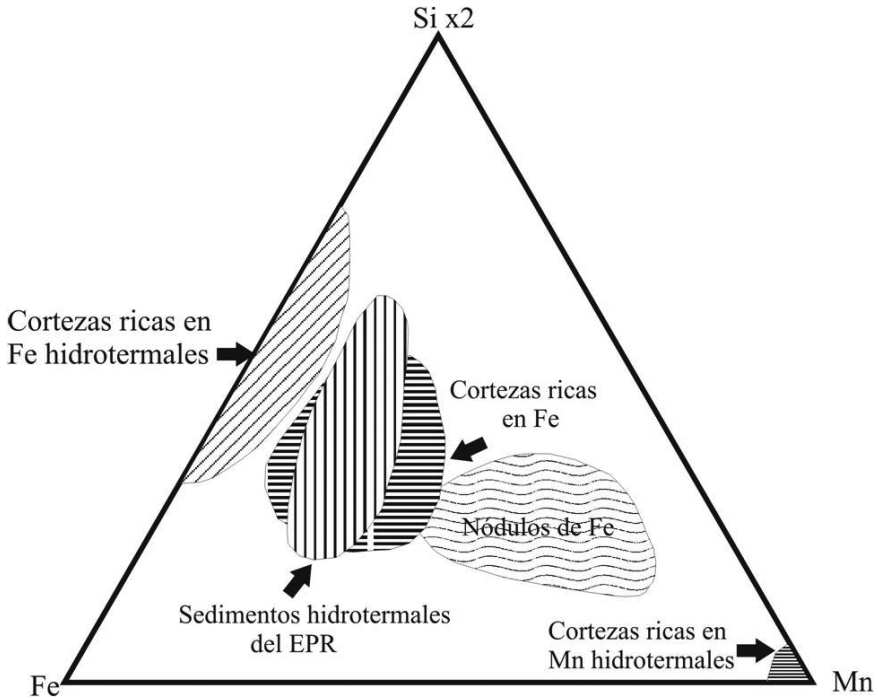
El estudio de las tierras raras ha sido de gran utilidad para establecer las condiciones redox en los ambientes de depósito de los nódulos polimetálicos, el principal indicador de estas condiciones es la relación Ce/La utilizada incluso para trazar la trayectoria de las masas de agua de fondo en los Océanos Pacífico y Atlántico (Glasby 1987, Kasten *et al.* 1998).

La composición química de los nódulos polimetálicos está relacionada con diversos factores entre los que se encuentran la productividad en aguas superficiales, en donde se ha observado la abundancia en Sc, Cr, Fe, Co, As, Hf, Th, REE y Ce/La en zonas de baja productividad y de Mn, Ni, Cu, Zn y Ba en zonas de alta productividad en el Pacífico (Glasby 1987).

CRECIMIENTO DE NÓDULOS

De acuerdo con Glasby (2006) los nódulos polimetálicos, presentan una tasa de crecimiento de alrededor de 0.8 mm/M.a. Los primeros métodos utilizados en la datación de los nódulos incluyen métodos paleontológicos y más recientemente radiométricos. Uno de los primeros métodos radiométricos utilizados fue el de K/Ar datando los núcleos volcánicos de nódulos refiriéndose a datación con métodos paleontológicos, se han establecido bajas tasas de crecimiento para las capas superficiales (1.0-6.7 mm /M.a.) pero altas tasas de crecimiento para las capas interiores (39 mm/M.a.). En el Pacífico central mediante el uso de radiolarios se infiere que el crecimiento de los nódulos inició entre el Oligoceno Tardío y el Mioceno Temprano cerca de 23.7 M.a. y que las mayores tasas de crecimiento de los nódulos (2.5-3.7 mm/M.a.) ocurrieron durante el Pleistoceno-Holoceno (1.8-0 M.a.). Mediante los métodos $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ se pueden datar muestras de edades entre 300 000

Figura 6. Diagrama ternario para diferenciar los depósitos marinos de manganeso basados en su concentración de Mn-Fe y Si x 2 (Toth 1980, modificado por Nath et al. 1997).



y 125 000 años, respectivamente que es equivalente a la superficie de 1-2 mm del nódulo. Por otro lado, el método ¹⁰Be permite datar hasta 10 M.a. que es equivalente a la profundidad de algunos centímetros en muchas muestras.

