



Universidade de Brasília
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia

CROSTAS FERROMANGANESÍFERAS E SEDIMENTOS CARBONÁTICOS DA
ELEVAÇÃO DO RIO GRANDE: INTERPRETAÇÕES PALEOCEANOGRÁFICAS E
GEOLÓGICAS

Isabela Moreno Cordeiro de Sousa

Orientador: Roberto Ventura Santos

TESE DE DOUTORADO N° 155

Brasília, 16 de maio de 2019



Universidade de Brasília
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia

CROSTAS FERROMANGANESÍFERAS E SEDIMENTOS CARBONÁTICOS DA
ELEVAÇÃO DO RIO GRANDE: INTERPRETAÇÕES PALEOCEANOGRÁFICAS E
GEOLÓGICAS

Tese de Doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Geologia (Área de concentração:
Geoquímica), do Instituto de
Geociências da Universidade de
Brasília (UnB) para obtenção do título
de Doutora em Geologia.

Brasília, 16 de maio de 2019

ISABELA MORENO CORDEIRO DE SOUSA

CROSTAS FERROMANGANESÍFERAS E SEDIMENTOS CARBONÁTICOS DA
ELEVAÇÃO DO RIO GRANDE: INTERPRETAÇÕES PALEOCEANOGRÁFICAS E
GEOLÓGICAS

Comissão examinadora

Prof. Dr. Roberto Ventura Santos (Orientador) – UnB

Prof. Dr. Martin Bernard Roddaz – UnB

Prof. Dr. Tristan Charles Clitandre Rousseau – UFC

Prof. Dr. Cristiano Mazur Chiessi – USP

Suplentes

Dr. José Adilson Cavalcante – CPRM

Prof. Dr. Peter Christian Hackspacher – UNESP

Profa. Dra. Adriana Horbe - UnB

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais por me transmitirem a leveza de uma vida dedicada ao aprendizado constante. Agradeço ao meu irmão por desafiar minhas opiniões e me fazer repensar verdades absolutas. Agradeço ao Bernardo por me ensinar a ignorar a ansiedade de todos os dias. Agradeço ao meu orientador, Roberto Ventura Santos, por me mostrar a importância da proposição de perguntas científicas e por ter me acompanhado com bom humor e muita paciência durante quatro anos. Agradeço ao professor Nilson F. Botelho por sua generosidade e compreensão durante o período em que fui servidora do Laboratório de Microsonda Eletrônica da UnB e aluna do programa de pós-graduação. Gostaria também de agradecer ao professor Dermeval A. do Carmo, que me acolheu em seu laboratório e me inspira a desenvolver projetos de pesquisa com mais dedicação, prezando pelo rigor metodológico e incentivando colaborações nacionais e internacionais. Agradeço aos meus companheiros do Laboratório de Microsonda Eletrônica, Jacqueline, Pedro, Mateus e Iris, por dividirem comigo os afazeres e as festas da sonda. Por fim, agradeço aos professores Andrea Koschinsky e Michael Bau que me receberam na Jacobs University Bremen. Esta tese teve apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), por meio do edital IODP/CAPES 38/2014, processo 88887.091710/2014-01, e por meio do edital 47/2017, processo 88881.188635/2018-01.

RESUMO

A Elevação do Rio Grande (ERG) é a maior feição topográfica assísmica do oeste do Atlântico Sul. A ERG está localizada em uma posição geográfica estratégica para estudos oceanográficos por estar sob a influência de massas d'água provenientes do Atlântico Norte e da Antártica. Crostas ferromanganesíferas dragadas das escarpas do Lineamento Cruzeiro do Sul, um rifte abortado que divide a ERG em duas porções, revelam que as margens da elevação são áreas favoráveis à precipitação de crostas ferromanganesíferas desde o Mioceno. Ao menos dois episódios de formação de crosta ferromanganesífera ocorreram: um anterior e outro posterior a evento de fosfatização que ocorreu há cerca de 15 Ma na região. As condições sub-óxicas impostas pelo evento de fosfatização promoveram a recristalização das crostas preexistentes, sua impregnação por carbonato fluorapatita e a formação dos fosforitos, datados em ~15 Ma por $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e pela presença de foraminíferos que surgiram no Mioceno em meio à matriz fosfática. Retomadas as condições oxidantes, teve início o segundo episódio de formação que perdura até hoje, tendo em vista as idades estimadas por cronometria de Co.

Apesar da ampla distribuição geográfica, as amostras de crostas ferromanganesíferas formadas após o evento de fosfatização são homogêneas: todas as amostras estudadas são de origem hidrogenética, o que significa que são óxi-hidróxidos precipitados a partir da água do mar, sem influência de fluidos hidrotermais ou águas intersticiais nos sedimentos. Razões Mn/Fe de amostras não fosfatizadas variam de 1.05 a 1.41 e o conteúdo de metais base se assemelha ao conteúdo de crostas hidrogenéticas em outras partes do mundo (Co=0.65 – 1.04 wt.%, Zn=0.04-0.06 wt.%, Cu=0.02-0.06 wt.% and Ni=0.29-0.48 wt.%). Resultados de difração de raios-x mostram que as crostas não fosfatizadas são compostas de Fe-vernadita, enquanto amostras fosfatizadas apresentam calcita, carbonato fluorapatita e 10\AA -manganato, formado em condições sub-óxicas por recristalização de fases de Mn de baixa cristalinidade. O ϵNd de crostas da ERG é mais negativo que de amostras do Pacífico central, possivelmente pela ERG estar sob influência da NADW (North Atlantic Deep Water), massa d'água de assinatura isotópica de Nd bastante negativa. O conteúdo de Ce (1425 - 1929 ppm), Th (25-47 ppm) e Te (60-95 ppm) é alto nas crostas da ERG possivelmente em consequência das águas do Atlântico serem oxigenadas, jovens e com alto aporte de terrígenos, respectivamente. Atualmente, enquanto crostas precipitam nas escarpas da ERG ocorre deposição e acumulação de calcita biogênica a uma taxa de 0.5 cm/ky no topo da ERG e a 1.8 cm/ky dentro do Lineamento Cruzeiro do Sul. As assembleias são dominadas por foraminíferos planctônicos e o registro sedimentar dos últimos 8 Ma mostra um enriquecimento progressivo em ^{13}C em águas rasas, não observado em águas intermediárias.

Palavras-chave: Elevação do Rio Grande, Crostas ferromanganesíferas, Fosfatização.

ABSTRACT

The Rio Grande Rise (RGR) is the largest aseismic topographic feature in the South Atlantic Ocean. It is a key point for oceanographic studies because of its geographic position under the influence of northern (North Atlantic) and southern (Antarctic) sourced water masses. Ferromanganese crusts dredged from the escarpments of Cruzeiro do Sul lineament, an aborted rift that divides the Rio Grande Rise into two portions, show that the edges of the rise are favorable areas for ferromanganese crust precipitation since the Miocene. There are at least two episodes of crust formation: one prior to a phosphatization event that happened around 15 Ma., and one after the phosphatization event. Sub-oxic conditions imposed by the phosphatization event recrystallized preexisting crusts, forming 10 Å-manganate in expense of lower crystallinity Mn-phases and impregnating them with carbonate fluorapatite. The phosphatization was dated by $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in phosphorites and by the presence of Miocene foraminifera within the phosphorites. Co chronometry data indicate that oxic conditions were resumed after the phosphatization, allowing the second episode of crust formation to start. Despite the wide geographic distribution of the samples, ferromanganese crusts that formed after the phosphatization are homogeneous: all samples are hydrogenetic, meaning they are seawater sourced oxy-hydroxide precipitates, not derived from hydrothermal fluids nor pore waters. Mn/Fe ratios of non-phosphatized crusts vary from 1.05 to 1.41 and base metals contents resemble hydrogenetic crusts described in other parts of the world (Co=0.65 – 1.04 wt.%, Zn=0.04-0.06 wt.%, Cu=0.02-0.06 wt.% and Ni=0.29-0.48 wt.%). ΣREE (2166 - 2841 ppm), Th (25-47 ppm) and Te (60-95 ppm) are notably higher than values reported for samples from the Pacific. XRD results reveal that non-phosphatized samples consist of Fe-vernadite and phosphatized samples, in addition to carbonate fluorapatite and calcite present a stable 10 Å Mn-phase, formed under sub-oxic conditions in expense of a preexisting lower crystallinity Mn-phase. ϵNd of ferromanganese crusts in the Atlantic present lower values than samples from central Pacific, possibly because the RGR is under the influence of NADW (North Atlantic Deep Water), a very negative water mass in terms of ϵNd . Ce (1425 - 1929 ppm), Th (25-47 ppm) and Te (60-95 ppm) are high in RGR crusts, possibly due to highly oxygenated waters, that are also young and with greater riverine input. Precipitation of ferromanganese crusts is currently happening along the slopes of Cruzeiro do Sul lineament, at the same time biogenic carbonate accumulates on the surface of the rise at a 0.5 cm/ky rate, and at a rate of 1.8 cm/ky at the bottom of Cruzeiro do Sul lineament. Both assemblages are dominated by planktic foraminifera that show a progressive enrichment in ^{13}C of surface waters during the last 8 Ma, not observed in intermediate waters.

Keywords: Rio Grande Rise, Ferromanganese crusts, Phosphatization.

SUMÁRIO

Apresentação	10
CAPÍTULO 1 : Introdução e Área de Estudo	12
1.1 Introdução	12
1.2 Objetivos	14
1.3 Evolução geológica da Elevação do Rio Grande	14
1.4 Dinâmica de massas d'água na porção oeste do Atlântico Sul	17
CAPÍTULO 2 : Revisão bibliográfica	20
2.1 Crostas ferromagnesíferas: histórico de pesquisa e ocorrências nos oceanos	20
2.2 O uso de isótopos de Nd em crostas ferromanganesíferas como traçador de massas d'água e de paleocirculação oceânica	27
2.3 $\delta^{13}\text{C}$ no Atlântico Sul	28
2.4 $\delta^{18}\text{O}$ no Atlântico Sul	29
CAPÍTULO 3 : Métodos	31
3.1 Expedição e coleta de amostras	31
3.2 Petrografia	32
3.3 Análise em microsonda eletrônica	33
3.4 Difração de raios-x	33
3.5 Análise por ICP-MS e ICP-OES	34
3.6 Subamostragem de crostas ferromanganesíferas para análise em perfil	34
3.7 Cronometria de Co	35
3.8 Análises de $^{143}\text{Nd}/^{147}\text{Nd}$	35
3.9 Análises de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	36
3.10 Preparação de amostras e triagem do conteúdo fossilífero dos testemunhos MD11-L2P3 e MD11-L2P4	36
3.11 Determinação de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$	37
CAPÍTULO 4 : Composição química, mineralógica e estimativa de idade de crostas ferromanganesíferas da Elevação do Rio Grande	38
4.1 Crostas ferromanganesíferas da Elevação do Rio Grande: localização e descrição macroscópica	38
4.2 Crostas ferromanganesíferas da Elevação do Rio Grande: descrição microscópica e conteúdo fossilífero	41
4.3 Composição química pontual por Microsonda Eletrônica	48
4.4 Composição mineralógica das crostas ferromanganesíferas da ERG	49
4.5 Geoquímica das crostas ferromanganesíferas	51
4.6 Cronometria de Co na espessura total da crosta	56
4.7 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ no substrato	56
4.8 Análises de geoquímicas em perfil nas crostas	57
4.9 Cronometria de Co aplicada às amostras em perfil nas crostas	63
4.10 Composição de $^{143}\text{Nd}/^{147}\text{Nd}$ em perfil nas crostas	63

CAPÍTULO 5 : Geoqímica isotópica dos testemunhos MD11-L2P3 e MD11-L2P4	65
5.1 Localização dos testemunhos MD11-L2P3 e MD11-L2P4	65
5.2 Composição dos sedimentos	65
5.3 Resultados de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	66
5.4 Resultados de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$	68
CAPÍTULO 6 : Discussão	76
6.1 Subsidência da ERG	76
6.2 Idade de formação das crostas ferromanganesíferas	76
6.3 Química e classificação das crostas ferromanganesíferas	77
6.3 Variações químicas micrométricas	84
6.4 Análises em perfil nas crostas	84
6.5 Dinâmica de massas d'água na ERG: discutindo os resultados de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ nos testemunhos L2P3 e L2P4	90
CAPÍTULO 7 : Conclusões	92
7.1 Conclusões	92
7.2 Perspectivas de trabalhos futuros	94
REFERÊNCIAS	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1: Batimetria a partir de ETOPO1. A isolinha de 3600 metros é mostrada. ERGR: porção leste da Elevação do Rio Grande. WRGR: porção oeste da Elevação do Rio Grande. SPP: Platô de São Paulo (Constantino et al., 2017).....	12
Figura 1-2: Localização das costas ferromanganesíferas estudadas e dos testemunhos coletados na Elevação do Rio Grande.	13
Figura 1-3: Perfil S-N no flanco norte da porção oeste da ERG. O furo DSDP-516 foi feito em uma profundidade de 1313 m, penetrou 1250 m de carbonatos e 21 metros de basaltos santonianos-conacinianos (82-96 Ma). Sills vulcânicos são interpretados em meio à sequência eocênica (Mohriak et al., 2010).....	16
Figura 1-4: Perfil EW de massas d'água que interceptam a Elevação do Rio Grande. Notar a posição dos testemunhos MD11-L2P3 e MD11-L2P4, que serão estudados neste projeto (Lacasse et al., 2017).	18
Figura 1-5: A. Perfil S-N da composição de $\delta^{13}C$ do Oceano Atlântico (Fonte: http://science.whoi.edu/GG/demarara/MotivationMethods/KnorrDemeraraRise-MotivationMethods/Circulation.html); B. Perfil S-N de salinidade do Oceano Atlântico (Fonte: https://serc.carleton.edu/integrate/teaching_materials/earth_modeling/student_materials/unit8_article1.html); C. Perfil S-N de concentração de fosfato nas águas do Oceano Atlântico (Fonte: https://serc.carleton.edu/integrate/teaching_materials/earth_modeling/student_materials/unit8_article1.html).....	19
Figura 2-1: Nódulos de ferromanganesíferos na Bacia do Peru (Kuhn et al., 2017) ©BRG.....	21
Figura 2-2: Nódulos ferromanganesíferos as superfície da planície abissal da Zona Clarion-Clipperton, localizados na porção nordeste do Pacífico Central (Koshcinsky et al., 2018).	21
Figura 2-3: Crostas ferromanganesíferas. Fonte: http://www.jamstec.go.jp/gallery/e/geology/resource/004.html	22
Figura 2-4: Diagrama de formação de crostas e nódulos por precipitação a partir da água do mar e/ou a partir de água dos poros (Hein et al., 2013).	22
Figura 2-5: Diagrama pH vs pE de estabilidade do Fe em meio aquoso.....	23
Figura 2-6: Diagrama pH vs pE de estabilidade do Mn em meio aquoso.	24
Figura 2-7: Desenhos esquemáticos mostrando a organização espacial de camadas de octaedros [MnO ₂] em diferentes tipos de manganatos. O Mn ²⁺ central está cercado por 6 oxigênios em coordenação octaédrica. A ocorrência de sítios vazios e da substituição de Mn ²⁺ por Mn ³⁺ e Mn ⁴⁺ causa déficit de carga, que pode ser balanceado por cátions como Ni ²⁺ , Cu ²⁺ e outros (círculos pretos na imagem) entre camadas, no túnel ou nos octaedros. Kuhn et al. (2017) modificado de Manceau et al. (2012).	25
Figura 2-8: Modelo eletroquímico simplificado de adsorção de metais dissolvidos às fases de Fe e Mn na água do mar (Hein et al., 2013 modificado de Koschinsky & Halbach, 1995.	27
Figura 3-1: A e B. Draga circular utilizada na coleta de crostas ferromanganesíferas; C. Crostas ferromanganesíferas, D. <i>Piston Corer</i> CALYPSO; E. Testemunho de perfuração por sítion core. Fonte: CPRM.....	32
Figura 4-1: Localização das amostras de crostas ferromanganesíferas analisadas.....	39
Figura 4-2: A. Amostra ML77A. Crosta ferromanganesífera laminada desenvolvida sobre rocha sedimentar fosfatizada; B. Amostra DC38A. Crosta Fe-Mn botroidal desenvolvida sobre rocha sedimentar fosfatizada. A linha tracejada amarela mostra o contato da crosta com o substrato que se encontra impregnado por óxidos; C. Amostra DC61B. Fina camada de crosta ferromanganesífera sobre rocha vulcânica; D. Amostra DC25C. Crosta ferromanganesífera laminada desenvolvida sobre rocha sedimentar fosfatizada; E. Amostra ML67B. Fina camada de crosta ferromanganesífera desenvolvida sobre crosta ferromanganesífera fosfatizada mais velha. A linha tracejada amarela indica o contato entre as duas gerações de crosta; F. Amostra DC25A. Crosta ferromanganesífera de formato irregular fosfatizada impregnando substrato fosfático.	40
Figura 4-3: Fotomicrografias da amostra ML77A; A. Resultado de EDS da matriz fosfatizada da amostra. Análise feita na matriz da área delimitada em vermelho; B. Foraminíferos bentônicos <i>Discocyclusina sp.</i> (1) e <i>Nummulites sp.</i> (2); C. Foraminíferos planctônicos <i>Orbulina sp.</i> (1) e <i>Globorotalia sp.</i> (2); D. Foraminíferos bentônicos <i>Discocyclusina sp.</i> (1) e <i>Nummulites sp.</i> (2); E. Foraminíferos planctônicos. <i>Globorotalia sp.</i> (1);	

F. Estrutura calcárea de algas coralinas; G. Imagem de elétrons retroespalhados da crosta ferromanganesífera.	43
Figura 4-4: Fotomicrografias da amostra DC25A. A. Foraminíferos planctônicos em matriz fosfática/carbonática. <i>Morozovella sp.</i> (1); B. Indivíduo de parede muricada não identificado (<i>Globorotaloides? sp.</i>), em meio à matriz carbonática/fosfática; C. Foraminíferos em meio à matriz carbonática/fosfática impregnada por óxido de Mn; D. Foraminíferos planctônicos. <i>Globigerinatheka sp.</i> (1) e E. Resultados de EDS da matriz impregnada por óxido de Mn; F. Composição da matriz sem impregnação por óxidos.....	44
Figura 4-5: Fotomicrografias da amostra DC38A. A. Foraminíferos planctônicos em matriz fosfática/carbonática impregnados por óxidos de Mn; B. Foraminíferos planctônicos em matriz fosfática/carbonática. <i>Orbulina sp.</i> (1); C. Análise por EDS na matriz fosfática; D. Análise na carapaça de foraminíferos.....	45
Figura 4-6: Amostra ML39B; A. Fotomicrografia do substrato carbonático impregnado por óxidos e fosfato; B. Imagem de elétrons retroespalhados do substrato. Tons mais claros na imagem evidenciam as porções impregnadas por óxidos de Fe e Mn e fosfato; C. Testas de foraminíferos presas em meio à crosta ferromanganesífera.....	46
Figura 4-7: Amostra ML67B; A. Fotomicrografia mostrando matriz fosfatizada e óxidos.	47
Figura 4-8: Imagens de elétrons retroespalhados mostrando a textura da crosta na amostra ML77A. Variações de reflectância entre camadas micrométricas indicam variações composicionais.....	47
Figura 4-9: Difratoograma de amostras de crosta ferromanganesífera não fosfatizadas mostrando reflexões características em 2.45 e 1.45 Å do mineral Fe-vernadite ($\delta\text{-MnO}_2$). Calcita ocorre na amostra DC25C e quartzo na amostra DC38A.....	50
Figura 4-10: Difratoograma de amostras de crosta ferromanganesífera fosfatizadas. A reflexão em 10 Å continua evidente após o aquecimento da amostra a 105°C por 24 horas. A linha vermelha representa a amostra após o tratamento térmico. As reflexões de maior intensidade correspondem à carbonato fluorapatita (CFA) e calcita. Uma todorokita típica teria o pico em 2.44 mais semelhante ao exemplo no quadro (Wegorzewski, 2019 – comunicação pessoal).	51
Figura 4-11: Mn/Fe vs elementos constituintes das crostas ferromanganesíferas das escarpas do Lineamento Cruzeiro do Sul na Elevação do Rio Grande.	55
Figura 4-12: Diagrama de ETR e Y normalizados ao PAAS (Post Archean Australian Shale) das amostras dragadas do Lineamento Cruzeiro do Sul, na Elevação do Rio Grande.	56
Figura 4-13: A. Amostra HS-145a; B. Veio carbonático na amostra ML11D.	57
Figura 4-14: Idade do fosforito no substrato da amostra HS-145a e do veio carbonático na amostra ML11D.	57
Figura 4-15: Amostras selecionadas para análise em perfil. A. ML77A; B. DC10D; C. DC38A.	58
Figura 4-16: Detalhe da subamostragem feita nas amostras A.ML77; B. DC38A e C. DC10D.....	59
Figura 4-17: Conteúdo de P das camadas das amostras ML77A, DC10D and DC38A.....	61
Figura 4-18: Conteúdo ETR e Y das camadas individuais normalizados ao PAAS (Post Archean Australian Shale). A. ML77A; B. DC10D e C. DC38A.....	62
Figura 4-19: Anomalias de Ce e Y ao longo do perfil de análise. $Ce_{sn}^* = 0.5 * La_{sn} + 0.5 * Pr_{sn}$; $Y_{sn}^* = 0.5 * Ho_{sn} + 0.5 * Dy_{sn}$	62
Figura 4-20: ϵNd vs idades calculadas pelo cronômetro de Co (Puteanus & Halbach, 1988).	64
Figura 5-1: Localização dos testemunhos L2P3 e L2P4.....	66
Figura 5-2: Exemplos de foraminíferos bentônicos analisados. A, B and C: <i>Planulina sp.</i> D, E and F: <i>Cibicidoides sp.</i>	66
Figura 5-3: Idade da base dos testemunhos estimada por comparação ao histórico da água do mar de McArthur et al. (2012).	67
Figura 5-4: Resultados de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ em rocha total do testemunho L2P3.	73
Figura 5-5: Resultados de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ em rocha total do testemunho L2P4.	73
Figura 5-6: Resultados de $\delta^{13}C$ e $\delta^{18}O$ em foraminíferos bentônicos do testemunho L2P3.	74

Figura 5-7: Resultados de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ em foraminíferos bentônicos do testemunho L2P4.	74
Figura 5-8: Comparação entre análises de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ em rocha total e em foraminíferos bentônicos do testemunho L2P3.	74
Figura 5-9: Comparação entre análises de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ em rocha total e em foraminíferos bentônicos do testemunho L2P4.	75
Figura 6-1: Cronologia de eventos na ERG.	77
Figura 6-2: Diagrama ternário de classificação de crostas ferromanganesíferas (Bonatti et al., 1972).	78
Figura 6-3: Diagramas de classificação propostos por Bau et al. (2014). Y_{sn}/Ho_{sn} vs Ce_{sn}/Ce_{sn}^* , e Nd (ppm) vs Ce_{sn}/Ce_{sn}^* . SN: shale normalized, normalizado ao folhelho PAAS. $Ce_{sn}^*=0.5 La^{sn} + 0.5 Pr^{sn}$. As amostras caem no campo de composição hidrográfica, indicando que são precipitadas a partir da água do mar.	79
Figura 6-4: Enriquecimento das amostras em relação à crosta continental média (Wedepohl, 1995). O gráfico mostra a média dos valores encontrados para as amostras da ERG para cada um dos elementos normalizada à crosta continental.	82
Figura 6-5: Comparação entre crostas não fosfatizadas do Oceano Pacífico (Schmidt et al., 2014), do nordeste do Oceano Atlântico (Marino et al., 2017) e da Elevação do Rio Grande. Dados de Th não estão disponíveis para amostras do nordeste do Atlântico e dados de ETR não estão disponíveis para o Pacífico Norte.	83
Figura 6-6: Y/Ho vs Zr/Hf e Mn/Fe vs Th de amostras da ERG (este estudo) e amostras do Pacífico (Schmidt et al. 2014).	84
Figura 6-7: P vs ETR. Com exceção do Ce, em todos os gráficos os ETR têm uma correlação positiva com o P.	86
Figura 6-8: Mn vs P e Fe vs P, mostrando pontos espalhados no gráfico.	87
Figura 6-9: ETR e Y da camada mais externa (1 mm) de crosta das amostras ML77A, DC10D e DC38A. Valores normalizados à água do mar (Alibo & Nozaki, 1999).	87
Figura 6-10: P, Fe e Mn vs Zr/Hf, e P, Fe e Mn Y/Ho.	88
Figura 6-11: ϵNd vs P (Wt. %).	89
Figura 7-1: Diagrama esquemático das fases de crescimento de crostas ferromanganesíferas na ERG. Há cerca de 14 Ma o evento de fosfatização interrompeu o crescimento das crostas e as impregnou com carbonato fluorapatita.	93

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4-1: Coordenadas dos pontos de dragagem.....	38
Tabela 4-2: Características gerais das amostras de crosta ferromanganesífera. Espessura pulverizada indica quanto da amostra foi de fato pulverizada, medida do topo para a base.....	41
Tabela 4-3: Foraminíferos usados para bioestratigrafia das crostas ferromanganesíferas.	42
Tabela 4-4: Resultados de microsonda eletrônica (WDS) das camadas de crescimento da amostra ML77A.....	48
Tabela 4-5: Composição química de óxidos e da matriz de foraminíferos no substrato de crostas ferromanganesíferas. Resultados de microsonda eletrônica (WDS).	49
Tabela 4-6: Composição das crostas ferromanganesíferas da Elevação do Rio Grande.	52
Tabela 4-7: Resultados de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ do substrato carbonático fosfatizado e de veio carbonático.	56
Tabela 4-8: Composição de camadas individuais das amostras ML77A, DC10D and DC38A.....	59
Tabela 4-9: Taxa de crescimento de camadas individuais e idade estimada das crostas.....	63
Tabela 4-10: Resultados de Sm, Nd $^{147}\text{Sm}/^{147}\text{Sm}$ e $^{143}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$ das amostras ML77A, DC10D, DC38A e ML67B.	64
Tabela 5-1: Localização, profundidade e recuperação dos testemunhos L2P3 e L2P4.....	65
Tabela 5-2: $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em rocha total do testemunho L2P4.	68
Tabela 5-3: $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em rocha total do testemunho L2P3.	69
Tabela 5-4: $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ em foraminíferos bentônicos do testemunho L2P4.....	71
Tabela 5-5: $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ em foraminíferos bentônicos do testemunho L2P3.....	71

Apresentação

A presente tese de doutorado foi inicialmente pensada para investigar em detalhe a composição isotópica do Atlântico Sul registrada na carapaça de foraminíferos bentônicos e planctônicos na Elevação do Rio Grande. O objetivo central era verificar como foraminíferos bentônicos e planctônicos de profundidades variadas responderam a mudanças climáticas no intervalo amostrado pelos testemunhos. No entanto, à medida que avançamos na obtenção de dados de amostras de dois testemunhos coletados na Elevação do Rio Grande, observamos que a resolução temporal da amostragem não permitiria interpretações detalhadas, mas apenas sugestões sobre variações de longo prazo na composição isotópica de massas d'água presentes no Atlântico Sul. Por esse motivo, a proposta inicial do projeto foi alterada para incluir a investigação de crostas ferromanganesíferas, com o intuito de caracterizar sua composição, idade de formação e verificar se precipitados óxidos registram variações químicas no Atlântico durante o período de crescimento. Este trabalho foi desenvolvido de março de 2015 a abril de 2019, na Universidade de Brasília, com um intercâmbio de três meses na Jacobs University Bremen, Alemanha.

O Capítulo 1 apresenta o contexto geológico, evolução da Elevação do Rio Grande e a configuração de massas d'água na região. No Capítulo 2 fazemos uma revisão bibliográfica sobre química de crostas ferromanganesíferas e composição das águas do Oceano Atlântico. O Capítulo 3 descreve a coleta de amostras e lista os métodos analíticos empregados neste projeto. Os resultados de análises em crostas ferroamanganesíferas são apresentados no Capítulos 4 e os resultados de análises isotópicas realizadas em amostras dos testemunhos coletados na ERG são mostrados no Capítulo 5. No Capítulo 6 discutimos e interpretamos os resultados e no Capítulo 7 são apresentadas as conclusões e perspectivas de trabalhos futuros.

O projeto foi desenvolvido em colaboração com a CPRM que cedeu as amostras e forneceu informações sobre as expedições que as coletaram.

CAPÍTULO 1 : Introdução e Área de Estudo

1.1 Introdução

A Elevação do Rio Grande (ERG) é uma área de interesses estratégicos para o Brasil por razões econômicas e científicas. A ERG está localizada em águas internacionais, a 1500 km da costa do Rio de Janeiro (Figura 1-1), e foi alvo de expedição científica liderada pela CPRM (Serviço Geológico do Brasil) a bordo do navio Marion Dufresne, de 29 de junho a 24 de julho de 2011. Na ocasião, investigações geofísicas e geológicas foram realizadas, dentre elas, perfurações por *piston corer* e dragagem de amostras na superfície da ERG. Esta tese de doutorado foi desenvolvida para investigar parte do material amostrado pelo *piston corer* e examinar amostras de crostas ferromanganesíferas dragadas na ERG (Figura 1-2).

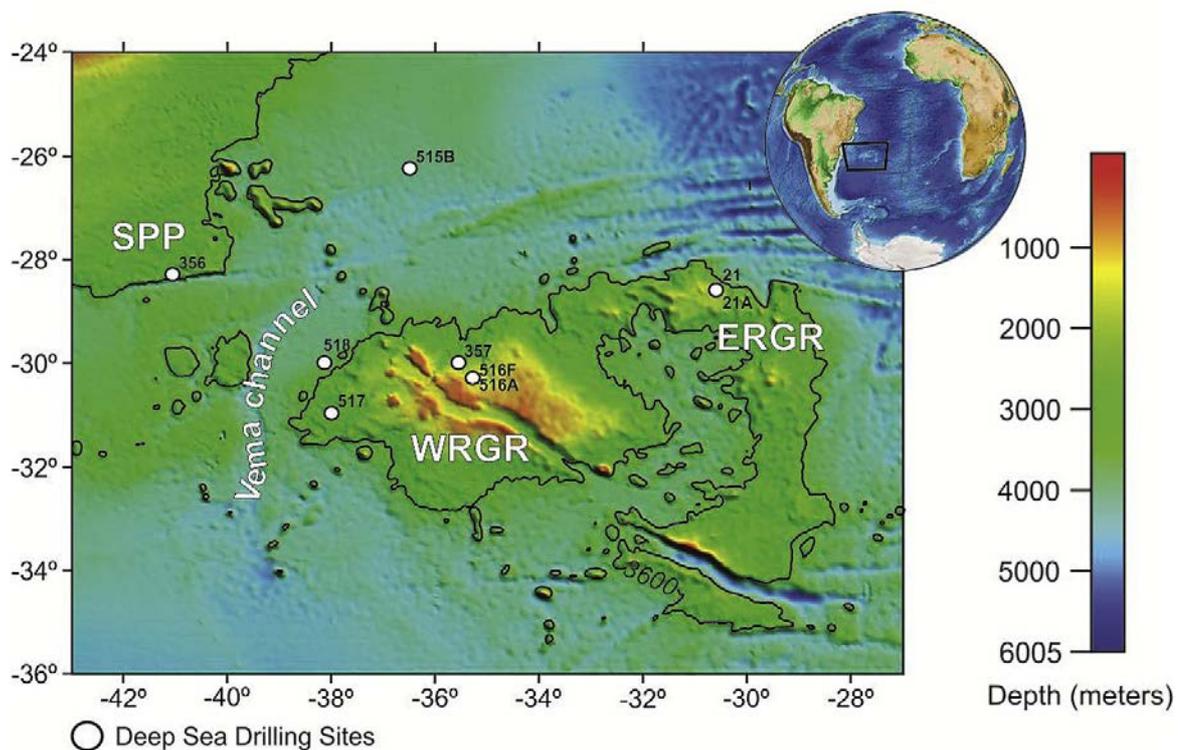


Figura 1-1: Batimetria a partir de ETOPO1. A isolinha de 3600 metros é mostrada. ERGR: porção leste da Elevação do Rio Grande. WRGR: porção oeste da Elevação do Rio Grande. SPP: Platô de São Paulo (Constantino et al., 2017).

O *piston corer* Calypso, a bordo do RV Marion Dufresne, é capaz de penetrar 75 m de uma só vez em sedimentos pouco consolidados, e foi utilizado durante a expedição realizada pela CPRM. Dois testemunhos serão analisados neste projeto, o MD11-L2P3 e o MD11-L2P4. O primeiro foi recuperado da superfície da ERG em sua porção norte a 919 m de profundidade, e o segundo amostrou a cobertura sedimentar no fundo do Lineamento Cruzeiro de Sul a 2680 m de profundidade. O testemunho MD11-L2P3 recuperou 48 m de sedimentos, enquanto o

testemunho MD11-L2P4 recuperou 18 m. Ambos consistem inteiramente de vazas calcáreas, dominadas por foraminíferos planctônicos.

As amostras coletadas ao longo dos dois testemunhos tiveram as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ medidas, para construção do modelo de idade, e foram analisadas para a determinação de $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ em rocha total e em foraminíferos bentônicos, com o intuito de verificar como a composição isotópica variou em massas d'água de diferentes profundidades.

Nas escarpas do Lineamento Cruzeiro do Sul – feição estrutural que secciona a ERG na direção NW-SE e a divide em porções norte e sul, inúmeras amostras de crosta ferromanganesífera foram recuperadas de cerca de 90 pontos de dragagem. Destas, selecionamos 15 amostras representativas para descrição macroscópica, petrográfica e para análises químicas e mineralógicas.

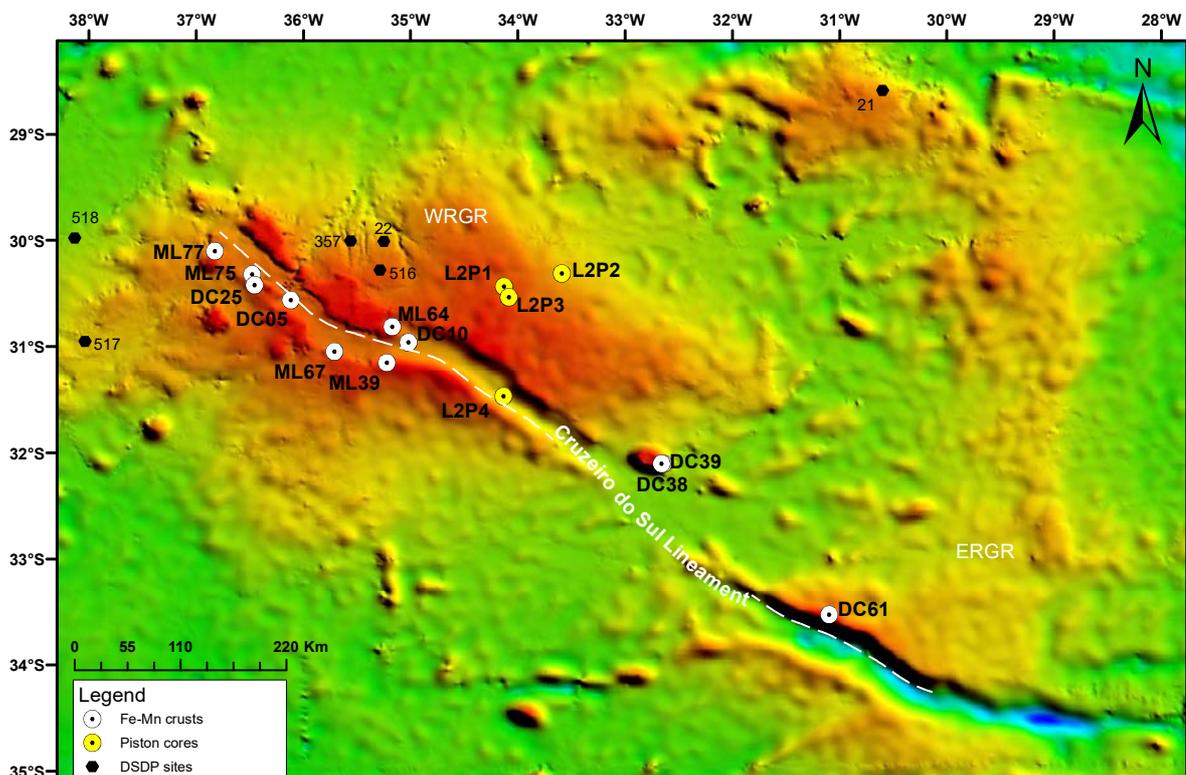


Figura 1-2: Localização das costas ferromanganesíferas estudadas e dos testemunhos coletados na Elevação do Rio Grande.

A ERG está localizada em uma posição estratégica para estudos paleoceanográficos, por estar sob influência de massas d'água provenientes do Atlântico Norte e da Antártica, que são fortemente afetadas por mudanças climáticas.

1.2 Objetivos

O objetivo geral do presente trabalho é construir um panorama da evolução geológica e oceanográfica da Elevação do Rio Grande durante o Cenozóico, a partir do registro sedimentar recuperado por testemunhos de perfuração e do registro químico contido nas camadas de crostas ferromanganesíferas, de forma a:

- 1) Estimar a idade de formação de crostas ferromanganesíferas e avaliar a partir de quando a ERG se tornou uma região propícia para a precipitação de óxi-hidróxidos de Fe e Mn;
- 2) Determinar a mineralogia de crostas ferromanganesíferas dragadas na superfície da ERG;
- 3) Quantificar o teor de metais de interesse econômico nas crostas ferromanganesíferas para verificar se existe real potencial econômico;
- 4) Verificar se crostas ferromanganesíferas registraram mudanças na composição isotópica de Nd da água do mar durante o seu crescimento;
- 5) Nas amostras dos testemunhos MD11-L2P3 e MD11-L2P4, verificar a composição de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ de rocha total (representativa de massas d'água rasas) e de foraminíferos bentônicos, de forma a avaliar

1.3 Evolução geológica da Elevação do Rio Grande

A Elevação do Rio Grande (ERG) está localizada entre as isócronas de 80-100 Ma e é a maior feição topográfica assísmica no oeste do Atlântico Sul. Localizada entre os paralelos 28° e 34°S, e os meridianos 28° e 40° W, a elevação é composta por duas porções de morfologia e história geológica distintas (Gamboa & Rabinowitz, 1984): a porção oeste (WRGR) e a porção leste (ERGR). A porção oeste da elevação é um platô de profundidade média de 2000 m, enquanto a porção leste é uma feição de morfologia alongada, no sentido norte-sul, paralela à cadeia mesoceânica atual (Figura 1-1).

A origem e a evolução da ERG ainda é controversa. Alguns autores sugerem que a Elevação do Rio Grande e a Cadeia Walvis – localizada em posição conjugada à ERG, do lado oposto da cadeia mesoceânica – teriam tido origem contemporânea, no início do afastamento das placas Sul-Americana e Africana, a partir de um hot spot localizado abaixo do centro de expansão do Atlântico Sul (Wilson, 1963, 1965; Dietz & Holden, 1970; Morgan, 1971). Le Pichon & Hayes (1971) sugeriram que as duas porções da ERG se formaram em uma cadeia transversa, ao longo de uma zona de fratura, e que a posição atual delas é consequência do rearranjo no padrão de abertura do Atlântico Sul. Já Kumar (1979) sugeriu origem comum para

a ERG e a cadeia Walvis, formadas pelo excesso de vulcanismo há cerca de 80-100 Ma em um segmento da mesoceleânica delimitado por zonas de fraturas.

Gamboa & Rabinowitz (1984) sugerem que a porção oeste da elevação foi soerguida durante extenso vulcanismo no Eoceno, quando também foram geradas inúmeras ilhas/montes oceânicos. Basaltos de cerca de 40 Ma foram interceptados em uma das sondagens do DSDP. Para esses mesmos autores, a porção leste da ERG é resultado de migração de um segmento da cadeia de expansão do Oceano Atlântico.

Algumas porções da WERG atingem profundidades mais rasas que 700 m, enquanto o assoalho oceânico ao redor está a 4000 m de profundidade (Gamboa & Rabinowitz, 1984). No sítio DSDP 516, perfuração no flanco norte da WERG alcançou o embasamento e amostrou basaltos de idade Santoniana-Coniaciniana (82-96 Ma) de assinatura química de basaltos do tipo MORB (Barker et al., 1981; Thompson et al., 1983; Weaver et al., 1983).

O lineamento Cruzeiro do Sul é uma proeminente estrutura que secciona a ERG no sentido NW-SE. Ele é interpretado como uma zona de cisalhamento localmente afetada por intrusões ígneas e movimentos transcorrentes (Souza et al., 1993). O lineamento estende desde a ERG até o Alto de Cabo Frio. Alguns autores sugerem que o lineamento é um rifte abortado, ramificado de uma junção tríplice no centro da bacia de Santos (Renne et al., 1999). Mohriak et al. (2010) sugerem que o rifte tenha se formado no Paleógeno/Neógeno em consequência do rearranjo de placas tectônicas.

Existem poucos dados na literatura acerca do embasamento de ERG, e nos trabalhos baseados em sísmica a superfície interpretada como embasamento é, na verdade, o embasamento acústico. O embasamento acústico é porção abaixo da última superfície refletora, que não é imageada por dados sísmicos, e que pode não refletir a base dos sedimentos (Constantino et al., 2017). Nos oceanos, presume-se que o embasamento é composto de basaltos originados nas cadeias mesoceleânicas, mas em algumas situações camadas de chert e de rochas vulcânicas intraplaca mascaram a real interface embasamento-cobertura sedimentar por serem altamente refletoras. De acordo com Kumar (1979), na ERG, o embasamento acústico não é claramente visível nos dados sísmicos por conta de uma camada refletora de calcário, de idade Santoniana, que mascara o embasamento da ERG.

