



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Jairo Cleber de Oliveira Pessoa

**Estudo Mineralógico e Geoquímico de Crostas Polimetálicas (Fe-Mn-Co) das Áreas
Alpha e Bravo da Elevação do Rio Grande**

Campinas

2015

JAIRO CLEBER DE OLIVEIRA PESSOA

**Estudo Mineralógico e Geoquímico de Crostas Polimetálicas (Fe-Mn-Co) das Áreas
Alpha e Bravo da Elevação do Rio Grande**

**Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Geociências da
Universidade Estadual de Campinas,
como requisito parcial para obtenção
do título de Mestre em Geociências.**

**Área de Concentração: Geologia e
Recursos Naturais**

**Orientador: Profº Drº Roberto Perez
Xavier**

Campinas

2015

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Ficha Catalográfica

Pessoa, Jairo Cleber de Oliveira

Estudo mineralógico e geoquímico de crostas polimetálicas (Fe-Mn-Co) das áreas Alpha e Bravo da Elevação do Rio Grande / Jairo Cleber de Oliveira Pessoa; orientador: Roberto Perez Xavier. 2015.

83 f.; il.; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.

Inclui referências bibliográficas

Aos meus pais Jaime Pessoa da Silva e Josefa de Oliveira Pessoa, pelo incentivo e apoio em todas as minhas escolhas, decisões e caminhos trilhados.

Aos meus irmãos Jaquianne Kelly e Jaime Pessoa Filho, e aos sobrinhos Gabriel, Anny, Gustavo e Isadora.

Aos amigos mais especiais Cecy, Jhonatas, Ana Barandas e Jane, peças importantes na construção deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

À CPRM - Serviço Geológico do Brasil, pelo apoio e liberação para participação no programa de pós-graduação da UNICAMP.

Ao professor doutor Roberto Perez Xavier, meu orientador, por sua confiança, oportunidade e disponibilidade para me ensinar sobre a ciência do mar.

À professora doutora Jacinta Enzweiler e professor doutor Élcio Soares Marinho, por sua atenção, solicitude, compreensão e apoio ao meu trabalho, sempre com dicas, sugestões e conselhos muito bem-vindos.

A Valdirene Pinotti e Maria Gorete, da Secretaria de Pós-Graduação da UNICAMP, sempre disponíveis e atenciosas com todos os alunos do curso.

Ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), na pessoa do pesquisador doutor Reiner Neumann, da Coordenação de Análises Mineraias, por seu apoio e disponibilidade na realização dos procedimentos de classificação mineralógica das amostras de crostas polimetálicas utilizando os métodos MEV e DRX de forma gratuita, e sua boa intenção de ensinar os caminhos para interpretação dos resultados obtidos.

À Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), especificamente ao Instituto de Geociências (LAGESED), representado pela professora doutora Cícera Neysi, por seu apoio, disponibilidade, colaboração e ensinamentos na obtenção da interpretação dos resultados.

À professora doutora Jane Nobre, da UFRJ, a primeira a acreditar em meu trabalho e a me incentivar a seguir adiante, por suas sugestões, críticas e contribuições significativas na construção desta dissertação.

Ao Serviço Geológico Canadense, na pessoa do pesquisador professor doutor James Hein, cujos trabalhos e disponibilidade em responder aos meus questionamentos e enviar parte de seu rico material foram de fundamental importância para o desenvolvimento de minha pesquisa.

Ao geólogo Kaiser Gonçalves de Souza, pelo incentivo e apoio para iniciar o mestrado.

A Elaine Carneiro, Gilberto Machado, Hiran Silva, Edson Mendonça, pela inestimável ajuda na elaboração de ilustrações, banco de dados, mapas e traduções.

A Adelaide Mansini, por suas valiosas sugestões e entusiasmantes discussões.

A Ana Barandas, por sua paciência e persistência em me auxiliar na interpretação dos dados de ICP-MS e na melhor forma de representar os resultados.