CONCLUSIONES

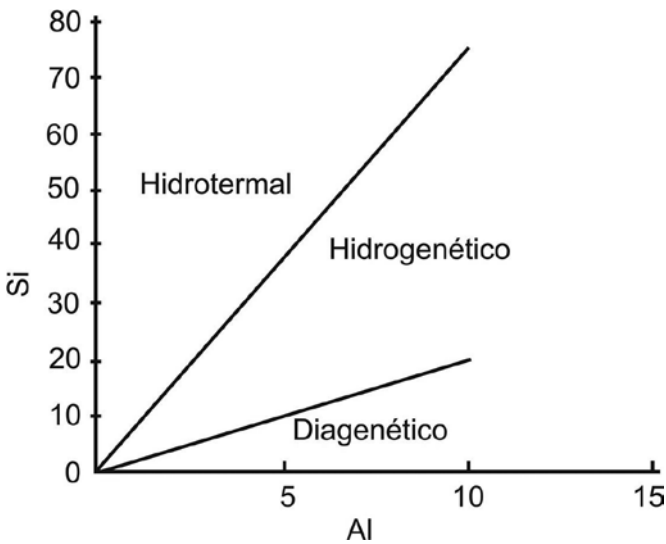
Los nódulos polimetálicos debido a su composición de óxidos de ferromanganeso, níquel, cobre, cobalto y otros metales son considerados un recurso importante de minerales para el futuro, ya que aun no es posible su explotación. No obstante desde la década de los 80's, existen consorcios mineros de países como Francia, Japón, Rusia y Estos Unidos de América, los cuales tienen ya denuncios para explotar las zonas consideradas mas ricas en nódulos de

interés económico; una de las cuales está en la región de la Fractura Clarión Clipperton, y la otra en la porción central del Océano Índico.

Sobre los efectos ambientales que podrían ocasionar las actividades de exploración y explotación de los recursos minerales de los fondos marinos, son inciertos debido a que no hay suficiente información sobre las posibles afectaciones a la biodiversidad marina. No obstante, es de esperarse que la explotación a escala industrial, produzca grandes alteraciones en el medio marino, debido a que la remoción de los nódulos removería a los sedimentos y a las comunidades bentónicas asociadas con estos. Es por ello prioritario el seguimiento de la investigación de los fondos marinos de la Zona Económica Exclusiva de México.

Es importante tener en cuenta que aunque los recursos minerales ubicados en la ZEE del Pacífico, son muy atractivos y es importante evaluar los costos de remediación por su extracción, los cuales pueden ser mayores al ingreso generado.

Figura 7. Diagrama geoquímico de Al



AGRADECIMIENTOS

A las autoridades del Instituto de Ciencias del Mar y Limnología de la Universidad Nacional Autónoma de México por las facilidades brindadas para la realización de este trabajo. A la Mtra. Yolanda Hornelas Orozco por la microfotografía de la figura 2. A la DGAPA de la UNAM por su apoyo parcial con el proyecto PAPIIT IN105710 titulado “Investigación sobre el origen de nódulos polimetálicos y la composición de sedimentos asociados en el Pacífico Mexicano”.

BIBLIOGRAFÍA

- Abouchami, W., Galer, S.J.G. y Koschinsky, A. 1999. Pb and Nd isotopes in NE Atlantic Fe–Mn crusts: proxies for trace metal paleosources and paleocean circulation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 1489–1505.
- Banakar, V.K., Pattan J.N., y Jauhari P., 1989. Size, surface texture, Chemicals composition and mineralogy interrelations in ferromanganese nodules of Central Indian Ocean, *Indian. Jour. Mar. Sci.* 18 (3), 201.
- Bonatti, E.; Kraemer T. y Rydell, H. 1972. Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits. En Horn, D.R. (eds.), *Ferromanganese deposits on the ocean: Harriman, Aren House*, pp. 149–166.
- Canet, C., Prol-Ledesma, R.M., Bandy, W.L., Schaaf, P., Linares, C., Camprubí, A., Tauler, E. y Mortera-Gutiérrez, C. (2008): Mineralogical and geochemical constraints on the origin of ferromanganese crusts from the Rivera Plate (western margin of Mexico). *Marine Geology*. 251, pp. 47–59.
- Carranza-Edwards, A., Rosales-Hoz, L., Villaseñor M.G., R. Lozano S.C. y Y. H. O., 1986. Sulfuros metálicos submarinos al sur de la Península de Baja California, México. *An. Inst. Cienc. del Mar y Limnol., Univ. Nal. Autón. México*, 13(1):287-296.
- Carranza Edwards, A., Márquez A.Z. y Morales E.A., 1987. Distribución y características físicas externas de nódulos polimetálicos en el sector central del Pacífico Mexicano. *Bol. Mineral.*, 3(1):78-94.
- Carranza Edwards A., Rosales Hoz, L., Aguayo J.E., Hornelas Y. y Lozano, R. 1990. Geochemical study of hydrothermal core sediments and rocks from the Guaymas Basin, Gulf of California. *Applied Geochemistry*, 5:77-82.
- Claude, C., Suhr, G., Hofmann, A.W. y Koschinsky, A., 2005. U–Th chronology and paleoceanographic record in Fe–Mn crusts from the NE Atlantic over the last 700 ka. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 4845–4854.