Em síntese, o sítio 516F é a perfuração DSDP mais contínua e foi correlacionada com dados sísmicos por Gamboa & Rabinowitz (1984). A coluna estratigráfica indica que depois da formação do substrato basáltico da porção oeste da ERG no Cretáceo superior (Santoniano-Coniaciano), prevaleceu a sedimentação pelágica de calcários e margas que foram depositados sobre o embasamento vulcânico. No entanto, em meados do Eoceno ocorreu uma drástica

mudança no padrão de sedimentação e grandes quantidades de material terrígeno foram depositadas. Níveis de cinza vulcânica, turbiditos com fragmentos vulcânicos e brechas vulcânicas foram depositadas sobre as camadas sedimentares mais antigas. No fim do Eoceno, o aporte de terrígenos cessou e a sedimentação pelágica voltou a prevalecer na região (Figura 1-3). Rochas dragadas das escarpas de guyots e de montes submarinos que se erguem sobre a plataforma da ERG têm composição de basalto alcalino, característico de ilhas oceânicas e montes submarinos (OIB), bem distintos de basaltos de cadeias oceânicas (Fodor et al., 1977), e são evidência do magmatismo no Eoceno. Pela paleobatimetria, pelo registro sedimentar e pelo histórico de subsidência, Detrick et al. (1977) sugeriram que a ERG já ocupou posições bastante rasas, e partes dela podem ter até ficado acima do nível do mar.

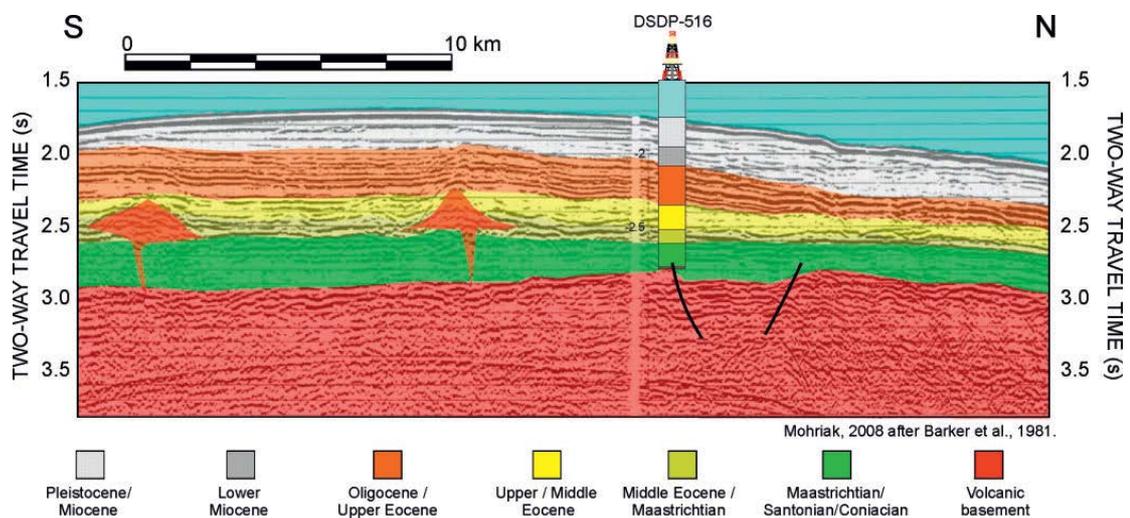


Figura 1-3: Perfil S-N no flanco norte da porção oeste da ERG. O furo DSDP-516 foi feito em uma profundidade de 1313 m, penetrou 1250 m de carbonatos e 21 metros de basaltos santonianos-coniacinianos (82-96 Ma). Sills vulcânicos são interpretados em meio à sequência eocênica (Mohriak et al., 2010).

O vulcanismo eocênico foi datado em 47 Ma por K-Ar em cristais de biotita preservados nos níveis de cinzas vulcânicas (Bryan & Duncan, 1983). A presença de cinzas indica vulcanismo subaéreo. Milliman (1983) relata que logo acima dos basaltos eocênicos há evidência de sedimentação em águas rasas, e nos sítios DSDP mais profundos (357) não há evidência de sedimentação subaérea.

O embasamento no sítio 516F foi datado por $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ e estima-se que tenha sido formado há cerca de 86 ± 4 Ma, o que está de acordo com a idade prevista para a região da ERG, estimada pela taxa de expansão do assoalho oceânico do Atlântico Sul (Musset & Barker, 1983). Atualmente, o embasamento se encontra a 2578 metros abaixo do nível do mar.

Em síntese, Gamboa & Rabinowitz propõem que a porção central da ERG foi formada em um centro de expansão do assoalho oceânico, em uma posição próxima ao nível do mar durante o Santoniano-Coniaciniano. Logo em seguida predomina sedimentação pelágica sobre a

crosta em processo de resfriamento e subsidência. No Eoceno inferior, uma anomalia termal provoca o arqueamento do substrato e diversos montes submarinos são formados em decorrência de magmatismo alcalino. As estruturas vulcânicas atingiram profundidades rasas e foram erodidas pela ação da água do mar. As atividades vulcânicas geraram fraturas, deslizamentos e fluxos turbidíticos, que eventualmente cessaram, e quando isso ocorreu os vulcões subsidiram e a sedimentação pelágica voltou a predominar na região. Durante o quaternário predominou sedimentação pelágica, praticamente livre de detreíticos.

1.4 Dinâmica de massas d'água na porção oeste do Atlântico Sul

Massas d'água são porções de água do mar com origem determinada e que se mantêm com temperatura e salinidade quase constantes durante um longo período de tempo. Diversas massas d'água convergem para o sudoeste do Atlântico Sul, e por isso a região é um importante alvo de projetos de perfuração com objetivos paleoceanográficos. Os flancos da ERG interceptam diversas massas d'água (Figura 1-4), que correm nas respectivas profundidades, (Stramma & England, 1999; Cirano et al., 2006):

- i) TW (Tropical Water): 0-100 m;
- ii) SACW (South Atlantic Central Water): 100-600 m;
- iii) AAIW (Antarctic Intermediate Water): 600-1200 m;
- iv) UCDW (Upper Circumpolar Deep Water): 1200-1550 m;
- v) NADW (North Atlantic Deep Water): 2300-3200 m;
- vi) LCDW (Lower Circumpolar Deep Water): 3200-4000 m;
- vii) AABW (Antarctic Bottom Water): abaixo de 4000m.

As espessuras listadas são aproximadas e correspondem à espessura total das massas d'água. Os contatos entre elas não são abruptos e nas interfaces de mistura, as águas assumem propriedades intermediárias.

A TW (tropical water), por ser uma água superficial, é caracterizada por elevadas salinidade (>36) e temperatura ($>20^{\circ}\text{C}$) (Emilson, 1961).

As águas da SACW circulam no giro subtropical do Atlântico Sul e têm propriedades relativamente uniformes. Sua curva T-S (temperatura x salinidade), é bem descrita como uma linha reta entre os pontos 5°C , 34.3 e 20°C , 36 (Stramma & England, 1999).

A AAIW é massa d'água superficial em torno do continente Antártico e tem um componente na direção norte. É uma massa d'água de baixa salinidade, baixa temperatura e que se forma em uma região que sequestra significantes quantidades de CO_2 da atmosfera (Hartin et al., 2011). Ela é caracterizada e identificada nos oceanos do hemisfério sul como uma massa

de baixa salinidade na coluna d'água no intervalo de 600 a 1200 m de profundidade. A AAIW tem origem no sudeste do Oceano Pacífico, por intensa mistura na Convergência Antártica.

As águas da UCDW são de baixa salinidade, fluem em direção ao Atlântico Norte, são pobres em oxigênio e ricas em nutrientes, quando comparadas a NADW. É uma das ramificações da CDW (Circumpolar Deep Water) que se divide em um fluxo superior e outro inferior (LCDW) quando encontra a NADW, por terem densidade semelhante (Reid et al., 1977). A UCDW é depletada em oxigênio por passar longos períodos sem contato com a atmosfera, ao circundar a Antártica. A NADW tem origem no extremo norte do Atlântico Norte e flui em direção ao Atlântico Sul. Tem alta salinidade e oxigênio.

A AABW tem baixa salinidade, baixa temperatura e alta sílica, circula abaixo de 4000 m, é originária do sul do Atlântico Sul e flui em direção ao Norte. Próximo à ERG, os canais de Vema e Hunter são as principais vias de fluxo da AABW em direção ao Norte (Kaji et al., 2011).

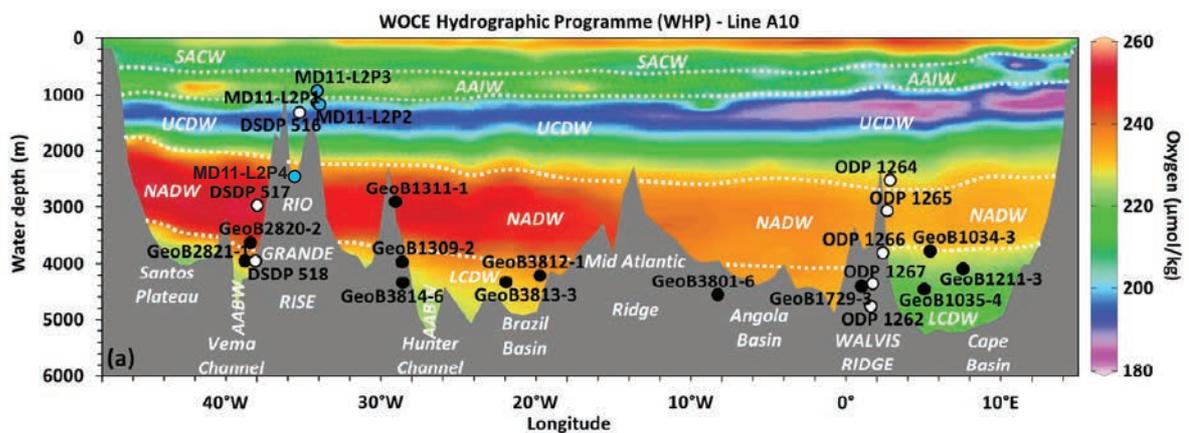


Figura 1-4: Perfil EW de massas d'água que interceptam a Elevação do Rio Grande. Notar a posição dos testemunhos MD11-L2P3 e MD11-L2P4, que serão estudados neste projeto (Lacasse et al., 2017).

Na porção oeste do Atlântico Sul, a coluna d'água é bastante estratificada. Como características físico-químicas das massas d'água são conhecidas (Figura 1-5), o estudo de minerais autigênicos pode fornecer importantes informações sobre a atuação de diferentes massas d'água na região.

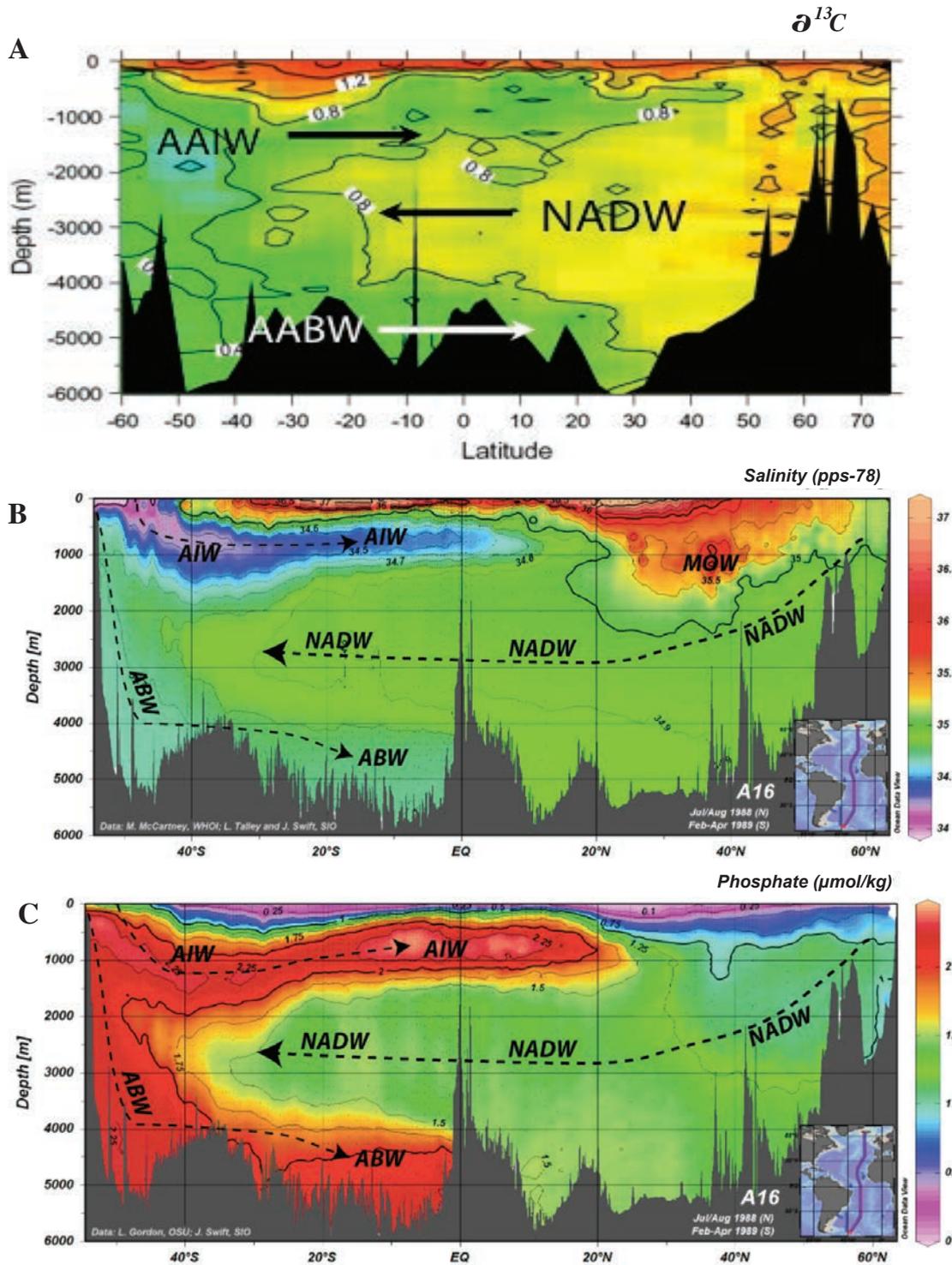


Figura 1-5: A. Perfil S-N da composição de $\delta^{13}C$ do Oceano Atlântico (Fonte: <http://science.whoi.edu/GG/demarara/MotivationMethods/KnorrDemeraraRise-MotivationMethods/Circulation.html>); B. Perfil S-N de salinidade do Oceano Atlântico (Fonte: https://serc.carleton.edu/integrate/teaching_materials/earth_modeling/student_materials/unit8_article1.html); C. Perfil S-N de concentração de fosfato nas águas do Oceano Atlântico (Fonte: https://serc.carleton.edu/integrate/teaching_materials/earth_modeling/student_materials/unit8_article1.html).

CAPÍTULO 2 : Revisão bibliográfica

2.1 Crostas ferromangnesíferas: histórico de pesquisa e ocorrências nos oceanos

Crostas e nódulos ferromangnesíferos são precipitados óxidos amplamente distribuídos na litosfera (Manheim & Lane-Bostwick, 1989). Cientistas já no fim do século XVIII e no início do século XIX reconheceram que óxidos de Mn são praticamente onipresentes nos oceanos. Até o fim dos anos 1970, crostas não eram distinguidas de nódulos e eram comumente chamadas de nódulos de montes submarinos (Hein et al., 2000). No entanto existem significativas diferenças entre as duas classificações. Nódulos normalmente nucleiam em torno de pequenos fragmentos de ossos, rochas ou grãos, por processos diagenéticos e hidrogenéticos. Nos nódulos, camadas denominadas hidrogenéticas se formam como resultado da precipitação de fases a partir da água do mar rica em oxigênio, enquanto camadas diagenéticas se formam a partir da água pobre em oxigênio nos poros do substrato (Burns & Burns, 1978; Glasby, 2006; Bodeř et al., 2007; Hein & Koschinsky, 2013; Wegorzewski & Kuhn, 2014). Nódulos tendem a ocorrer em planícies abissais (Figura 2-1 e Figura 2-2), em meio a sedimentos inconsolidados, na interface sedimento-água (Hein et al., 2000). Já as crostas aderem a substratos rígidos (Figura 2-3), precipitando sobre rochas por processos essencialmente hidrogenéticos (Hein et al., 2000, Kuhn et al., 2017) (Figura 2-4). Tais diferenças na fonte de metais (água do mar vs. água dos poros do substrato inconsolidado) exercem forte controle sobre a mineralogia, por conta do potencial de oxidação. Vernadita é o mineral mais comum em crostas precipitadas em ambientes oxidantes, enquanto todorokita se forma preferencialmente em condições sub-óxicas, como no caso da precipitação denominada diagenética (Hein et al., 2000).

As ocorrências mais conhecidas de nódulos são na Bacia do Peru (Figura 2-1), na zona Clarion-Clipperton (NE do Oceano Pacífico, Figura 2-2), na região das Ilhas Cook, na Bacia do Oceano Índico e no Mar Báltico (Kuhn et al., 2017). Já as crostas ocorrem em montes submarinos, cadeias oceânicas e platôs submarinos. No Oceano Pacífico existem quase 50.000 montes submarinos, onde existem condições favoráveis para a precipitação. Nos oceanos Atlântico e Índico, os montes submarinos são menos numerosos e crostas ocorrem associadas a cadeias mesoceânicas. No entanto, em cadeias mesoceânicas existe uma tendência das crostas apresentarem um componente hidrotermal, que altera a composição puramente hidrogenética. As crostas mais bem estudadas ocorrem na Zona Econômica Exclusiva de países da Micronésia, nas ilhas Marshall e no Havaí (Hein et al., 2000). No Atlântico, as crostas mais estudadas ocorrem nas Ilhas Canárias (Marino et al., 2017) e em outros montes submarinos na porção leste do Atlântico Norte (Koschinsky et al., 1995).

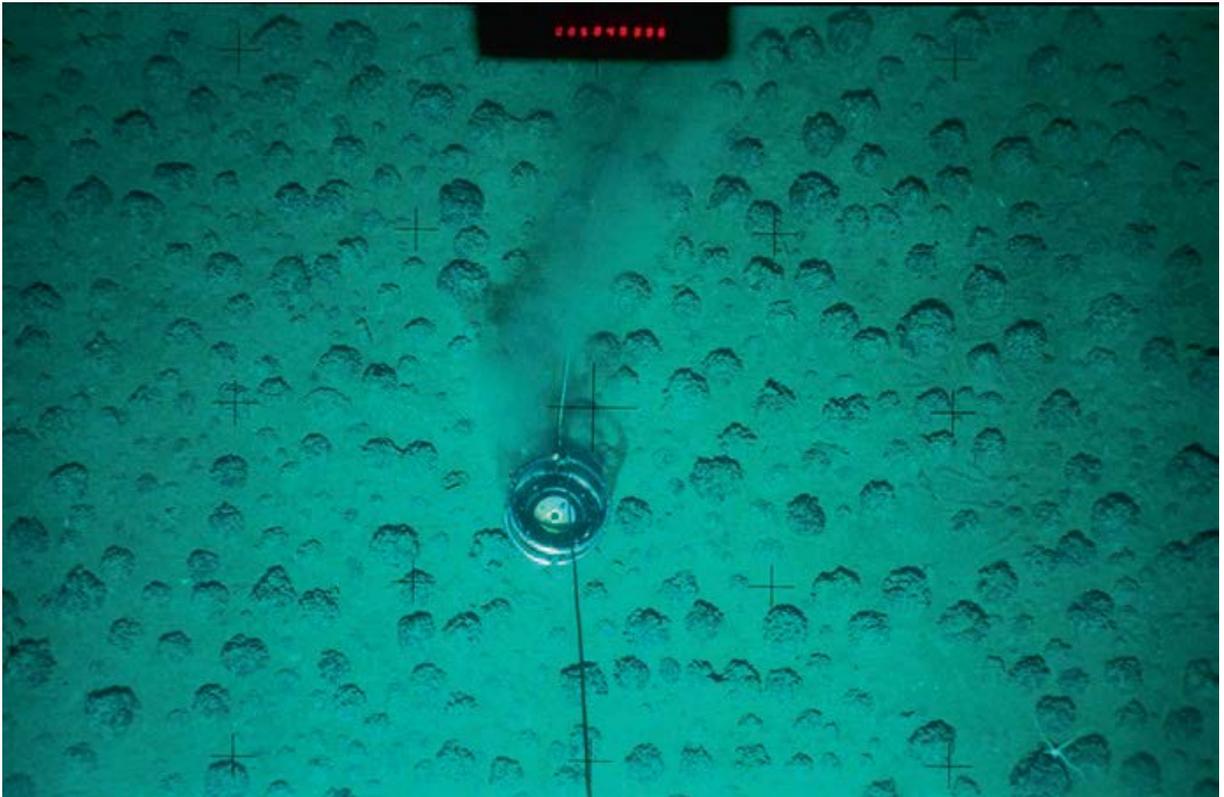


Figura 2-1: Nódulos de ferromanganesíferos na Bacia do Peru (Kuhn et al., 2017) ©BRG.



Figura 2-2: Nódulos ferromanganesíferos as superfície da planície abissal da Zona Clarion-Clipperton, localizados na porção nordeste do Pacífico Central (Koshcinsky et al., 2018).



Figura 2-3: Crostas ferromanganesíferas. Fonte: <http://www.jamstec.go.jp/gallery/e/geology/resource/004.html> .

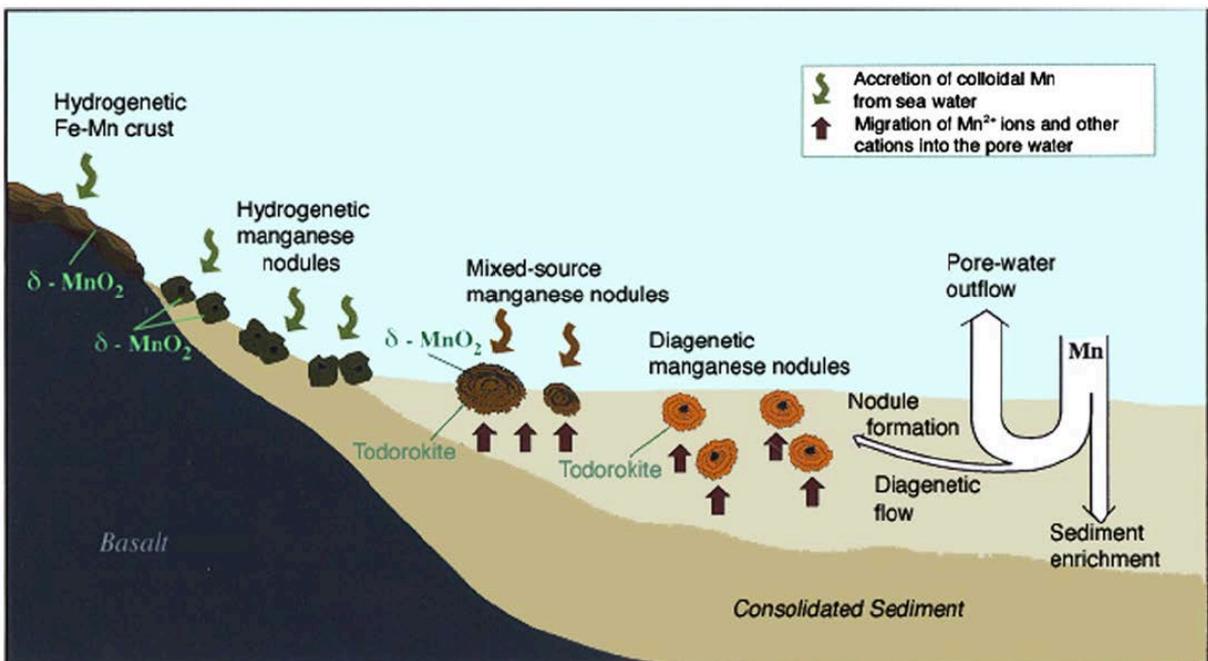


Figura 2-4: Diagrama de formação de crostas e nódulos por precipitação a partir da água do mar e/ou a partir de água dos poros (Hein et al., 2013).

Crostas ferromanganesíferas ocorrem em profundidades de 400 a 4000 m, mas mais comumente entre 1000 e 3000 m. Muitos montes submarinos são cobertos por sedimentação pelágica e por isso não favorecem a formação de crosta em seu topo. A espessura média de

crostas de uma mesma região varia de 5 a 40 mm, sendo as mais espessas descritas no Oceano Pacífico, onde existem os montes submarinos mais antigos, livres de terrígenos, e conseqüentemente onde elas tiveram mais tempo de precipitar e acumular. A amostra mais antiga encontrada nos oceanos atuais foi datada em 70 Ma (Frank et al., 1999).

A taxa de crescimento de crostas hidrogenéticas é muito lenta, comumente de 1 a 6 mm/Ma. Durante o crescimento, as crostas se enriquecem em ETR e diversos metais demandados pela indústria de alta tecnologia, como Co, Te, Mo, Bi, Pt, W, Zr, Nb e Y. Apenas crostas puramente hidrogenéticas concentram metais suficientes para serem de interesse econômico (Hein, 2000).

2.1.1 Geoquímica dos elementos Mn e Fe nos oceanos

A concentração de Fe nos oceanos varia de 0.1 a 2.5 nM, sendo a média 1 nM. O ferro existe nos oceanos predominantemente como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Figura 2-5), e apresenta depleção em superfície por ser um elemento biolimitante, consumido por organismos fotossintetizantes. A concentração de Mn varia de 0.2 a 3 nM, sendo a média 0.5 nM. O manganês existe na água do mar principalmente como Mn^{2+} , e tem perfil com depleção em profundidade. MnII é termodinamicamente instável, mas solúvel em água, no entanto sob condições oxidantes, MnII é oxidado para MnIV e forma oxi-hidróxidos insolúveis. Assim, observa-se que condições redutoras favorecem a permanência de MnII em solução, enquanto condições oxidantes favorecem a precipitação de óxidos de Mn (Chester, 1990). A maioria dos ambientes marinhos é oxidante, apresenta valores de Eh em torno de +600 mV (Banerjee, 2005). O pH dos oceanos atualmente é cerca de 8.1.

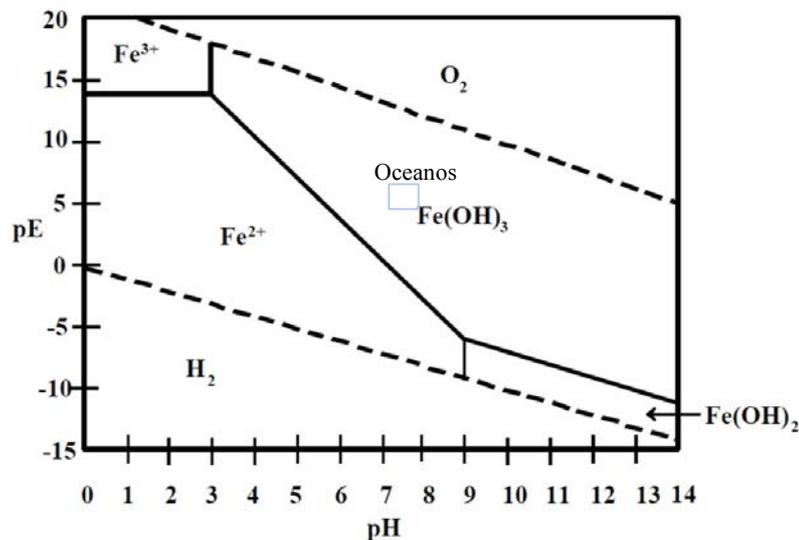


Figura 2-5: Diagrama pH vs pE de estabilidade do Fe em meio aquoso.

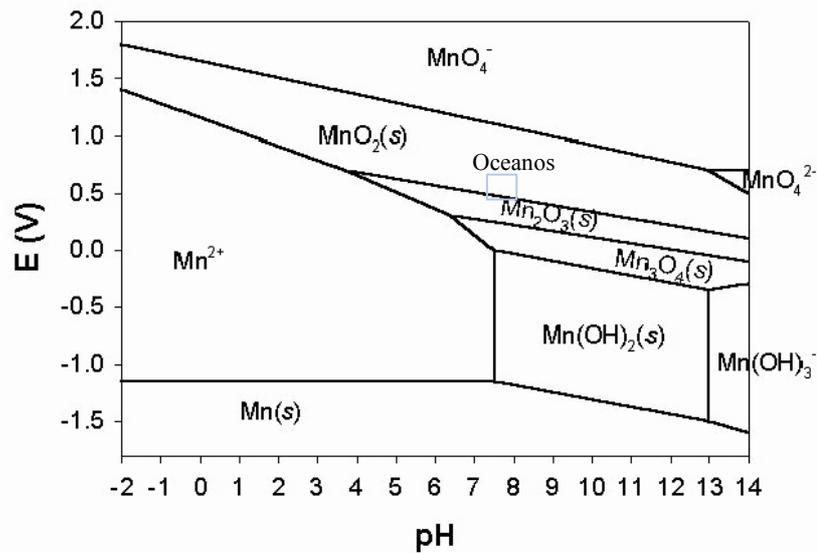


Figura 2-6: Diagrama pH vs pE de estabilidade do Mn em meio aquoso.

2.1.2 Mineralogia de crostas ferromanganesíferas

Óxidos de Mn e óxi-hidóxidos de Fe são os principais constituintes de crostas ferromanganesíferas. Os óxidos de Mn são de dois grupos: filomanganatos e tectomanganatos. Os filomanganatos são compostos por camadas de octaedros de MnO₆, separados por uma distância definida e contendo um cátion hidratado entre as camadas (Figura 2-7). No caso dos tectomanganatos, os octaedros de MnO₆ estão organizados em estruturas de 3x3 (Figura 2-7), onde os vértices são compartilhados e a estrutura resultante forma um túnel perpendicular à direção cristalográfica c (Kuhn et al., 2017).

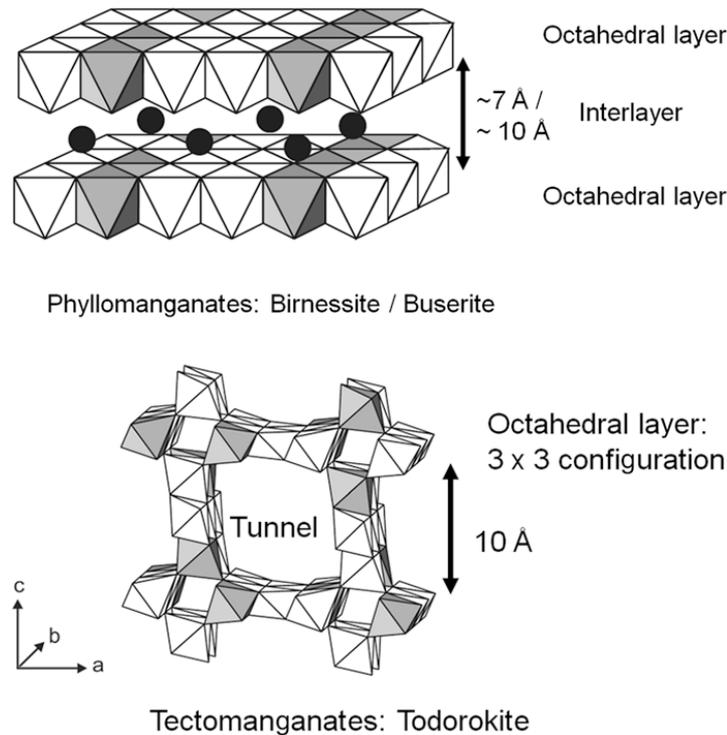


Figura 2-7: Desenhos esquemáticos mostrando a organização espacial de camadas de octaedros $[MnO_6]$ em diferentes tipos de manganatos. O Mn^{4+} central está cercado por 6 oxigênios em coordenação octaédrica. A ocorrência de sítios vazios e da substituição de Mn^{4+} por Mn^{2+} e Mn^{3+} causa déficit de carga, que pode ser balanceado por cátions como Ni^{2+} , Cu^{2+} e outros (círculos pretos na imagem) entre camadas, no túnel ou nos octaedros. Kuhn et al. (2017) modificado de Manceau et al. (2012).

Os filomanganatos podem ser divididos em ordenados (birnessita e buserita) ou desordenados (vernadita). A birnessita têm uma distância de 7 Å, na direção cristalográfica c , entre as camadas de octaedro e uma molécula de água entre camadas. A buserita tem uma distância de 10 Å entre as camadas de octaedro, com dois planos de água no espaço entre camadas. Os equivalentes desordenados são chamados 7 Å- ou 10 Å-vernadita. A desordem cristalográfica da vernadita é chamada de turbostrática e ocorre porque existe uma rotação aleatória dos octaedros em torno do eixo cristalográfico c . O padrão de difração de raios x de filomanganatos ordenados e desordenados é diferente, e é possível distinguir as formas de vernadita das formas ordenadas (Drits et al., 2007).

Os octaedros de MnO_6 nos filossilicatos apresentam substituição isomórfica do Mn^{4+} por Mn^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{3+} , entre outros. Os sítios octaédricos também podem ocorrer vazios. Em ambos os casos o déficit de carga é balanceado por um cátion hidratado no meio do espaço entre camadas (e.g. Na^+ , Li^+ , Ca^{2+}) ou cátions que se posicionam diretamente acima ou abaixo das vacâncias no octaedro (Mn^{2+} , Mn^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{2+}).

Na todorokita, a carga negativa das camadas de octaedros decorre a substituição de Mn^{4+} por cátions de menor valência (e.g. Mn^{2+} , Ni^{2+}) nos octaedros que é balanceada pela incorporação de cátions mono e divalentes na estrutura em túnel (e.g. Mg^{2+} , Ba^{2+}). Em geral, a

carga superficial dos filomagnatos é superior à da todorokita e por isso eles têm maior capacidade de adsorver metais.

Quanto ao Fe, as condições de Eh e pH dos oceanos favorecem a predominância de Fe(OH)₃, muito insolúvel e com Fe em estado de valência +3. Nas crostas, em geral, o Fe ocorre como fase amorfa à qual adsorvem metais.

2.1.3 Mecanismos de incorporação de metais e ETR em crostas ferromanganesíferas

Goldberg (1954) estudou nódulos de Fe e Mn e estabeleceu o conceito de *metal scavenging*. Em tradução livre significa remoção de metais da água do mar, por agentes capazes de adsorvê-los ou fazê-los precipitar. A superfície de óxidos tem uma carga que depende do pH e da composição da solução (água do mar). Levando em consideração um modelo simplificado de eletrostática, em experimentos de lixiviação sequencial Koschinsky & Hein (2003) mostraram que cátions livres e fracamente complexados, como os metais alcalinos e alcalinos terrosos, Mn, Co, Ni, Zn, Tl(I) e Y (parcialmente) são adsorvidos preferencialmente na superfície negativamente carregada de MnO₂ em crostas hidrogenéticas. Os complexos neutros ou negativamente carregados, como é o caso de complexos com Cl⁻ (Cd, Hg, Tl), com CO₃²⁻ (Cu, Y, Pb, U), com OH⁻ (Be, Sc, Ti, Fe, Zr, Nb, In, Sn, Sb, Te, Hf, Ta, Bi, Th, and Tl(III)) e os oxiânions (V, Cr, As, Se, Mo, and W), se ligam à superfície positivamente carregada da fase amorfa FeOOH.

As crostas são enriquecidas em todos os elementos em relação à água do mar, com exceção do Br, Cl e Na (Hein et al., 2000). Quanto aos ETR (elementos terras raras), a remoção do Ce ocorre por oxidação na superfície dos óxidos. Os demais ETR em estado de oxidação +3 e o Y são complexados na superfície dos óxidos e hidróxidos de Mn e Fe (Bau & Koschinsky, 2008).

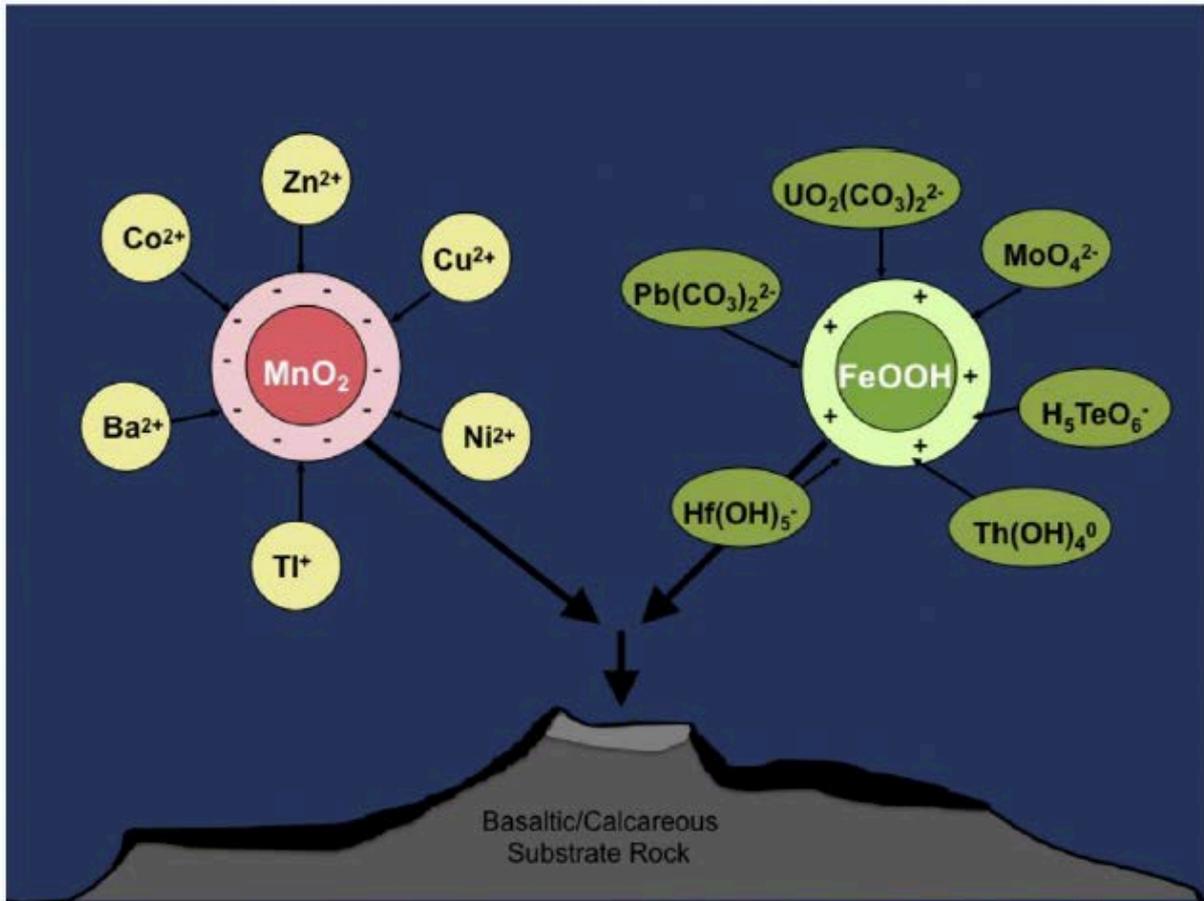


Figura 2-8: Modelo eletroquímico simplificado de adsorção de metais dissolvidos às fases de Fe e Mn na água do mar (Hein et al., 2013 modificado de Koschinsky & Halbach, 1995).

2.2 O uso de isótopos de Nd em crostas ferromanganesíferas como traçador de massas d'água e de paleocirculação oceânica

Os primeiros estudos sobre Nd nos oceanos mostraram que a composição isotópica (ϵNd) da água é resultado de erosão continental e fica registrada em crostas e nódulos ferromanganesíferos e em sedimentos no assoalho oceânico (O'Nions et al., 1978; Piepgras and Wasserburg, 1979; Goldstein and O'Nions, 1981). Estes trabalhos, junto a medidas diretas de Nd na água do mar revelaram composições únicas de cada bacia oceânica (Piepgras and Wasserburg, 1980). Por isso, a variabilidade geográfica de Nd nos oceanos e a preservação do sinal de Nd em minerais autigênicos fazem com que o Nd seja um bom traçador de massas d'água. As interpretações sobre Nd são geralmente feitas a partir do ϵNd , calculado:

$$\epsilon\text{Nd}(t) = \left[\left(\frac{{}^{143}\text{Nd}}{{}^{144}\text{Nd}} \right)_{\text{amostra}(t)} / \left(\frac{{}^{143}\text{Nd}}{{}^{144}\text{Nd}} \right)_{\text{CHUR}(t)} - 1 \right] * 10000$$

O tempo de residência do Nd (500-1000 anos) é similar ao tempo de mistura dos oceanos. O Atlântico norte é circundado por terrenos arqueanos, de valores muito negativos de $\epsilon\text{Nd}(0)$, enquanto o Pacífico é circundado por ilhas vulcânicas onde predominam rochas de altos valores ϵNd . Esse caráter é refletido na composição da NADW (North Atlantic Deep

Water, $\epsilon\text{Nd}=-13.5$) e da DPW (Deep Pacific Water; $\epsilon\text{Nd}=-4$). O oceano Índico e a região circum-antártica têm valores intermediários de ϵNd , de mistura (Piegras and Wasserburg, 1982). Dados de Jeandel (1993) mostraram que águas do Atlântico Sul são mais radiogênicas que águas do Atlântico Norte. A composição isotópica de Nd de águas intermediárias e profundas do Atlântico refletem a mistura de águas provenientes do Atlântico Norte e do Oceano Austral. Goldstein and O’Nions (1981) mostraram que a composição de depósitos ferromanganesíferos (nódulos e crostas) do Pacífico tem razões $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ maiores que amostras do Atlântico, mostrando o caráter mais radiogênico do Nd do Pacífico.

Além disso, não existe fracionamento biológico ou ambiental do Nd, o que faz com que massas d’água preservem a assinatura isotópica por longos caminhos (Goldstein & Hemming, 2003). Rutberg et al. (2000) Piotrowski et al. (2004, 2005, 2008, 2012) mostraram que mudanças nos valores de ϵNd no Atlântico indicativas de maior influência de águas provenientes do sul durante o último máximo glacial, em contraste ao sinal isotópico do Holoceno e do último período interglacial, são consequência de um enfraquecimento da NADW durante o período glacial.