À professora especialista em língua portuguesa, Sueli Cardoso de Araújo, pela competente e cuidadosa revisão deste trabalho e por seus importantes conselhos sobre a melhor forma de discutir os assuntos abordados.

Aos parceiros de mestrado e àqueles que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho e conquista de um sonho pessoal.

Não seja como o lago, que se satisfaz com seus limites; mas, sim, como o oceano, que está sempre em busca de novos horizontes. (Autoria desconhecida)

RESUMO

Nesta dissertação são apresentados os resultados da pesquisa que teve como objetivo investigar a mineralogia e a geoquímica de crostas polimetálicas das áreas Alpha e Bravo da Elevação do Rio Grande. A relevância do estudo está relacionada não somente aos aspectos científicos como também à importância econômica e político-estratégica dessa região, localizada além dos limites da plataforma continental jurídica brasileira. As crostas polimetálicas investigadas contêm teores elevados de ferro, manganês e cobalto, além de outros elementos de interesse comercial, como prata, níquel, tungstênio, titânio e terras-raras (ETR), o que faz com que se torne de grande interesse para a mineração em larga escala nos oceanos. As crostas polimetálicas da Elevação do Rio Grande se desenvolveram sobre substrato vulcânico, em especial constituído de basaltos, e de rochas sedimentares carbonáticas (calcários).

Resultados obtidos por difratometria de raios X indicam dominância de toloroquita $[(Na,Ca,KMn^{+2}).(Mn^{+4}, Mn^{+2}, Mg).3H_2O]$, goetita $[(Fe^{3+}O(OH)]$, carbonato-hidroxiapatita $Ca_5(PO_4)_{2.5}(CO_3)_{0.5}(OH)$, calcita $(CaCO_3)$, crautita $[Mn^{2+}AsO_3(OH)_2 \cdot (H_2O)]$, bernessita $[(Na,Ca)_{0.5}(Mn^{4+}, Mn^{3+})_2O_4 \cdot 1.5H_2O]$ e litioforita $[(Li,Al)Mn_2(OH)_2]$.

As amostras de crostas polimetálicas utilizadas nesta pesquisa foram digeridas analisadas por ICP-MS e ICP-OES visando à determinação dos elementos químicos maiores, traços, incluindo os do grupo terras raras. Os principais elementos presentes nas amostras investigadas indicam presença dominante de Fe, Mn, Co, e como elementos secundários Ni, P, Zn, e ETR's entre outros menos frequentes. Análises por MEV mostram a composição química semiquantitativa nas concentrações minerais presentes nas amostras de crostas.

Os padrões de elementos terras raras, normalizados pelo PAAS (Folhelho Australiano Pós-Arqueano), sugerem que as crostas polimetálicas formaram-se por uma combinação de processos hidrotermais, hidrogenéticos e diagenéticos.

Os resultados obtidos mostram que as crostas polimetálicas das áreas Alpha e Bravo não apresentam diferenças significativas no que tange às suas composições químicas,

mineralógicas e processo de formação, independente do tipo de substrato que se desenvolvem se basáltico ou carbonático.

Palavras-chave: Elevação do Rio Grande; áreas Alpha e Bravo; crostas polimetálicas; geoquímica; mineralogia; elementos terras-raras.

ABSTRACT

This dissertation presents the results of research that aimed to investigate the mineralogical and geochemical characterization of polymetallic encrustations of Alpha and Bravo areas of the Rio Grande Rise. The relevance of the study is related not only to the scientific aspects but also the economic and political-strategic importance of this region, located beyond the limits of Brazilian legal continental shelf. The investigated polymetallic encrustations containing high levels of iron, manganese and cobalt, and other elements of commercial interest, such as silver, nickel, tungsten, titanium and rare-earth elements (REE), which causes it to become of great interest in large-scale mining in the oceans. The polymetallic encrustations of the Rio Grande Rise developed on volcanic substrate, especially made of basalt, and carbonate sedimentary rocks (limestone).