- Crerar, D.A.; Namson, J.; Chyi, M.S.; Williams, L. y Feigenson, M.D. 1982. Manganiferous cherts of the Franciscan assemblage: I. General geology, ancient and modern analogues, and implications for hydrothermal convections at ocean spreading centers. *Economic Geology*. Vol. 77, pp. 519-540.
- Cronan D.S. 2010. Manganese Nodules; En: *Marine Chemistry and Geochemistry*, Kart K. Turekian (eds.), *Encyclopedia of ocean sciences*, 2nd Edición, 631 pp.
- Cronan, D.S. y Tooms J.S. 1969. The geochemistry of manganese nodules and associated pelagic deposits from the Pacific and Indian oceans. *Deep Sea Res.* 16:335-359.
- Francheteau, J., Needham, H.D.; Choukroune, P. Juteau, T. Seguret, M. Ballard, R.D. Fox, P.J. Normark, W. Carranza-Edwards, A., Córdoba, D. Guerrero, J. Rangin, C. Bougault, H. Cambon, P. y Hekinian, R. 1979. Massive deep-sea sulphide ore deposits discovered on the East Pacific Rise. *Nature*, 277:523-528.
- Glasby, G.P., Gwozdz, R., Kunzendorf, H., Friedrich, G. y Thijssen, T. 1987. The distribution of rare earth and minor elements in manganese nodules and sediments from the equatorial and SW Pacific. *Lithos* 20, 97-113.
- Glasby G.P. 2006. Manganese: Predominant Role of Nodules and Crusts. In: *Marine Geochemistry* Schulz Horst D. y Zabel Matthias (ed). 2nd revised, updated and extended edition. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Germany. 574p.
- González F.J., Somoza L., Lunar R., Martínez-Frías J., Martín Rubí J.A., Torres T., Ortiz J.E., Díaz-del-Río, V. 2010. Internal features, mineralogy and geochemistry of ferromanganese nodules from the Gulf of Cadiz: The role of the Mediterranean Outflow Water undercurrent. *Journal of Marine Systems* 80. P. 203-218.
- Hein, J.R., Bohrson, W.A., Schulz, M.S., Noble, M., Clague, D.A., 1992. Variations in the fine-scale composition of a central Pacific ferro-manganese crust: paleoceanographic implications. *Paleoceanography* 7, 63-77.
- Hein, J.R. 2001. Cobalt-rich ferromanganese crusts: global distribution, composition, origin and research activities. In: ISA (Ed) *Minerals other than polymetallic nodules of the International Seabed Area*. Workshop Report, Kingston, Jamaica: 188-272.
- Kasten S.; Glasby G.P. ; Schulz H.D. ; Friedrich G. y Andreev S.I. 1998. Rare earth elements in manganese nodules from the South Atlantic Ocean as indicators of oceanic bottom water flow. *Marine Geology* 146. pp 33-52.
- Knoop, P.A., Owen, R.M. y Morgan, C.L., 1998. Geochemical analysis of manganese nodules from the Clarion-Clipperton Zone of the north eastern Tropical Pacific Ocean, *Marine Geology*, 147, 1-12.
- Martínez Frías, J. y Lunar, R. 1992. Mineralizaciones hidrotermales submarinas. *Mundo Científico*, 128(12): 808- 815.

- Morgan Charles L. 2000. Resource Estimates of the Clarion –Clipperton Manganese Nodule Deposits., In: Handbook of Marine Mineral Deposits. Cronan David (Editor), 145-170 pp.
- Murray, J. 1878. On the distribution of volcanic debris over the seafloor of the oceans, its character, source and some of the products of its desintegration and decomposition. Proceeding Royal Society of Edinburgh, 9, 247-261.
- Murray, J. y Renard A.F., 1891. Deep sea deposits.HMSO. Rep.Sci.Results Explor. Voyage HMS Challenger, 1873-1876, 525pp.
- Murray, J. y Irvine, R. 1895. On the manganese oxide and manganese nodules in marine deposits. Transactions of the Royal Society of Edinburgh, 37, 721-742.
- Murray, J. y Renard, A.F. 1891. Report on the deep sea deposits. In: Thompson, C.W. (ed) Report of the voyage of the HMS Challenger, Eyre and Spottiswood, London, 525 pp.
- Nath, B.B., Pluger W.L. y Roelandts I.1997. Geochemical constraints on the hydrothermal origin of ferromanganese incrustations from the Rodriguez triple junction, Indian Ocean. In: Nicholson, K., Hein, J.R., Buchan, B., Dasgupta, S. (Eds.), Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits. Geological Society, London, (Special Publication 119), pp: 199-21.
- Rona, P.A. 2002. Marine minerals for the 21st century. Episodes, vol. 25, no. 1, 2-12.
- Rona P. A., 2008. The changing vision of marine minerals. Ore Geology Reviews 33, 618–666.
- Rosales Hoz, L. y Carranza Edwards A. 1990. Polymetallic Nodule Study from the Oceanic Area near Clarion Island Mexico. Marine Mining. Volume 5, pp. 355-364.
- Rosales-Hoz, L. and A. Carranza-Edwards., 1993. Geochemistry of deep-sea surface sediments from the Pacific manganese nodule province near Clarion Island, Mexico. Marine Georesources & Geotechnology, 11:201-211.
- Toth, J.R. 1980. Deposition of submarine crust rich in manganese and iron. Geological Society. American Bulletin. I, Vol. 91, pp. 44-54.
- Von Stackelberg U. y Beiesrdorf H. 1991. The formation of manganese nodules between the Clarion and Clipperton fracture zones southeast of Hawaii. Marine Geology, 98. 411-423.