2.3 $\delta^{13}\text{C}$ no Atlântico Sul

Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ nas espécies de carbono inorgânico dissolvido (Dissolved Inorganic Carbon – DIC) nos oceanos são controlados pelo balanço oceano-atmosfera, pela biosfera e por fontes de C vulcânicas/hidrotermais (Ravelo & Hillaire-Marcel, 2007). Os processos metabólicos de organismos fotossintetizantes favorecem a utilização de ^{12}C , de forma que se o reservatório de C orgânico cresce depletado em ^{13}C . Assim, em momentos de alta produtividade oceanos se enriquecem em ^{13}C que fica registrado nas fases carbonáticas autigênicas. Trocas com a atmosfera, fontes vulcânicas, soterramento de matéria orgânica, hidratos de gás e intemperismo também são fatores que afetam os reservatórios de carbono. O enriquecimento/empobrecimento em ^{13}C de uma amostra é calculado em relação a um padrão de composição conhecida:

$$\delta^{13}\text{C} = [((^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{amostra}} / (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{padrão}}) - 1] * 1000.$$

A assinatura de $\delta^{13}\text{C}$ de foraminíferos tem sido utilizada na reconstrução da assinatura isotópica de massas d’água nas quais eles viveram. No Atlântico sul foraminíferos bentônicos têm sido utilizados para avaliar a composição de águas profundas e para produzir um registro de mudanças na química de águas profundas (Duplessy et al., 1988; Martínez-Méndez et al.,

2009). A presença da NADW no Atlântico Sul é evidenciada por valores elevados de $\delta^{13}\text{C}$ e baixa concentração de nutrientes, porque a NADW é formada pela subsidência (downwelling) de águas superficiais pobres em nutrientes.

Em contraste, massas d'água originárias no Oceano Austral, como a AABW (Antarctic Bottom Water), são ricas em nutrientes e apresentam valores menores de $\delta^{13}\text{C}$, em decorrência da remineralização da matéria orgânica durante seu período de residência profunda (Lynch-Stieglitz et al., 2007).

Estudos que utilizaram foraminíferos bentônicos para determinar a composição isotópica de águas profundas no Atlântico durante o último máximo glacial sugerem que durante períodos glaciais, ocorrem valores menores de $\delta^{13}\text{C}$ nas testas. Essa mudança foi atribuída a uma maior influência de massas d'água originárias do Oceano Austral, em detrimento de massas d'água originadas no Atlântico Norte (Oppo & Fairbanks, 1987; Curry & Oppo, 2005; Martínez-Méndez et al., 2009). No entanto, alguns autores observaram que mudanças $\delta^{13}\text{C}$ no Atlântico Sul não podem ser explicadas apenas pela variação na atuação de massas d'água em determinada região, pois existe também um forte controle relacionado à produtividade e à eficiência da bomba biológica (Howe et al., 2016). Todos esses fatores devem ser levados em consideração na interpretação de dados de $\delta^{13}\text{C}$.

2.4 $\delta^{18}\text{O}$ no Atlântico Sul

A composição isotópica da testa de foraminíferos reflete a composição isotópica da água do mar na qual os foraminíferos viviam. No entanto, a diferença entre a calcita formada e a água do mar depende da temperatura em que a cristalização acontece. Além disso, a composição $\delta^{18}\text{O}$ dos oceanos varia com o tempo, em decorrência de diversos processos, sendo o principal deles o volume de gelo nos continentes, e as trocas com a crosta oceânica. Shackleton (1967) observou que essas variações decorrentes do volume de gelo aprisionado nos continentes ocorrem na escala de tempo de mistura dos oceanos (milênar).

Paleoceanógrafos que estudam mudanças climáticas no Cenozóico geralmente atribuem o volume de gelo continental como fator dominante influenciando a composição global de $\delta^{18}\text{O}$ dos oceanos. Por diferenças na pressão de vapor, H_2^{16}O evapora mais facilmente que H_2^{18}O , e por isso $\delta^{18}\text{O}$ do vapor de água é isotopicamente mais leve que a água do mar. Na condensação, H_2^{18}O é preferencialmente removido por precipitação, e assim, o vapor de água que migra de regiões oceânicas para regiões continentais se torna cada vez mais isotopicamente leve. Em altas latitudes, a formação de neve se dá a partir do vapor já depletado em ^{18}O e ao acumular em mantos de gelo forma um grande reservatório de ^{16}O . Durante períodos glaciais, quando a

neve (baixo $\delta^{18}\text{O}$) está acumulada nos pólos, a média de $\delta^{18}\text{O}$ dos oceanos é mais alta. No último máximo glacial os valores de $\delta^{18}\text{O}$ dos oceanos estavam cerca de 1.1 ‰ acima dos valores dos oceanos atuais (Adkins et al., 2002). No Atlântico, $\delta^{18}\text{O}$ é amplamente utilizado para avaliar o efeito glacial-interglacial em comunidades de foraminíferos planctônicos e bentônicos.

CAPÍTULO 3 : Métodos

No presente trabalho estudamos 15 amostras de crosta ferromanganesíferas coletadas de 11 pontos de dragagem e cerca de 160 amostras de sedimento pouco consolidado coletadas ao longo dos testemunhos MD11-L2P3 e MD11-L2P4, amostrados por piston corer. Os métodos analíticos aplicados às amostras dragadas e às amostras do piston core são diferentes, em função da diferença de composição entre elas e das hipóteses que gostaríamos de testar com cada tipo de amostra.

3.1 Expedição e coleta de amostras

As amostras estudadas no presente trabalho foram coletadas pela CPRM (Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais) durante duas expedições à Elevação do Rio Grande que aconteceram de junho a julho de 2011. Na ocasião cerca de 100 pontos foram dragados nas duas porções da ERG (leste e oeste) ao longo do lineamento Cruzeiro do Sul, e perfurados quatro sítios, sendo três na superfície da ERG e um dentro do Lineamento Cruzeiro do Sul (Figura 3-1).

As expedições ocorreram por um esforço conjunto da CPRM e da Comissão Interministerial para os Recursos do Mar (CIRM) no âmbito dos programas PROERG (Programa de Exploração da Elevação do Rio Grande) e PROAREA (Programa de Prospecção e Exploração de Recursos Minerais da Área Internacional do Atlântico Sul e Equatorial). As expedições ocorreram a bordo do RV Marion Dufresne, que pertence ao Instituto Francês de Pesquisa Polar Paul-Emile Victor.



Figura 3-1: A e B. Draga circular utilizada na coleta de crostas ferromanganesíferas; C. Crostas ferromanganesíferas, D. *Piston Corer* CALYPSO; E. Testemunho de perfuração por sítio core. Fonte: CPRM.

3.2 Petrografia

As amostras de crostas ferromanganesíferas estudadas nesta tese foram selecionadas de diferentes pontos de dragagem, distribuídos em toda a extensão da ERG. As amostras foram descritas macroscopicamente e em microscópio óptico. As lâminas confeccionadas têm espessura de 30 μm e foram observadas para identificação de fósseis, texturas e minerais constituintes.

A petrografia das amostras foi feita com o objetivo de identificar minerais constituintes do substrato rochoso, verificar as características comuns às amostras e identificar microfósseis no substrato que possam ser indicativos de idade de deposição.

3.3 Análise em microsonda eletrônica

As lâminas confeccionadas de amostras de crosta ferromanganesífera foram observadas em microscópio eletrônico no equipamento Jeol JXA-8230 (microsonda eletrônica), com condições de 15 kV e 10 nA, no laboratório de Microsonda Eletrônica da Universidade de Brasília.

Foram executadas análises químicas pontuais por WDS (15 kV, 10 nA, tempo de leitura de 10 segundos no pico do elemento e 5 segundos no background superior e inferior ao pico, e feixe com diâmetro de 5 μm). Análises EDS (15 kV, 10 nA) também foram executadas para identificação de fases minerais não identificadas em microscópio óptico.

As imagens e análises feitas em microsonda eletrônica serviram para verificar variações composicionais nas crostas não evidentes em microscópio óptico, mas nítidas em imagem de elétrons retroespalhados (BSE).

Antes das análises as lâminas foram metalizadas com uma camada de 200 nm de carbono.

3.4 Difração de raios-x

A mineralogia das crostas foi determinada utilizando difratômetro PANalytical X'Pert PRO MPD θ - θ (radiação $K\alpha$ do Cu), com condições de 40 kV e 40 mA no Instituto Alemão de Geociências e Recursos Naturais (BGR- Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe). O difratômetro é equipado com detector Scientific X'Celerator, (comprimento efetivo de 2.122°; phd 60). As amostras foram escaneadas de 5 a 85° (2θ), com o incremento (step) de 0.0334° e tempo de leitura de 200 segundos por step.

As amostras nas quais foi identificado manganato cuja distância interplanar é de 10 Å, foram submetidas a tratamento térmico, para aquecimento à 105°C por 48 horas (Uspenskaya et al., 1987). Esse procedimento permite distinguir todorokita de 10 Å de filomanganato de 10 Å. O aquecimento produz mudança na estrutura cristalina de filomanganatos, mas não afeta a todorokita. Isso ocorre porque à 105°C filomanganatos perdem a molécula de água que existe entre camadas, fazendo com que a estrutura colapse e a distância interplanar diminua para valores menores que 10 Å. Na todorokita, a distância interplanar de 10 Å permanece a mesma após aquecimento.

3.5 Análise por ICP-MS e ICP-OES

Elementos maiores, menores e traço foram quantificados em amostras de rocha total das crostas ferromanganesíferas. Para análise, removemos a crosta ferromanganesífera do substrato e pulverizamos apenas a parte “pura” das crostas. No entanto, os resultados mostraram que algumas amostras de crosta encontram-se impregnadas por carbonato fluorapatita. Esses dados serão discutidos no próximo capítulo. As amostras foram pulverizadas em moinho de panela, utilizando panela de ágata.

Antes da análise as amostras foram aquecidas a 105°C por 24 horas. Ao serem retiradas do forno, as amostras foram imediatamente encaminhadas para digestão ácida. Pesamos 0.05 mg de cada uma que foi digerida em HCl, HNO₃ e HF, na proporção de 3:1:1 ml. No processo de digestão as amostras são mantidas em recipientes de Teflon sob pressão a 225°C por 12 horas. Após as 12 horas, os recipientes são abertos e mantidos a 180°C para evaporação dos ácidos. Finda a evaporação as amostras são guardadas em uma solução de 0.5M HNO₃ e 0.05M HCl. Para análise em ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) as amostras foram diluídas 3000 vezes. O equipamento utilizado foi um Spectro Ciros Vision e os elementos analisados Mn, Fe, Cu, Al, K, Ca, Mg, Na, P, V e Zn (ICP-OES). Para análise em ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) as amostras foram diluídas 100000 vezes. O equipamento utilizado foi o NEX ION 350X e os elementos analisados foram Li, Sc, Ti, Co, Ni, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Te, Cs, Ba, REE, Hf, Ta, W, Pt, Pb, Th e U.

Utilizamos o padrão JMn-1 (nódulo ferromanganesífero do Serviço Geológico do Japão) para determinação de precisão e acurácia. Descrições detalhadas da metodologia, acurácia, precisão e interferência estão em Alexander (2008). As análises foram realizadas no Ocean Lab, da Jacobs University Bremen, Alemanha.

As análises de rocha total forem feitas em 14 amostras de crosta ferromanganesífera: DC05A, DC10C, DC10D, DC25A, DC25C, DC38A, DC38B, DC39B, DC61B, ML39B, ML64B, ML67B, ML75A e ML77A. Na amostra ML67B analisamos duas gerações de crosta, porque nela ocorre uma crosta mais antiga, de 30 mm, impregnada por carbonato fluorapatita que serve de substrato para a segunda geração de crescimento de crosta que não ocorre impregnada por carbonato fluorapatita. Além disso, nas amostras DC10D, DC38A e ML77A realizamos análises em perfil, subamostrando camadas de crescimento.

3.6 Subamostragem de crostas ferromanganesíferas para análise em perfil

Três crostas ferromanganesíferas foram subamostradas ao longo da sua direção de crescimento (DC10D, ML77A, DC38A). Na amostra DC10D utilizamos ferramenta de

microperfuração de 5 mm de diâmetro. As amostras DC38A e ML77A são mais quebradiças e não permitiram a subamostragem com o instrumento de microperfuração. Por isso as camadas de crescimento foram removidas manualmente, pois descolavam facilmente segundo planos de crescimento. A espessura das camadas descolada foi medida para o cálculo da taxa de crescimento com base na equação proposta por Puteanus & Halbach (1988).

3.7 Cronometria de Co

O conteúdo de Co das amostras foi usado para cálculo de idade das crostas. Estimativas de taxa de crescimento e idade foram podem ser feitas a partir do teor de Co das crostas seguindo a equação proposta por Puteanus & Halbach (1988), porque o fluxo de Co nas crostas é considerado constante durante todo o seu período de crescimento. Partindo disso, Puteanus & Halbach (1988) propuseram que o enriquecimento em Co de cada lâmina das amostras é inversamente proporcional à taxa de crescimento, de forma que quanto mais lento for o crescimento, mais Co é incorporado à amostra. Assim, a taxa de crescimento (T.C.) pode ser calculada:

$$T.C.=1,28/[Co(\%)-0,24]$$

Apesar de ser um método empírico, taxas de crescimento e idades calculadas por Puteanus & Halbach (1988) foram validados por métodos isotópicos. O cronômetro de Co é incapaz de medir possíveis hiatos durante a acreção e por isso as taxas de crescimento calculadas representam valores máximos e as idades valores mínimos. O método não pode ser aplicado a crostas fosfatizadas, porque a fosfatização provoca reequilíbrio químico nas amostras e altera o teor original de Co.

3.8 Análises de $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$

As amostras pulverizadas passam por digestão ácida (HNO_3 , HF e HCl) e por duas colunas cromatográficas, a primeira para a concentração dos elementos terras raras (ETR) e a segunda para obtenção do Sm e do Nd da amostra. As análises foram realizadas no Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília, por TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometry), no equipamento TRITONTM Plus Multicollector. Detalhes dos procedimentos de análise estão descritos no trabalho de Gioia & Pimentel (2000). Resultados incluem as concentrações de Sm, Nd e as razões $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$.

As análises foram feitas nas mesmas amostras de crosta ferromanganesífera em que realizamos análises geoquímicas em perfil nas camadas de crescimento das amostras DC10D, DC38A e ML77A.

3.9 Análises de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

As análises de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ foram realizadas nas amostras dos testemunhos MD11-L2P3, MD11-L2P4, no subtrato de uma amostra de crosta ferromanganesífera (HS-145a) e em um veio carbonático que corta uma amostra de crosta ferromanganesífera. Os resultados foram utilizados para construção do modelo de idade com base na curva de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ publicada para o Cenozóico por McArthur et al. (2012). Os resultados do testemunho MD11-L2P3 estão publicados em Lacasse et al. (2017) e os demais serão apresentados no próximo capítulo.

Na determinação de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ as amostras pulverizadas são secas a 72°C e então digeridas em H_3PO_4 para dissolução da fração carbonática. A digestão libera CO_2 e produz uma solução aquosa na qual o Sr é retido. Esta solução é seca e o conteúdo residual dissolvido em HNO_3 (2.9 N) para passagem em coluna cromatográfica. Antes da recuperação do Sr, a coluna é equilibrada duas vezes com HNO_3 e depois da recuperação e coleta do Sr, a coluna é lavada com HNO_3 por oito vezes consecutivas. A fração coletada que contém Sr é colocada para evaporar até secagem completa. Os concentrados de Sr são então dissolvidos em 1 ml de HNO_3 (50 %) e levados para medição no TritonTM Plus Multicollector, que é um espectrômetro Finningan MAT 262 de ionização termal (TIMS- Thermal Ionization Mass Spectrometry). No espectrômetro as razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ são determinadas.

As análises foram realizadas no Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília utilizando o padrão internacional NBS-987.

3.10 Preparação de amostras e triagem do conteúdo fossilífero dos testemunhos MD11-L2P3 e MD11-L2P4

As amostras dos testemunhos MD11-L2P3 e MD11-L2P4 foram coletadas nas posições 0.1, 0.5, 1.0 e 1.5 m de cada seção de 1.5 m. Todas as amostras foram lavadas em peneira de abertura de 150 μm , e as frações $>150 \mu\text{m}$ e $<150 \mu\text{m}$ coletadas e postas para secagem a 80 °C.

Após peneirar cada amostra, a peneira foi lavada com água e imersa em solução de água e azul de metileno. A solução tingiu o material que permaneceu retido na peneira mesmo após a lavagem e permite a identificação de possíveis contaminantes.

A fração $>150 \mu\text{m}$ foi observada em estereoscópio e indivíduos bentônicos epifaunais coletados para análise individual da testa. Indivíduos coletados pertencem aos gêneros *Cibicidoides* e *Planulina*.

A preparação e triagem do conteúdo fossilífero foram realizadas no Laboratório de Micropaleontologia da Universidade de Brasília.

3.11 Determinação de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$

As análises de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ foram realizadas apenas nas amostras dos testemunhos MD11-L2P3 e MD11-L2P4, no Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília. Em um primeiro momento as análises foram realizadas em rocha total. A subamostragem ocorreu nos testemunhos nas posições 0.1, 0.5, 1.0 e 1.5 de cada seção de 1.5 m. As amostras foram secas a 70°C e analisadas em espectrômetro de razão isotópica (IRMS) Thermo® Delta V Plus, cujo ataque ácido com H_3PO_4 ocorre em linha.

Em um segundo momento, tendo os indivíduos separados, as análises foram feitas utilizando apenas uma carapaça de foraminífero bentônico. Testas do testemunho MD11-L2P4 foram preparadas no equipamento Gasbench e analisadas no espectrômetro de razão isotópica IRMS Thermo® Delta V Plus. E testas do testemunho MD11-L2P3 foram preparadas no Kiel IV carbonate e analisadas no IRMS MAT253. O padrão utilizado em todas as análises foi o NBS-19.

As análises de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ foram realizadas com o objetivo de se determinar como os valores variaram ao longo do registro sedimentar amostrado. Como os testemunhos são vazas carbonáticas dominadas por foraminíferos planctônicos (98 %), consideramos as análises feitas em rocha total como um sinal essencialmente de águas rasas, representando a média de valores gravados na testa de foraminíferos planctônicos. A análise de indivíduos bentônicos fornece informação sobre águas intermediárias, dada a profundidade dos testemunhos MD11-L2P3 e MD11-L2P4, 919 m e 2680 m respectivamente.

CAPÍTULO 4 : Composição química, mineralógica e estimativa de idade de crostas ferromanganesíferas da Elevação do Rio Grande

4.1 Crostas ferromanganesíferas da Elevação do Rio Grande: localização e descrição macroscópica

As amostras de crosta ferromanganesífera estudadas no presente trabalho são provenientes de 11 locais de dragagem na ERG (Tabela 4-1), escolhidos dentre os quase 100 pontos de dragagem realizados pela CPRM. No total foram analisadas 13 amostras, mas em apenas uma (ML67B) foi possível identificar duas gerações de crosta e analisá-las separadamente. As amostras selecionadas são representativas da grande quantidade de fragmentos de crosta distribuídos ao longo dos 600 km do lineamento Cruzeiro do Sul (Figura 4-1).

Tabela 4-1: Coordenadas dos pontos de dragagem.

Estação	Leg	Prefixo da amostra	Coordenadas iniciais e finais dos					
			Prof. inicial (m)	Prof. final (m)	Latitude inicial	Longitude inicial	Latitude final	Longitude final
ERG 064	1	ML64	1105	995	-30,811120	-35,172832	-30,820700	-35,178700
ERG 039	1	ML39	830	800	-31,148266	-35,223911	-31,159890	-35,214233
ERG 011	1	ML11	990	950	-30,495476	-36,302307	-30,486013	-36,302361
ERG 067	1	ML67	1000	950	-31,045689	-35,711288	-31,048300	-35,710900
ERG 075	1	ML75	1440	1376	-30,318943	-36,479797	-30,332474	-36,485876
ERG 077	1	ML77	1542	1200	-30,096700	-36,827300	-30,104900	-36,827600
ERG 025	2	DC25	702	1088	-30,419412	-36,456264	-30,700154	-36,016902
ERG 005	2	DC05	1225	1345	-30,558989	-36,116371	-30,335410	-36,073223
ERG 010	2	DC10	1740	1640	-30,955885	-35,020271	-30,946175	-35,038647
ERG 038	2	DC38	1798	1700	-32,099903	-32,641815	-32,099880	-32,662918
ERG 039	2	DC39	1240	1150	-32,099991	-32,662758	-32,099967	-32,664719
ERG 061	2	DC61	1245	1165	-33,524723	-31,096963	-33,536652	-31,096920
ERG-145	4	HS145	688	850	-29,800217	-36,404784	-29,785855	-36,395339

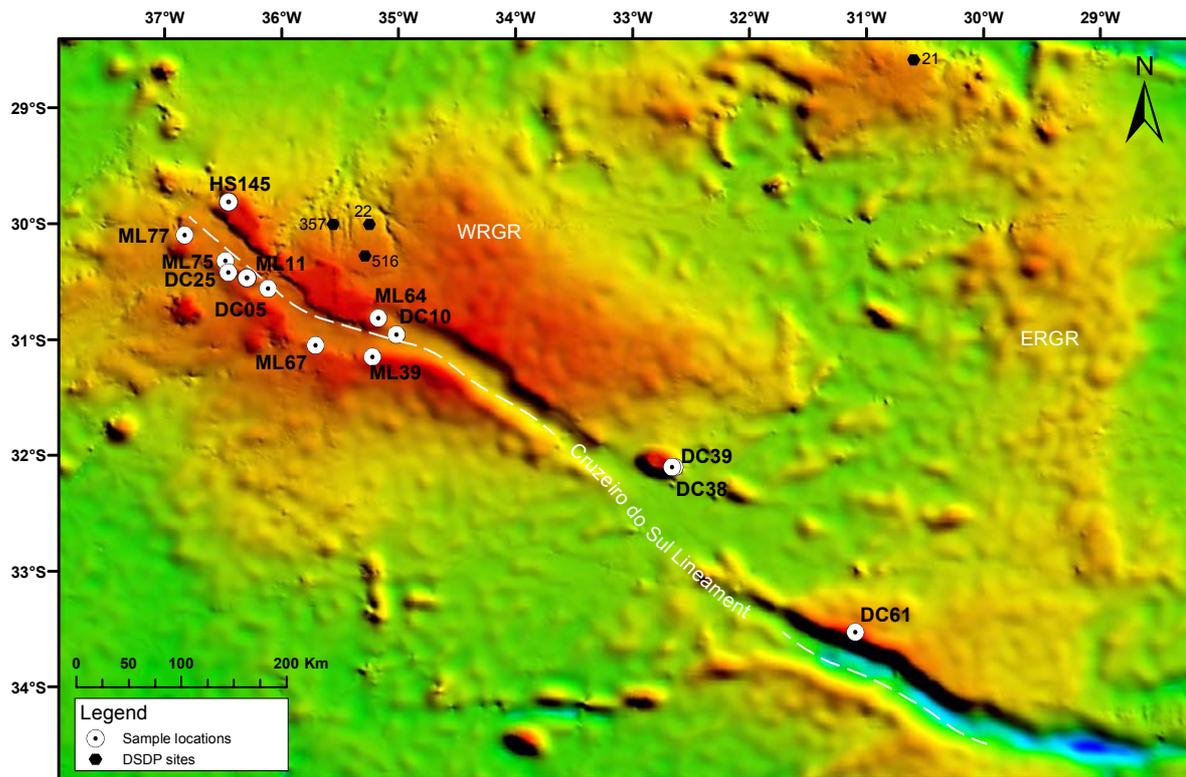


Figura 4-1: Localização das amostras de crostas ferromanganesíferas analisadas.

Das 13 amostras escolhidas 11 não ocorrem fosfatizadas, embora tenham o substrato fosfatizado, e 3 amostras estão fosfatizadas. É possível notar a fosfatização a olho nu porque fosfatos autigênicos ocorrem preenchendo poros e cavidades nas amostras, tem coloração bege a alaranjada, quando goethita também está presente.

As crostas ocorrem sobre três tipos de substrato: rochas sedimentares, rochas vulcânicas ou sobre crosta mais antiga (Figura 4-2). O mais comum é encontrá-las sobre rocha sedimentar, de composição carbonática (wackestone – packstone), quase sempre impregnadas por carbonato fluorapatita. Apenas uma amostra ocorre sobre substrato vulcânico (DC61B), que é bastante distinto pela textura afanítica e pela presença de vesículas preenchidas por mineral silicático. A amostra que apresenta duas gerações de crosta (ML67B) é composta por uma crosta de cerca de 30 mm impregnada por carbonato fluorapatita e um crosta mais nova, de cerca de 6 mm.



Figura 4-2: A. Amostra ML77A. Crosta ferromanganesífera laminada desenvolvida sobre rocha sedimentar fosfatizada; B. Amostra DC38A. Crosta Fe-Mn botroidal desenvolvida sobre rocha sedimentar fosfatizada. A linha tracejada amarela mostra o contato da crosta com o substrato que se encontra impregnado por óxidos; C. Amostra DC61B. Fina camada de crosta ferromanganesífera sobre rocha vulcânica; D. Amostra DC25C. Crosta ferromanganesífera laminada desenvolvida sobre rocha sedimentar fosfatizada; E. Amostra ML67B. Fina camada de crosta ferromanganesífera desenvolvida sobre crosta ferromanganesífera fosfatizada mais velha. A linha tracejada amarela indica o contato entre as duas gerações de crosta; F. Amostra DC25A. Crosta ferromanganesífera de formato irregular fosfatizada impregnando substrato fosfático.

Macroscopicamente as crostas não fosfatizadas são laminadas ou botroidais, de espessura entre 6 e 50 mm, enquanto as fosfatizadas apresentam caráter mais maciço, não exibem lâminas claras e são mais densas. Na tabela Tabela 4-2 apresentamos as principais características das crostas analisadas.

Tabela 4-2: Características gerais das amostras de crosta ferromanganesífera. Espessura pulverizada indica quanto da amostra foi de fato pulverizada, medida do topo para a base.

Amostras	Substrato	Textura macroscópica	Espessura total (mm)	Espessura pulverizada (mm)	Mineralogia
DC05A	Sedimentar	Maciça, fosfatizada	30	0-30	10Å óxido de Mn, CFA
DC10C	Sedimentar	Laminada/botroidal	40	0-40	Vernadita (δ -MnO ₂)
DC10D	Sedimentar	Laminada/botroidal	50	0-40	Vernadita (δ -MnO ₂)
DC25A	Sedimentar	Maciça, fosfatizada	25	0-25	10Å óxido de Mn, CFA
DC25C	Sedimentar	Laminada	20	0-20	Vernadita (δ -MnO ₂)
DC38A	Sedimentar	Laminada/botroidal	25	0-25	Vernadita (δ -MnO ₂)
DC38B	Sedimentar	Botroidal	25	0-25	Vernadita (δ -MnO ₂)
DC39B	Sedimentar	Botroidal	10	0-10	10Å óxido de Mn, CFA
DC61B	Vulcânica	Laminada	12	0-12	Vernadita (δ -MnO ₂)
ML39B	Sedimentar	Laminada, fosfatizada	18	0-18	Vernadita (δ -MnO ₂)
ML64B	Sedimentar	Laminada	20	0-20	Vernadita (δ -MnO ₂)
ML67B-2	Crosta fosfatizada	Laminada	6	0-6	n.a.
ML67B	-	Maciça	30	6-36	10Å óxido de Mn, CFA
ML75A	Sedimentar	Laminada/botroidal	25	0-25	Vernadita (δ -MnO ₂)
ML77A	Sedimentar	Laminada	16	0-16	Vernadita (δ -MnO ₂)
HS145A*	Sedimentar	Botroidal	30	-	n.d.
ML11A*	Sedimentar	Laminada	35	-	n.d.

n.d. : não determinado

4.2 Crostas ferromanganesíferas da Elevação do Rio Grande: descrição microscópica e conteúdo fossilífero

Em lâmina delgada foi possível identificar a nível de gênero foraminíferos do substrato e em meio às crostas, o que proporcionou as primeiras estimativas de idade, que vieram a ser confirmadas pelos dados de cronologia de Co que serão apresentados no tópico 4.6.

Na amostra ML77A, observam-se duas associações de fósseis de idades distintas. Na porção marrom da amostra ocorrem *Discocyclina sp.* e *Nummulites sp.*, fósseis típicos do Eoceno, em meio a matriz fosfática (Figura 4-3 A, B, D e F). Nessa porção também são observadas estruturas carbonáticas de algas coralinas. Na porção branca da amostra ocorrem *Orbulina sp.* e *Globorotalia sp.* em matriz carbonática (Figura 4-3 C e E). A presença de *Orbulina sp.* é indicativo de idades mais jovens que 15 Ma.

Na amostra DC25A, predominam foraminíferos planctônicos, dentre os quais identificamos *Morozovella sp.*, *Globorotaloides sp.* e *Globigerinatheka sp.* (Figura 4-4), associação que atribuímos ao final do Paleoceno e início do Eoceno. Na amostra parecem ocorrer testas muricadas, que foram extintas no fim do Paleoceno. Algumas porções do substrato encontram-se impregnadas por óxidos.

Na amostra DC38A existe carapaça de *Orbulina sp.* em meio à matriz fosfatizada (Figura 4-5). Na amostra ML39B não foi possível identificar nenhuma testa, mas observa-se a textura de impregnação de óxidos de Fe e fosfato no substrato carbonático possivelmente recristalizado (Figura 4-6). Nessa mesma amostra, na porção de crosta ferromanganesífera é

possível observar testas de foraminíferos *Globigerinoides* presas em meio à camada de óxios (Figura 4-6C).

Na amostra ML67B é interessante notar a ocorrência de foraminíferos em matriz fosfatizada, em meio à crosta ferromanganesífera também fosfatizada (Figura 4-7).

A amplitude de ocorrência de foraminíferos usados para bioestratigrafia é mostrada na Tabela 4-3.

Tabela 4-3: Foraminíferos usados para bioestratigrafia das crostas ferromanganesíferas.

Foraminifera	First Occurrence	Last Occurrence	Reference
<i>Nummulites sp.</i>	M. Paleocene	Oligocene	Loeblich & Tappan (1987), BouDagher-Fadel (2008)
<i>Discocyclina sp.</i>	M. Paleocene	U. Eocene	Loeblich & Tappan (1987), BouDagher-Fadel (2008)
<i>Morozovella sp.</i>	Paleocene	M. Eocene	Blow (1979)
<i>Orbulina sp.</i>	M. Miocene (15.1 Ma)	-	Kennett & Srinivasan (1983)

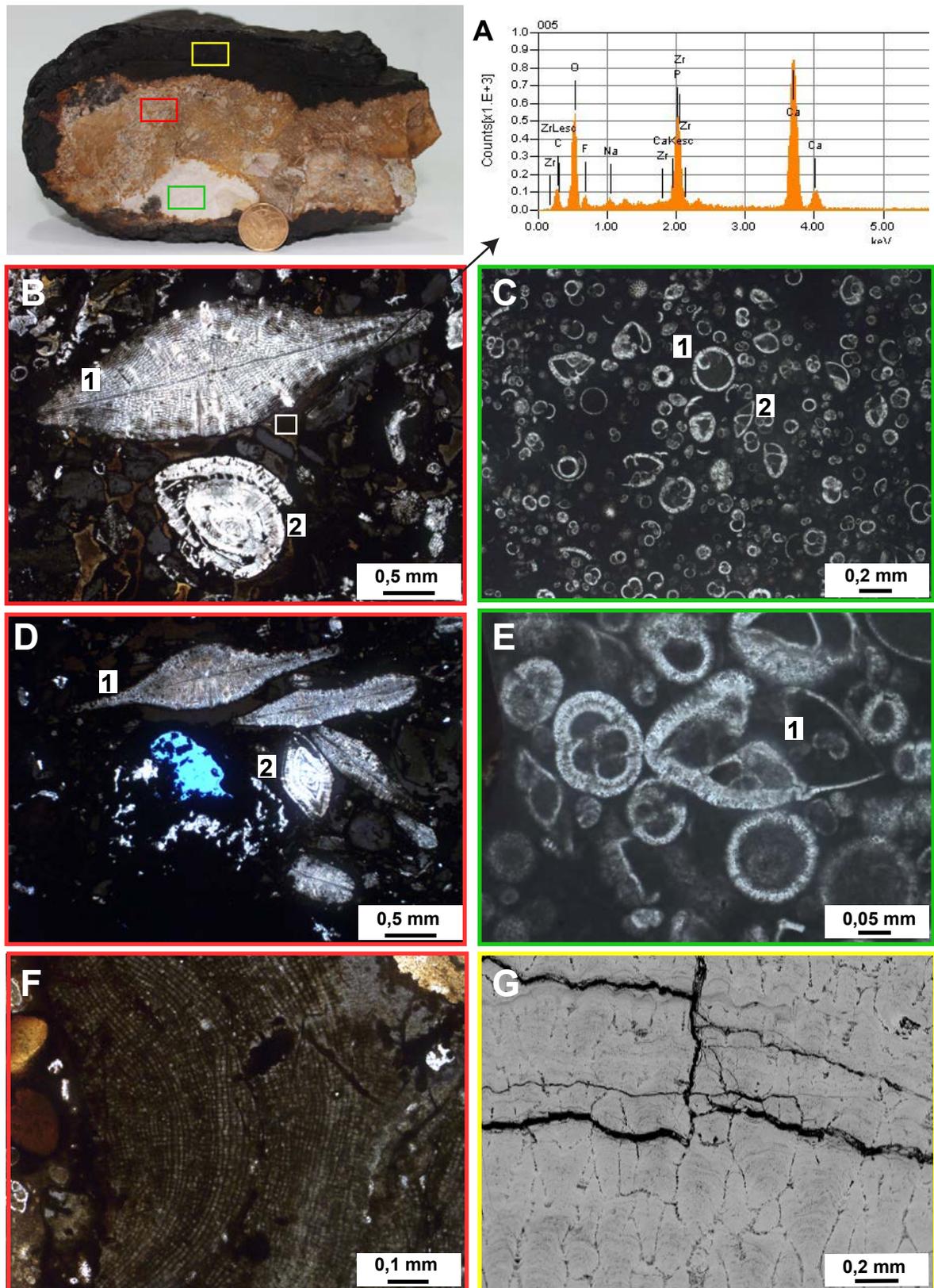


Figura 4-3: Fotomicrografias da amostra ML77A; A. Resultado de EDS da matriz fosfatizada da amostra. Análise feita na matriz da área delimitada em vermelho; B. Foraminíferos bentônicos *Discocyclina sp.* (1) e *Nummulites sp.* (2) ; C. Foraminíferos planctônicos *Orbulina sp.* (1) e *Globorotalia sp.* (2); D. Foraminíferos bentônicos *Discocyclina sp.* (1) e *Nummulites sp.* (2); E. Foraminíferos planctônicos. *Globorotalia sp.* (1); F. Estrutura calcárea de algas coralinas; G. Imagem de elétrons retroespalhados da crosta ferromanganesífera.

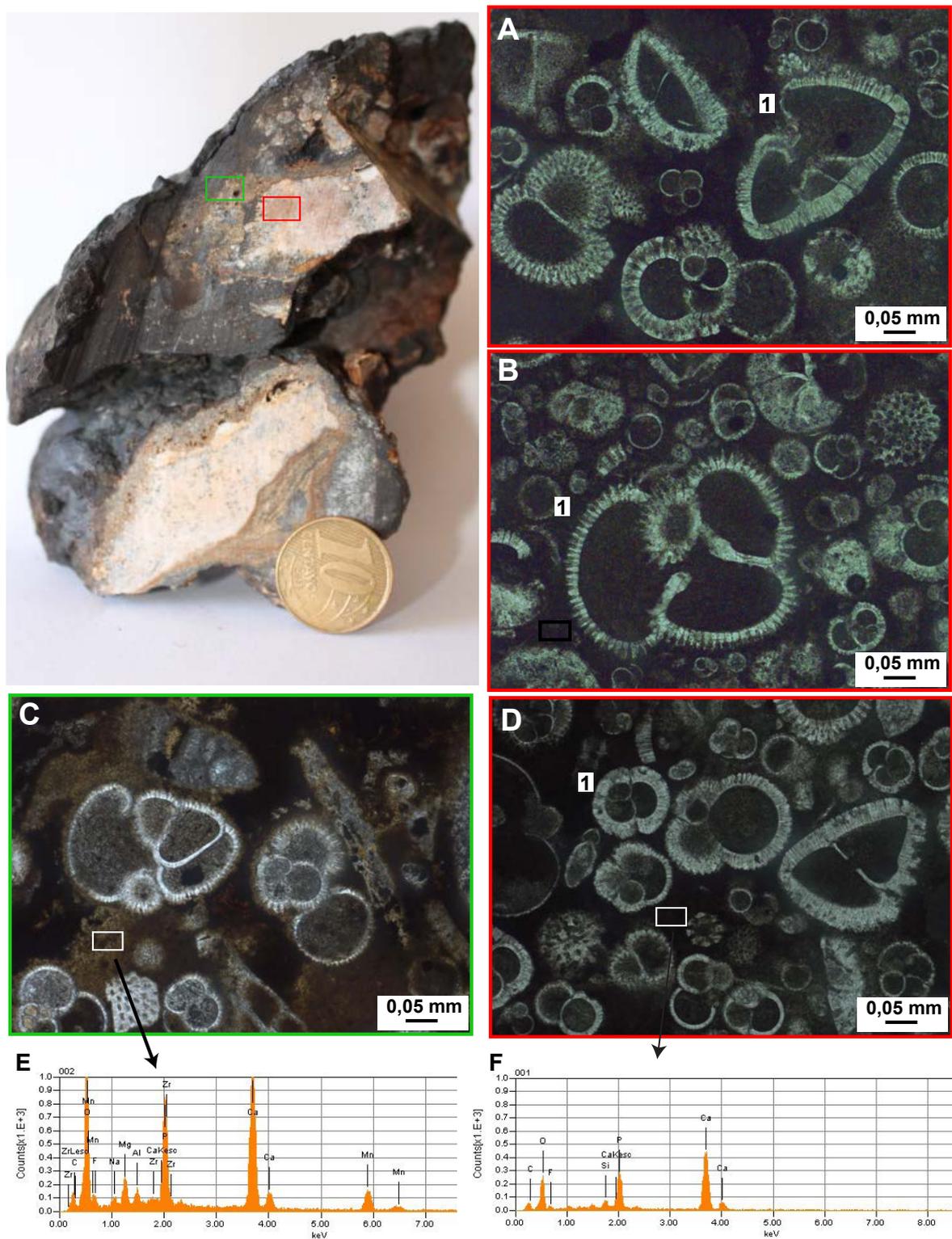


Figura 4-4: Fotomicrografias da amostra DC25A. A. Foraminíferos planctônicos em matriz fosfática/carbonática. *Morozovella* sp. (1); B. Indivíduo de parede muricada não identificado (*Globorotaloides?* sp.), em meio à matriz carbonática/fosfática; C. Foraminíferos em meio à matriz carbonática/fosfática impregnada por óxido de Mn; D. Foraminíferos planctônicos. *Globigerinatheka* sp. (1) e E. Resultados de EDS da matriz impregnada por óxido de Mn; F. Composição da matriz sem impregnação por óxidos.

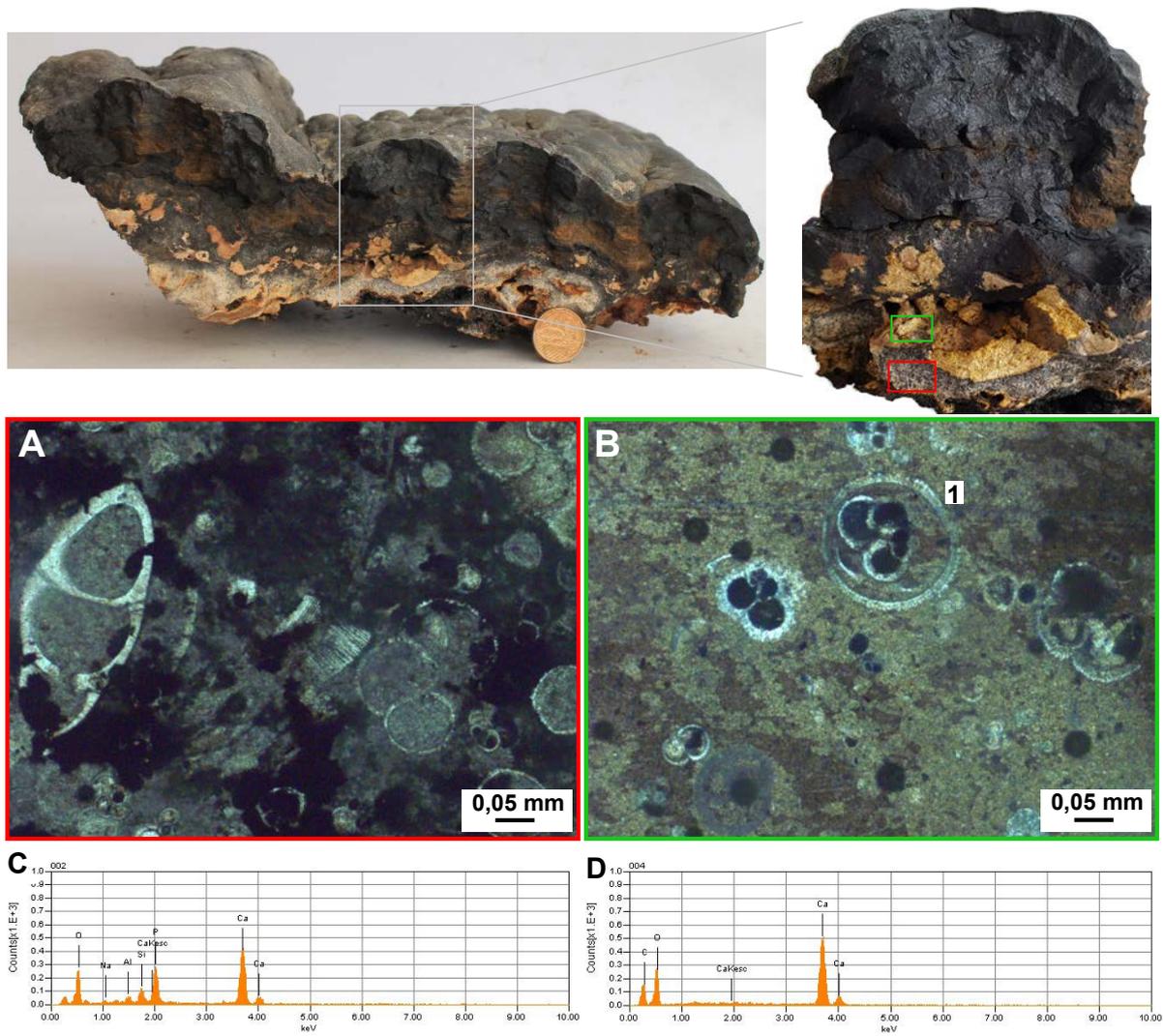


Figura 4-5: Fotomicrografias da amostra DC38A. A. Foraminíferos planctônicos em matriz fosfática/carbonática impregnados por óxidos de Mn; B. Foraminíferos planctônicos em matriz fosfática/carbonática. *Orbulina sp.* (1); C. Análise por EDS na matriz fosfática; D. Análise na carapaça de foraminíferos.