Results obtained by diffraction of X rays indicate dominance todorokite [(Na, Ca, KMn^{+2}). (Mn^{+4} , Mn^{+2} , Mg) $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$], goethite [$(\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH}))$], carbonato- hidroxiapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{2.5}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})$, calcite (CaCO_3), crautite [$\text{Mn}^{2+}\text{ASO}_3(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$] bernessite [(Na, Ca) $_{0.5}(\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{+3})_2\text{O}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$] and litioforite [(Li, Al) $\text{Mn}_2(\text{OH})_2$].

Samples of polymetallic encrustations used in this research were digested analyzed by ICP-MS and ICP-OES aimed at determination of the largest chemical elements, traits, including the rare earth group. The main elements present in the investigated samples indicate dominant presence of Fe, Mn, Co, and as secondary elements Ni, P, Zn, and ETR's and other less frequent. SEM analysis shows the semi-quantitative chemical composition in the mineral concentrations present in scabs samples.

The patterns of rare earth elements, normalized by PAAS (Shale Australian Post-Arquean) suggest that the polymetallic crusts formed by a combination of hydrothermal processes, and diagenetic Hydrogenetic

The results show that the polymetallic encrustations of Alpha and Bravo areas do not differ significantly with respect to their chemical composition, mineralogical and training process, regardless of substrate type that develop if basaltic or carbonate.

Keywords: Rio Grande Rise; Alpha and Bravo areas; polymetallic crusts; geochemistry; rare-earth elements.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Objetivos	22
2	CROSTAS E NÓDULOS: CARACTERÍSTICAS E DISTRIBUIÇÃO	22
2.1	Crostras polimetálicas	22
2.2	Nódulos polimetálicos	25
2.3	Mecanismos de Formação	26
2.4	Mineralogia e Composição Química	28
2.4.1	Crostras polimetálicas	28
2.4.2	Nódulos polimetálicos	29
2.4.3	Elementos Terras Raras (ETR)	30
3	ERG – ORIGEM E POSSÍVEIS INTERPRETAÇÕES	31
3.1	Área de estudo	34
3.2	ERG – Contexto geológico e evolução	34
3.2.1	Fase Pré-Rifte	34
3.2.2	Fase Rifte	35
3.2.3	Fase Pós-Rifte	35
3.3	Áreas Alpha e Bravo	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1	Amostragem e métodos analíticos	37
4.2	Petrografia	42
4.2.1	Microssonda Eletrônica de Varredura (MEV)	42
4.2.2	Difratometria de Raios X (DRX)	43
4.3	Geoquímica	43
5	RESULTADOS	43
5.1	Morfologia crostras polimetálicas estudadas – áreas Alpha e Bravo	43
5.2	Substrato rochoso – áreas Alpha e Bravo	44
5.3	Crostras polimetálicas – áreas Alpha e Bravo	49
5.4	Mineralogia crostras – áreas Alpha e Bravo	52
5.5	Geoquímica	55
5.5.1	Elementos Terras Raras – áreas Alpha e Bravo	61

6	DISCUSSÕES	66
6.1	Crostras polimetálicas – estrutura interna	66
6.2	Características mineralógicas das crostas e implicações genéticas	68
6.3	Características geoquímicas das crostas polimetálicas	70
7	CONCLUSÕES	74
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
9	ANEXO	83
9.1	Anexo - The 9th International Conference – Geoanalysis 2015	83

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1	Localização das principais áreas de ocorrência de crostas e nódulos	18
Figura 1.2	Imagem ilustrativa de crostas e nódulos polimetálicos ambiente marinho	19
Figura 2.1	Perfil ilustrativo de assoalho oceânico crostas e nódulos polimetálicos	23
Figura 2.2	Principais formas de crostas e nódulos polimetálicos	24
Figura 2.3	Localização da área de ocorrência de crosta Blake Plateau	24
Figura 2.4	Modelo eletroquímico simplificado de adsorção do processo hidrogenético	27
Figura 2.5	Diagrama padrão de ETR na precipitação de crostas e nódulos	31
Figura 3.1	Reconstituição Paleogeográfica do Atlântico Sul	33
Figura 3.2	Localização da ERG no Atlântico Sul e das áreas Alpha e Bravo	34
Figura 3.3	Reconstrução das placas tectônicas do Atlântico Sul	35
Figura 3.4	Imagem de batimetria – áreas Alpha e Bravo	37
Figura 4.1	Distribuição dos pontos de amostragem – áreas Alpha e Bravo	37
Figura 4.2	Imagem Microscópio modelo Zeiss - LAGESED/UFRJ	39
Figura 4.3	Imagem modelo MEV - CETEM	40
Figura 4.4	Equipamento de Difração de Raios X do CETEM - modelo DRX	41
Figura 5.1	Imagem Secção transversal de crostas – áreas Alpha e Bravo	44
Figura 5.2	Aspectos microscópicos Carbonatos – Alpha e Bravo	45
Figura 5.3	Aspectos microscópicos Carbonatos – Alpha e Bravo	46
Figura 5.4	Aspectos microscópicos Basaltos - Alpha	48
Figura 5.5	Aspectos microscópicos Crostas Polimetálicas – Alpha e Bravo	50
Figura 5.6	Dofratograma de Raios - X área Alpha	52
Figura 5.7	Difratograma de Raios - X – áreas Alpha e Bravo	53
Figura 5.8	Imagens Textura de crostas – MEV áreas Alpha e Bravo	53
Figura 5.9	Imagens Textura de crostas – MEV áreas Alpha e Bravo	54
Figura 5.10	Imagem Textura de crostas – área Alpha	55
Figura 5.11	Resultados obtidos por Aplicação do diagrama triangular de Bonatti	61
Figura 5.12	Diagrama de ETR's amostras Alpha e Bravo (contaminados substrato)	63

Figura 5.13	Diagrama de ETR's amostras Alpha e Bravo (menos contaminadas)	64
Figura 6.1	Fotografia comparativa de seção transversal de amostras de crostas Elevação Shatisky e Áreas Alpha e Bravo	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Localização dos pontos de amostragem de crostas polimetálicas das áreas Alpha e Bravo	38
Tabela 2	Resultados em (%) das determinações de Fe, Mn, Co, Ni, P, e Zn – Alpha e Bravo	56
Tabela 3	Resultados composição química em (%) em peso para óxidos – Alpha e Bravo.	59
Tabela 4	Resultados geoquímicos para elementos terras raras – ETR áreas Alpha e Bravo	64

LISTA DE SIGLAS

CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
CNEXO	Centre National pour l'Exploitation des Océans
CPRM	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais
CRM	Certificate Reference Material
DRX	Difração de Raios X
ERG	Elevação do Rio Grande
ETR	Elementos Terras-Raras
HREE	Elementos Terras Raras Pesados
ICDD	International Centre for Diffraction Data
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
LREE	Elementos Terras Raras Leves
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
PAAS	Post-Archean Australian Shale
PCJB	Plataforma Continental Jurídica Brasileira
SDR	Seaward-Dipping Reflector
SGB	Serviço Geológico do Brasil
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas

1 INTRODUÇÃO

Nódulos e crostas polimetálicas ocorrem em certos setores do assoalho oceânico, em profundidades de lâmina de água entre 4.500 e 5.500 metros (Hein, 2008); são estratificadas e as crostas apresentam espessuras que variam de centimétricas a decimétricas. Estima-se que estas estruturas cubram em torno de 6.350.000km² o que representa 1,7% do planeta e seu estudo remonta a 1868 quando durante as expedições científicas do HMS Challenger foram descobertos nódulos no Mar de Kara no Oceano Ártico da Sibéria. A importância do estudo de crostas e nódulos polimetálicos decorre do fato de que eles podem apresentar teores elevados de metais como Fe, Mn, e Co, além de Ag, Ni, W, Ti e elementos terras-raras (ETR), os quais são amplamente utilizados como supercondutores, magnetos miniaturizados, catalisadores e ainda utilizados na refinação de produtos diversos como componentes para carros híbridos e extensivamente utilizado como dopante em tubos de raios catódicos para televisores e computadores. As mais importantes áreas oceânicas que apresentam nódulos e crostas de interesse econômico incluem a *Clarion Clipperton Zone* (Hein, *op. cit*) na porção centro-norte do Oceano Pacífico, a Bacia do Peru no sudeste do Pacífico e uma ampla área na região central do Oceano Índico ao Norte (Figura. 1.1).