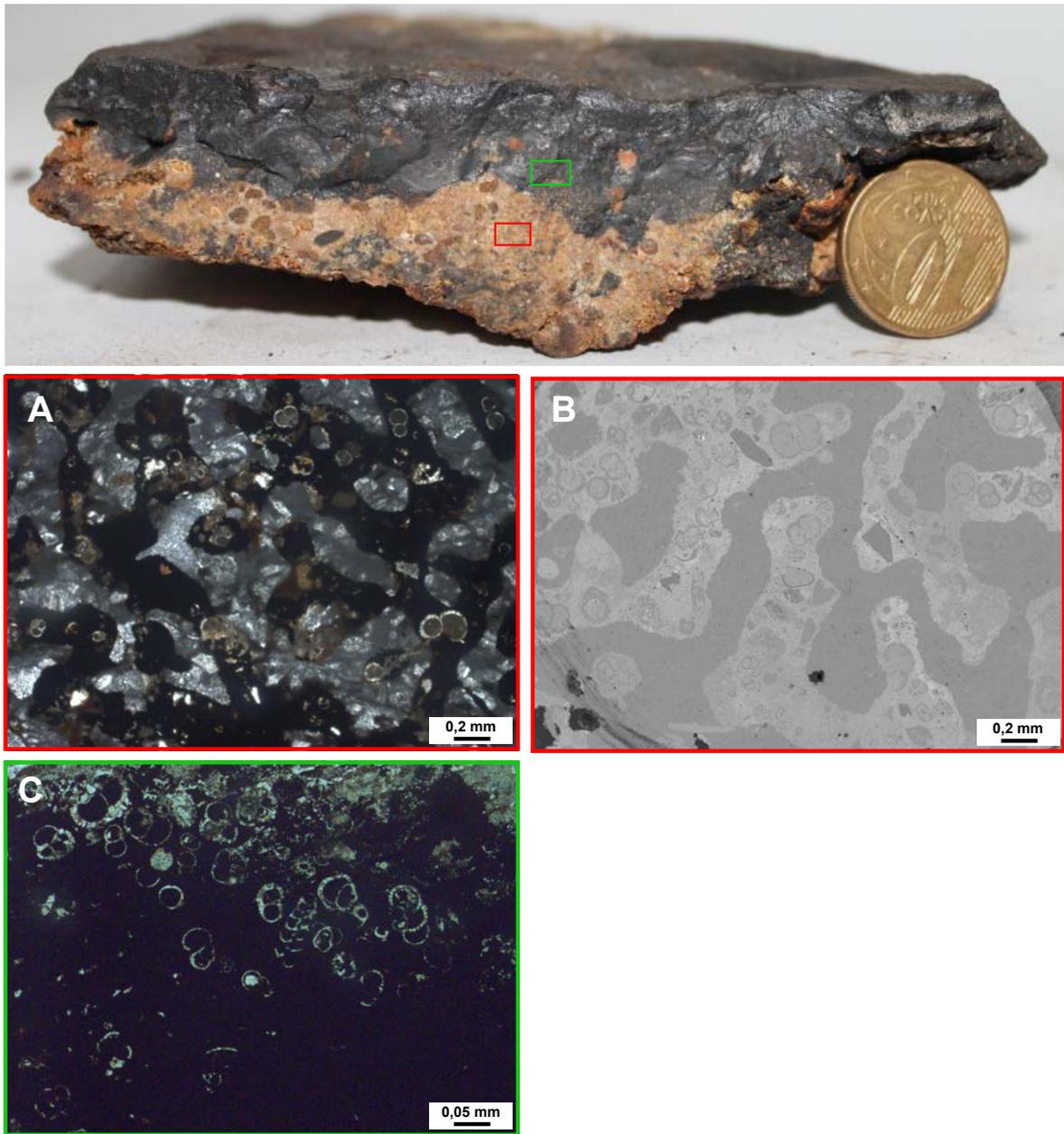


Figura 4-6: Amostra ML39B; A. Fotomicrografia do substrato carbonático impregnado por óxidos e fosfato; B. Imagem de elétrons retroespalhados do substrato. Tons mais claros na imagem evidenciam as porções impregnadas por óxidos de Fe e Mn e fosfato; C. Testas de foraminíferos presas em meio à crosta ferromanganesífera.

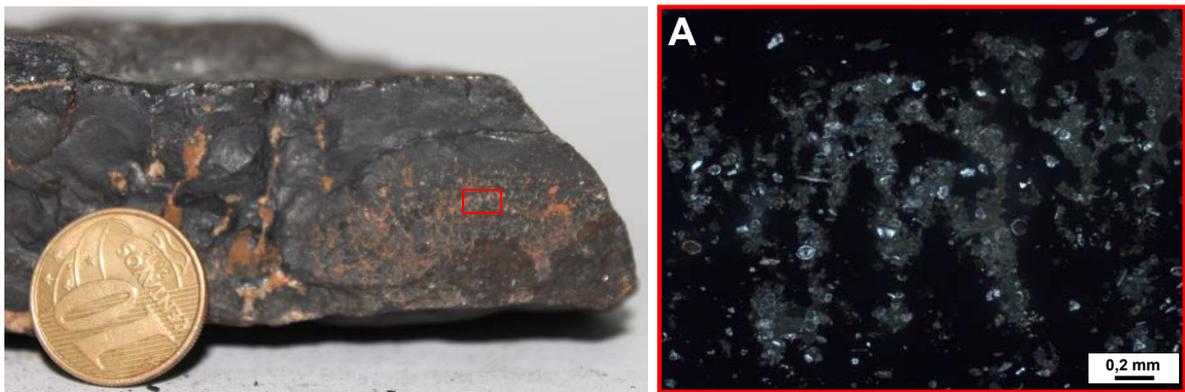


Figura 4-7: Amostra ML67B; A. Fotomicrografia mostrando matriz fosfatizada e óxidos.

Em microscópio eletrônico, observa-se que existem variações sutis entre camadas micrométricas das crostas. A Figura 4-8 mostra a crosta ferromanganesífera da amostra ML77A em detalhe. As camadas de crescimento tendem a ser ligeiramente côncavas, formando camadas com uma textura semelhante à botroidal, mas em escala micrométrica. Em uma parte do contato da crosta com o substrato as camadas aparecem desordenadas, sugerindo que a precipitação e o acúmulo de óxidos se deu em condições bastante fluidas.

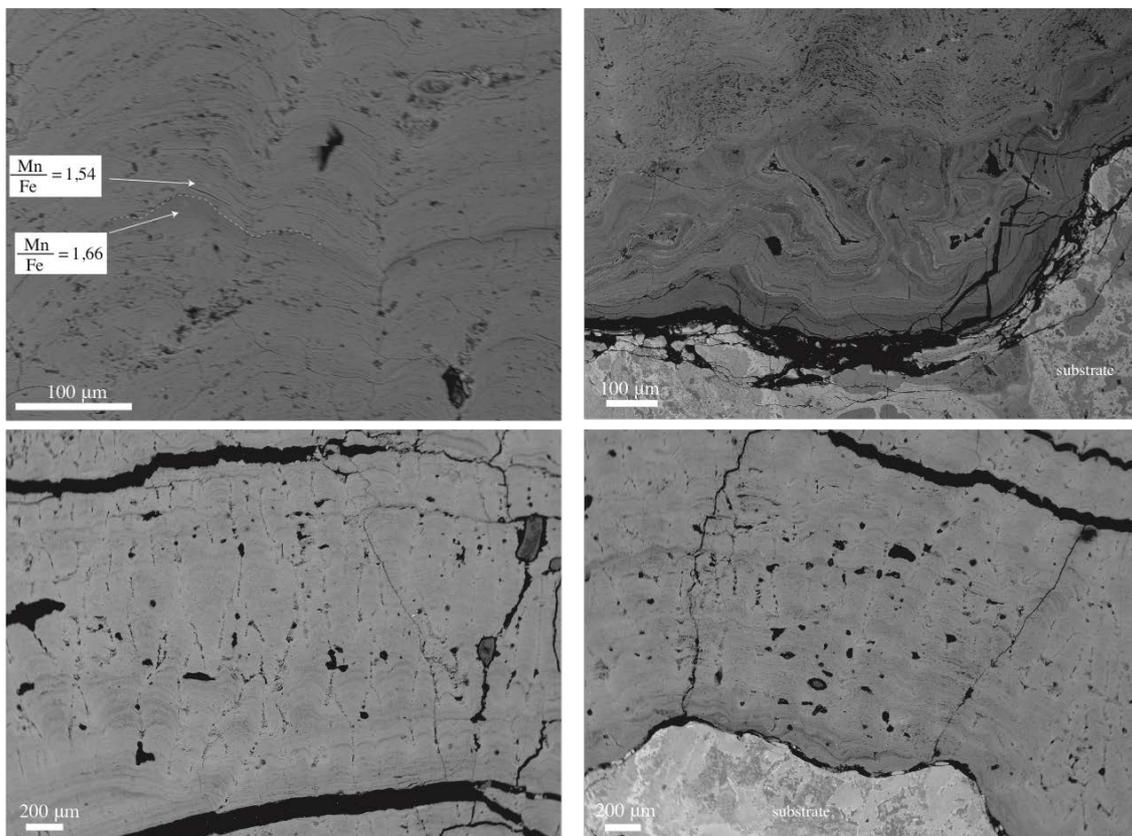


Figura 4-8: Imagens de elétrons retroespalhados mostrando a textura da crosta na amostra ML77A. Variações de reflectância entre camadas micrométricas indicam variações composicionais.

4.3 Composição química pontual por Microsonda Eletrônica

As análises de microsonda eletrônica foram feitas nas crostas ferromanganesíferas para investigar a variação composicional observada na Figura 4-8 e em alguns pontos do substrato. Os resultados são apresentados na Tabela 4-4 e na Tabela 4-5: Composição química de óxidos e da matriz de foraminíferos no substrato de crostas ferromanganesíferas. Resultados de microsonda eletrônica (WDS).

Tabela 4-4: Resultados de microsonda eletrônica (WDS) das camadas de crescimento da amostra ML77A.

	Mn (%)	Fe (%)	Mn/Fe	Co (%)	S (%)	Mn+Fe		Mn (%)	Fe (%)	Mn/Fe	Co (%)	S (%)	Mn+Fe
Dark layers	18,77	11,54	1,63	0,20	0,15	30,31	Light layers	15,37	18,54	0,83	0,17	0,13	33,91
	17,96	11,75	1,53	0,18	0,19	29,71		16,25	14,79	1,10	0,48	0,12	31,04
	17,22	12,38	1,39	0,04	0,14	29,60		16,15	14,70	1,10	0,40	0,16	30,85
	16,58	13,14	1,26	0,14	0,14	29,71		15,99	16,33	0,98	0,38	0,13	32,32
	17,51	13,22	1,32	0,13	0,16	30,73		12,95	17,47	0,74	0,35	0,09	30,42
	15,97	14,23	1,12	0,09	0,14	30,20		15,08	17,25	0,87	0,37	0,14	32,33
	15,51	14,54	1,07	0,14	0,16	30,06		12,25	17,56	0,70	0,35	0,15	29,81
	16,36	13,71	1,19	0,19	0,14	30,07		19,28	11,84	1,63	0,37	0,18	31,13
	15,62	13,67	1,14	0,24	0,14	29,29		16,45	13,66	1,20	0,41	0,19	30,11
	17,02	12,49	1,36	0,27	0,17	29,50		16,75	14,28	1,17	0,23	0,17	31,03
	17,44	11,10	1,57	0,20	0,15	28,54		16,14	16,70	0,97	0,31	0,15	32,84
	16,90	11,33	1,49	0,25	0,17	28,23		13,36	18,52	0,72	0,26	0,11	31,88
	18,56	11,75	1,58	0,20	0,19	30,31		15,34	17,84	0,86	0,14	0,14	33,18
	18,71	11,65	1,61	0,29	0,20	30,37		18,22	12,91	1,41	0,42	0,14	31,13
	19,32	11,45	1,69	0,33	0,14	30,77		17,44	12,48	1,40	0,36	0,17	29,92
	18,64	10,80	1,73	0,26	0,18	29,44		17,84	12,08	1,48	0,51	0,14	29,93
	18,17	11,17	1,63	0,27	0,19	29,34		14,33	17,13	0,84	0,30	0,14	31,47
	18,20	10,45	1,74	0,50	0,16	28,65		17,73	12,70	1,40	0,51	0,17	30,43
	17,71	10,43	1,70	0,39	0,16	28,13		18,31	12,17	1,50	0,29	0,16	30,48
	17,65	10,51	1,68	0,34	0,14	28,16		16,69	12,34	1,35	0,41	0,18	29,04
	18,24	11,61	1,57	0,45	0,16	29,85		17,71	12,67	1,40	0,53	0,19	30,38
	18,41	11,36	1,62	0,39	0,19	29,76		17,95	12,13	1,48	0,33	0,14	30,08
	16,99	10,67	1,59	0,54	0,17	27,67		17,24	12,57	1,37	0,41	0,16	29,81
	18,56	10,96	1,69	0,48	0,17	29,52		14,97	16,76	0,89	0,31	0,13	31,73
	17,77	10,22	1,74	0,46	0,14	27,99		17,97	11,33	1,59	0,40	0,16	29,30
	17,83	10,88	1,64	0,40	0,16	28,71		18,59	13,05	1,42	0,43	0,17	31,63
	16,97	9,97	1,70	0,30	0,15	26,94		17,44	14,32	1,22	0,30	0,12	31,76
	18,45	10,85	1,70	0,49	0,16	29,30		16,30	14,61	1,12	0,27	0,14	30,91
16,56	12,20	1,36	0,48	0,17	28,76	19,07	12,18	1,57	0,53	0,15	31,25		
15,04	14,10	1,07	0,24	0,18	29,14	15,44	17,53	0,88	0,36	0,11	32,96		
16,46	14,83	1,11	0,29	0,19	31,29	15,79	15,47	1,02	0,42	0,13	31,26		
16,40	12,43	1,32	0,33	0,20	28,82	18,57	13,17	1,41	0,52	0,12	31,74		
19,28	11,59	1,66	0,54	0,19	30,88	21,28	13,73	1,55	0,36	0,25	35,01		
15,01	11,96	1,25	0,44	0,17	26,97	15,39	17,85	0,86	0,16	0,17	33,23		
Average	17,41	11,91	1,48	0,31	0,17	29,32	Average	16,64	14,67	1,18	0,36	0,15	31,30

Os resultados da composição de camadas micrométricas (Tabela 4-4) mostram que as principais variações ocorrem no conteúdo de Fe e Mn. As camadas escuras tendem a ter razões Mn/Fe mais altas, enquanto as camadas mais claras tendem a ter razões Mn/Fe mais baixas.

E nas análises feitas no substrato, observamos que a matriz de amostras fosfatizadas chega a ter 19% de P₂O₅. Óxidos no substrato fosfático são bastante ricos em Mn, e pobres em

Fe. Na parte branca da amostra ML77A (Figura 4-3C), a matriz é essencialmente carbonática e tem o conteúdo de P₂O₅ muito baixo.

Tabela 4-5: Composição química de óxidos e da matriz de foraminíferos no substrato de crostas ferromanganesíferas. Resultados de microsonda eletrônica (WDS).

	DC38A	DC38A	DC38A	DC25A	DC25A	ML77A	DC67B	DC67B	DC67B	ML39B	ML39B
Óxido na matriz	Matriz	Matriz	Matriz	Matriz	Matriz	Matriz	Óxidos	Óxidos	Matriz	Óxido+ fosfato	Carbonato
F	Figura 4-5A	Figura 4-5A	Figura 4-5B	Figura 4-4A	Figura 4-4C	Figura 4-2C	Figura 4-7A	Figura 4-7A	Figura 4-7A	Figura 4-6A	Figura 4-6A
Na ₂ O	1,72	0,53	0,96	0,80	0,91	0,05	0,61	0,92	1,16	0,91	0,08
MgO	4,22	0,44	0,94	0,45	1,10	0,96	8,06	4,35	1,01	7,03	0,84
F	0,00	2,80	4,82	4,93	4,75	0,00	0,00	0,00	4,50	1,14	0,14
Al ₂ O ₃	0,27	0,59	3,28	0,65	1,01	0,19	3,34	0,91	3,45	4,11	0,15
SiO ₂	0,24	1,94	8,52	1,61	0,56	0,39	0,47	0,14	7,91	0,67	0,40
CaO	1,87	49,59	42,19	50,73	39,68	51,22	1,62	10,50	41,21	16,39	51,57
K ₂ O	1,54	0,22	0,85	0,14	0,09	0,06	1,71	1,23	0,93	0,21	0,03
P ₂ O ₅	0,09	11,74	19,79	17,06	18,68	0,14	0,27	2,46	19,05	8,24	1,60
SO ₃	0,04	0,02	0,07	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00
TiO ₂	0,00	0,00	0,28	0,21	0,00	0,00	0,11	0,29	0,38	0,13	0,13
Cr ₂ O ₃	0,04	0,00	0,00	0,02	0,05	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,12
MnO	56,47	0,06	0,10	0,05	6,46	0,03	52,18	45,14	0,00	25,86	0,05
CoO	0,06	0,01	0,02	0,04	0,04	0,02	0,08	0,13	0,00	0,14	0,00
CuO	0,45	0,00	0,07	0,00	0,00	0,01	0,00	0,06	0,01	0,06	0,00
NiO	0,68	0,00	0,02	0,00	0,05	0,00	2,14	0,75	0,06	1,84	0,00
FeO	0,34	0,56	1,74	0,38	7,00	0,04	0,76	0,90	1,36	7,27	0,09
BaO	0,40	0,01	0,05	0,00	0,00	0,01	1,32	0,51	0,05	0,14	0,01

4.4 Composição mineralógica das crostas ferromanganesíferas da ERG

Dados de difração de raios x revelaram que as crostas não fosfatizadas são compostas por Fe-vernadita (δ -MnO₂), caracterizada por reflexões hk0, em 2.45 Å e 1.45 Å, e pela ausência de empilhamento na direção cristalográfica c (Figura 4-9). Calcita está presente na amostra DC25C e quartzo presente na amostra DC38A. Acredita-se que existam nanopartículas de óxi-hidróxidos de Fe em meio à Fe-vernadita, assim como proposto por Hein & Koschinsky (2014) para crostas e nódulos do Oceano Pacífico. Experimentos de lixiviação sequencial (Koschinsky & Halbach, 1995) mostraram que apenas ¼ do total do Fe nas amostras está ligado à vernadita. O restante ocorre como fases FeOOH amorfas, com uma pequena quantidade também sendo derivada de fragmentos detríticos. Desta forma, sugerimos que o padrão ondulado do difratograma entre os picos 2.45 e 1.45 Å se deve à presença de fases de Fe amorfas.

As amostras fosfatizadas, no lugar de Fe-vernadita exibem manganato de distância interplanar de 10 Å (Figura 4-10), estável quando aquecido. Óxidos de Mn de distância interplanar de 10 Å podem ser tanto busserita/birnessita quanto todorokita. No entanto, ao ser submetida a tratamento térmico a 105 °C por 24 horas, a estrutura cristalina da busserita colapsa pela perda molécula de água intercamada e a estrutura passa a apresentar distâncias interplanares

menores (7 \AA) características da birnessita. Nas amostras fosfatizadas analisadas, não ocorre colapso da estrutura cristalina. No entanto, a reflexão em 2.4 \AA característica da todorokita não ocorre na posição e no formato esperados. Por isso, o mineral constituinte das crostas fosfatizadas não corresponde a uma todorokita clássica e sim a alguma outra fase estável mediante aquecimento. Possivelmente, a transformação de uma fase de Mn de baixa cristalinidade para todorokita não foi eficiente e foi incapaz de gerar a estrutura em túnel de 3×3 octaedros. Nas amostras fosfatizadas carbonato fluorapatita (CFA) e calcita estão sempre presentes.

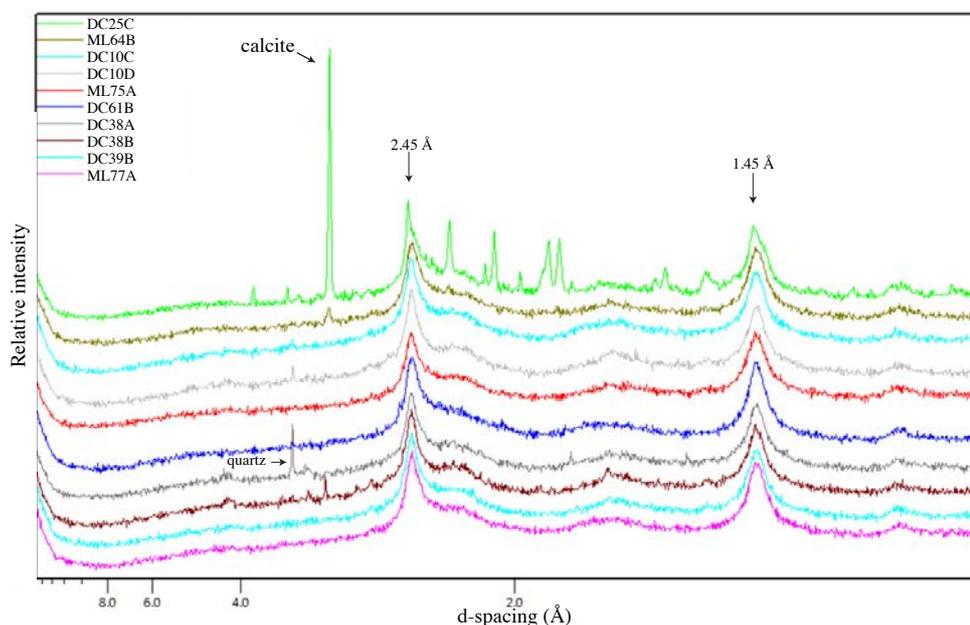


Figura 4-9: Difratoograma de amostras de crosta ferromanganesífera não fosfatizadas mostrando reflexões características em 2.45 e 1.45 \AA do mineral Fe-vernadite ($\delta\text{-MnO}_2$). Calcita ocorre na amostra DC25C e quartzo na amostra DC38A.

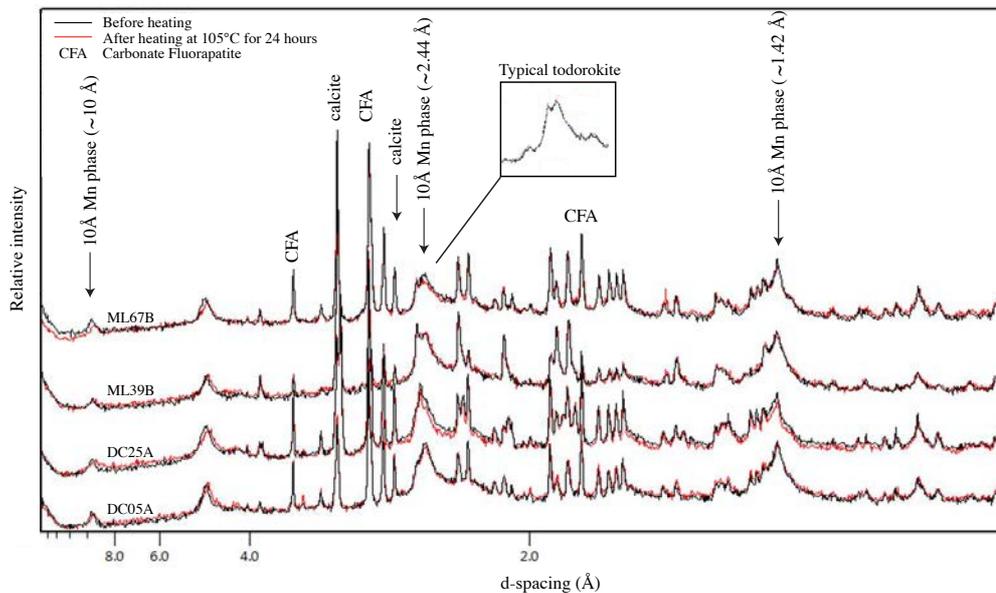


Figura 4-10: Difratoograma de amostras de crosta ferromanganesífera fosfatizadas. A reflexão em 10 Å continua evidente após o aquecimento da amostra a 105°C por 24 horas. A linha vermelha representa a amostra após o tratamento térmico. As reflexões de maior intensidade correspondem à carbonato fluorapatita (CFA) e calcita. Uma todorokita típica teria o pico em 2.44 mais semelhante ao exemplo no quadro (Wegorzewski, 2019 – comunicação pessoal).

4.5 Geoquímica das crostas ferromanganesíferas

Resultados de geoquímica de rocha total das amostras analisadas no presente trabalho são apresentadas na

Tabela 4-6. Em relação às amostras não fosfatizadas (de composição primária), as fosfatizadas são ricas em P (>1.5 wt. %) e Ca (>11.54 wt.%). As amostras com altos teores de P (>1.5 wt.%) são as que possivelmente não preservam composição química e mineralógica primárias (Koschinsky et al., 1997). Já as crostas não fosfatizadas têm baixo Ca (<3.4 wt.%) e P (<0.56 wt.%), sendo compostas essencialmente por Mn (20-25 wt.%) e Fe (15-21 wt.%). A amostra DC25C, embora não seja fosfatizada, tem alto Ca (8.43 wt.%), que pode ser explicado pela presença de calcita na amostra (Figura 4-9).

Diferenças no substrato e na morfologia entre amostras não são acompanhadas por diferenças na composição química. Os gráficos da Figura 4-11 comparam a razão Mn/Fe e a concentração de diversos elementos nas amostras fosfatizadas e nas não fosfatizadas. É interessante observar que nas amostras fosfatizadas os valores de Mn e Fe caem para 10-19 wt.% e 6-12 wt.%, respectivamente.

Nas crostas não fosfatizadas teores de Co variam de 0.65 wt.% a 1.04 wt.%, mas nas crostas fosfatizadas os valores caem para 0.20 a 0.52 wt.%. É possível notar que para elementos como Fe, Co, Ti, Zr, Nb, Te, Hf, Ta, Pb, Th e a maioria dos ETR a concentração média nas crostas fosfatizadas cai para a metade dos valores verificados nas amostras não fosfatizadas. Zn

(0.04-0.06 wt.%), Cu (0.02-0.05 wt.%) e Ni (0.26-0.62 wt.%) não apresentam variação significativa entre as amostras fosfatizadas ou não, mas há uma tendência das amostras fosfatizadas serem um pouco mais enriquecidas nesses elementos. No diagram spider de ETR, o Y foi inserido entre o Ho e o Dy (Figura 4-12), por conta da semelhança de raio iônico e para melhor comparação com seu gêmeo geoquímico Ho (Bau & Dulski, 1995). Os valores de ETR normalizados ao PAAS (Post-Archean Australian Shale), folhelho australiano pós-Arqueano, exibem padrão retilíneo, com anomalias pronunciadas de Ce (positiva) e Y (negativa). Nas amostras fosfatizadas a anomalia de Ce é suavizada e a anomalia de Y é revertida e passa a ser positiva. A soma dos ETR nas amostras não fosfatizadas varia de 2166 a 2841 ppm, e nas amostras fosfatizadas varia de 674 a 1575.

Tabela 4-6: Composição das crostas ferromanganesíferas da Elevação do Rio Grande.

	Amostras não fosfatizadas							
	ML64B	ML67B-2	ML75A	ML77A	DC10C	DC10D	DC25C	DC38A
Fe %	18,35	17,32	19,03	18,73	21,28	21,32	15,76	19,16
Mn	25,87	24,11	24,30	25,04	23,49	23,05	21,04	23,74
Mn/Fe	1,41	1,39	1,28	1,34	1,10	1,08	1,34	1,24
Ca	3,46	2,66	2,76	2,74	2,57	2,54	8,43	2,62
Na	1,53	1,32	1,56	1,53	1,52	1,46	1,15	1,55
Mg	1,37	1,27	1,25	1,22	1,27	1,30	1,60	1,21
Al	0,54	0,60	0,51	0,46	0,88	1,15	0,41	0,84
K	0,36	0,30	0,33	0,33	0,35	0,46	0,23	0,38
P	0,48	0,49	0,51	0,46	0,50	0,47	0,40	0,49
Co mg/kg	9207,51	7614,90	9794,86	10484,39	7733,50	7501,83	6554,17	8438,53
Ni	4739,50	4847,92	3715,46	3822,86	3416,24	3607,39	4216,25	3734,38
Cu	386,59	467,27	323,27	365,93	398,25	548,74	323,09	378,19
Zn	565,59	559,32	535,03	570,90	602,44	652,09	438,57	573,43
V	1093,35	1019,95	1057,25	1038,24	1069,37	1109,80	959,77	1002,95
Mo	715,75	649,23	632,79	657,74	640,95	642,21	513,91	654,88
Sr	2039,07	1907,33	1966,88	1971,00	1881,08	1848,84	2162,30	1829,48
Li	6,12	3,06	3,33	2,43	3,38	7,97	2,29	5,01
Sc	4,42	4,68	5,46	5,63	9,74	8,27	4,49	6,42
Ti	9884,05	10494,71	11251,44	11564,05	10598,69	10788,63	8758,30	10577,74
Ni	4135,92	4395,15	3459,40	3565,73	2943,88	2959,33	3975,66	3410,03
Rb	3,20	1,97	2,76	2,85	3,67	7,49	3,06	4,59
Sr	1809,58	1802,64	1876,06	1843,40	1686,57	1584,89	2064,17	1728,58
Y	149,51	179,08	191,08	162,16	206,02	146,28	165,58	153,57
Zr	366,61	417,59	406,60	449,68	494,40	529,67	271,27	459,60
Nb	75,14	72,45	84,99	87,83	72,56	89,30	80,59	72,98
Mo	652,71	631,41	623,79	651,16	578,18	540,69	511,37	629,45
Te	86,69	90,72	88,93	95,63	60,50	69,13	91,82	72,25
Ba	1324,13	1358,53	1311,25	1447,01	1337,68	1575,33	1257,87	1393,68
La	253,92	254,13	301,60	298,90	313,42	288,44	249,38	275,26
Ce	1560,27	1663,15	1629,58	1929,88	1586,37	1928,73	1425,92	1864,80
Pr	51,37	51,22	60,15	59,36	63,29	59,88	54,56	55,50

Nd	205,40	208,61	246,14	236,89	261,90	241,79	223,46	223,85
Sm	42,56	42,39	49,78	47,99	53,06	49,00	46,27	45,57
Eu	9,85	9,94	11,61	10,99	12,78	11,52	10,65	10,53
Gd	43,02	43,63	51,56	47,58	58,24	48,89	46,59	46,19
Tb	6,57	6,74	7,79	7,36	8,81	7,62	7,12	7,14
Dy	39,80	41,26	47,53	45,05	54,70	45,15	42,53	42,43
Ho	8,09	8,73	9,78	9,17	11,13	9,01	8,55	8,63
Er	23,58	25,42	28,72	26,46	32,01	24,94	24,44	24,35
Tm	3,40	3,72	4,08	3,82	4,45	3,56	3,42	3,54
Yb	20,97	23,56	25,25	23,61	28,67	22,30	20,73	22,30
Lu	3,09	3,63	3,79	3,44	4,27	3,27	3,08	3,32
Hf	6,68	6,99	6,85	8,28	9,46	12,26	4,82	8,51
Ta	1,19	1,40	1,38	1,51	1,33	1,70	1,28	1,34
W	145,02	128,43	143,04	156,16	130,35	122,55	122,04	136,24
Pt	0,56	n.a.	0,58	0,72	0,41	n.a.	0,98	n.a.
Pb	2201,70	2363,06	2406,82	2410,78	2110,13	1981,47	1945,27	2204,28
Th	29,73	26,42	31,73	39,53	26,25	40,57	25,20	37,54
U	12,52	13,21	13,67	12,97	12,91	11,86	11,98	12,24
Y/Ho	18,48	20,51	19,53	17,68	18,52	16,23	19,37	17,80
Zr/Hf	54,87	59,76	59,38	54,31	52,27	43,20	56,33	53,98
Nb/Ta	63,05	51,67	61,69	57,99	54,50	52,61	62,75	54,62
ΣREE	2271,88	2386,12	2477,36	2750,51	2493,10	2744,11	2166,69	2633,42
T.C. (mm/Ma)*	1,88	2,45	1,73	1,58	2,40	2,51	3,08	2,12
Espessura (mm)	20	6	25	16	40	40	20	25
Idade (Ma)	10,6	2,44	14,4	10,1	16,6	15,9	6,49	11,7

*T.C. é a taxa de crescimento calculada $T.C.=1,28[Co(\%)-0,24]$ (Puteanus & Halbach, 1988)

Tabela 4-6: Composição das crostas ferromanganesíferas da Elevação do Rio Grande (continued).

	Amostras não fosfatizadas			Amostras fosfatizadas			
	DC38B	DC39B	DC61B	ML39B	ML67B	DC05A	DC25A
Fe %	19,91	20,18	17,88	12,71	6,61	9,14	7,96
Mn	20,87	22,97	25,12	19,00	16,09	15,62	10,06
Mn/Fe	1,05	1,14	1,41	1,49	2,43	1,71	1,26
Ca	2,78	2,77	2,83	11,93	18,08	11,54	20,67
Na	1,66	1,63	2,08	1,01	0,93	0,94	0,81
Mg	1,31	1,20	1,41	1,85	1,97	1,94	1,94
Al	1,11	0,59	0,71	1,06	1,24	1,70	1,57
K	0,36	0,34	0,34	0,26	0,27	0,39	0,23
P	0,49	0,56	0,45	1,50	4,70	2,70	5,21
Co mg/kg	9717,61	9382,61	10100,78	4234,45	2863,60	5224,10	2068,69
Ni	2998,94	3500,64	3915,67	5824,52	6878,42	5390,63	4340,72
Cu	441,45	420,85	286,46	375,48	306,29	716,21	394,65
Zn	540,48	561,69	545,76	508,31	859,36	596,46	533,94
V	877,03	1055,11	899,92	913,79	502,50	574,25	466,57
Mo	517,44	600,84	669,57	455,06	313,93	390,78	247,13
Sr	1721,83	1966,32	1860,20	1554,31	1727,15	1127,21	1332,13
Li	3,62	2,12	2,50	37,45	93,73	78,01	66,42
Sc	17,23	6,11	8,74	4,35	6,20	6,23	7,41
Ti	11590,67	12382,49	10328,45	7464,21	3814,84	5663,77	4083,38
Ni	2679,49	3185,90	3499,27	5131,73	6259,51	5146,62	4066,46
Rb	5,26	3,90	2,43	3,20	5,11	9,95	6,14
Sr	1576,74	1831,57	1723,80	1417,66	1583,92	1085,59	1246,32
Y	209,51	200,75	197,43	164,21	233,88	200,61	195,26
Zr	526,42	482,89	466,35	263,66	172,17	241,72	191,00
Nb	85,77	107,61	65,92	57,93	28,76	44,37	33,33
Mo	486,65	597,79	638,39	423,34	289,51	383,62	216,92
Te	76,26	92,10	72,30	65,52	30,45	42,03	24,42
Ba	1144,57	1337,94	1060,91	1200,09	901,37	782,40	571,41
La	346,17	292,91	321,14	178,55	165,53	137,24	107,72
Ce	1837,02	1904,66	1465,55	1058,96	525,95	641,25	349,56

Pr	73,69	56,80	64,43	36,20	29,47	24,73	20,39
Nd	298,30	232,72	260,41	147,73	126,07	104,02	87,59
Sm	60,78	47,26	52,00	31,01	25,53	21,14	18,16
Eu	14,51	11,05	12,34	7,35	6,21	5,13	4,46
Gd	62,69	49,46	54,79	33,22	30,77	25,22	21,97
Tb	9,74	7,65	8,35	5,00	4,44	3,82	3,28
Dy	57,53	47,12	51,56	30,55	29,60	25,09	21,87
Ho	11,56	9,83	10,62	6,61	6,54	5,64	5,09
Er	32,02	28,87	30,50	18,86	19,48	17,76	15,59
Tm	4,55	4,12	4,31	2,69	2,63	2,55	2,29
Yb	28,47	26,64	27,73	16,46	16,36	16,12	14,40
Lu	4,24	4,02	4,17	2,49	2,49	2,52	2,31
Hf	10,85	9,57	6,87	4,87	3,13	4,47	3,56
Ta	1,89	1,56	1,13	1,09	0,50	0,75	0,53
W	114,88	133,70	129,67	109,51	63,04	96,35	46,39
Pt	0,50	0,72	n.a.	0,47	n.a.	n.a.	0,29
Pb	1782,13	2511,79	2220,83	1611,99	844,22	1066,77	547,14
Th	47,61	37,10	28,69	17,85	9,19	13,75	8,95
U	11,31	14,20	12,32	10,59	9,22	10,03	9,89
Y/Ho	18,12	20,43	18,58	24,84	35,76	35,55	38,38
Zr/Hf	48,51	50,44	67,91	54,15	55,05	54,11	53,62
Nb/Ta	45,40	68,85	58,47	53,21	58,05	58,91	63,36
ΣREE	2841,26	2723,11	2367,90	1575,67	991,07	1032,23	674,65
T.C. (mm/Ma)*	1,75	1,83	1,66				
Espessura (mm)	25	10	12				
Idade (Ma)	14,2	5,4	7,2				

*T.C. é a taxa de crescimento calculada $T.C.=1,28[Co(\%)-0,24]$ (Puteanus & Halbach, 1988)

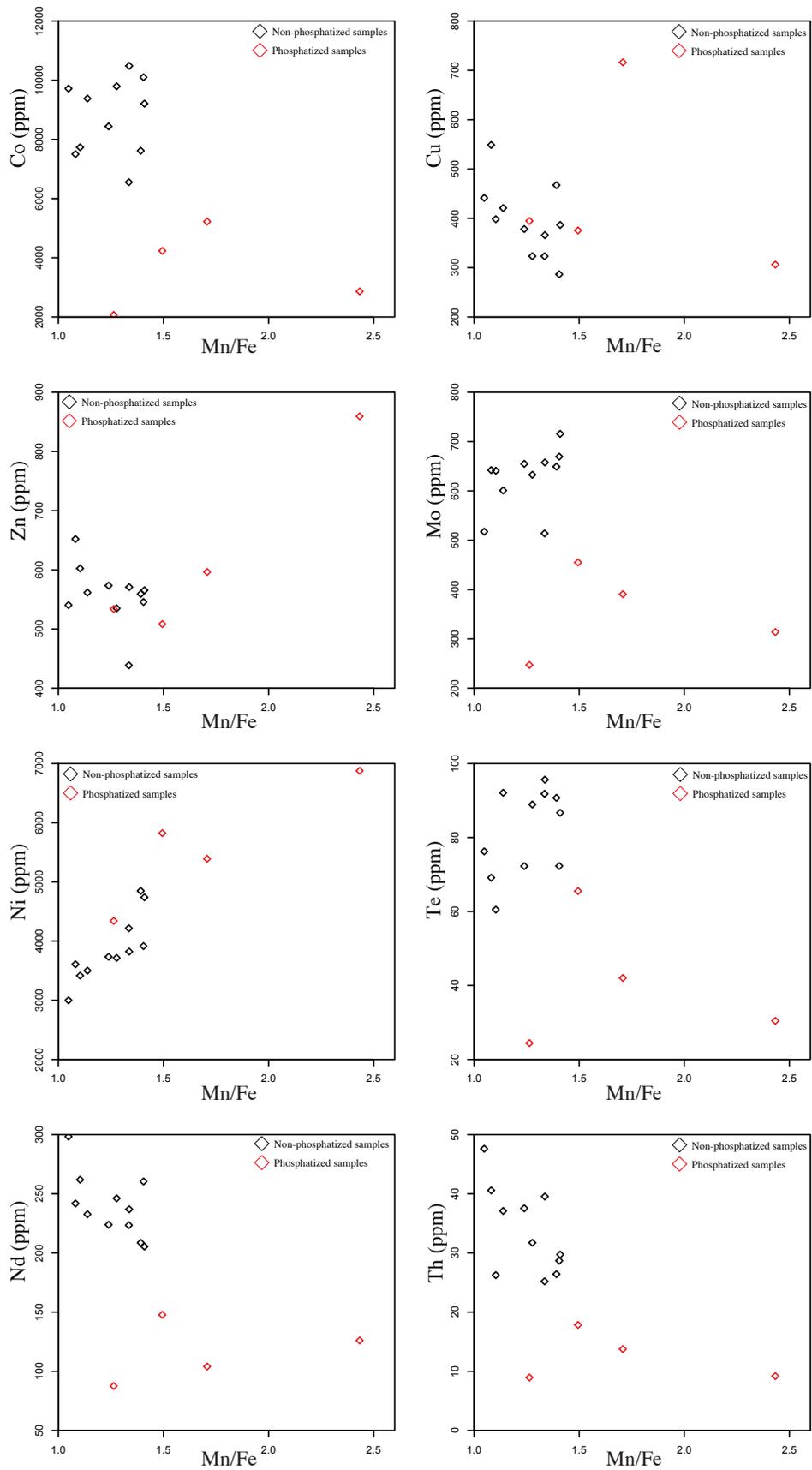


Figura 4-11: Mn/Fe vs elementos constituintes das crostas ferromanganesíferas das escarpas do Lineamento Cruzeiro do Sul na Elevação do Rio Grande.