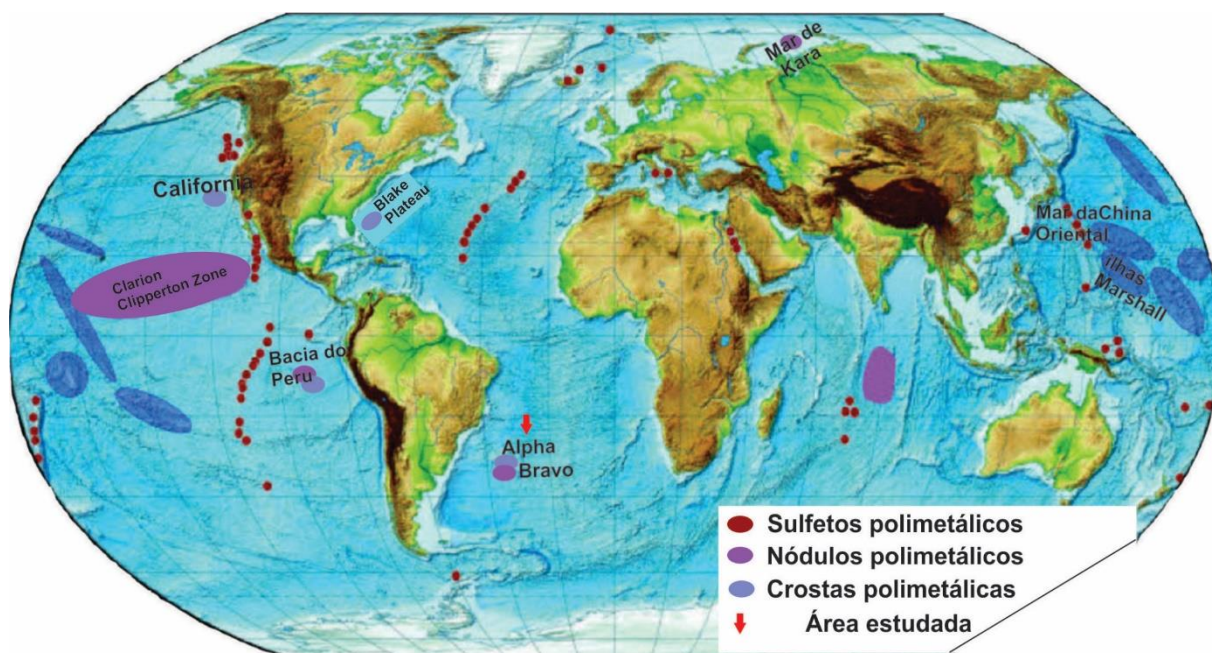


Figura 1.1 - Localização das principais áreas de concentração de crostas e nódulos polimetálicos nos oceanos segundo a National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA 2015).

Dentre as áreas mencionadas, a mais promissora em termos de abundância de metais é a *Clarion Clipperton Zone* a qual corresponde a uma zona de fratura entre o Havaí e a América Central, no Pacífico equatorial leste (Cronan, 1980).

Via de regra, nódulos e crostas se desenvolveram sobre um substrato de rocha dura, em ambientes de massas de águas frias, resultando em pavimentos extensos (Hein, 2006; Hein *et al.*, 2010); são mais comumente encontrados em flancos e cimeiras de montes submarinos isolados, cordilheiras, planaltos, colinas abissais e nos atóis de corais antigos, locais onde as correntes oceânicas mantiveram os ambientes livres de aporte sedimentar durante milhões de anos, conforme ilustrado na (Figura 1.2).