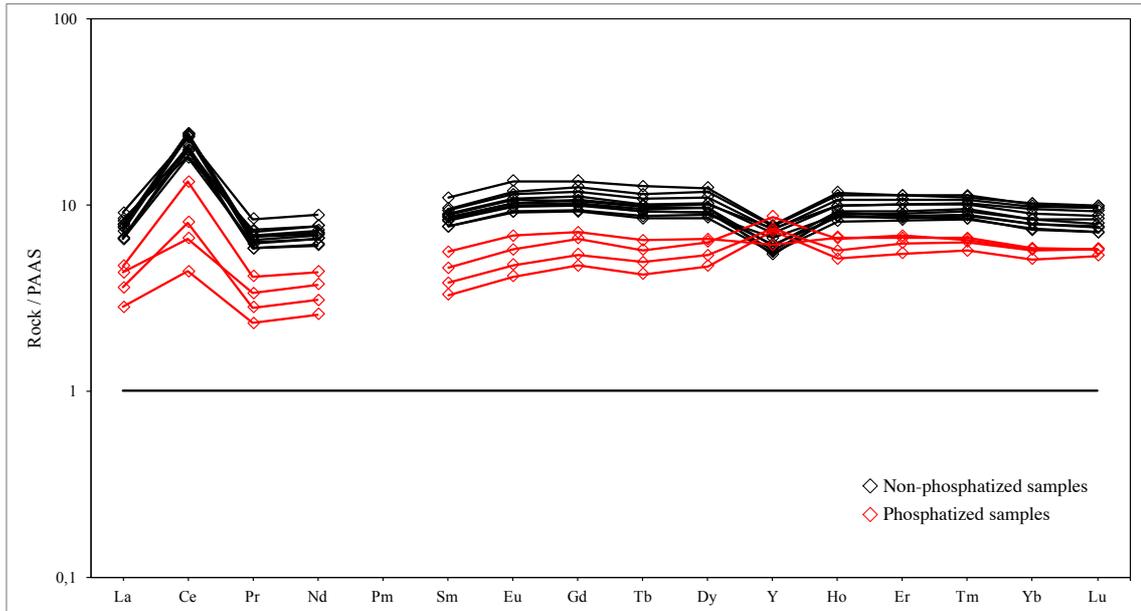


Figura 4-12: Diagrama de ETR e Y normalizados ao PAAS (Post Archean Australian Shale) das amostras dragadas do Lineamento Cruzeiro do Sul, na Elevação do Rio Grande.

4.6 Cronometria de Co na espessura total da crosta

Aplicando a equação de Puteanus & Halbach (1988) às amostras não fosfatizadas, onde a taxa de crescimento (T.C.) é calculada $T.C. = 1,28 / [Co(\%) - 0,24]$ encontramos valores entre 1.6 e 2.4 mm/Ma, e idades de 5 a 16 Ma (Tabela 4-6). As análises foram feitas utilizando toda a espessura das crostas, com exceção da amostra DC10D, na qual os 10 mm da base foram deixados de fora para evitar contaminação com o substrato carbonático fosfatizado.

4.7 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ no substrato

Análises de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ não foram feitas nas crostas ferromanganesíferas com o objetivo de datação porque trabalhos de VonderHaar et al. (1995) mostraram que existe troca entre o Sr ligado à fase óxido nas crostas e o Sr da água, seja do mar ou intersticial nos poros dos sedimentos. Por isso, não é possível a datação por $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em fases óxido. No entanto, em duas amostras foi possível a análise apenas na fase carbonática fosfatizada.

Na amostra HS-145 apenas o substrato foi amostrado para análise, e na ML11D um veio carbonático formado anteriormente à precipitação da crosta não fosfatizada.

Tabela 4-7: Resultados de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ do substrato carbonático fosfatizado e de veio carbonático.

Amostra	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ $\pm 2\text{SE}$	Idade (Ma)
ML11-D	0.70860 \pm 2	17.6
HS-145-A	0.70880 \pm 2	14.6

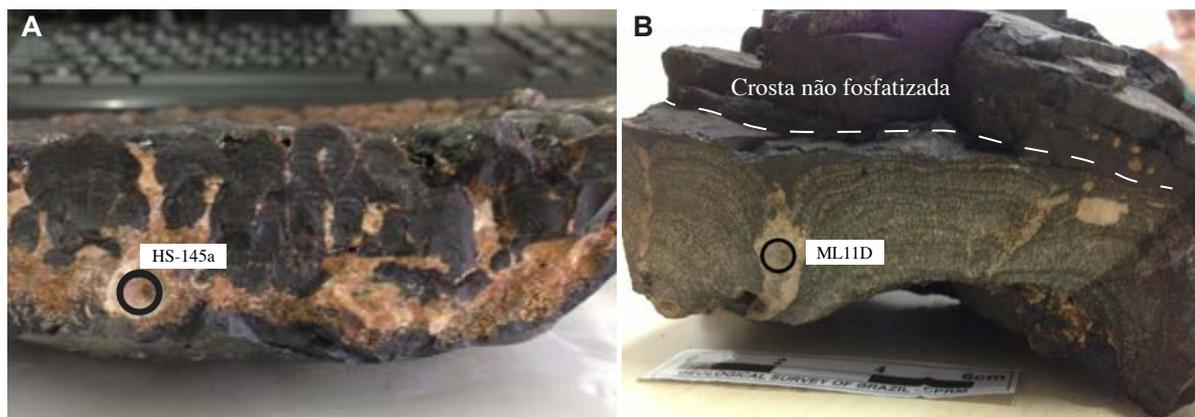


Figura 4-13: A. Amostra HS-145a; B. Veio carbonático na amostra ML11D.

As idades foram obtidas comparando os valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ao histórico da composição da água do mar disponível no banco de dados de McArthur et al. (2012), compilado em uma curva LOWESS e cedido à CPRM para uso sem fins lucrativos.

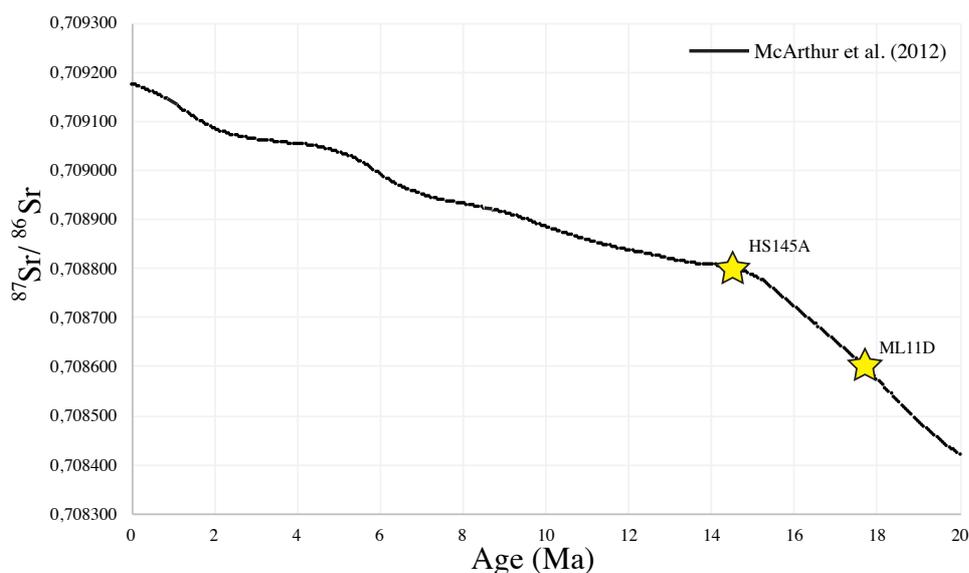


Figura 4-14: Idade do fosforito no substrato da amostra HS-145a e do veio carbonático na amostra ML11D.

4.8 Análises de geoquímicas em perfil nas crostas

Três amostras foram selecionadas para análise de camadas individuais: ML77A, DC38A e DC10D (Figura 4-15). Como mencionado no Capítulo 3, a amostra DC10D foi subamostrada com o auxílio de um instrumento de microperfuração de 5 mm de diâmetro, ao longo de toda sua espessura e com sobreposição mínima. As amostras ML77A e DC38A tiveram camadas de 2 a 7 mm removidas manualmente na subamostragem (Figura 4-16). O 1 mm superior de cada uma das três crostas também foi pulverizado para análise, com o objetivo

de termos o registro mais primário de precipitados óxidos a partir da água do mar, com o mínimo de remobilização diagenética/pós-deposicional.

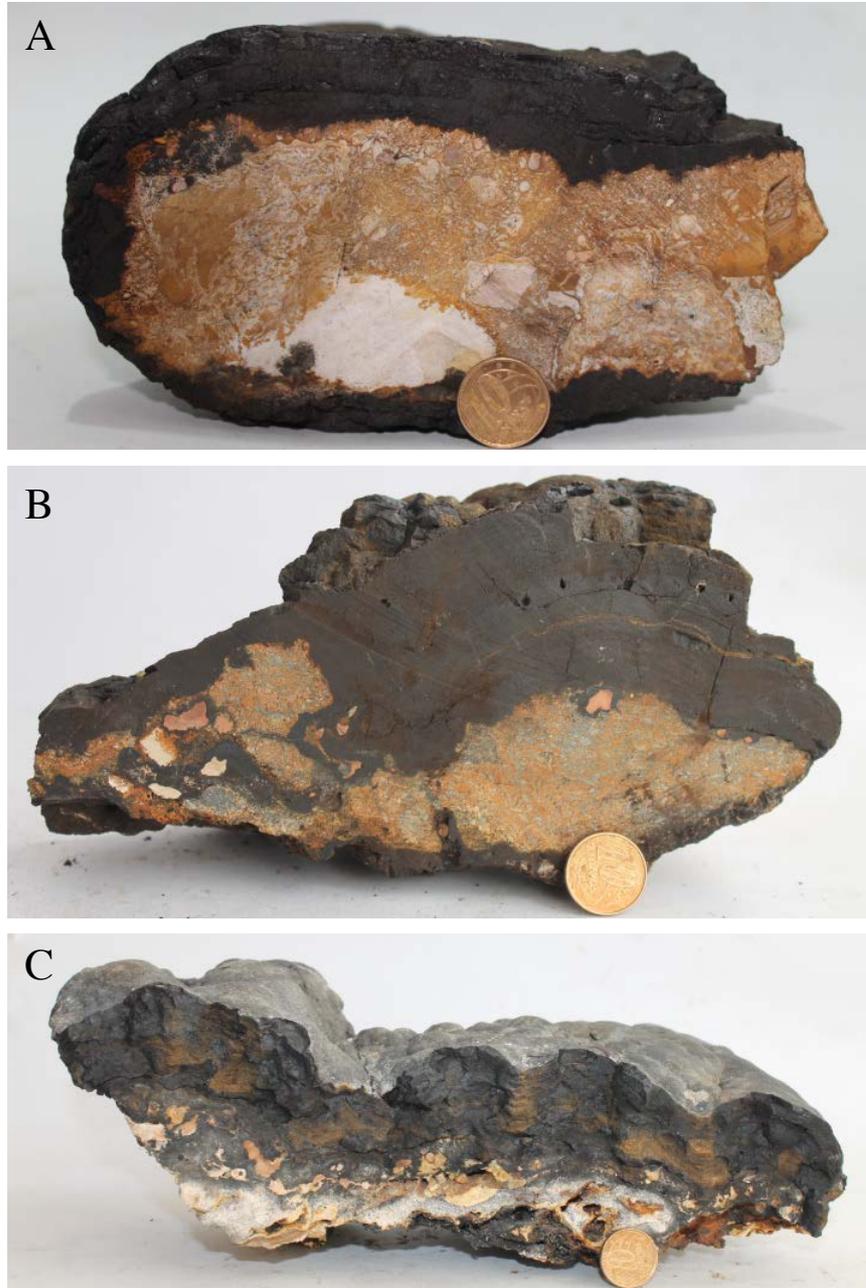


Figura 4-15: Amostras selecionadas para análise em perfil. A. ML77A; B. DC10D; C. DC38A.

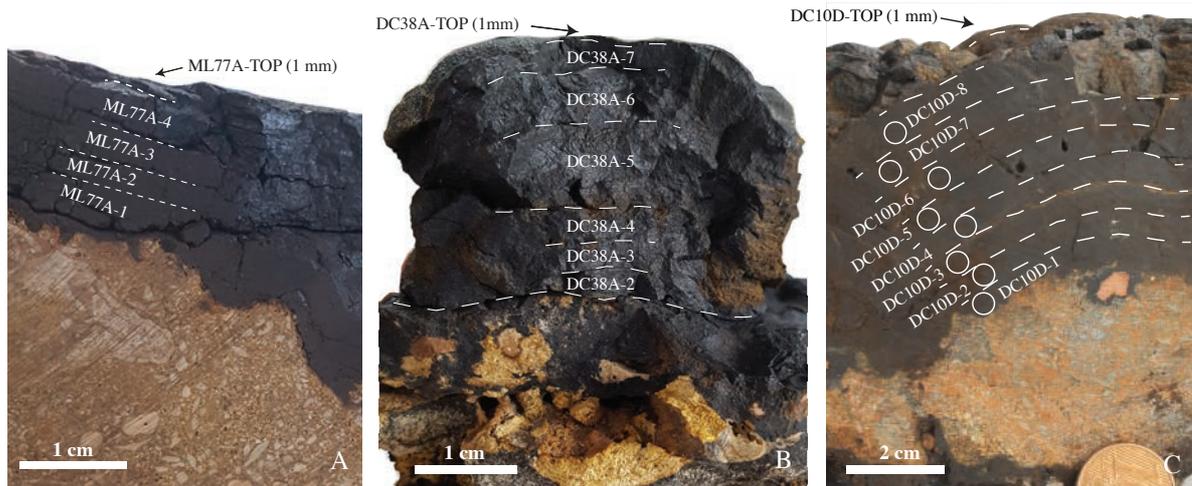


Figura 4-16: Detalhe da subamostragem feita nas amostras A. ML77; B. DC38A e C. DC10D.

Resultados das camadas individuais são apresentados na Tabela 4-8:

Tabela 4-8: Composição de camadas individuais das amostras ML77A, DC10D and DC38A.

	ML77A 1	ML77A 2	ML77A 3	ML77A 4	ML77A TOP	DC10D 1	DC10D 2	DC10D 3	DC10D 4	DC10D 5	DC10D 6
Fe (%)	20,12	17,90	17,95	20,69	18,59	19,39	19,40	19,88	20,94	18,69	20,86
Mn	24,84	24,25	23,77	24,27	23,86	23,21	25,53	24,60	23,11	22,85	19,86
Mn/Fe	1,23	1,35	1,32	1,17	1,28	1,20	1,32	1,24	1,10	1,22	0,95
Ca	2,67	2,63	2,59	2,73	3,21	2,84	2,78	2,66	2,52	2,39	2,24
Na	1,32	1,36	1,34	1,31	1,35	1,39	1,56	1,47	1,45	1,43	1,32
Mg	1,15	1,16	1,14	1,21	1,27	1,12	1,17	1,17	1,24	1,22	1,22
Al	0,51	0,46	0,44	0,46	0,46	0,76	0,72	0,82	0,98	0,90	1,38
K	0,30	0,31	0,30	0,31	0,30	0,34	0,37	0,39	0,39	0,38	0,45
P	0,45	0,47	0,49	0,56	0,56	0,51	0,38	0,38	0,42	0,39	0,44
Co (ppm)	8035,95	10393,67	9415,86	9410,93	9825,81	4689,33	7950,85	7027,28	8035,18	8403,33	8478,95
Cu	359,76	354,68	336,42	347,09	356,42	476,88	486,69	522,26	458,39	801,47	534,36
Ni	3609,92	3658,76	3574,62	3552,04	4080,72	3320,08	3578,83	3511,19	3381,14	3700,14	2640,08
V	1226,76	975,41	947,17	1119,37	1043,29	1161,17	1141,81	1155,71	1074,92	944,90	952,58
Zn	652,33	517,22	502,90	556,97	596,00	878,57	829,93	784,38	649,01	765,79	578,25
Li	2,15	2,22	1,19	1,16	11,19	2,99	2,69	4,66	5,47	6,97	5,36
Sc	6,33	6,69	9,06	8,43	11,88	11,45	17,13	17,98	23,75	20,26	19,82
Sr	1905,37	1795,45	1794,62	1842,81	1984,87	1952,01	2031,23	1987,14	1772,69	1643,03	1567,60
Y	120,78	137,39	162,68	187,75	233,58	90,66	80,28	85,68	120,78	115,80	151,44
Zr	453,85	420,21	444,42	457,23	472,54	674,39	606,44	634,65	534,43	500,11	568,97
Nb	81,51	81,93	92,07	88,29	85,03	80,00	100,71	110,79	100,57	86,11	110,64
Mo	650,16	620,82	583,60	598,63	593,60	721,57	737,47	698,33	605,09	588,68	519,19
Te	103,21	86,24	79,65	86,70	88,45	NA	NA	NA	NA	NA	77,91
Ba	1902,66	1352,09	1358,33	1396,21	1355,13	2462,45	2587,05	2593,04	1777,76	1577,25	1494,32
La	321,46	290,24	284,79	288,12	367,06	189,08	232,68	262,76	324,63	294,89	312,81
Ce	2422,60	1915,27	1859,94	1730,44	1698,11	2147,26	2468,95	2373,83	2549,32	2032,63	1932,93
Pr	66,61	60,79	56,93	54,08	73,58	40,32	48,63	55,53	68,20	61,95	66,37
Nd	259,00	240,73	233,36	226,65	302,51	157,71	185,85	215,43	271,27	247,42	268,51
Sm	50,74	48,28	46,74	45,19	62,35	32,64	37,21	43,86	53,99	49,65	55,13
Eu	11,24	11,03	10,87	10,67	14,61	7,61	8,41	9,82	12,29	11,46	12,88
Gd	49,30	49,12	50,96	51,56	68,26	33,05	36,24	41,64	54,02	50,44	57,56
Tb	7,29	7,26	7,47	7,62	10,01	4,96	5,43	6,19	8,01	7,24	8,58
Dy	41,25	42,14	44,97	47,17	60,27	27,40	29,41	34,66	44,66	41,47	49,13
Ho	8,04	8,34	9,17	9,96	12,36	5,30	5,56	6,34	8,48	7,87	9,55
Er	22,44	23,85	26,45	29,18	35,14	14,73	15,75	17,35	23,12	22,21	26,55
Tm	3,16	3,34	3,73	4,12	4,95	2,12	2,22	2,49	3,22	3,09	3,76

Yb	19,99	21,04	23,66	26,39	30,90	13,13	14,09	15,69	20,26	19,31	23,22
Lu	2,90	3,12	3,46	3,95	4,58	1,91	2,04	2,33	2,95	2,86	3,49
Hf	9,10	8,42	8,66	8,65	7,89	14,55	13,62	14,65	13,17	10,99	14,12
W	175,74	164,03	149,16	142,20	110,23	149,31	151,38	146,88	132,83	128,11	116,97
Pb	2414,46	2181,23	2313,21	2492,57	2785,25	1889,08	2040,75	2071,67	2377,86	2187,47	2068,79
Th	60,26	44,94	28,50	22,01	44,56	32,60	39,01	37,08	62,40	48,02	52,19
U	11,51	12,70	13,86	13,74	14,25	14,39	14,06	13,75	12,25	11,39	12,56
Y/Ho	15,03	16,47	17,74	18,85	18,90	17,11	14,44	13,52	14,24	14,72	15,86
Zr/Hf	49,88	49,91	51,35	52,86	59,87	46,36	44,51	43,31	40,58	45,51	40,29
Th/U	5,23	3,54	2,06	1,60	3,13	2,27	2,77	2,70	5,09	4,22	4,15
ΣREE	3286,02	2724,56	2662,50	2535,09	2744,68	2677,21	3092,47	3087,90	3444,42	2852,47	2830,46
ΣREE-Ce	2744,06	2205,51	2144,72	2018,56	2065,17	2336,34	2701,64	2636,59	2873,95	2327,51	2245,74

Tabela 4-8: Composição de camadas individuais das amostras ML77A, DC10D and DC38A (continuação).

	DC10D 7	DC10D 8	DC10D TOP	DC38A 2	DC38A 3	DC38A 4	DC38A 5	DC38A 6	DC38A 7	DC38A TOP
Fe (%)	22,89	20,79	22,19	20,45	19,36	19,94	19,83	19,11	20,01	20,43
Mn	22,17	21,24	23,13	23,90	24,45	23,94	25,61	25,59	25,62	24,70
Mn/Fe	0,97	1,02	1,04	1,17	1,26	1,20	1,29	1,34	1,28	1,21
Ca	2,42	2,40	2,93	2,61	2,60	2,45	2,72	2,72	2,86	2,76
Na	1,40	1,33	1,55	1,48	1,60	1,61	1,76	1,64	1,68	1,50
Mg	1,34	1,20	1,30	1,31	1,20	1,20	1,23	1,22	1,24	1,33
Al	1,53	1,06	0,78	0,99	0,79	0,86	0,64	0,53	0,47	0,76
K	0,50	0,33	0,33	0,37	0,39	0,41	0,37	0,33	0,33	0,34
P	0,51	0,49	0,61	0,51	0,45	0,45	0,49	0,49	0,53	0,59
Co (ppm)	5952,39	6465,33	6932,97	5911,92	7071,05	9597,77	10209,57	10473,83	8569,27	7848,54
Cu	610,37	538,88	318,87	474,46	412,06	398,67	348,00	334,51	246,33	269,53
Ni	3276,89	2953,54	3637,23	4270,56	3874,02	3441,16	3703,99	3929,15	3897,82	4099,52
V	1129,62	1000,64	1146,50	1145,15	1042,02	1028,94	1041,32	998,60	1055,84	1078,83
Zn	631,22	575,64	650,85	772,94	582,13	565,11	567,05	544,59	551,90	623,31
Li	5,27	3,53	2,42	15,39	5,74	3,88	1,75	1,79	1,59	4,86
Sc	16,40	7,40	5,91	NA	-0,80	-0,09	-0,62	-2,84	-3,42	-9,14
Sr	1597,13	1721,20	1826,10	1841,06	1748,98	1665,00	1822,42	1792,64	1868,72	1683,24
Y	162,94	186,01	242,11	101,45	101,56	125,69	167,58	189,80	216,82	206,54
Zr	613,76	601,86	496,37	540,92	440,38	468,71	476,83	437,64	406,99	404,99
Nb	102,26	86,51	67,42	82,28	70,92	91,09	76,00	67,30	51,66	56,29
Mo	509,99	585,78	538,31	640,76	640,04	587,64	677,58	687,80	739,92	537,81
Te	NA	NA	NA	NA	85,21	82,70	NA	NA	NA	NA
Ba	1515,62	1498,77	1130,47	1913,87	1621,17	1529,49	1435,32	1303,58	1162,47	1028,23
La	307,28	322,99	337,45	184,31	252,31	287,16	311,77	303,28	359,17	316,17
Ce	2055,89	1823,34	1565,98	2486,64	2303,49	2084,58	1859,35	1543,79	1419,56	1430,53
Pr	64,30	66,35	67,97	36,29	51,86	58,98	61,82	58,13	71,16	64,24
Nd	265,56	273,37	286,34	141,53	202,04	235,89	251,20	240,21	292,84	263,49
Sm	54,36	56,57	59,18	28,14	40,85	47,80	50,85	48,10	59,24	54,36
Eu	12,71	13,38	14,29	6,45	9,21	10,91	11,95	11,40	14,07	13,01
Gd	59,22	63,19	68,88	29,85	40,53	49,04	56,13	54,66	65,02	60,45
Tb	8,61	9,30	9,99	4,39	5,95	7,21	8,27	8,07	9,51	8,82
Dy	51,14	54,52	60,01	25,80	34,12	41,72	48,75	49,77	57,61	53,51
Ho	10,04	11,02	12,52	5,21	6,69	7,99	9,91	10,43	11,89	11,08
Er	28,27	30,79	34,84	15,30	18,72	22,82	28,01	30,26	33,26	31,23
Tm	4,09	4,35	4,96	2,27	2,71	3,24	4,06	4,28	4,63	4,36
Yb	25,40	27,51	30,89	14,45	16,96	20,32	25,26	27,06	29,15	27,90
Lu	3,80	4,18	4,70	2,24	2,56	3,03	3,71	4,07	4,32	4,02
Hf	15,35	13,52	7,73	11,72	9,17	10,09	8,97	7,14	5,45	6,17
W	116,08	132,23	89,90	162,83	161,49	144,92	160,89	150,92	148,46	94,02
Pb	1965,35	2227,40	2644,47	2176,16	2064,13	2166,92	2281,09	2505,59	2535,36	2384,07
Th	48,38	38,86	34,89	42,22	54,58	46,06	33,25	22,08	30,69	36,07
U	13,67	14,33	15,84	12,04	10,71	11,73	12,85	12,56	13,08	13,42
Y/Ho	16,23	16,87	19,33	19,46	15,19	15,74	16,90	18,19	18,24	18,64

Zr/Hf	39,98	44,52	64,21	46,16	48,05	46,43	53,19	61,26	74,74	65,64
Th/U	3,54	2,71	2,20	3,51	5,10	3,92	2,59	1,76	2,35	2,69
ΣREE	2950,70	2760,87	2558,00	2982,86	2987,99	2880,70	2731,05	2393,52	2431,42	2343,16
ΣREE-Ce	894,80	937,53	992,02	496,22	684,50	796,12	871,69	849,73	1011,87	912,63

Variações entre camadas são muito sutis, o conteúdo de Fe está sempre entre 17.5 e 22.8 wt. %, enquanto o Mn varia entre 21.1 e 25.6 wt. As três amostras analisadas em perfil não estão fosfatizadas, no sentido de que foram submetidas a um evento de fosfatização que alterou sua composição primária, mas P está presente em todas as amostras (0.38-0.61 wt.%). Existe uma tendência do conteúdo de P aumentar da base para o topo das crostas (Figura 4-17), com exceção da camada mais inferior das amostras DC10D e DC38A, que têm mais P do que o esperado.

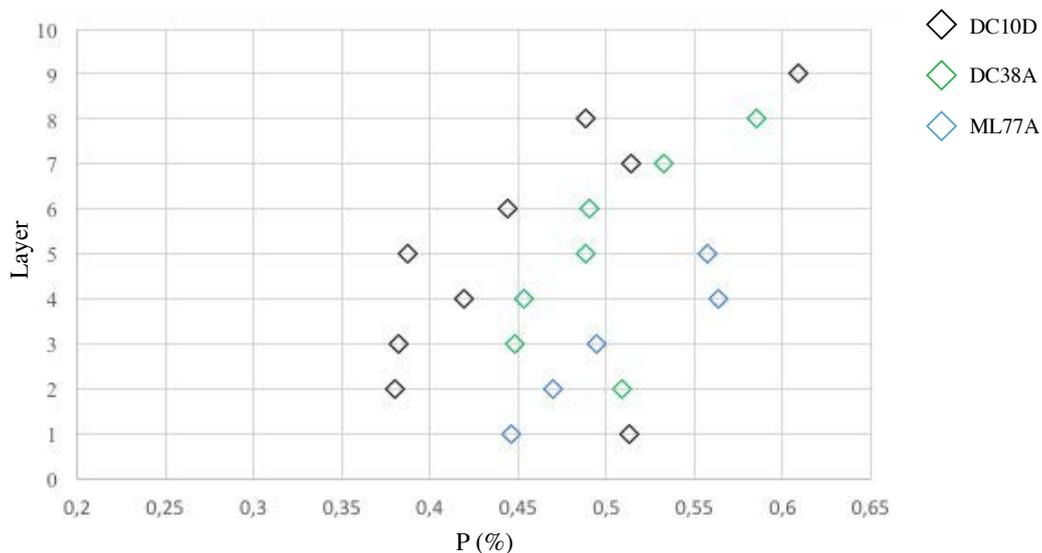


Figura 4-17: Conteúdo de P das camadas das amostras ML77A, DC10D and DC38A.

Os diagramas de ETR e Y normalizado ao PAAS (McLennan, 1989) de cada amostra são mostrados na Figura 4-18. À primeira vista fica claro que existe uma tendência das camadas superiores de serem progressivamente enriquecidas em ETR, ao mesmo tempo em que as anomalias de Ce e Y ficam mais suaves (Figura 4-19, Figura 4-20).

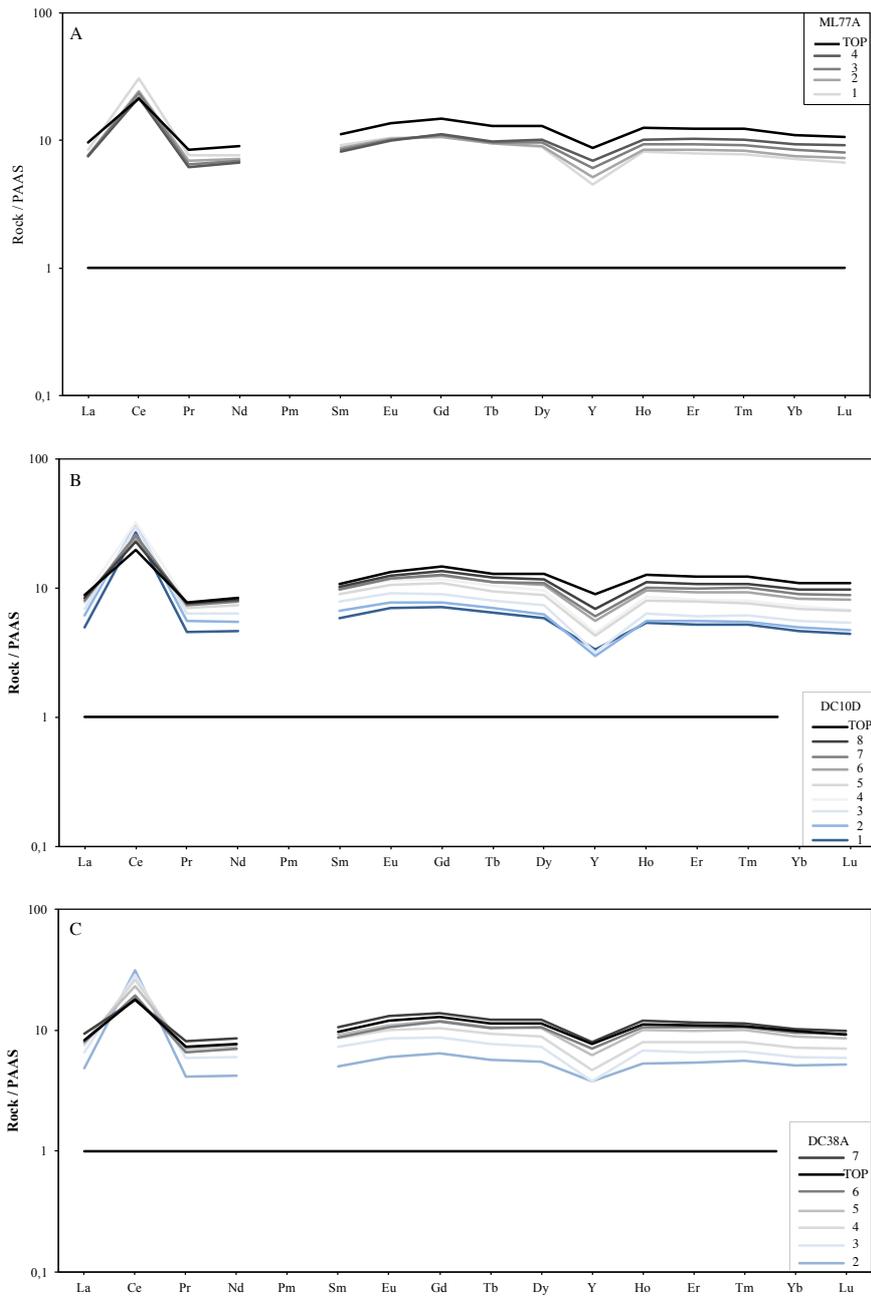


Figura 4-18: Conteúdo ETR e Y das camadas individuais normalizados ao PAAS (Post Archean Australian Shale). A. ML77A; B. DC10D e C. DC38A.

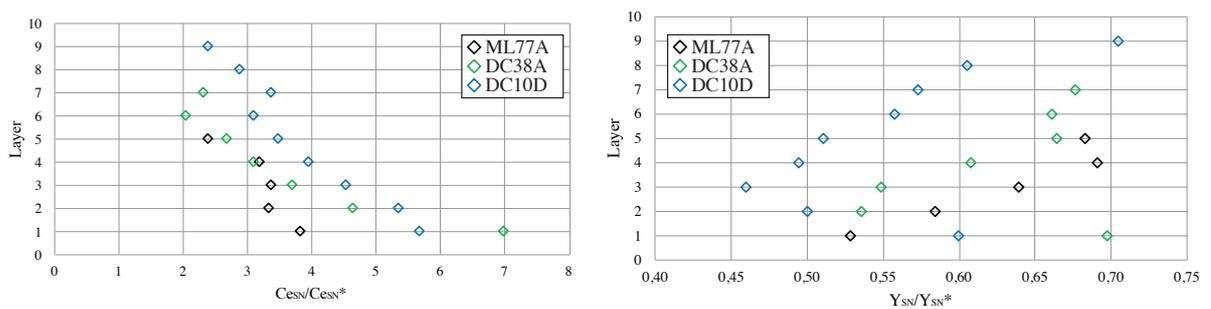


Figura 4-19: Anomalias de Ce e Y ao longo do perfil de análise. $Ce_{SN}^*=0.5*La_{SN}+0.5*Pr_{SN}$; $Y_{SN}^*=0.5*Ho_{SN}+0.5*Dy_{SN}$.

Considerando todas as análises em perfil, das amostras DC10D, ML77A e DC38A, razões Y/Ho variam de 14 a 19, enquanto Zr/Hf variam de 39 a 74.

4.9 Cronometria de Co aplicada às amostras em perfil nas crostas

As concentrações de Co nas camadas das amostras DC10D, ML77A e DC38A foram utilizadas para o cálculo de idade segundo a equação proposta por Puteanus & Halbach (1988): $T.C. = 1,28 / [Co(\%) - 0,24]$, onde T.C. é a taxa de crescimento. As análises foram feitas para testar valores encontrados em cálculos feitos utilizando toda a espessura da amostra (tópico 4.6). Os resultados mostram que a camada mais inferior de cada um dos perfis é pobre em Co, em comparação às camadas sobrejacentes, o que resultou em taxas de crescimento muito altas nos primeiros estágios de precipitação. Esse aspecto será discutido no Capítulo 6.

Tabela 4-9: Taxa de crescimento de camadas individuais e idade estimada das crostas.

Sample	Co (%)	Thickness (mm)	Growth rate (mm/Ma)*	Estimated age (Ma)
ML77A-1	0,8036	4	2,27	
ML77A-2	1,0394	2	1,60	
ML77A-3	0,9416	2,5	1,82	7,15
ML77A-4	0,9411	4	1,83	
ML77A-TOP	0,9826	1	1,72	
DC10D-1	0,4689	5	5,59	
DC10D-2	0,7951	5	2,31	
DC10D-3	0,7027	5	2,77	
DC10D-4	0,8035	5	2,27	
DC10D-5	0,8403	5	2,13	15,12
DC10D-6	0,8479	5	2,11	
DC10D-7	0,5952	5	3,60	
DC10D-8	0,6465	5	3,15	
DC10D-TOP	0,6933	1	2,82	
DC38A-2	0,5912	3	3,64	
DC38A-3	0,7071	2	2,74	
DC38A-4	0,9598	3	1,78	
DC38A-5	1,0210	7	1,64	13,17
DC38A-6	1,0474	6	1,59	
DC38A-7	0,8569	3	2,07	
DC38A-TOP	0,7849	1	2,35	

4.10 Composição de $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ em perfil nas crostas

Resultados de Sm, Nd, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Sm}$ e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ são mostrados na Tabela 4-10. Ao contrário do observado nos resultados de geoquímica, que evidenciam um enriquecimento em ETR da base para a o topo das amostras, valores de ϵNd não mostram uma tendência clara da base para o topo.

No gráfico de ϵNd vs idade (Figura 4-20), calculada pela cronometria de Co (Tabela 4-10), é possível observar que enquanto as amostras DC10D e DC38A parecem evoluir em direção a valores mais negativos durante os últimos 5 Ma, a amostra ML77A se tornou progressivamente menos negativa durante o mesmo período.

Tabela 4-10: Resultados de Sm, Nd $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Sm}$ e $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ das amostras ML77A, DC10D, DC38A e ML67B.

Sample	Sm (ppm)	Nd (ppm)	$\frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}}$	$\frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}}$ $\pm 2\text{SE}$	ϵNd (0)
DC10D-1	NA	NA	NA	NA	NA
DC10D-2	31,846	162,558	0,1184	0.512198+/-7	-8,58
DC10D-3	37,457	189,421	0,1195	0.512217+/-13	-8,22
DC10D-4	47,020	236,486	0,1202	0.512192+/-5	-8,71
DC10D-5	35,383	229,628	0,0931	0.512182+/-9	-8,90
DC10D-6	49,071	244,637	0,1213	0.512191+/-3	-8,72
DC10D-7	48,168	240,753	0,1209	0.512196+/-9	-8,63
DC10D-8	49,298	244,171	0,1220	0.512185+/-6	-8,84
DC10D-TOP	46,876	264,993	0,1069	0.512180+/-10	-8,94
DC38A-2	NA	NA	NA	NA	NA
DC38A-3	35,469	181,183	0,1183	0.512218+/-11	-8,20
DC38A-4	41,801	205,934	0,1227	0.512193+/-10	-8,68
DC38A-5	41,563	211,964	0,1185	0.512253+/-13	-7,52
DC38A-6	39,319	204,143	0,1164	0.512257+/-10	-7,43
DC38A-7	53,487	252,145	0,1282	0.512235+/-12	-7,85
DC38A-TOP	55,221	278,381	0,1199	0.512221+/-11	-8,13
ML77A-1	44,592	228,627	0,1179	0.512259+/-2	-7,40
ML77A-2	42,707	214,975	0,1201	0.512272+/-16	-7,13
ML77A-3	43,243	206,948	0,1263	0.512281+/-10	-6,96
ML77A-4	38,001	197,129	0,1165	0.512288+/-4	-6,83
ML77A-TOP	51,488	258,324	0,1205	0.512298+/-4	-6,64

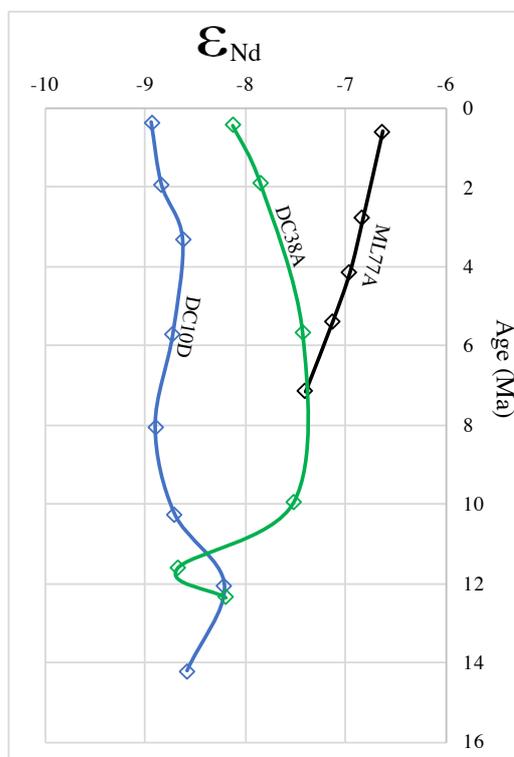


Figura 4-20: ϵNd vs idades calculadas pelo cronômetro de Co (Puteanus & Halbach, 1988).

CAPÍTULO 5 : Geoquímica isotópica dos testemunhos MD11-L2P3 e MD11-L2P4

5.1 Localização dos testemunhos MD11-L2P3 e MD11-L2P4

Os testemunhos MD11-L2P3 e MD11-L2P4 estão localizados no topo da Elevação do Rio Grande e dentro do lineamento Cruzeiro do Sul, respectivamente. O testemunho MD11-L2P3 recuperou 48,61 m de sedimento, a 919 m de profundidade, enquanto o testemunho MD11-L2P4 recuperou 18 m de sedimento a 2680 m de profundidade. Ambos os testemunhos foram perfurados pelo pistão corer CALYPSO, a bordo do R/V Marion Dufresne. O sistema CALYPSO realiza a amostragem com apenas um golpe de perfuração. O testemunho foi então seccionado em seguimentos de 1.5 m, que foram posteriormente subamostrados nas posições 0.1, 0.5, 1.0 e 1.5 m.

Tabela 5-1: Localização, profundidade e recuperação dos testemunhos L2P3 e L2P4.

Station	Depth (m)	Penetration (m)	Recovery (m)	Latitude	Longitude
L2P3	919	50,00	48,61	-30,531218	-34,082454
L2P4	2680	25,50	18,00	-31,463791	-34,135223

5.2 Composição dos sedimentos

Em microscópio binocular, observou-se que as amostras são constituídas essencialmente de componentes carbonáticos biogênicos. Grãos detríticos são muito raros. A fração >150 μm é composta por foraminíferos planctônicos (>98 %) e bentônicos (2 %). A fração <150 μm é composta por foraminíferos e carbonatos de fração granulométrica muito fina (incluindo cocólitos). Em um primeiro momento as análises de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ foram feitas em rocha total. Na segunda etapa, as análises apenas de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ foram feitas em carapaças de foraminíferos bentônicos.

No testemunho L2P3 os gêneros de foraminíferos bentônicos mais comuns são *Cibicidoides*, *Planulina*, *Globocassidulina*, *Bulimina*, *Nuttalides*. No testemunho L2P4 predominam *Cibicidoides*, *Planulina*, *Uvigerina*, *Hoeglundina* e *Pyrgo*. Todas as análises foram feitas em indivíduos dos gêneros *Cibicidoides* e *Planulina* (Figura 5-2).

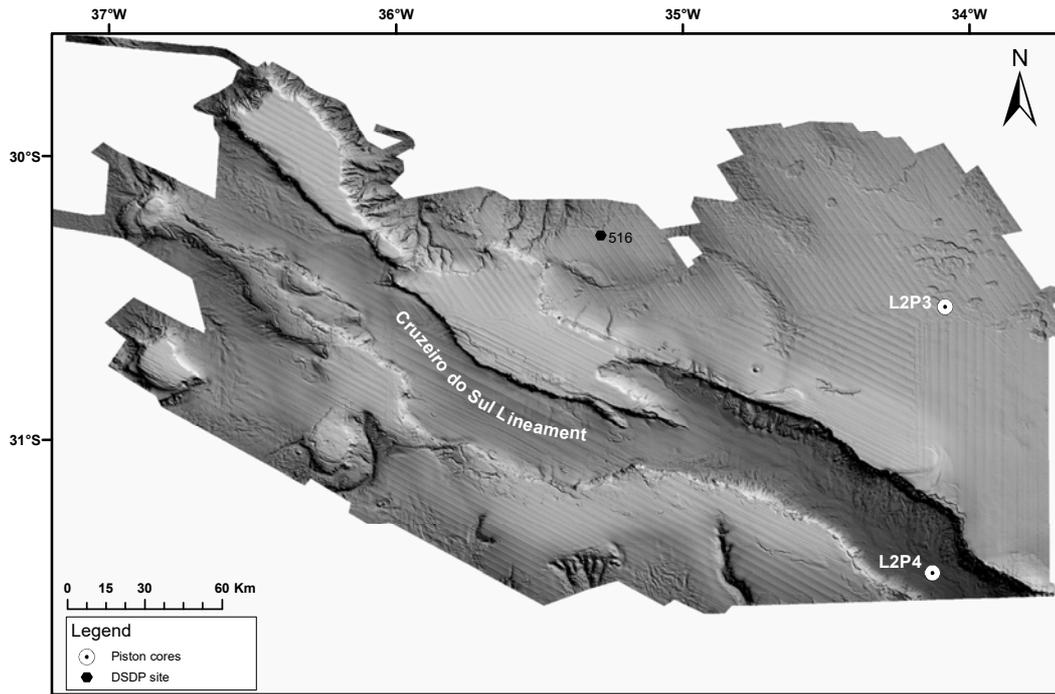


Figura 5-1: Localização dos testemunhos L2P3 e L2P4.

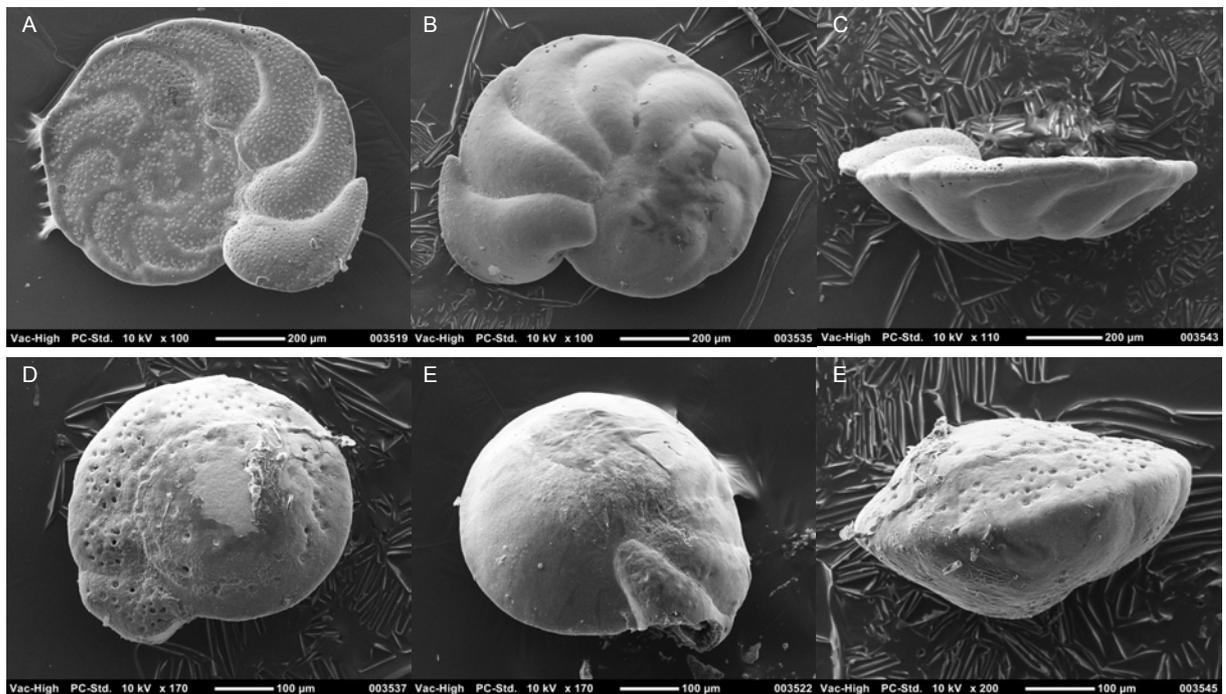


Figura 5-2: Exemplos de foraminíferos bentônicos analisados. A, B and C: *Planulina* sp. D, E and F: *Cibicides* sp.

5.3 Resultados de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

As razões $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ do testemunho MD11-L2P3 estão publicadas por Lacasse et al., 2017, e resultados do testemunho MD11-L2P4 são mostrados na tabela Tabela 5-2. Dados $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ permitiram que Lacasse et al. (2017) propusesse um modelo de idade para o

testemunho e estimasse a taxa de sedimentação, com base na curva LOWESS de McArthur et al. (2012). Lacasse et al. (2017) mostra que o testemunho MD-11 L2P3 recuperou os últimos 8.6 Ma em registro sedimentar, mas que os 0.5 Ma do topo estão ausentes. A taxa de sedimentação para o testemunho MD11-L2P3 é de cerca de 0.5 cm/ky (Lacasse et al., 2017). No testemunho MD11-L2P4 é mais difícil estabelecer um modelo de idade a partir dos resultados de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ porque a taxa de sedimentação é muito alta. Por isso, embora o testemunho tenha amostrado cerca de 18 m, os valores de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variam pouco. Todos os resultados estão entre 0.70921 a 0.70914, mas há dois pontos com resultados anômalos de 0.70905 e 0.70906, muito abaixo do esperado para a profundidade em que se encontram, quando comparados aos valores das amostras vizinhas.

Como os resultados de 0.70905 e 0.70905 ocorrem isolados, sem valores intermediários entre eles e o próximo valor mais baixo (0.70914), acreditamos que esses valores ocorrem por algum problema analítico e serão descartados. Por isso, a menor razão medida é 0.70914 na base do testemunho e indica idade de 0.95 Ma (Figura 5-3).

Mais de uma amostra analisada para $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ resultou em 0.70914 (L2P4-7 0,5; L2P4-8 0,5; L2P4-9 0,5, L2P4-10 1,0, L2P4-12 1,0), mas todas ocorrem em profundidades mais rasas e são interpretadas como retrabalhamento por organismos. Considerando a idade de 0.95 Ma para a base do testemunho, a taxa de sedimentação no sítio MD11-L2P4 é de cerca de 1.8 cm/ky, valor muito superior à taxa de sedimentação no sítio L2P3 (0.5 cm/ky).

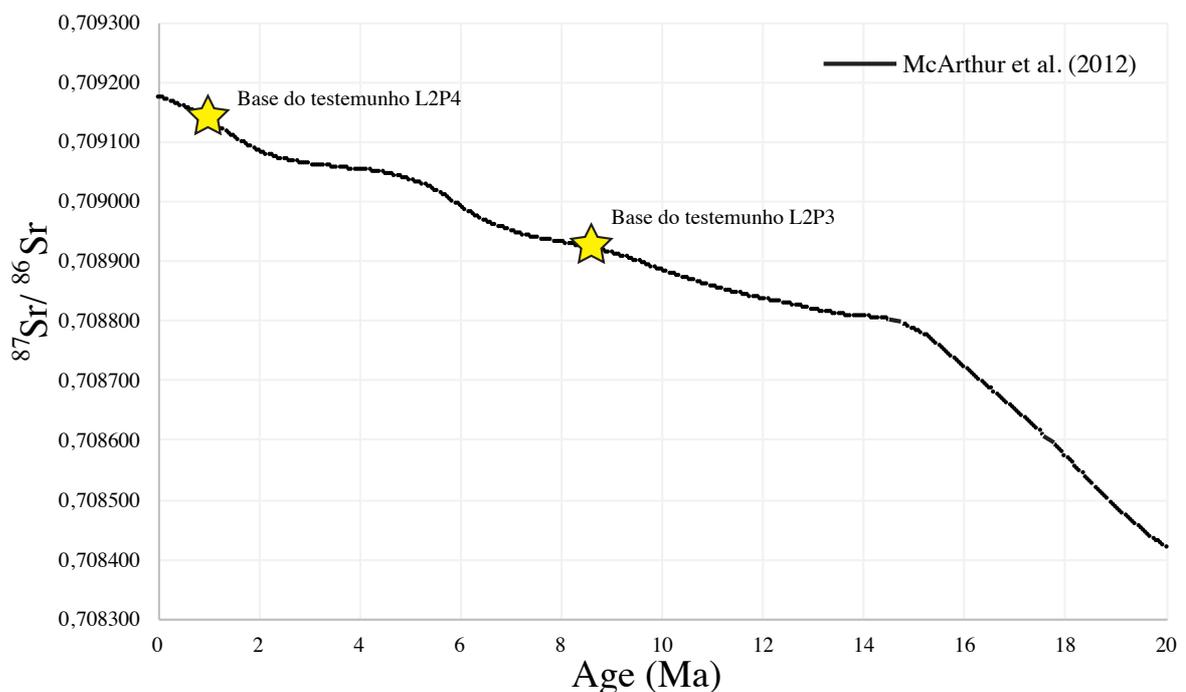


Figura 5-3: Idade da base dos testemunhos estimada por comparação ao histórico da água do mar de McArthur et al. (2012).

5.4 Resultados de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$

Todas as amostras dos testemunhos MD11-L2P3 e MD11-L2P4 foram analisadas para determinação de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$. Os resultados de rocha total (bulk carbonate) são apresentados na Tabela 5-2 e na Tabela 5-3. Nas discussões, interpretaremos as análises de rocha total como um registro de águas rasas, pois o topo da ERG é dominado por sedimentação pelágica biogênica carbonática, cuja assembleia é dominada por testas planctônicas. Essa abordagem só é possível porque a ERG está distante do continente o suficiente para não sofrer influência de terrígenos. Não foi possível obter dados de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ em foraminíferos bentônicos de todas as amostras em função da disponibilidade de testas e de problemas analíticos. Os resultados de foraminíferos bentônicos são apresentados na Tabela 5-4 e na Tabela 5-5. Na figuras Figura 5-4, Figura 5-5, Figura 5-6 e Figura 5-7, os resultados de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ são apresentados no gráfico de idade, estimada por $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, vs $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$.

Tabela 5-2: $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em rocha total do testemunho L2P4.

Amostra	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ (V-PDB)	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ (V-PDB)	Prof. (m)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
L2P4-1 0,1	0,18	1,87	0,1	0,70921
L2P4-1 0,5	0,45	2,00	0,5	0,70918
L2P4-1 1,0	0,10	2,15	1,0	0,7092
L2P4-1 1,5	1,24	1,30	1,5	0,70919
L2P4-2 0,1	0,34	1,90	1,6	0,7092
L2P4-2 0,5	0,08	1,83	2,0	0,70919
L2P4-2 1,0	-0,09	1,69	2,5	0,7092
L2P4-2 1,5	0,13	1,74	3,0	0,70919
L2P4-3 0,1	0,31	1,17	3,1	0,70918
L2P4-3 0,5	0,53	1,61	3,5	0,70921
L2P4-3 1,0	0,63	2,05	4,0	0,7092
L2P4-3 1,5	0,05	1,85	4,5	0,70917
L2P4-4 0,1	-0,67	1,78	4,6	0,70918
L2P4-4 0,5	-1,12	1,41	5,0	0,70919
L2P4-4 1,0	0,34	1,58	5,5	0,70919
L2P4-4 1,5	-0,16	0,92	6,0	0,70921
L2P4-5 0,1	1,35	2,35	6,1	0,70916
L2P4-5 0,5	0,44	1,78	6,5	0,70916
L2P4-5 1,0	0,52	2,75	7,0	0,70918
L2P4-5 1,5	-0,23	1,86	7,5	0,70918
L2P4-6 0,1	1,70	2,18	7,6	0,70919
L2P4-6 0,5	1,34	2,03	8,0	0,70916
L2P4-6 1,0	1,43	1,84	8,5	0,70916
L2P4-6 1,5	1,06	2,24	9,0	0,70919
L2P4-7 0,1	0,68	1,77	9,1	0,70916
L2P4-7 0,5	0,60	1,96	9,5	0,70914
L2P4-7 1,0	1,57	2,74	10,0	0,70916
L2P4-7 1,5	1,34	2,18	10,5	0,70916
L2P4-8 0,1	1,01	2,04	10,6	0,70915
L2P4-8 0,5	0,90	1,99	11,0	0,70914
L2P4-8 1,0	1,39	2,09	11,5	0,70917
L2P4-8 1,5	0,83	1,86	12,0	0,70917
L2P4-9 0,1	1,16	2,17	12,1	0,70917
L2P4-9 0,5	0,75	2,08	12,5	0,70914

L2P4-9 1,0	1,11	2,00	13,0	0,70916
L2P4-9 1,5	0,47	2,41	13,5	0,70915
L2P4-10 0,1	0,96	2,10	13,6	0,70906
L2P4-10 0,5	-0,18	0,62	14,0	0,70905
L2P4-10 1,0	0,15	2,22	14,5	0,70914
L2P4-10 1,5	1,07	2,10	15,0	0,7092
L2P4-11 0,1	0,03	1,64	15,1	0,70918
L2P4-11 0,5	0,07	1,78	15,5	0,70917
L2P4-11 1,0	0,31	2,23	16,0	0,70916
L2P4-12 0,1	0,61	1,89	16,6	0,70915
L2P4-12 0,5	-0,08	1,34	17,0	0,70917
L2P4-12 1,0	0,45	1,33	17,5	0,70914

Tabela 5-3: $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ e $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em rocha total do testemunho L2P3.

Amostra	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}$ (V-PDB)	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ (V-PDB)	Prof. (m)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
L2P3-1 0,1	0,29	2,10	0,1	0,70918
L2P3-1 0,5	0,39	1,68	0,5	-
L2P3-1 1,0	0,32	2,17	1,0	0,70915
L2P3-1 1,5	-0,96	1,55	1,5	0,70928
L2P3-2 0,1	-0,14	1,73	1,6	0,7091
L2P3-2 0,5	0,16	1,51	2,0	0,70912
L2P3-2 1,0	0,38	1,54	2,5	0,70916
L2P3-2 1,5	0,23	1,91	3,0	0,70912
L2P3-3 0,1	0,63	1,79	3,1	0,70911
L2P3-3 0,5	0,55	1,66	3,5	0,70911
L2P3-3 1,0	0,47	1,73	4,0	0,70912
L2P3-3 1,5	-0,37	1,56	4,5	0,70911
L2P3-4 0,1	0,26	1,82	4,6	0,70909
L2P3-4 0,5	1,18	2,23	5,0	0,70906
L2P3-4 1,0	0,63	1,79	5,5	0,70912
L2P3-4 1,5	-0,08	1,85	6,0	0,70909
L2P3-5 0,5	1,01	2,28	6,5	0,7091
L2P3-5 1,0	0,24	1,73	7,0	0,70913
L2P3-5 1,5	0,44	1,96	7,5	0,7091
L2P3-6 0,1	0,06	1,52	7,6	0,70912
L2P3-6 0,5	0,69	1,73	8,0	0,70905
L2P3-6 1,0	0,55	1,88	8,5	0,70908
L2P3-6 1,5	0,78	1,89	9,0	0,70907
L2P3-7 0,1	0,55	1,77	9,1	0,70905
L2P3-7 0,5	0,39	1,69	9,5	0,70907
L2P3-7 1,0	0,20	1,54	10,0	0,70907
L2P3-7 1,5	0,32	1,54	10,5	0,70906
L2P3-8 0,1	0,81	1,39	10,6	0,70906
L2P3-8 0,5	0,37	1,57	11,0	0,70904
L2P3-8 1,0	0,66	1,62	11,5	-
L2P3-8 1,5	0,00	1,29	12,0	0,70904
L2P3-9 0,1	0,69	1,33	12,1	0,70906
L2P3-9 0,5	0,32	1,14	12,5	0,70903
L2P3-9 1,0	0,77	1,72	13,0	0,70907
L2P3-9 1,5	1,13	1,81	13,5	-
L2P3-10 0,1	-0,30	0,98	13,6	0,70906
L2P3-10 0,5	0,02	0,95	14,0	0,70904
L2P3-10 1,0	0,12	1,13	14,5	0,70912
L2P3-10 1,5	0,14	1,06	15,0	0,70906
L2P3-11 0,1	0,50	1,47	15,1	0,70907
L2P3-11 0,5	0,27	1,38	15,5	0,70905
L2P3-11 1,0	0,26	1,07	16,0	0,70907
L2P3-11 1,5	0,48	1,16	16,5	0,70904
L2P3-12 0,1	0,37	1,55	16,6	0,70905
L2P3-12 0,5	-0,02	1,28	17,0	0,70906

L2P3-12 1,0	0,11	1,08	17,5	0,70903
L2P3-12 1,5	0,84	1,73	18,0	0,70907
L2P3-13 0,1	0,60	1,65	18,1	0,70907
L2P3-13 0,5	0,94	1,96	18,5	0,70903
L2P3-13 1,0	0,91	1,56	19,0	0,70904
L2P3-13 1,5	0,72	1,66	19,5	0,70906
L2P3-14 0,1	0,65	1,46	19,6	0,7092
L2P3-14 0,5	0,08	0,80	20,0	0,70904
L2P3-14 1,0	0,69	0,96	20,5	0,70904
L2P3-14 1,5	0,38	1,39	21,0	0,70905
L2P3-15 0,1	0,42	1,32	21,1	0,70904
L2P3-15 0,5	0,50	1,18	21,5	0,70902
L2P3-15 1,0	0,26	1,09	22,0	0,70904
L2P3-15 1,5	0,94	1,54	22,5	0,70904
L2P3-16 0,1	0,83	1,71	22,6	0,70903
L2P3-16 0,5	0,99	1,54	23,0	0,709
L2P3-16 1,0	0,80	1,30	23,5	0,70878
L2P3-16 1,5	0,32	1,12	24,0	0,70904
L2P3-17 0,1	0,79	1,48	24,1	0,709
L2P3-17 0,5	0,93	1,91	24,5	0,70902
L2P3-17 1,0	1,01	1,70	25,0	0,70902
L2P3-17 1,5	0,51	1,45	25,5	0,70903
L2P3-18 0,1	1,49	1,98	25,6	0,70902
L2P3-18 0,5	0,94	1,65	26,0	0,70898
L2P3-18 1,0	0,99	1,59	26,5	0,70593
L2P3-18 1,5	0,79	1,64	27,0	0,70898
L2P3-19 0,1	1,04	1,82	27,1	0,70899
L2P3-19 0,5	1,71	2,14	27,5	0,70899
L2P3-19 1,0	1,65	2,41	28,0	0,70905
L2P3-19 1,5	1,56	2,21	28,5	0,70897
L2P3-20 0,1	0,92	1,75	28,6	0,70897
L2P3-20 1,5	0,79	1,78	30,0	0,70897
L2P3-21 0,1	0,58	1,39	30,1	0,70896
L2P3-21 0,5	0,36	1,38	30,5	0,70899
L2P3-21 1,0	0,91	1,85	31,0	0,70898
L2P3-21 1,5	0,77	1,61	31,5	0,70898
L2P3-22 0,1	0,71	1,43	31,6	0,70893
L2P3-22 0,5	0,97	1,27	32,0	0,70897
L2P3-22 1,0	0,46	0,83	32,5	0,70895
L2P3-22 1,5	0,63	1,32	33,0	0,70897
L2P3-23 0,1	0,52	1,09	33,1	0,70891
L2P3-23 0,5	0,56	1,49	33,5	0,70895
L2P3-23 1,0	0,83	1,53	34,0	0,70893
L2P3-23 1,5	0,67	1,39	34,5	0,70892
L2P3-24 0,1	1,07	1,46	34,6	0,70895
L2P3-24 0,5	0,77	1,18	35,0	0,70896
L2P3-24 1,0	0,80	1,11	35,5	0,70895
L2P3-24 1,5	0,73	0,95	36,0	0,70894
L2P3-25 0,1	1,19	1,51	36,1	0,70894
L2P3-25 0,5	1,28	1,40	36,5	0,70895
L2P3-25 1,0	1,28	1,50	37,0	-
L2P3-25 1,5	0,90	1,14	37,5	0,70894
L2P3-26 0,1	1,55	1,61	37,6	0,70896
L2P3-26 0,5	1,27	1,52	38,0	0,70894
L2P3-26 1,0	1,54	1,70	38,5	0,70896
L2P3-26 1,5	1,04	1,58	39,0	0,70894
L2P3-27 0,1	1,38	1,40	39,1	0,70894
L2P3-27 0,5	1,28	1,47	39,5	0,70895
L2P3-27 1,0	1,59	1,71	40,0	0,70898
L2P3-27 1,5	1,46	1,76	40,5	0,70895
L2P3-28 0,1	1,37	1,66	40,6	0,70892

L2P3-28 0,5	1,30	1,41	41,0	0,70893
L2P3-28 1,0	1,45	1,70	41,5	0,70893
L2P3-28 1,5	1,62	1,73	42,0	0,70895
L2P3-29 0,1	1,28	1,70	42,1	0,70893
L2P3-29 0,5	1,02	1,36	42,5	0,70896

^a Data from Lacasse et al. (2017)

Tabela 5-4: $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ ‰ em foraminíferos bentônicos do testemunho L2P4.

Amostra	Prof. (m)	$\delta^{13}\text{C}$ ‰ (V-PDB)	SD	$\delta^{18}\text{O}$ ‰ (V-PDB)	SD
L2P4-1-0.5	0,5	2,24	0,05	6,07	0,08
L2P4-1-1.0	1,0	2,22	0,09	5,67	0,07
L2P4-3-0.5	3,5	1,45	0,02	4,05	0,05
L2P4-3-1.5	4,5	2,47	0,04	5,51	0,06
L2P4-4-1.5	6,0	2,85	0,04	4,62	0,03
L2P4-5-1.0	7,0	1,94	0,03	5,69	0,03
L2P4-6-0.5	8,0	0,25	0,05	4,92	0,10
L2P4-6-1.0	8,5	3,11	0,27	-1,44	0,50
L2P4-6-1.5	9,0	0,67	0,03	3,71	0,06
L2P4-7-0.1	9,1	0,78	0,05	2,33	0,04
L2P4-8-0.1	10,6	0,55	0,02	3,84	0,03
L2P4-8-1.0	11,5	1,60	0,13	3,96	0,12
L2P4-8-1.5	12,0	0,85	0,14	4,16	0,14
L2P4-9-0.5	12,5	1,26	0,10	3,77	0,14
L2P4-9-1.0	13,0	0,88	0,04	2,98	0,05
L2P4-10-1.0	14,5	1,34	0,10	3,81	0,09
L2P4-11-1.0	16,0	1,17	0,12	5,77	0,12
L2P4-12-0.1	16,6	1,00	0,09	3,90	0,08
L2P4-12-1.0	17,5	2,16	0,06	5,47	0,07

Tabela 5-5: $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ ‰ em foraminíferos bentônicos do testemunho L2P3.

Amostra	Prof. (m)	$\delta^{13}\text{C}$ ‰ (V-PDB)	SD	$\delta^{18}\text{O}$ ‰ (V-PDB)	SD
L2P3-1-01	0,1	0,94	0,04	3,41	0,02
L2P3-1-05	0,5	2,02	0,01	2,73	0,03
L2P3-1-1	1,0	1,16	0,08	3,66	0,12
L2P3-1-15	1,5	0,96	0,05	2,99	0,02
L2P3-2-01	1,6	1,01	0,03	2,58	0,06
L2P3-2-05	2,0	1,12	0,06	3,17	0,04
L2P3-4-05	5,0	1,85	0,02	2,79	0,01
L2P3-4-1	5,5	1,30	0,07	2,73	0,05
L2P3-4-1,5	6,0	0,75	0,04	3,25	0,03
L2P3-5-05	6,5	1,43	0,02	2,25	0,03
L2P3-5-1	7,0	1,09	0,03	2,86	0,03
L2P3-5-15	7,5	1,34	0,04	2,79	0,06
L2P3-6-05	8,0	1,36	0,06	2,49	0,03
L2P3-8-05	11,0	0,88	0,01	1,57	0,01
L2P3-8-15	12,0	1,11	0,04	3,33	0,02
L2P3-9-01	12,1	1,47	0,03	2,44	0,01
L2P3-9-05	12,5	1,36	0,05	2,43	0,05
L2P3-9-1	13,0	0,55	0,01	3,15	0,02
L2P3-9-15	13,5	1,47	0,03	2,67	0,02
L2P3-10-01	13,6	1,54	0,05	2,10	0,03
L2P3-10-05	14,0	1,36	0,01	2,19	0,01
L2P3-10-1	14,5	1,24	0,02	2,78	0,02
L2P3-11-01	15,1	1,08	0,02	2,38	0,02
L2P3-11-05	15,5	1,17	0,04	2,40	0,02

L2P3-11-05	15,5	1,19	0,03	2,32	0,02
L2P3-11-15	16,5	1,42	0,02	2,42	0,03
L2P3-12-01	16,6	1,17	0,03	2,45	0,01
L2P3-12-05	17,0	1,35	0,06	2,43	0,03
L2P3-12-1	17,5	1,23	0,01	2,46	0,02
L2P3-12-15	18,0	1,43	0,03	2,55	0,02
L2P3-13-01	18,1	1,11	0,02	2,90	0,05
L2P3-13-05	18,5	1,10	0,03	2,36	0,02
L2P3-13-1	19,0	1,12	0,03	2,13	0,02
L2P3-13-15	19,5	1,28	0,03	2,38	0,02
L2P3-14-05	20,0	1,62	0,01	3,41	0,02
L2P3-14-1	20,5	0,52	0,04	1,28	0,17
L2P3-14-15	21,0	1,01	0,02	2,43	0,02
L2P3-15-05	21,5	1,52	0,05	1,62	0,01
L2P3-15-1	22,0	1,34	0,01	2,37	0,02
L2P3-16-01	22,6	1,37	0,02	2,08	0,03
L2P3-16-05	23,0	1,74	0,02	2,53	0,02
L2P3-16-15	24,0	2,91	0,07	4,33	0,16
L2P3-17-01	24,1	1,33	0,02	2,51	0,01
L2P3-17-05	24,5	1,12	0,03	2,53	0,01
L2P3-17-1	25,0	1,42	0,06	2,36	0,08
L2P3-17-15	25,5	1,67	0,02	2,37	0,04
L2P3-18-01	25,6	1,66	0,04	2,59	0,03
L2P3-18-05	26,0	1,72	0,03	2,61	0,04
L2P3-18-1	26,5	1,02	0,06	2,27	0,06
L2P3-19-01	27,1	1,38	0,02	2,75	0,01
L2P3-19-1	28,0	2,54	0,03	4,73	0,03
L2P3-19-15	28,5	2,02	0,02	3,13	0,04
L2P3-20-01	28,6	1,47	0,02	2,55	0,02
L2P3-20-15	30,0	1,06	0,02	2,28	0,03
L2P3-21-01	30,1	1,00	0,02	1,56	0,01
L2P3-21-1	31,0	1,37	0,01	2,37	0,01
L2P3-21-15	31,5	1,09	0,03	1,53	0,02
L2P3-22-01	31,6	1,36	0,02	2,41	0,01
L2P3-22-1	32,5	0,65	0,02	2,51	0,02
L2P3-22-15	33,0	1,29	0,04	2,48	0,04
L2P3-23-01	33,1	1,09	0,01	2,27	0,02
L2P3-23-05	33,5	1,21	0,01	2,40	0,01

Dado o modelo de idade $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Lacase et al., 2017), estimou-se a resolução da amostragem do testemunho MD11-L2P3 em 50 ky, e a do testemunho MD11-L2P4 em 20 ky. Nos resultados de rocha total do testemunho MD11-L2P3, observa-se que os valores de $\delta^{13}\text{C}$ oscilam entre 1.7 e -1.0, e os valores de $\delta^{18}\text{O}$ variam de 0.9 a 2.4 (Figura 5-4). O $\delta^{13}\text{C}$ em rocha total vem assumindo valores progressivamente menores nos últimos 8 Ma. O mesmo é observado nas testas bentônicas, mas de forma mais sutil. Nas amostras de rocha total também é possível notar duas incursões positivas no intervalo amostrado. A primeira há cerca de 6 Ma e a segunda há 3 Ma. Ambas as incursões foram momentos de aumento no $\delta^{13}\text{C}$ durante a diminuição progressiva dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ nos últimos 8 Ma.

Os resultados de $\delta^{18}\text{O}$ de rocha total do testemunho MD11-L2P3 não evidenciam mudanças bruscas contemporâneas às incursões positivas de $\delta^{13}\text{C}$, mas parecem sugerir a compartimentação dos resultados em três momentos 0-3,5 Ma, 3-7 Ma e >7 Ma, onde se nota

uma oscilação de baixa frequência. Uma das incursões positivas de $\delta^{13}\text{C}$ coincide o maior pico positivo nos dados de $\delta^{18}\text{O}$. A oscilação de alta frequência dos dados é da ordem de de 100 ky, pois ocorrem cerca de 10 ciclos por milhão de anos.

No testemunho L2P4, ambos os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ de rocha total são ligeiramente mais altos nos 12 metros mais profundos do testemunho (Figura 5-5), e assumem valores menores nos últimos 500 ky.

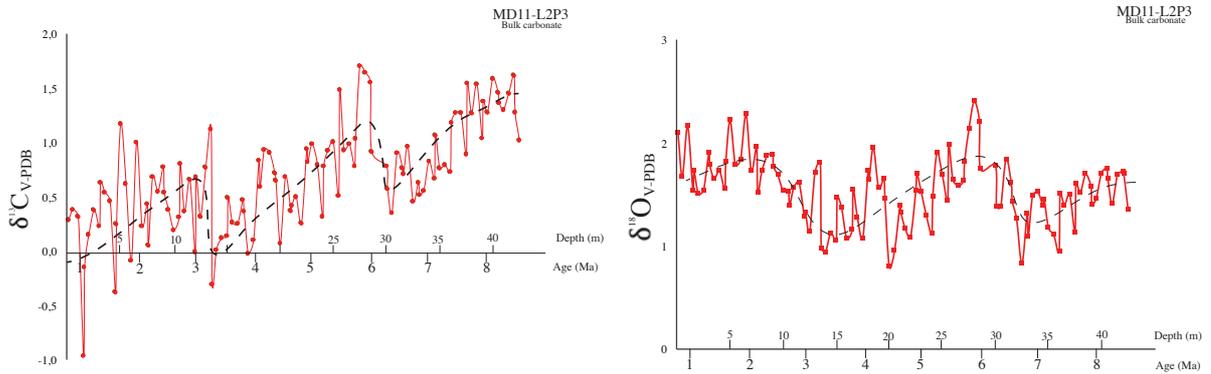


Figura 5-4: Resultados de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ em rocha total do testemunho L2P3.

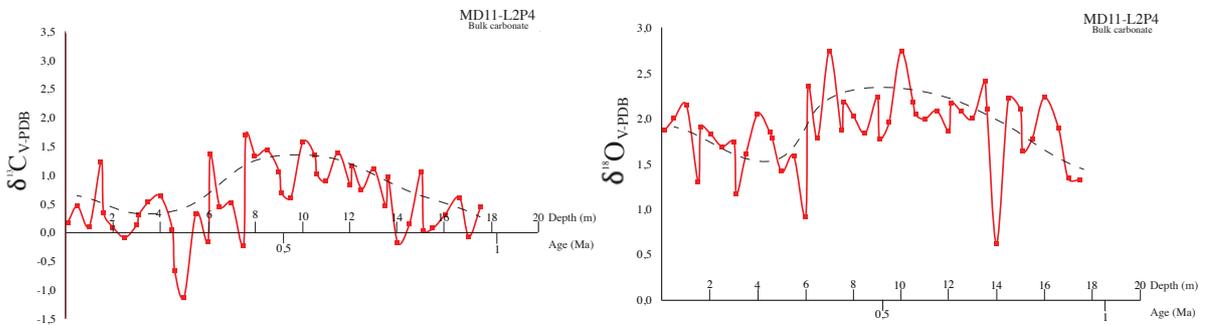


Figura 5-5: Resultados de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ em rocha total do testemunho L2P4.

No resultado de foraminíferos bentônicos, tanto o $\delta^{13}\text{C}$ quanto o $\delta^{18}\text{O}$ do testemunho L2P3 oscilam em torno de um valor médio sem demonstrar tendência de aumento ou diminuição progressiva durante os últimos 8 Ma (Figura 5-6). Temos poucos dados do registro bentônico do testemunho L2P4, mas testas deste sítio apresentam os valores mais elevados de $\delta^{18}\text{O}$ (Figura 5-6).

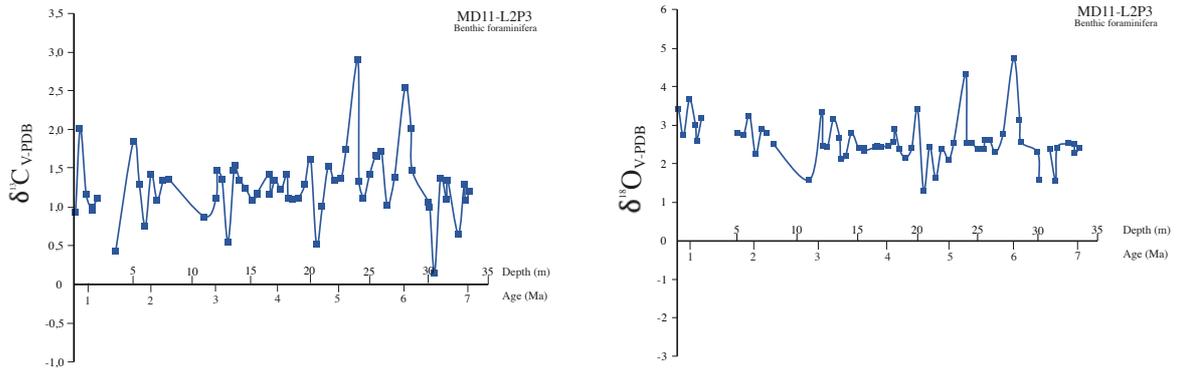


Figura 5-6: Resultados de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ em foraminíferos bentônicos do testemunho L2P3.

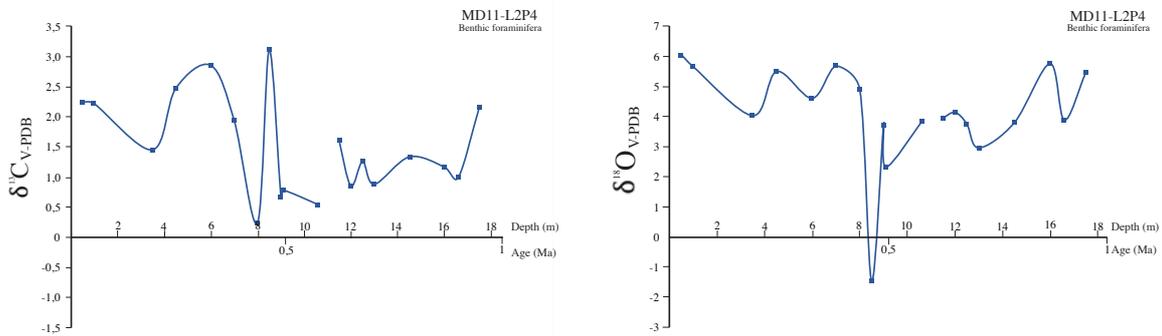


Figura 5-7: Resultados de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ em foraminíferos bentônicos do testemunho L2P4.

Comparando os resultados de rocha total e foraminíferos bentônicos de um mesmo testemunho, observa-se que em todos os casos, $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ são maiores nos foraminíferos bentônicos. No testemunho L2P4, a assinatura $\delta^{13}\text{C}$ de águas rasas e foraminíferos bentônicos é bastante semelhante nos 12 m mais profundos do testemunho, mas nos últimos 500 ky, foraminíferos bentônicos assumiram valores bastante positivos de $\delta^{13}\text{C}$.

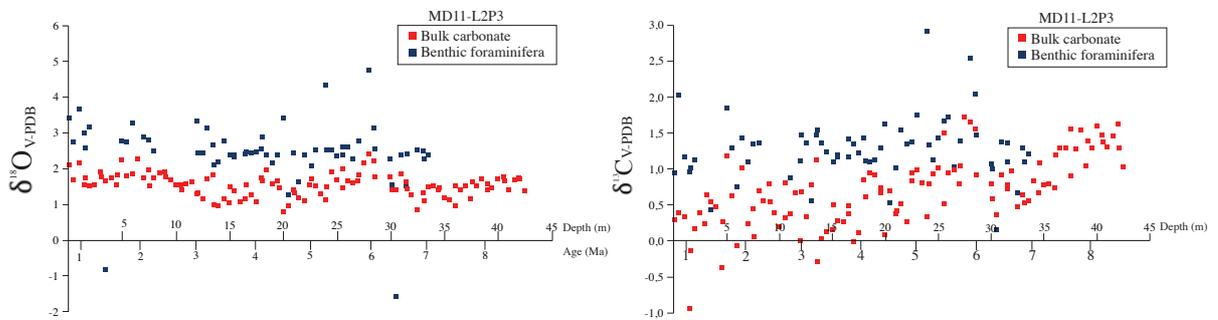


Figura 5-8: Comparação entre análises de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ em rocha total e em foraminíferos bentônicos do testemunho L2P3.

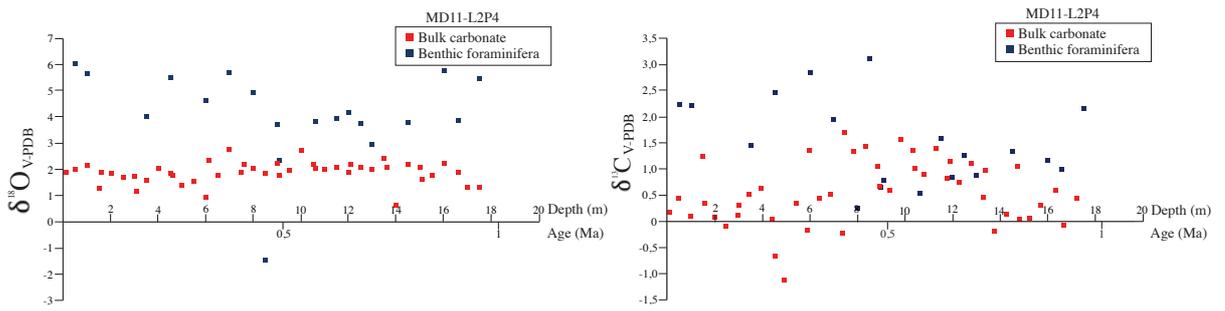


Figura 5-9: Comparação entre análises de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ em rocha total e em foraminíferos bentônicos do testemunho L2P4.

CAPÍTULO 6 : Discussão

6.1 Subsidência da ERG

Em mais de uma amostra ocorrem foraminíferos Nummulites, Discocyclina e algas coralinas, uma associação de águas rasas característica do Eoceno. Relatórios do sítio DSDP 516 e demais trabalhos na região mostraram que o evento magmático alcalino do Eoceno soergueu a ERG a posições muito rasas. Alguns autores sugerem inclusive que algumas partes da ERG chegaram a ficar expostas. A assembleia fossilífera no substrato da amostra ML77A evidencia esse momento, e os foraminíferos e algas coralinas que há cerca de 40 Ma se encontravam na zona fótica hoje compõem o substrato de crostas ferromanganesíferas e encontram-se há 1200 m de profundidade.

Em algumas amostras, a associação de fósseis é bem mais jovem e dominada por foraminíferos planctônicos incluindo testas dos gêneros *Orbulina* e *Globorotalia*. Que só surgiram no Mioceno. A ausência/baixa abundância de foraminíferos bentônicos no substrato miocênico, sugerem que no Mioceno a superfície da ERG já se encontrava em profundidades maiores que no Eoceno.

6.2 Idade de formação das crostas ferromanganesíferas

Embora não exista nenhuma datação absoluta das crostas da Elevação do Rio Grande, o conteúdo fossilífero, os dados de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ no substrato carbonático fosfatizado e os dados de cronometria de cobalto fornecem um bom controle de idade.

Foraminíferos do gênero *Orbulina* ocorrem no substrato fosfatizado e são indicadores da idade do substrato das crostas e do evento de fosfatização. A presença de *Orbulina* no substrato fosfatizado indica que a fosfatização e as crostas (não fosfatizadas) são mais jovens que 15 Ma. Os cálculos utilizando cronometria por Co convergem para a mesma interpretação, indicando que as crostas não fosfatizadas estão sendo precipitadas há menos de 15 Ma. Essas indicações sugerem que há dois momentos de formação de crostas ferromanganesíferas, um anterior ao evento de fosfatização, que provocou a impregnação das crostas preexistentes por carbonato fluorapatita e o reequilíbrio químico das mesmas, e outro posterior ao evento de fosfatização. Por isso acredita-se que as crostas não afetadas pela fosfatização vêm crescendo desde o Mioceno por acreção no substrato rochoso.

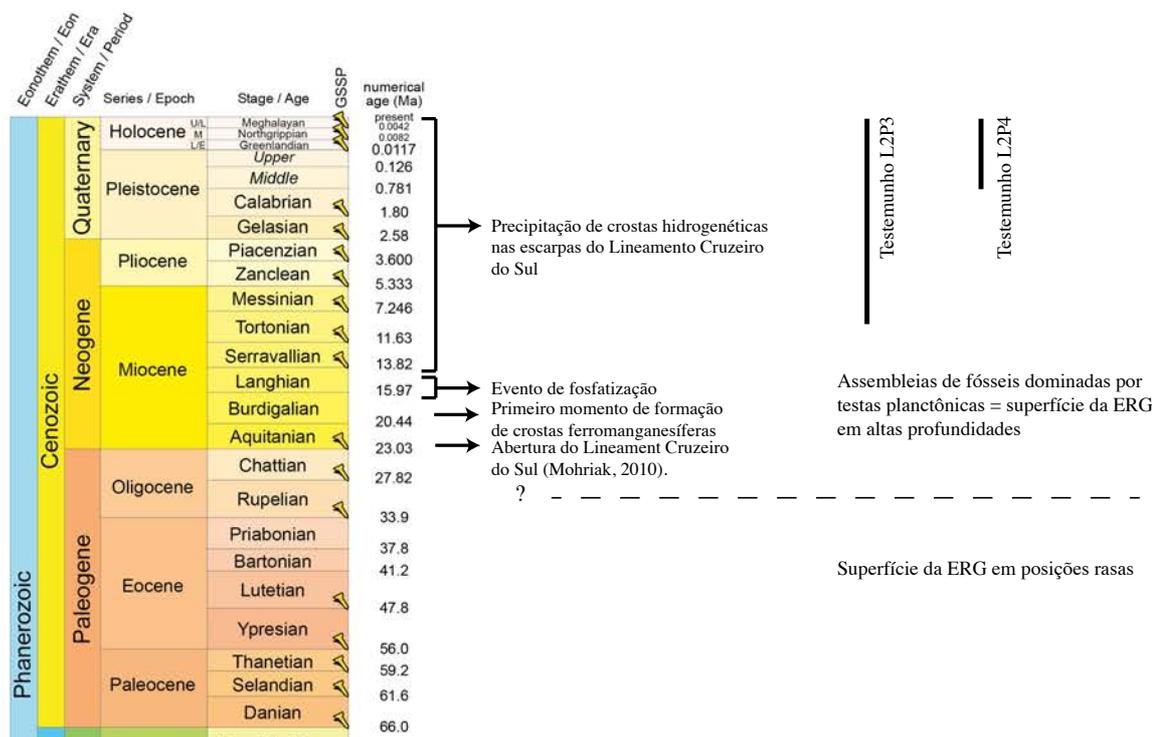


Figura 6-1: Cronologia de eventos na ERG.

6.3 Química e classificação das crostas ferromanganesíferas

As crostas ferromanganesíferas da ERG podem ser divididas em dois grupos, o de crostas fosfatizadas e outro de crostas não fosfatizadas (primárias). As não fosfatizadas vêm sendo precipitadas desde Mioceno, mas as crostas fosfatizadas são possivelmente mais velhas, e resultam da interação das mesmas com águas sub-óxicas ricas em fosfato, como proposto por diversos autores (Halbach et al., 1989, Grau and Kudrass, 1991; Hein et al., 1993, Koschinsky et al., 1997). O evento de fosfatização responsável pela alteração das crostas mais antigas foi possivelmente coevo a eventos de fosfatização descritos em outras partes do mundo, e datados próximo ao limite Oligoceno-Mioceno (Hein et al., 1993; Hyeong et al., 2013).

As amostras fosfatizadas sofreram reequilíbrio químico e sua composição deve ser usada com cautela na classificação de amostras. Mas as crostas não fosfatizadas podem ser classificadas segundo sua fonte de metais, de acordo com sua composição e mineralogia, que indicam fontes hidrogenéticas, hidrotermais ou diagenéticas. No diagrama ternário Fe-Mn-10*(Ni+Cu+Co) proposto por Boniatti et al. (1972), as crostas não fosfatizadas da ERG se aglomeram no campo hidrogenético (Figura 6-2), assim como nos diagramas Y_{SN}/Ho_{SN} vs Ce_{SN}/Ce_{SN}^* e Nd vs Ce_{SN}/Ce_{SN}^* (Figura 6-3) propostos por Bau et al. (2014).

A mineralogia das amostras de crostas não fosfatizadas é dominada por Fe-vernadita (δ -MnO₂), que é o mineral típico de crostas hidrogenéticas não fosfatizadas precipitadas em

ambiente oxidante. Nanopartículas de óxi-hidróxido de Fe amorfas (δ -FeOOH) possivelmente ocorrem intercrescidas, como sugeriu Koschinsky et al. (2010) para amostras do Oceano Pacífico. Atribuímos o padrão ondulado entre os picos 2.45 Å e 1.45 Å (Figura 4-9) à presença de uma fase amorfa, que poderia ser δ -FeOOH.

As crostas fosfatizadas são compostas por óxido de Mn, carbonato fluorapatita e calcita. Normalmente, as crostas fosfatizadas em outras partes do mundo apresentam todorokita como tectomanganato estável após aquecimento (a 105°C por 24 horas), mas nas amostras da ERG, embora exista um mineral manganato com distância interplanar de 10 Å estável, o pico em 2.44 Å não tem a forma esperada para a todorokita (Manceau et al., 2014). Possivelmente o óxido constituinte das amostras fosfatizadas corresponde a uma estrutura de todorokita deformada, transicionando de uma Fe-vernadita de baixa cristalinidade, ainda capaz de incorporar Zn, Cu e Ni, mas rejeitando Co (Koschinsky et al., 1997) da mesma forma que a todorokita bem cristalizada.

A natureza hidrogenética das amostras estudadas neste projeto indica que elas não se formaram sobre a influência de fluidos hidrotermais. Isso as torna economicamente interessantes, porque apenas as crostas puramente hidrogenéticas contêm suficientes teores de metais raros (Hein et al., 2000).

As crostas são muito mais jovens que o magmatismo alcalino do Eoceno que afetou a região e precipitaram sem influência de fluidos hidrotermais. Seu crescimento a partir do Mioceno possivelmente se deu quando a ERG já havia sofrido soerguimento e subsidência, estava tectonicamente estável e livre de sedimentação terrígena.

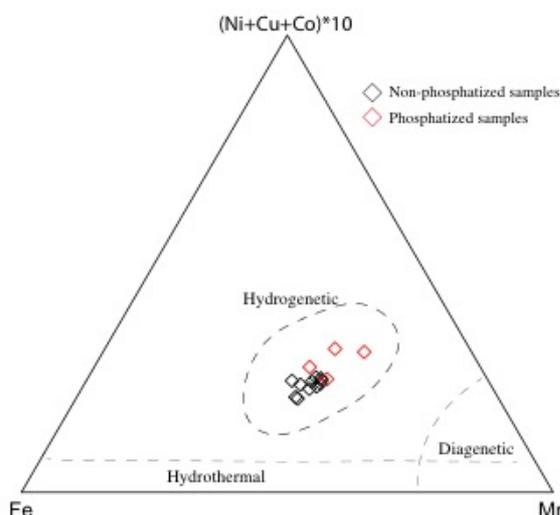


Figura 6-2: Diagrama ternário de classificação de crostas ferromanganesíferas (Bonatti et al., 1972).

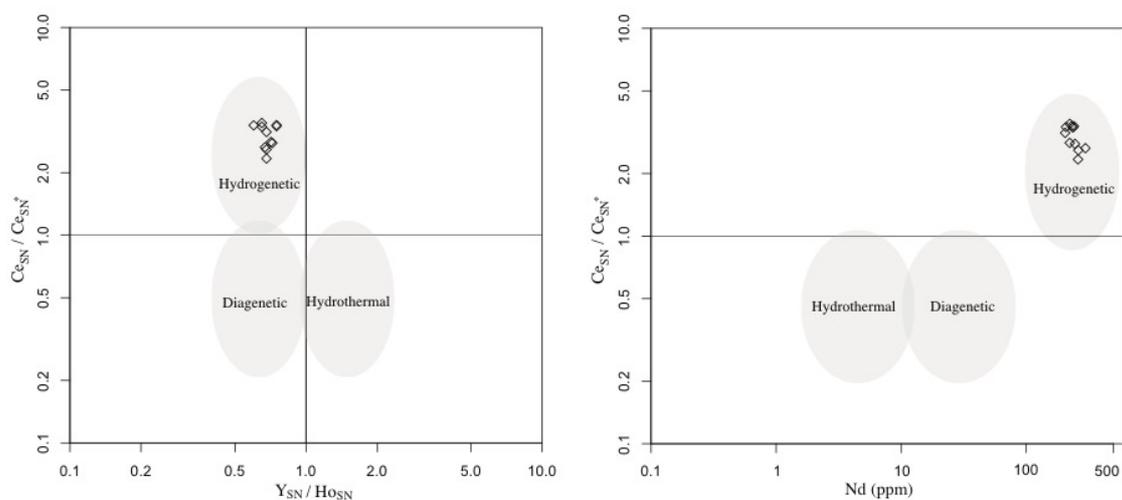


Figura 6-3: Diagramas de classificação propostos por Bau et al. (2014). Y_{SN}/Ho_{SN} vs Ce_{SN}/Ce_{SN}^* , e Nd (ppm) vs Ce_{SN}/Ce_{SN}^* . SN: shale normalized, normalizado ao folhelho PAAS. $Ce_{SN}^*=0.5 La^{SN} + 0.5 Pr^{SN}$. As amostras caem no campo de composição hidrogenética, indicando que são precipitadas a partir da água do mar.

A ocorrência de crostas ferromanganesíferas hidrogenéticas não alteradas requer condições oceânicas específicas, que incluem condições oxidantes e baixas taxas de sedimentação detrítica e biogênica (Glasby, 2006; Hein et al. 2000). Na Elevação do Rio Grande, crostas ferromanganesíferas ocorrem ao longo das bordas do Lineamento Cruzeiro do Sul, cuja direção é NW-SE. Como visto na cronometria de Co, as taxas de crescimento variam de 1.6 a 2.4 mm/Ma, e dada a espessura das crostas, elas vêm se formando desde o Mioceno. Esses cálculos são um pouco discordantes das idades reportadas por Goto et al. (2017) e Nozaki et al. (2017), que dataram amostras de crostas ferromanganesíferas hidrogenéticas na Dorsal de São Paulo. A Dorsal de São Paulo fica localizada 500 km a noroeste da ERG. E baseado em isótopos de Os, os autores sugeriram que existem condições favoráveis à precipitação de crostas ferromanganesíferas durante os últimos 30 Ma.

Embora as idades de Co sejam idades mínimas para as amostras e o método de cronometria de Co ignore possíveis hiatos na precipitação, a existência de *Orbulina* no substrato é um limite máximo da idade das mesmas. Por isso, acredita-se que as crostas estão sendo precipitadas principalmente sobre substrato rochoso nas escarpas do lineamento Cruzeiro do Sul desde o Mioceno, ao mesmo tempo em que sedimentos biogênicos se acumulam no topo da ERG (Gamboa & Rabinowitz, 1984, Lacasse et al., 2017). Duas questões emergem desta ideia: porque as crostas ocorrem preferencialmente nas escarpas do lineamento e porque desde o Mioceno? Sugerimos que as correntes oceânicas canalizadas no lineamento são vigorosas o suficiente para manter o assoalho livre de sedimentação detrítica e biogênica, critério fundamental para a formação das crostas (Koschinsky et al., 1996; Hein et al., 1997). E que as

idades a partir do Mioceno talvez sejam consequência da formação do Lineamento Cruzeiro do Sul entre o Paleógeno e o Neógeno, durante o rearranjo tectônico de placas (Mohriak et al., 2010). Por isso, embora a região da ERG possa ter se tornado um local propício à formação de crostas ferromanganesíferas no Paleógeno, o Lineamento Cruzeiro do Sul é uma feição mais jovem. Assim, as amostras que se formaram dentro do lineamento devem ser mais jovens que as formadas nas escarpas externas da ERG e de outras feições topográficas da região, como a Dorsal de São Paulo.

A fosfatização de crostas ferromanganesíferas geralmente está associada a mudanças climáticas que provocam o espalhamento de massas d'água sub-óxicas ricas em fósforo para diversas partes do oceano (Halbach et al., 1982; Halbach et al., 1989; Hein et al., 1993; Hyeong et al., 2013). Halbach et al. (1982, 1989) propuseram que a fosfatização em montes submarinos é causada pela expansão das zonas mínimas de oxigênio (OMZ: Oxygen Minimum Zone) como resultado do aumento da produtividade em águas superficiais. Esse processo poderia ter expandido os limites da OMZ em profundidade, de forma que ela atingiu o topo de montes submarinos e enriqueceu os sedimentos em fósforo.

No entanto, Hein et al. (2003) sugere que águas ricas em fósforo possivelmente se acumularam em áreas profundas do oceano durante períodos de estagnação das massas d'água ou de pouca circulação oceânica. Posteriormente, quando a circulação normal foi restabelecida, águas ricas em fósforo ressurgiram (upwelling) nas encostas de montes submarinos e interagiram com o substrato rochoso.

Ambas as situações são capazes de explicar a formação dos fosforitos que observamos no substrato das amostras, bem como a impregnação de algumas crostas por carbonato fluorapatita. Pela idade obtida por $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ e a presença de *Orbulina sp.* no substrato fosfatizado, estima-se que o evento de fosfatização ocorreu por volta de 15 Ma, o que é muito interessante porque eventos de fosfatização da mesma natureza são descritos no Oceano Pacífico e em outras partes do oceano, na passagem Oligoceno-Mioceno (Hein et al., 1993).

Os dados apresentados não permitem estabelecer o pico e a duração da formação de fosforitos, mas indicam que ao menos desde Mioceno (15 Ma), o processo cessou e permitiu a retomada da precipitação de crostas ferromanganesíferas em condições oxidantes. As crostas descritas como fosfatizadas são anteriores ao evento, e sofreram reequilíbrio químico e impregnação por carbonato fluorapatita.

Na Figura 6-4 concentrações de elementos nas crostas estão normalizados à composição média da crosta continental (Wedepohl, 1995) e na Figura 6-5, as amostras da ERG são comparadas a amostras de outras localidades.

Observando a concentração de cada elemento em relação à média da crosta continental (Wedepohl, 1995), as amostras da ERG são particularmente ricas em Te, Pt, Mo e Co (Figura 6-4). Acredita-se que o enriquecimento em Te seja consequência do alto aporte de terrígenos, por vias fluviais, no Oceano Atlântico. As costas do Atlântico em comparação com as do Pacífico têm o Fe ligeiramente mais alto, o que também pode contribuir com os altos teores de Te, pois o Te é capaz de adsorver com facilidade na superfície de FeOOH (Hein et al., 2003) ou ser incorporado em óxi-hidróxidos por coprecipitação (Koshiwabara et al, 2014).

O valor médio de Te nas amostras do Oceano Pacífico é 53 ppm, no nordeste do Atlântico é 48 ppm (Hein et al., 2003), enquanto as crostas da ERG variam de 63 a 100 ppm. Comparadas a amostras da Dorsal de São Paulo (Goto et al., 2017), a concentração de Te nas crostas da ERG é quase duas vezes maior. Razões para esse enriquecimento não são muito bem entendidas, mas podem estar relacionadas à diluição por fases detriticas, mais presentes nas amostras da dorsal pela proximidade ao continente (Hein et al., 2003).

O enriquecimento em Pt, cuja concentração nas amostras não fosfatizadas da ERG varia de 0.4 a 0.9 ppm, pode ser explicado pela oxidação da Pt na superfície dos óxidos de Mn. Ao adsorver a fase óxido Pt(II) é oxidada para a forma sólida Pt(IV). O enriquecimento em Mo ainda é pouco discutido, mas sabe-se que ele adsorve tanto na superfície de óxidos de Mn, como de óxi-hidróxidos de Fe (Koshiwabara et al., 2014).

E quanto ao Co, ele é talvez o elemento de maior interesse econômico nas crostas. Sua incorporação também é controlada por mecanismos de oxidação, que ao transformarem Co^{2+} em Co^{3+} fazem com que o Co^{3+} insolúvel fique incorporado nas crostas. Concentrações da ordem que as amostras da ERG apresentam (0.6 a 1.0 wt%) são relativamente altas, no entanto seriam necessárias espessuras >5 cm e um grande volume de amostras para que as crostas fossem economicamente interessantes (James Hein, 2018, comunicação pessoal).

No padrão de ETR normalizados ao PAAS (Figura 4-12), observamos que as crostas apresentam uma pronunciada anomalia positiva de Ce. A anomalia é uma característica muito comum em crostas hidrogenéticas porque o Ce oxida após adsorção na superfície de óxi-hidróxidos (Bau & Koschinsky 2009; Bau et al. 1996). A anomalia negativa de Y também é uma característica comum das crostas, mas não está relacionada às condições redox, é consequência da força de complexação dos elementos nas crostas. Acredita-se que o Y forme complexos mais fracos na superfície de precipitados óxicos, que seus vizinhos Dy e Ho, e dessa forma o Y é mais facilmente removido, produzindo uma anomalia negativa (Bau & Dulski, 1996).

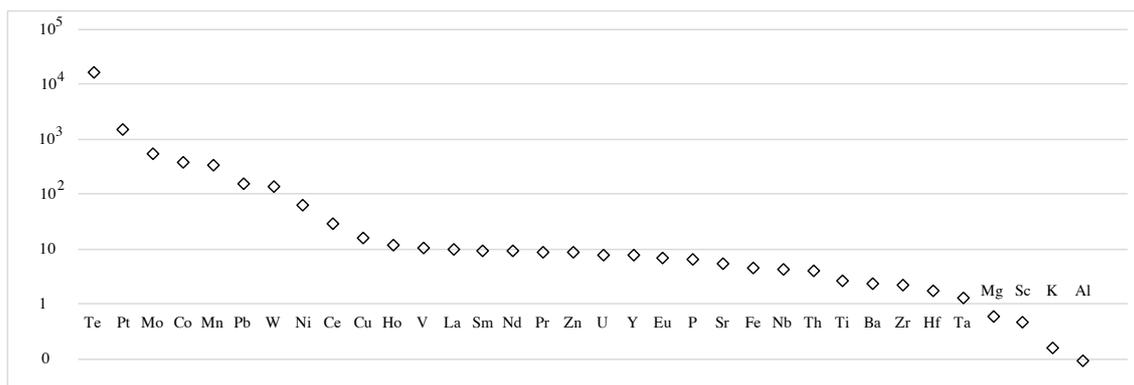


Figura 6-4: Enriquecimento das amostras em relação à crosta continental média (Wedepohl, 1995). O gráfico mostra a média dos valores encontrados para as amostras da ERG para cada um dos elementos normalizada à crosta continental.

As amostras fosfatizadas sofreram remobilização diagenética de elementos sob condições sub-óxicas. Esse processo é capaz de devolver Ce à solução, suavizando o tamanho da anomalia nas crostas. Nessas condições o excesso de Ce nas crostas em relação à água do mar diminui. Já a anomalia de Y chega a ser revertida nas amostras fosfatizadas, porque Y é introduzido de forma mais estável em fases de fosfato durante o evento de fosfatização (Koschinsky et al., 1997).

Comparando os resultados de crostas não fosfatizadas da ERG com dados do Atlântico tropical leste (Marino et al., 2017) e do Pacífico (Schmidt et al., 2014), observa-se que embora as amostras de ERG tenham teores de Fe mais elevado que as do Pacífico, os valores não são muito distintos, e de forma geral Mn e Fe na ERG e no Oceano Pacífico são similares. O elevado conteúdo de Fe nas amostras do Atlântico tropical leste pode ser explicado pela proximidade dos montes submarinos à crosta continental (Hein et al. 2000; Marino et al. 2017). O elevado teor de Al nas amostras do Atlântico leste é parcialmente explicado pelo aporte eólico de poeira proveniente do Saara e formação autígenica de filossilicatos (Marino et al. 2017). Com relação ao Al, as amostras da ERG são mais semelhantes às do Oceano Pacífico, sugerindo que nos dois casos estão distantes o suficiente da crosta continental.

O potencial econômico de crostas hidrotermais precipitadas longe de forte influência continental é interessante porque ETR e Te, por exemplo, não estão fortemente diluídos por material terrígeno. O teor de Mn ligeiramente menor nas amostras da ERG em relação ao Pacífico pode explicar o menor conteúdo de elementos manganófilos, como o Ni e o Cu, embora o conteúdo de Co seja semelhante. As amostras da ERG e do Atlântico tropical têm a soma de ETR maior que as amostras do Pacífico, mas a diferença é causada pelos altos teores de Ce, enquanto a soma dos demais ETR resulta em números parecidos. Sugerimos que o pronunciado enriquecimento em Ce no Atlântico seja resultado de um maior grau de oxidação das massas d'água no Atlântico.

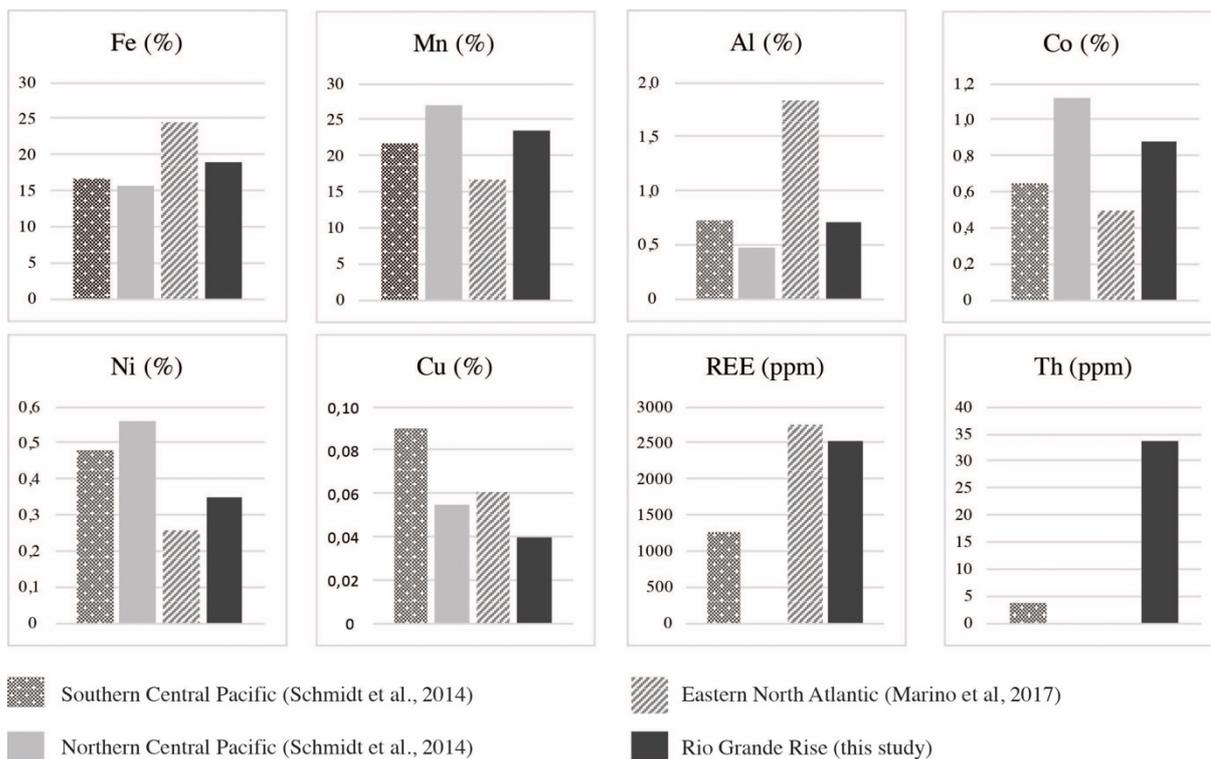


Figura 6-5: Comparação entre crostas não fosfatizadas do Oceano Pacífico (Schmidt et al., 2014), do nordeste do Oceano Atlântico (Marino et al., 2017) e da Elevação do Rio Grande. Dados de Th não estão disponíveis para amostras do nordeste do Atlântico e dados de ETR não estão disponíveis para o Pacífico Norte.

A concentração de Th nas amostras da ERG também é maior que em amostras do Oceano Pacífico, provavelmente refletindo o caráter mais jovem das águas do Atlântico, que ainda não perderam Th por adsorção em partículas (Rutgers van der Loeff & Geibert, 2008).

Quanto às razões Zr/Hf e Y/Ho de amostras não-fosfatizadas, esperávamos que crostas da ERG apresentassem valores menores que o Pacífico, imaginando que Hf e Ho têm um comportamento mais reativo a partículas e seriam preferencialmente removidos da água ao longo do cinturão de circulação termoalina, em comparação com seus respectivos gêmeos geoquímicos. No entanto, o que observamos é que somente a razão Zr/Hf é notadamente mais alta nas amostras do Pacífico, enquanto a razão Y/Ho é bastante similar entre os dois oceanos. Por isso, sugerimos que a razão Zr/Hf está refletindo fontes locais, massas d'água mais jovens de onde o Hf ainda não foi removido. Enquanto isso, a composição de Y e Ho dos oceanos é mais homogênea, de forma que a razão Y/Ho mais estável ao longo do cinturão de convecção.

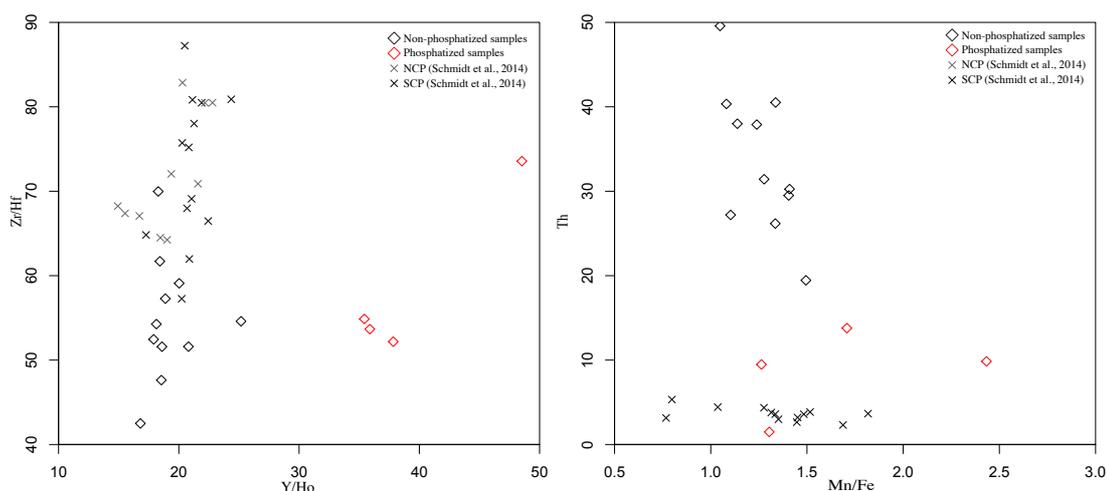


Figura 6-6: Y/Ho vs Zr/Hf e Mn/Fe vs Th de amostras da ERG (este estudo) e amostras do Pacífico (Schmidt et al. 2014).

6.3 Variações químicas micrométricas

As imagens em microscópio eletrônico e os resultados de microsonda revelaram variações químicas micrométricas entre as camadas de crescimento das crostas. Em imagens de elétrons retroespalhados observam-se camadas com maior reflectância e camadas com menor reflectância. Essas variações são interpretadas como variação no conteúdo de metais (Figura 4-8). A razão Mn/Fe varia nas camadas e as mais claras tendem a ter razões menores (Tabela 4-4). A soma de elementos é menor nas camadas mais escuras, que podem ser fases mais hidratadas. O conteúdo de S é ligeiramente superior nas camadas escuras, enquanto Co é maior nas camadas mais claras. Diferenças químicas entre camadas micrométricas podem refletir oscilações sutis do estado de oxidação ou na disponibilidade de elementos.

6.4 Análises em perfil nas crostas

Nas análises em perfil nas crostas, o aumento do conteúdo de P e ETR da base para o topo das amostras é um dos aspectos mais notáveis. No entanto, na amostras DC10D e DC38A, as camadas basais (DC10D-1 and DC38A-2) têm teor de P acima do esperado e não se encaixam na linha de tendência de enriquecimento em P da base para o topo. Acreditamos que isso seja consequência da proximidade da camada basal ao substrato fosfático, que provavelmente contaminou a camada de crosta imediatamente subjacente com P. O mesmo não ocorre na amostra ML77A porque entre a camada basal analisada e o substrato ocorre uma lâmina de crosta ferromanganesífera não amostrada, que provavelmente protegeu a camada ML77A-1 da contaminação pelo substrato. O teor de Co também é menor nas camadas basais das amostras DC10D e DC38A (DC10D-1 and DC38A-2), e taxas de crescimento calculadas a partir dessas

concentrações são superestimadas. Os baixos teores de Co nessas porções possivelmente estão relacionados à mobilização de Co em condições sub-óxicas, possivelmente nos primeiros estágios de precipitação das crostas pós-fosfatização. Nas análises de rocha total, observa-se que as crostas fosfatizadas apresentam os menores valores de Co encontrados (Figura 4-11).

Ainda não é claro se o aumento de ETR da base para o topo se dá como consequência do aumento de P, ou se P e ETR aumentam independentemente da base para o topo das amostras. Para testar a hipótese de que o conteúdo de ETR aumenta em consequência do aumento de P, por adsorção/incorporação de ETR às fases fosfáticas, nos gráficos da Figura 6-7, o P está no eixo x, e ETR leves e pesados no eixo y. Observa-se que ocorre correlação positiva entre P e todos os ETR testados, com exceção do Ce, cuja incorporação nas amostras é controlada pelo estado de oxidação.

O padrão de ETR normalizado ao PAAS (McLennan, 1989) tem as mesmas características nas três amostras, onde camadas do topo são progressivamente enriquecidas em ETR e as anomalias de Ce e Y são progressivamente menores. As crostas se formam quando partículas hidratadas de Fe e Mn precipitam na coluna d'água e se acumulam no substrato rochoso. Nesse processo, os ETR são removidos da água do mar por complexação na superfície de óxi-hidróxidos de Fe e Mn e ficam incorporados nas crostas. Experimentos de lixiviação sequencial mostraram que ETR e Y estão comumente ligados a óxidos de Fe e Mn (Bau & Koschinsky, 2009), mas nas amostras da ERG a correlação de P com ETR e Y é bastante clara. Ao mesmo tempo, P não apresenta correlação com Fe e Mn (Figura 6-8).

As análises realizadas no 1 mm do topo das amostras foram feitas com o objetivo de obter a composição mais primitiva, supondo que elas refletiriam a composição da água do mar sem ter passado por processos diagenéticos. No entanto, observa-se que ocorre forte fracionamento em relação à água do mar durante a precipitação. As anomalias de Ce e Y já estão presentes e o enriquecimento em ETR+Y excede 10^6 vezes a composição da água do mar (Figura 6-9).

Razões Y/Ho nas amostras são subcondríticas e não supercondríticas como a água do mar. Bau & Dulski (1994) e Bau (1996) propõem que baixas razões Y/Ho ocorrem nas crostas porque a estabilidade da complexação do Y é menor que a estabilidade na complexação de Ho e outros ETR. Os mesmos autores sugerem que a remoção preferencial de Ho da água nas crostas pode ser a causa de valores supercondríticos para a água do mar.

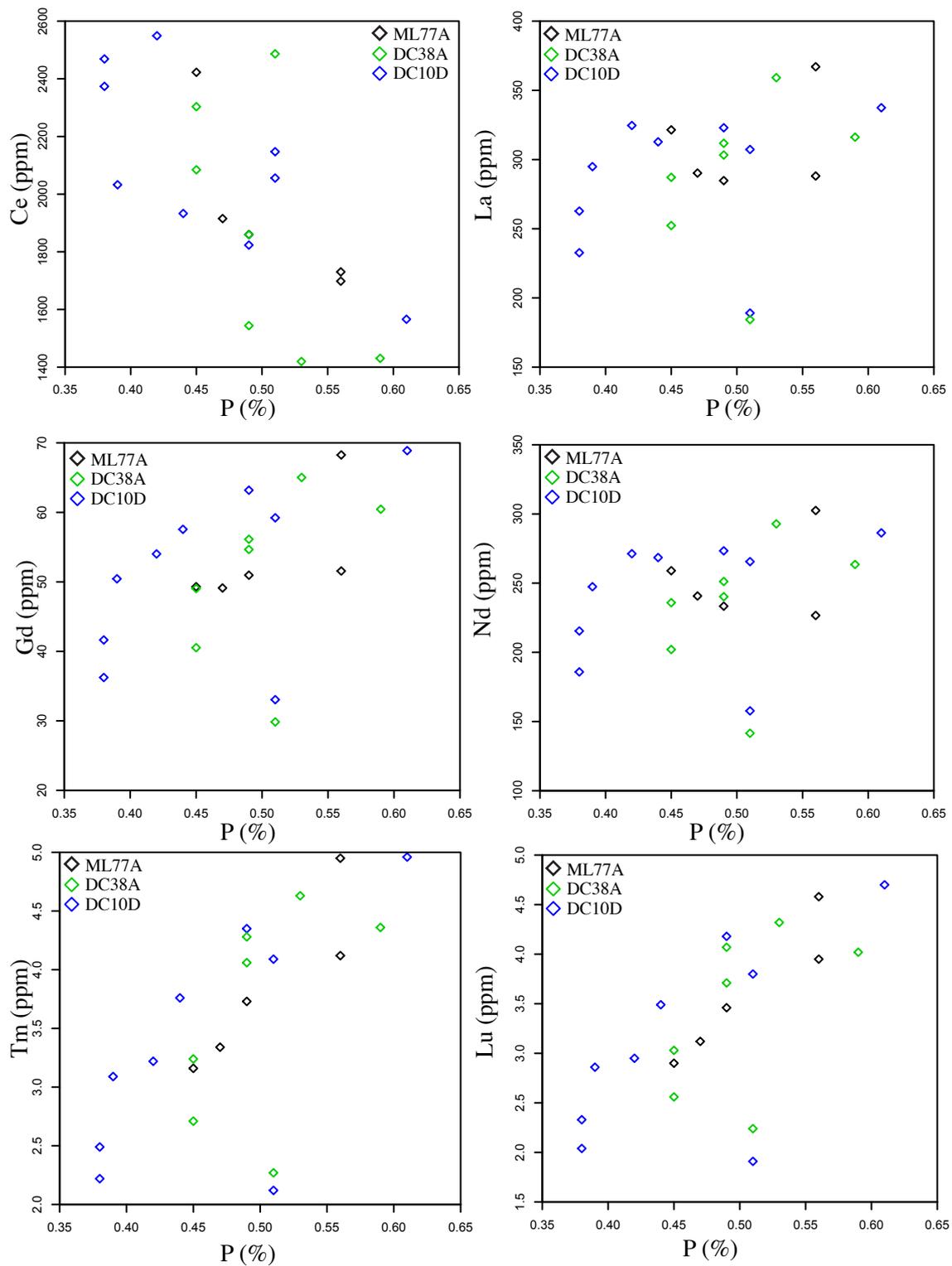


Figura 6-7: P vs ETR. Com exceção do Ce, em todos os gráficos os ETR têm uma correlação positiva com o P.

Quanto à razão Zr/Hf, na precipitação as crostas mantêm valores supercondríticos, assim como a água do mar. Isso ocorre porque o Hf é preferencialmente removido da água, em relação ao Zr, por adsorção em opala biogênica (Rickli et al., 2009) ou em partículas de silicatos

(Gosfrey et al., 1996; Rickli et al., 2009), deixando a água enriquecida em Zr, e aumentando a razão Zr/Hf. As amostras da ERG têm razões Zr/Hf mais baixas que amostras do Pacífico possivelmente por serem massas d'água mais jovens que ainda não perderam Hf por adsorção em opala biogênica na interação com águas do Oceano Austral.

Nos resultados em perfil, ambas as razões Y/Ho e Zr/Hf são melhor correlacionadas com P, que com Fe e Mn (Figura 6-10).

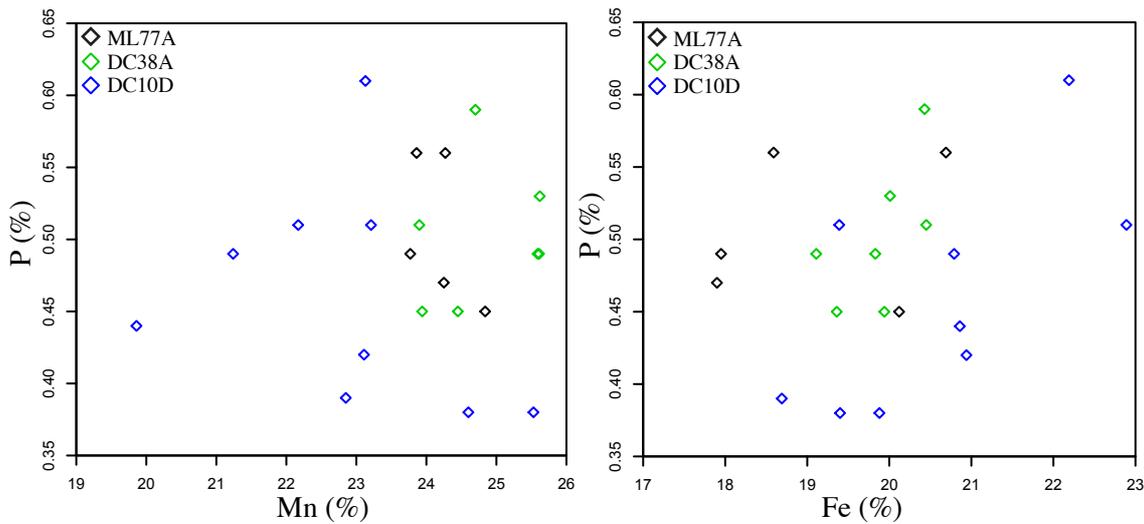


Figura 6-8: Mn vs P e Fe vs P, mostrando pontos espalhados no gráfico.

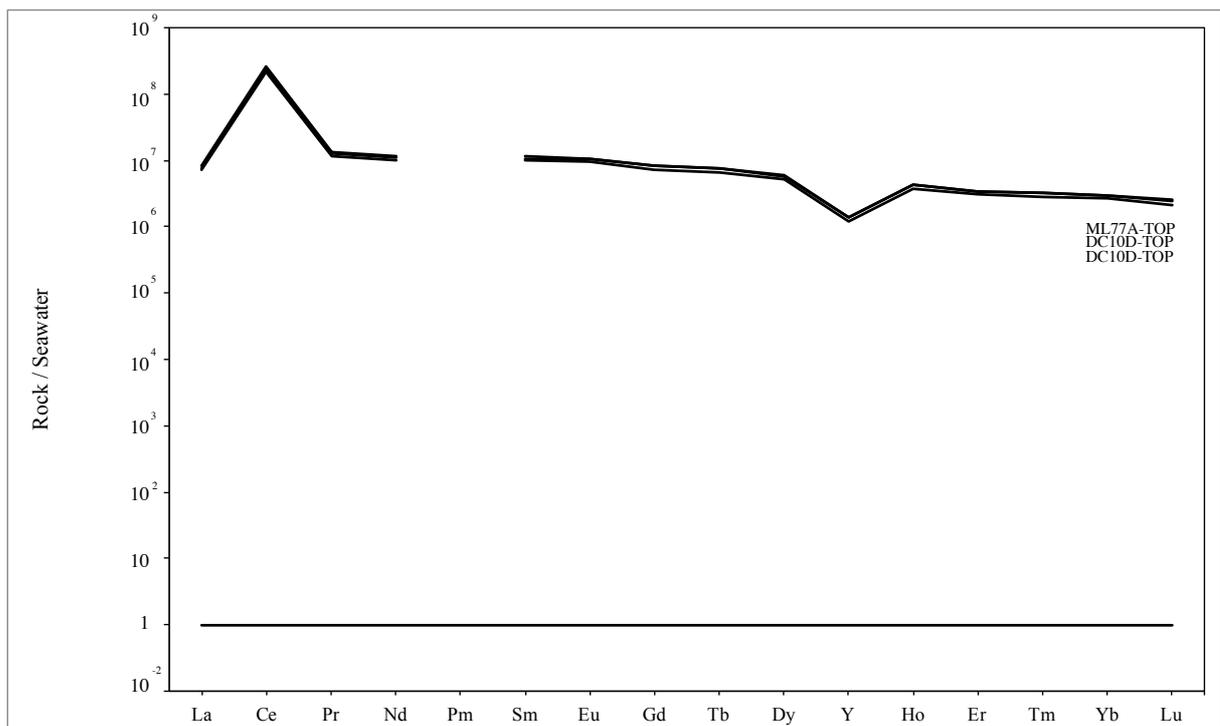


Figura 6-9: ETR e Y da camada mais externa (1 mm) de crosta das amostras ML77A, DC10D e DC38A. Valores normalizados à água do mar (Alibo & Nozaki, 1999).

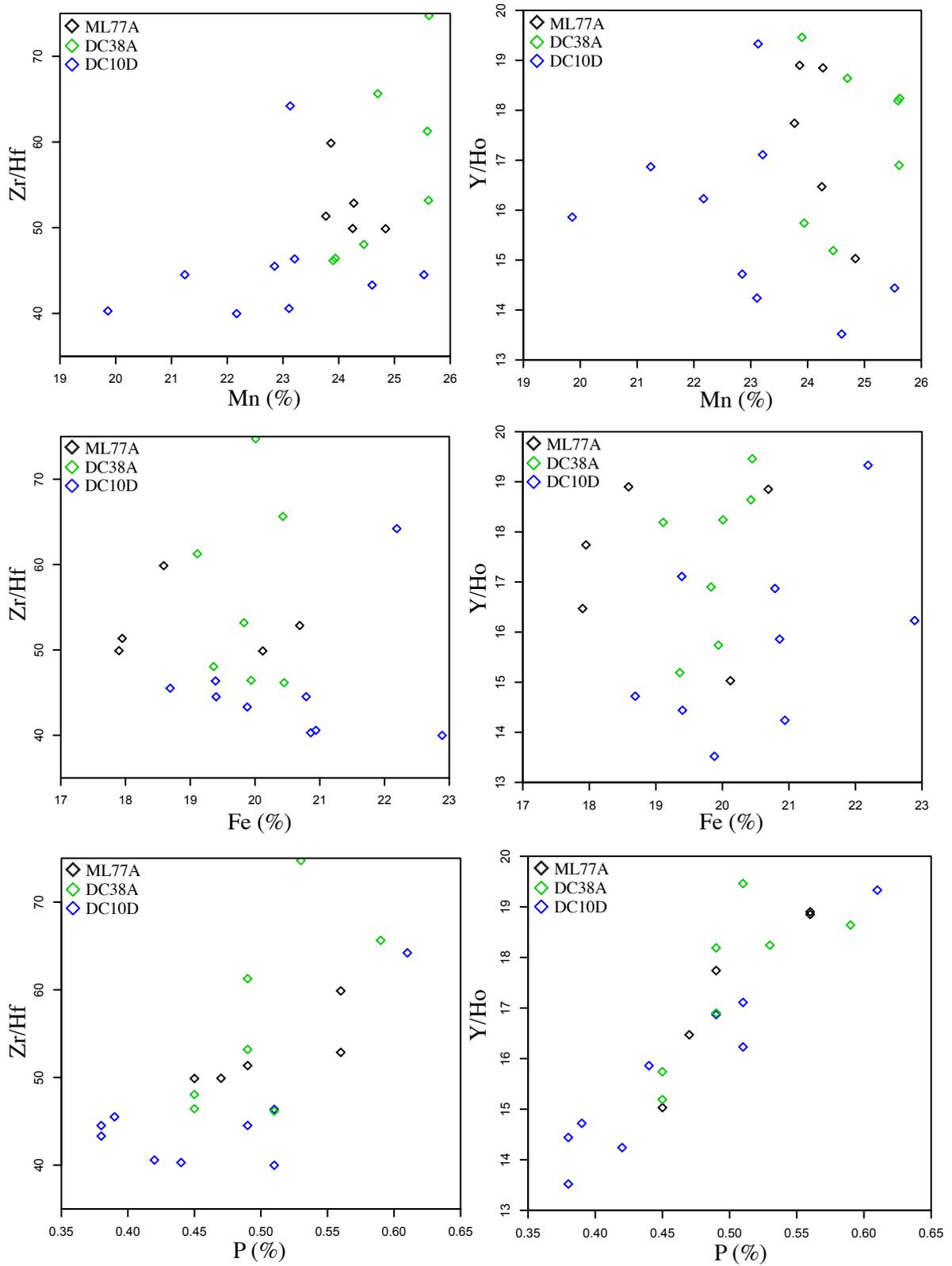


Figura 6-10: P, Fe e Mn vs Zr/Hf, e P, Fe e Mn Y/Ho.

Com base nesses dados, sugerimos duas hipóteses para explicar o enriquecimento em P da base para o topo das amostras. A primeira seria o aumento de P na água do mar, ao longo do período de crescimento das crostas e a segunda seria a perda progressiva de P, das camadas mais antigas por remobilização.

Da mesma forma, os ETR podem ter aumentado em concentração na água do mar, podem ter sido remobilizados (removidos das crostas) pós-precipitação ou podem estar condicionados ao aumento de P nas amostras. Como Bau & Koschinsky (2009) mostraram que ETR estão comumente ligados às fases óxi-hidróxido de Fe e Mn, sugere-se que o aumento de ETR da base para o topo das amostras não esteja relacionado às fases fosfáticas. Ao observar a correlação positiva entre ETR e P, a suspeita inicial era de que o resultado de ϵ_{Nd} não poderia ser utilizado em interpretações paleoceanográficas porque o Nd poderia estar sendo fracionado de alguma forma em fases fosfáticas. No entanto, não existe correlação clara entre os valores de ϵ_{Nd} e P nas amostras (Figura 6-11). Por isso, sugerimos que os dados de isótopos de Nd de camadas individuais nas crostas sugerem que a razão $^{143}Nd/^{144}Nd$ das crostas da ERG são resultado da composição ambiente de $^{143}Nd/^{144}Nd$.

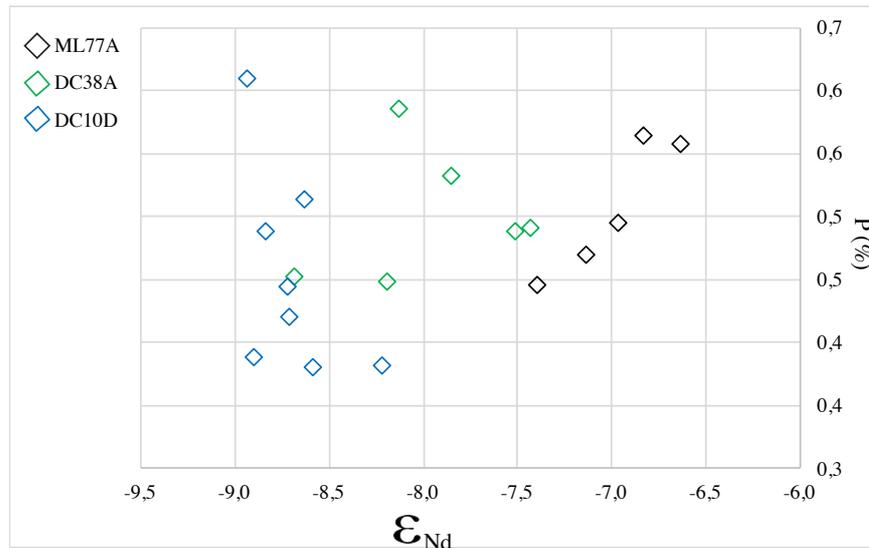


Figura 6-11: ϵ_{Nd} vs P (Wt. %).

A amostra ML77A foi coletada há cerca de 1200 m de profundidade, enquanto as amostras DC10D e DC38A foram coletadas há cerca de 1600-1700 m de profundidade. Sugerimos que os valores de ϵ_{Nd} mais negativos encontrados nas amostras mais profundas refletem a uma maior influência da NADW (North Atlantic Deep Water).

Valores de ϵ_{Nd} encontrados no topo das amostras, representativos das águas intermediárias do último estágio de crescimento das crostas (c. 500 ky), são coerentes com os valores de $\epsilon_{Nd} = -7.5$ a -10 reportados por Howe et al. (2016) em foraminíferos para o Holoceno.

Trabalhos de Ling et al. (1996) e Futa et al. (1988) publicaram valores de ϵNd de crostas ferromanganesíferas do Oceano Pacífico. Os valores variam de -3 a -5. Em contraste, resultados de amostras no Atlântico Norte (Reynolds et al., 1999) são ainda mais negativas que na ERG. Valores reportados para a região das Antilhas chegam a -12 e a -10 na costa leste do Canadá.

6.5 Dinâmica de massas d'água na ERG: discutindo os resultados de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ nos testemunhos L2P3 e L2P4

A ERG é recoberta por sedimentação pelágica biogênica carbonática e praticamente livre de material detrítico. O registro sedimentar do Neógeno ao Quaternário é dominado por testas de foraminíferos planctônicos e por isso vamos utilizar os resultados de rocha total como indicador da composição isotópica média de águas rasas.

A taxa de sedimentação calculada no testemunho MD11-L2P4 (1.8 cm/ky) é muito superior à taxa no testemunho MD11-L2P3 (0.5 cm/ky). Sugerimos que além do Lineamento Cruzeiro do Sul canalizar massas d'água e sedimentos retrabalhados, ocorre também um processo de perda de capacidade de transporte de massas d'água que fluem transversais ao Lineamento Cruzeiro do Sul. Assim, partículas suspensas são depositadas dentro do lineamento no momento em que tais massas d'água fluem sobre o Lineamento Cruzeiro do Sul. Processo semelhante foi descrito por Voigt et al. (2013) no canyon Mar del Plata.

Nas amostras de foraminíferos bentônicos do testemunho L2P4, o aumento de $\delta^{13}\text{C}$ nas amostras dos últimos 500 ky é acompanhado por um aumento de $\delta^{18}\text{O}$. É possível que esse aumento tenha sido causado pela atuação de massa d'água isotopicamente pesada em termos de C e O na região, fria e pobre em nutrientes. A NADW (North Atlantic Deep Water) é uma massa d'água com essas características. Antes desse aumento, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ de rocha total e de foraminíferos bentônicos eram semelhantes, podendo indicar variação na eficiência da exportação de C para águas profundas (bomba biológica).

Observando os resultados de $\delta^{18}\text{O}$, os valores mais altos ocorrem em foraminíferos bentônicos a 2600 m de profundidade no Lineamento Cruzeiro do Sul, refletindo temperaturas mais baixas em águas intermediárias.

A tendência de resfriamento dos oceanos do Neógeno ao Quaternário (Zachos et al., 2001) não é clara nos dados de $\delta^{18}\text{O}$ do intervalo amostrado pelo testemunho L2P3. No entanto, observa-se um enriquecimento de longo prazo em ^{12}C nos foraminíferos planctônicos. Não se sabe o que está causando esse aumento progressiva, mas uma hipótese a ser investigada é se o enriquecimento em ^{12}C nos últimos 8 Ma poderia estar refletindo uma menor produtividade em águas rasas.

CAPÍTULO 7 : Conclusões

7.1 Conclusões

Atualmente a superfície da ERG se encontra a 900-1000 m de profundidade, mas diversos autores mostram que a ERG ocupou posições mais rasas (Gamboa & Rabinowitz, 1984). Nas amostras estudadas neste projeto encontramos evidências de que no Eoceno a superfície da ERG se encontrava na zona fótica. Fósseis eocênicos de foraminíferos bentônicos de águas rasas e estruturas calcáreas de algas fotossintetizantes hoje se encontram a 1200 metros de profundidade.

O acúmulo de sedimentos sobre a ERG tem sido contínuo desde seu soerguimento no Eoceno e por meio de associações fossilíferas e da composição dos sedimentos é possível reconstruir os ambientes sedimentares na ERG ao longo de sua história. Ao menos desde o Mioceno predomina sedimentação pelágica na superfície da ERG. O testemunho L2P3 é um registro contínuo da sedimentação nos últimos 8 Ma e representa um arquivo da composição química do Atlântico do Neógeno ao Quaternário.

O testemunho recuperado do fundo do Lineamento Cruzeiro do Sul (L2P4) evidencia a presença de uma massa d'água fria e pobre em nutrientes no interior do lineamento nos últimos 500 ky. E a partir dos dados do testemunho L2P3 observamos o progressivo enriquecimento em ^{12}C no Atlântico Sul nos últimos 8 Ma. Esse aumento em ^{12}C é observado em massas d'água superficiais, mas não em foraminíferos bentônicos.

Ao mesmo tempo em que sedimentos biogênicos calcários acumulam no topo da ERG, nas escarpas do Cruzeiro do Sul estão sendo precipitadas crostas ferromanganesíferas hidrogenéticas. As crostas são precipitados óxidos a partir da água do mar, sem contribuição de fluidos hidrotermais ou de fluidos intersticiais aos sedimentos do substrato.

Na ERG ocorrem dois tipos de crostas ferromanganesíferas, as fosfatizadas e as não fosfatizadas (primárias). As fosfatizadas são mais velhas e foram submetidas a evento de fosfatização que provocou o reequilíbrio químico e a recristalização de fases minerais (Figura 7-1). A fosfatização foi datada em aproximadamente 15 Ma por análises $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ nos fosforitos e pela presença de *Orbulina sp.* no substrato fosfatizado de uma das amostras. A idade de fosfatização é particularmente interessante por ser próxima à transição climática do Mioceno (MMCT) (Kennett, 1977; Flower and Kennett, 1994), que sucedeu o período quente do Mioceno (MCO) (Flower and Kennett, 1994; Shevenell et al., 2004).

Após o evento de fosfatização, condições oxidantes foram restabelecidas e as crostas primárias voltam a se formar. Taxas de crescimento e idades calculadas por cronometria de Co

nas crostas ferromanganesíferas confirmam as idades mais jovens que o Mioceno para estas rochas na ERG. A mineralogia de Fe-vernadita das crostas primárias é típica de crostas hidrogenéticas formadas em condições oxidantes, e o manganato que compõe as crostas fosfatizadas e é produto de recristalização de fases de baixa cristalinidade sob condições redutoras impostas pelo evento de fosfatização.

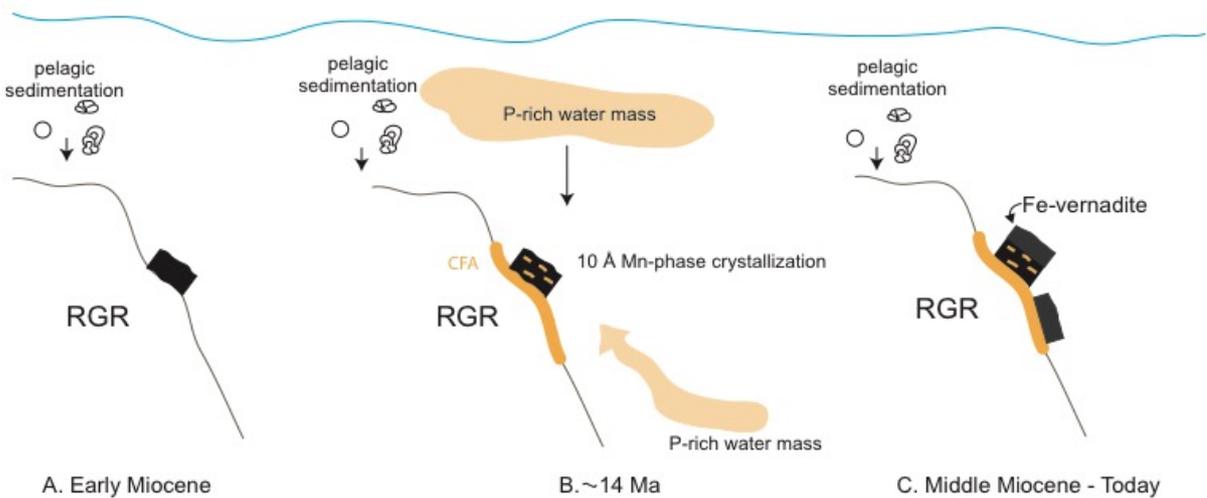


Figura 7-1: Diagrama esquemático das fases de crescimento de crostas ferromanganesíferas na ERG. Há cerca de 14 Ma o evento de fosfatização interrompeu o crescimento das crostas e as impregnou com carbonato fluorapatita.

A composição isotópica de Nd nas crostas reflete o ambiente no qual elas se formaram, e por isso acredita-se que trabalhos futuros possam utilizar isótopos de Nd como proxy da presença da NADW no Atlântico Sul.

Durante seu crescimento nos últimos 15 Ma, as crostas se tornaram progressivamente enriquecidas em P e ETR. Sugerimos que esse enriquecimento se deu pelo aumento de ETR e P no Oceano Atlântico, embora não seja clara a causa desse enriquecimento.

Uma hipótese a ser discutida futuramente é se a erosão dos continentes, em virtude da queda do nível do mar no Neógeno e no Quaternário, poderia ser a fonte de P e ETR, ou se tais elementos aumentam na região por uma maior influência de massas d'água provenientes da Antártica. Não descartamos a possibilidade de ser um efeito diagenético, mas futuras investigações são necessárias.

As crostas ferromanganesíferas têm teores interessantes de metais utilizados na indústria de alta tecnologia, mas volumes muito grande de rocha teriam que existir para justificar qualquer atividade minerária. No entanto, como o impacto ambiental da exploração de crostas é menor que o impacto do processo de recuperação de nódulos por não re-suspender sedimentos finos, é interessante ter conhecimento dessas potenciais reservas por interesse científico.

A precipitação de crostas e a sedimentação pelágica carbonática biogênica são processos coevos, que acontecem em áreas distintas da ERG. Enquanto os sedimentos se acumulam sobre o topo da ERG, as crostas precipitam nas escarpas, onde as correntes oceânicas e a topografia matém o assoalho livre de detritos. Todas as amostras de crostas ferromanganesíferas estudadas neste trabalho foram coletadas nas escarpas do Lineamento Cruzeiro do Sul.

7.2 Perspectivas de trabalhos futuros

Muitas questões ainda necessitam ser melhor investigadas para avançarmos na reconstrução paleoceanográfica da ERG. Como sugestões para trabalhos futuros, sugerimos:

- (i) Realizar datações nas amostras de fosforito, separando fases carbonáticas de fases fosfáticas para determinação precisa da idade do evento de fosfatização;
- (ii) Investigar as causas da fosfatização, bem como a distribuição de fosforitos na ERG;
- (iii) Aprimorar a taxonomia de foraminíferos e demais microfósseis do substrato das crostas ferromanganesíferas;
- (iv) Datar as crostas ferromanganesíferas por métodos radiométricos;
- (v) Testar o funcionamento de ferramentas de paleomagnetismo para datação das crostas;
- (vi) Quantificar a área de ocorrência das crostas para estudos de viabilidade econômica para exploração mineral;
- (vii) Aumentar a resolução da amostragem dos testemunhos para aplicação de astrocronologia em associações bentônicas e planctônicas;
- (viii) Investigar as causas de variação de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ nos testemunhos, validando-as com outros proxies de temperatura e produtividade.

REFERÊNCIAS

- Adkins, J.F., McIntyre, K., Schrag, D.P., 2002: The salinity, temperature and $d^{18}O$ of the glacial deep ocean. *Science*. 298, 1769– 1773, doi:10.1126/science.1076252.
- Alexander, B., 2008. Trace element analyses in geological materials using low resolution ICPMS. Jacobs University Technical Reports. 18: 1–78. Available at: <http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:gbv:579-opus-1006789>.
- Alibo, D.S., Nozaki, Y., 1999. Rare earth elements in seawater: Particle association, shale normalization, and Ce oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 63, 363–372.
- Banerjee, P.K. *Oceanography for beginners*. Allied Publishers. 2005.
- Barker, P.F., Carlson, R.L. et al., 1981. Deep Sea Drilling Project Leg 72: Southwest Atlantic paleocirculation and Rio Grande Rise tectonics. *Geol. Soc. Am. Bull.* 92, 294-309.
- Bau, M., Dulski, P. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research*, v. 79, p. 37-55, 1996.
- Bau, M., Dulski, P., 1995. Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids. *Contrib. Mineral. Petrol.* 119, 213-223.
- Bau, M., Koschinsky, A., 2009. Oxidative scavenging of cerium on hydrous Fe oxide: Evidence from the distribution of rare earth elements and yttrium between Fe oxides and Mn oxides in hydrogenetic ferromanganese crusts. *Geochemical Journal*. 43(1), 37–47.
- Bau, M., Koschinsky, A., Dulski, P., Hein, J.R., 1996. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 60(10), 1709–1725.
- Bau, M., Schmidt, K., Hein, J.R., Kuhn, T., Usui, A., 2014. Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium. *Chemical Geology*. 381, 1–9. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.05.004>.
- Bau, M., 1996. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 123, 323–333.
- Blow, W.H., *The Cainozoic Globigerinida*. 1979. E.J. Brill, Leiden.
- Bodeï, S., Manceau, A., Geoffroy, N., Baronnet, A., Buatier, M., 2007. Formation of todorokite from vernadite in Ni-rich hemipelagic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 71, 5698–5716.
- Bonatti, E., Kraemer, T., Rydell, H. Classification and genesis of submarine ironmanganese deposits. In: Horn, D.R. (Ed.), *Ferromanganese Deposits of the Ocean Floor*. Arden House, New York. 1972. 149–165.
- BouDagher-Fadel, M.K. *Evolution and Geological Significance of Larger Benthic Foraminifera*. 2008. UCL Press, London.
- Bryan, W.B, Duncan, R.A., 1983. Age and provenance of clastic horizons from hole 516F, Initial Rep. Deep Sea Drill. Proj., 72, 475-477, 1983.
- Burns, V.M., Burns, R.G., 1978. Authigenic todorokite and phillipsite inside deep sea manganese nodules. *Am. Mineral.* 63, 827–831
- Chester, R. *Marine Geochemistry*. Blackwell, Oxford. 2000.
- Cirano, M., Mata, M.M., Campos, E.J.D, Deiro, N.F.R., 2006. A circulação oceânica de larga-escala na região oeste do Atlântico Sul com base no modelo de circulação Global OCCAM. *Rev. Bras. Geof.* 24(2), 209-230.

-
- Constantino, R.R., Hackspacher, P.C., de Souza, I.A., Costa, I.S.L. 2017. Basement structures over Rio Grande Rise from gravity inversion. *Journal of South American Earth Sciences*. 75, 85–91.
- Curry, W.B., Oppo, D.W., 2005. Glacial water mass geometry and the distribution of $\delta^{13}\text{C}$ of ΣCO_2 in the western Atlantic Ocean. *Paleoceanography*. 20, PA1017.
- Detrick, R.S., Sclater, J.G., Thiede, J., 1977. The subsidence of aseismic ridges. *Earth and Planetary Science Letters*. 34, 185–196.
- Drits, V.A., Lanson, B., Gaillot, A.-C., 2007. Birnessite polytype systematics and identification by powder X-ray diffraction. *American Mineralogist*. 92(5-6), 771–788. doi:10.2138/am.2007.2207
- Duplessy, J.C., Shackleton, N.J., Fairbanks, R.G., Labeyrie, L., Oppo, D., Kallel, N., 1988. Deepwater source variations during the last climatic cycle and their impact on the global deepwater circulation. *Paleoceanography*. 3, 343–360.
- Emilson, I., 1961. The shelf and coastal waters off Southern Brazil. *Bol. Inst. Oceanogr. São Paulo*. 17(2), 101–112.
- Flower, B.P., Kennett, J.P., 1994. The middle Miocene climatic transition: East Antarctic ice sheet development, deep ocean circulation and global carbon cycling. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 108(3–4):537–555. [https://doi.org/10.1016/0031-0182\(94\)90251-8](https://doi.org/10.1016/0031-0182(94)90251-8)
- Fodor, R.V., Kumar, N., Bornhorst, T.J., Husler, J.W., 1980. Petrology of basaltic rocks from the São Paulo ridge, southwestern Atlantic Ocean. *Marine Geology*. 36(1-2), 127–141
- Frank, M., O'Nions, R.K., Hein, J.R., Banakar, V.K., 1999. 60 Myr records of major elements and Pb-Nd isotopes from hydrogenous ferromanganese crusts: reconstruction of seawater paleochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 63, 1689–1708.
- Futa, K., Peterman, Z.E., Hein, J.R., 1988. Sr and Nd isotopic variations in ferromanganese crusts from the Central Pacific: Implications for age and source provenance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 52(9), 2229–2233. doi:10.1016/0016-7037(88)90125-1
- Gamboa, L.A.P., Rabinowitz, P.D., 1984. The evolution of the Rio Grande Rise in the southwest Atlantic Ocean. *Marine Geology*. 58(1–2), 35–58.
- Gioia, S.M.C.L., Pimentel, M.M., 2000. The Sm-Nd isotopic method in the geochronology laboratory of the University of Brasília. *An. Acad. Bras. Ciênc.* 72 (2) 219–245. ISSN 0001-3765. <http://dx.doi.org/10.1590/S0001-37652000000200009>.
- Glasby, G.P. Manganese: predominant role of nodules and crusts. In: Schulz, H.D., Zabel, M. (Eds.). *Marine Geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2006. 371–427.
- Godfrey, L.V., White, W.M., Salters V.J.M., 1996. Dissolved zirconium and hafnium distributions across a shelf break in the northeastern Atlantic Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 60, 3995–4006.
- Goldberg, E.D., 1954. Chemical scavengers of the sea. *Journal of Geology*. 62, 249–65.
- Goldstein, S.L. O'Nions, R.K., 1981. Nd and Sr isotopic relationships in pelagic clays and ferromanganese deposits. *Nature*. 292, 324–327.
- Goldstein, S.L., Hemming, S.R., 2003. Long-lived Isotopic tracers in Oceanography, Paleooceanography and Ice-sheet dynamics. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.). *Treatise on Geochemistry*. E. H. Elderfield, Elsevier, Oxford. 2003. 6: 453–489.
- Goto, K.T., Nozaki, T., Toyofuku, T., Augustin, A.H., Shimoda, G., Chang Q., Kimura, J.I., Kameo, K., Kitazato, H., Suzuki, K. 2017. Paleoceanographic conditions on the São Paulo Ridge, SW Atlantic Ocean, for the past 30 million years inferred from Os and Pb isotopes of a hydrogenous ferromanganese crust. *Deep-Sea Research Part II: Tropical Studies in Oceanography*. 146, 82–92.
- Grau, R., Kudrass, H.R., 1991. Pre-Eocene and younger manganese crusts from the Manihiki Plateau, southwest Pacific Ocean. *Mar. Min.* 10, 231–246.
- Halbach, P., Manheim, F.T., Otten, P., 1982. Co-rich ferromanganese deposits in the marginal seamount

regions of the central Pacific basin – results of the Midpac '81. *Erzmetall*. 35, 447-453.

Halbach, P., Sattler, C.D., Teichmann, F., Washner, M., 1989. Cobalt-rich and platinum-bearing manganese crust deposits on seamounts: nature, formation, and metal potential. *Mar. Min.* 10, 231-246.

Hartin, C.A., Fine, R.A., Sloyan, B.M., Talley, L.D., Chereskin, T.K., Happell, J., 2011. Formation rates of Subantarctic Mode Water and Antarctic Intermediate Water within the South Pacific. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*. 58, 524-534. [10.1016/j.dsr.2011.02.010](https://doi.org/10.1016/j.dsr.2011.02.010).

Hein, J.R., Koschinsky, A., Bau, M., Manheim, F.T., Kang, J.-K., Roberts, L. Cobalt-Rich Ferromanganese Crusts in the Pacific. In: Cronan, D.S. (Ed.). *Handbook of Marine Mineral Deposits*. CRC Press, Boca Raton, FL. 1999. 239-281.

Hein, J.R., Koschinsky, A., Deep-ocean ferromanganese nodules and crusts. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.). *Treatise on Geochemistry*. Second Edition. Elsevier, Oxford. 2014. vol. 13, chapter 11, 273-291.

Hein, J.R., Koschinsky, A., Halbach, P., Manheim, F.T., Bau, M., Kang, J.-K., Lubick, N., 1997. Iron and manganese oxide mineralization in the Pacific. *Geol. Soc. London (Special Publications)*. 119, 123–138.

Hein, J.R., Koschinsky, A., Halliday, A.N., 2003. Global occurrence of tellurium-rich ferromanganese crusts and a model for the enrichment of tellurium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 67(6), 1117–1127.

Hein, J.R., Koschinsky, A., Halliday, A.N., 2003. Global occurrence of tellurium-rich ferromanganese crusts and a model for the enrichment of tellurium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 67(6), 1117–1127.

Hein, J.R., Mizell, K., Koschinsky, A., Conrad, T.A., 2013. Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: comparison with land-based resources. *Ore Geol. Rev.* 51, 1–14. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2012.12.001>.

Hein, J.R., Yeh, H.W., Gunn, S.H., Sliter, W.V., Benninger, L.M., Wang, C.H., 1993. Two Major Cenozoic Episodes of Phosphogenesis Recorded in Equatorial Pacific Seamount Deposits. *Paleoceanography and Paleoclimatology*. 8, 293–311.

Howe, J.N.W., Piotrowski, A.M; Noble, T.L., Mulitza, S. Chiessi, C.M., 2016. North Atlantic Deep Water Production during the Last Glacial Maximum. *Nature Communications*, 7, 11765. <https://doi.org/10.1038/ncomms11765>

Hyeong, K., Kim, J., Yoo, C.M., Moon J.-W., Seo, I., 2013. Cenozoic history of phosphogenesis recorded in the ferromanganese crusts of central and western Pacific seamounts: Implications for deepwater circulation and phosphorus budgets. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 392, 293–301.

Jeandel, C., 1993. Concentration and isotopic composition of Nd in the South Atlantic Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*. 117(3-4), 581–591. doi:10.1016/0012-821x(93)90104-h.

Kaji, A.O., Guerra, J.V., Fernandes, A.M., de Oliveira, R.F., Silve, C.G., Dos Reis, A.T., 2011. Potencial de transporte sedimentar pelas correntes de fundo na região do Canal de Vema (Atlântico Sul). *Revista Brasileira de Geofísica*. 29(2), 385-400.

Kashiwabara, T., Oishi, Y., Sakaguchi, A., Sugiyama, T., Usui, A., Takahashi, Y., 2014. Chemical processes for the extreme enrichment of tellurium into marine ferromanganese oxides. *Geochim Cosmochim Acta*. 131, 150-163.

Kennett, J.P., Srinivasan, M.S., *Neogene Planktonic Foraminifera: A Phylogenetic Atlas*. 1983. Stroudsburg, PA (Hutchinson Ross).

Kennett, J.P., 1977. Cenozoic evolution of Antarctic glaciation, the circum-Antarctic Ocean, and their impact on global paleoceanography. *Journal of Geophysical Research: Oceans and Atmospheres*. 82(27): 3843–3860. <https://doi.org/10.1029/JC082i027p03843>

-
- Kennett, J.P., Srinivasan, M.S., Neogene Planktonic Foraminifera: A Phylogenetic Atlas. 1983. Stroudsburg, PA (Hutchinson Ross).
- Koschinsky A., Halbach P., 1995. Sequential leaching of marine ferromanganese precipitates: genetic implications. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 59, 5113-5132.
- Koschinsky, A., Bau, M., Marbler, H., Schmidt, K., 2010. Rare valuable metals in marine ferromanganese nodules – contents and accumulation processes. *Zeitschrift für Angewandte Geologie.* 51 (2), 33-39.
- Koschinsky, A., Halbach, P., Hein, J.R., Mangini, A., 1996. Ferromanganese crusts as indicators for paleoceanographic events in the NE Atlantic. *Geologische Rundschau,* 85: 567-576.
- Koschinsky, A., Heinrich, L., Boehnke, K., Cohrs, C., Markus, T., Shani, M., Singh, P., Stegen, K.S., Werner, W., 2018. Deep-sea Mining: Interdisciplinary Research on Potential Environmental, Legal, Economic, and Societal Implications. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 14(6):672-691.
- Koschinsky, A., Stascheit, A., Bau, M., Halbach, P., 1997. Effects of phosphatization on the geochemical and mineralogical composition of marine ferromanganese crusts. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 61, 4079-4094.
- Koschinsky, A., van Gerven, M., Halbach, P., 1995. First discovery and investigation of massive ferromanganese crusts in the NE Atlantic in comparison to hydrogenetic Pacific occurrences. *Marine Georesources and Geotechnology.* 13, 375-391.
- Kuhn, T., Wegorzewski, A., Rühlemann, C., Vink, A. Composition, Formation, and Occurrence of Polymetallic Nodules. In: Sharma, R. (Eds.). *Deep-Sea Mining.* Springer, Cham. 2017.
- Kumar, N., 1979. Origin of "paired" aseismic rises, Ceara and Sierra Leone Rises in the Equatorial, and the Rio Grande Rise and Walvis Ridge in the South Atlantic. *Mar. Geol.,* 30: 175-191.
- Lacasse, C.M., Santos, R.V., Dantas, E.L., Vigneron, Q., de Sousa, I.M.C., Harlamov, V., Lisniowski, M.A., Pessanha, I.B.M., Frazão, E.P., Cavalcanti, J.A.D., 2017. ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr dating and preliminary interpretation of magnetic susceptibility logs of giant piston cores from the Rio Grande Rise in the South Atlantic. *Journal of South American Earth Sciences.* 80, 244–254.
- Ling, H.F., Burton, K.W., O’Nions, R.K., Kamber, B.S., von Blanckenburg, F., Gibb, A.J., Hein, J.R., 1997. Evolution of Nd and Pb isotopes in Central Pacific seawater from ferromanganese crusts. *Earth and Planetary Science Letters.* 146(1-2), 1–12. doi:10.1016/s0012-821x(96)00224-5.
- Loeblich, A.R., Tappan, H. Foraminiferal Genera and their Classification. 1987. Van Nostrand Reinhold Company, New York. 970pp.
- Lynch-Stieglitz, J., Curry, W.B., Dokken, T., Hall, I.R., Herguera, J.C., Hirschi, J.J.-M., Ivanova, E.V., Kissel, C., Marchal, O., Marchitto, T.M., McCave, I.N., McManus, J.F., Mulitza, S., Ninnemann, U., Peeters, F., Yu, E.-F., Zahn, R., 2007. Atlantic Meridional overturning circulation during the last glacial maximum. *Science.* 316, 66-69.
- Manceau, A., Lanson, M., Takahashi, Y., 2014. Mineralogy and crystal chemistry of Mn, Fe, Co, Ni and Cu in a deep-sea Pacific polymetallic nodule. *Am. Mineral.* 99, 2068-2083.
- Manceau, A., Marcus, M.A., Grangeon, S., 2012. Determination of Mn valence states in mixed-valent manganates by XANES spectroscopy. *Am. Mineral.* 97, 816–827.
- Manheim, F.T., Lane-Bostwick, C.M., 1989. Chemical composition of ferromanganese crusts in the world ocean: a review and comprehensive database. Report 89-20.
- Marino, E., González, F.J., Somoza, L., Lunar, R., Ortega, L., Vázquez, J.T., Reyes, J., Bellido, E., 2017. Strategic and rare elements in Cretaceous-Cenozoic cobalt-rich ferromanganese crusts from seamounts in the Canary Island Seamount Province (northeastern tropical Atlantic). *Ore Geology Reviews,* 87, 41–61. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.10.005>.
- Martínez-Méndez, G., Molyneux, E.G., Hall, I.R., Zahn, R., 2009. Variable water column structure of the South Atlantic on glacial–interglacial time scales. *Quaternary Science Reviews.* 28 (27-28), 3379-

3387.

McArthur, J.M., Howarth, R.J., Shields, G.A. Strontium Isotope Stratigraphy, In: Gradstein, F.M., Ogg, J.G., Schmitz, M., Ogg, G. (Eds.), *The Geological Time Scale*. Elsevier. 2012. 127-144. doi: 10.1016/B978-0-444-59425-9.00007-X.

McLennan, S.M. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 21(1), 169–200.

Milliman, J.D., 1983. Coniacian/Santonian depositional environments on the Rio Grande Rise as evidenced from carbonate sediments at Hole 516F. In: P.F. Barker, R.L. Carlson et al., *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, v. 72. U.S. Govt. Printing Office, Washington, D.C., 395--397.

Mohriak, W., Nóbrega, M., Odegard, M.E., Gomes, B.S. Dickson, W.G., 2010. Geological and geophysical interpretation of the Rio Grande Rise, south-eastern Brazilian margin: Extensional tectonics and rifting of continental and oceanic crusts. *Petroleum Geoscience*. 16, 231–245.

Mussett, A.E. and Barker, P.F., 1983. ⁴⁰Ar/³⁹Ar age spectra of basalts, DSDP Site 516F. In: P.F. Barker, R.L. Carlson et al., *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, v. 72. U.S. Govt. Printing Office, Washington, D.C., 467-470.

Nozaki, T., Takaya, Y., Toyofuku, T., Tokumaru, A., Goto, K.T., Chang, Q., Kimura, J.I., Kato, Y., Suzuki, K., Augustin, A.H., Kitazato, H. 2017. Depositional Age of a Fossil Whale Bone from São Paulo Ridge, South Atlantic Ocean, Based on Os Isotope Stratigraphy of a Ferromanganese Crust. *Resource Geology*. 67, 442–450.

O'Nions, R.K., Carter, S.R., Cohen, R.S., Evensen, N.M., Hamilton, P.J., 1978. Pb, Nd and Sr isotopes in oceanic ferromanganese deposits and ocean floor basalts. *Nature*. 273, 435-438.

Oppo, D. W; Fairbanks, R.G., 1987. Variability in the deep and intermediate water circulation of the Atlantic Ocean during the past 25,000 years: Northern Hemisphere modulation of the Southern Ocean. *Earth and Planetary Science Letters*. 86, 1-15.

Piegras, D. J., Wasserburg, G.J., 1982. Isotopic composition of neodymium in waters from the Drake Passage. *Science* 217, 4556, 207-214.

Piegras, D.J., Wasserburg, G.J., 1980. Neodymium isotopic variations in seawater. *Earth and Planetary Science Letters*. 50(1): 128-138.

Piegras, D.J., Wasserburg, G.J., Dasch, E.J., 1979. The isotopic composition of Nd in different ocean masses. *Earth and Planetary Science Letters*. 45(2): 223-236.

Piotrowski, A.M., Galy, A., Nicholl, J.A.L., Roberts, N., Wilson, D.J., Clegg, J.A., Yu, J., 2012. Reconstructing deglacial North and South Atlantic deep water sourcing using foraminiferal Nd isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*. 357: 289-297.

Piotrowski, A.M., Goldstein, S.L., Hemming, S.L., 2005. Temporal Relationships of Carbon Cycling and Ocean Circulation at Glacial Boundaries. *Science*. 307, no. 5717, 1933–1938. doi:10.1126/science.1104883.

Piotrowski, A.M., Goldstein, S.L., Hemming, S.R., Fairbanks, R.G., 2004. Intensification and Variability of Ocean Thermohaline Circulation through the Last Deglaciation. *Earth and Planetary Science Letters* 225 (1–2), 205-220.

Piotrowski, A.M., Goldstein, S.L., Hemming, S.R., Fairbanks, R.G., Zylberberg, D.R., 2008. Oscillating glacial northern and southern deep water formation from combined neodymium and carbon isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*. 272(1), 394-405.

Puteanus, D., Halbach, P., 1988. Correlation of Co concentration and growth rate — a method for age determination of ferromanganese crusts. *Chem. Geol.* 69 (1–2), 73–85. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541\(88\)90159-3](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541(88)90159-3).

Ravelo, C., Hillaire-Marcel, C. The use of oxygen and carbon isotopes of foraminifera in paleoceanography. In: Hillaire-Marcel, C., de Vernal, A. (Ed.). *Proxies in Late Cenozoic*

Paleoceanography Developments in Marine Geology. Elsevier, Amsterdam. 2007. Vol. 1, chapter 18, 735-64.

Reid, J.L., Nowling, W.D., Patzert, W.C., 1977. On the Characteristics and Circulation of the Southwestern Atlantic Ocean. *Journal of Physical Oceanography*. 7, 62-91.

Renne, P.R., Ernesto, M., Pacca, I.G., Coe, R.S., Glenn, J.M., Prevot, M., Perrin, M., 1992. The age of the Paraná Flood Volcanism, rifting of Gondwanaland, and the late Jurassic-Cretaceous boundary. *Science*. 258, 975-979.

Reynolds, B.C., Frank, M., O’Nions, R.K., 1999. Nd- and Pb-isotope time series from Atlantic ferromanganese crusts: implications for changes in provenance and paleocirculation over the last 8 Myr. *Earth and Planetary Science Letters*. 173, 381-396.

Rickli J., Frank M., Halliday A.N., 2009. The hafnium–neodymium isotopic composition of Atlantic seawater. *Earth Planet. Sci. Lett.* 280, 118–127.

Rutberg, R.L., Hemming, S.R., Goldstein, S.L. Reduced North Atlantic Deep Water flux to the glacial Southern Ocean inferred from neodymium isotope ratios. *Nature*, 405, 935-938.

Rutgers v.d. Loeff, M., Geibert, W. U- and Th-Series Nuclides as Tracers of Particle Dynamics, Scavenging and Biogeochemical Cycles in the Oceans. In: Krishnaswami, S., Kirk Cochran, J. (Eds.). *Radioactivity in the environment*. Elsevier, Amsterdam. 2008. 13, 227-268.

Schmidt, K., Bau, M., Hein, J.R., Koschinsky, A., 2014. Fractionation of the geochemical twins Zr-Hf and Nb-Ta during scavenging from seawater by hydrogenetic ferromanganese crusts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 140, 468–487. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2014.05.036>.

Shackleton, N., 1967. Oxygen Isotope Analyses and Pleistocene Temperatures Re-assessed. *Nature*. 215, 15-17.

Shevenell, A.E., Kennett, J.P., Lea, D.W., 2004. Middle Miocene Southern Ocean cooling and Antarctic cryosphere expansion. *Science*. 305(5691): 1766–1770. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1100061>

Souza, K.G., Fontana, R.L., Mascle, J., Macedo, J.M., Mohriak, W.U., Hinz, K., 1993. The Southern Brazilian Margin: an example of a South Atlantic volcanic margin. Third International Congress of the Brazilian Geophysical Society, Rio de Janeiro, RJ, 7-11 November 1993. *Sociedade Brasileira de Geologia*, Rio de Janeiro, 2, 1336-1341.

Stramma, L., England, M., 1999. On the water masses and mean circulation of the South Atlantic Ocean. *Journal of Geophysical Research*. 104 (C9), 20863-20883. <http://dx.doi.org/10.1029/1999JC900139>

Thompson, G., Humphris, S. E., Schilling, J., 1983. Petrology and geochemistry of basaltic rocks from Rio Grande Rise, South Atlantic; Deep Sea Drilling Project Leg 72, Hole 516F. Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Vol. 72, p.457-466. doi:10.2973/dsdp.proc.72.115.1983

Uspenskaya, T.Y., Gorshkov, A.I., Sivtsov, A.V., 1987. Mineralogy and internal structure of Fe-Mn nodules from the Clarion-Clipperton fracture zone. *International Geology Review* 29, 363–371.

Voigt, I., Henrich, R., Preu, B.M., Piola, A.R., Hanebuth, T.J.J., Schwenk, T., Chiessi, C.M., 2013. A submarine canyon as a climate archive — Interaction of the Antarctic Intermediate Water with the Mar del Plata Canyon (Southwest Atlantic). *Marine Geology*, 341, 46-57. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2013.05.002>.

VonderHaar, D.L., Mahoney, J.J., McMurtry, G.M., 1995. An evaluation of strontium isotopic dating of ferromanganese oxides in a marine hydrogenous ferromanganese crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 59 (20) 4267-4277.

Weaver, B.L., Marsh, N.G., Tarney, J. Trace element geochemistry at Site 516F, Rio Grande Rise, DSDP Leg 72. In: P.F. Barker, R.L. Carlson et al., Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, v. 72. U.S. Govt. Printing Office, Washington, D.C. 1983. 451-456.

Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental-crust. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*. 59(7), 1217–1232.

Wegorzewski, A.V., Kuhn, T., 2014. The influence of suboxic diagenesis on the formation of manganese nodules in the Clarion Clipperton nodule belt of the Pacific Ocean. *Mar. Geol.* 357, 123–138.