Figura 1.2 - Imagem ilustrativa da formação de crostas e nódulos polimetálicos em ambiente marinho (Hein, 2006; Hein *et al.*, 2010).

A importância da investigação de crostas e nódulos polimetálicos não se resume apenas ao fato de representarem um potencial de recurso potencial para uma ampla variedade de metais estratégicos como anteriormente mencionado, mas também pelos aspectos científicos, dentre os quais devem ser ressaltados: (i) sua estrutura estratificada, a qual pode registrar a história de sua formação, a evolução dos oceanos e suas variações paleoclimáticas; (ii) a compreensão dos mecanismos que controlam a concentração e a deposição de metais, como Fe, Cu, Co, Mn, dentre outros, nos oceanos a partir do Terciário (Palma & Pessanha 2000; Bau *et al.* 2014).

Embora de grande importância para o futuro, ambientes marinhos que apresentam crostas e nódulos polimetálicos são pouco investigadas do ponto de vista econômico e científico, o que impede uma melhor avaliação de seu potencial metalogenético. No Atlântico Sul a ausência de estudos sobre as características de crostas e nódulos polimetálicos faz com que os mesmos sejam pouco conhecidos. Os primeiros trabalhos sobre o Atlântico Sul foram realizados por

Horn *et al.* (1972), os quais elaboraram um mapa contendo as ocorrências de crostas e nódulos polimetálicos, cujas principais acumulações estão localizadas, a partir de 4.500 m de profundidade. Nesse mapeamento registraram o que denominaram de “províncias” Cabo e das Agulhas, onde nódulos polimetálicos são abundantes, e “Sul-Americana”, a qual abrange extensas áreas ao longo da Plataforma Continental Jurídica Brasileira (PCJB) e áreas adjacentes. Na porção sudoeste do Oceano Atlântico, Cronan (1980), incluiu a região abissal, onde foram identificadas áreas contendo nódulos polimetálicos de forma irregulares, densamente distribuídos, bem como “pavimentos” de Fe-Mn que revestem o piso marinho, provavelmente rochoso; nesse último caso, a presença de nódulos não foi observada, ocorrendo apenas crostas angulares. Ainda na porção abissal adjacente ao Brasil há relatos de Cronan (*op. cit.*) sobre a presença de grande quantidade de nódulos, “com a observação de que em algumas áreas a ocorrência dos mesmos poderia estar associada a zonas onde o fundo marinho apresenta marcas de corrente mais ou menos simétricas”.

Ainda no Atlântico sul, mas agora em região próxima à Elevação do Rio Grande (ERG), Xavier & Costa (1979) estudaram crostas polimetálicas a partir de dados obtidos durante a campanha GEOBRASIL, cedidas pelo Centre National pour l'Exploitation des Océans (CNEXO); nessas campanhas foram reportados nódulos no Canal de Vema.

A análise das imagens contidas no mapa de localização de crostas e nódulos polimetálicos elaborado pelo Observatório Lamont Doherty Geological Observatory (Colúmbia, USA) os dados anexados sugerindo que as bacias do Brasil e Argentina seriam ricas nesse tipo de material, levou Xavier & Costa (1979) à conclusão de que haveria grandes acumulações de crostas e nódulos polimetálicos na Bacia da Argentina e na porção oeste da Elevação do Rio Grande (ERG).

Ainda no tocante à Elevação do Rio Grande (ERG), o principal trabalho de referência é o de Palma & Pessanha (2000), os quais mencionam a presença de “acumulações” de crostas e nódulos polimetálicos, os quais consideram como sendo resultantes da ação de fluidos hidrotermais ligados a atividade da Dorsal Meso-Oceânica.

A área objeto desta pesquisa é parte de um programa do Serviço Geológico do Brasil – CPRM, o Programa de Prospecção e Exploração de Recursos Minerais da Área Internacional do Atlântico Sul e Equatorial (PROAREA). No contexto desse programa, foram realizadas em junho e julho de 2011, duas expedições visando coleta de amostras de crostas cobaltíferas na Elevação do Rio Grande as quais contaram com a participação de profissionais da CPRM/SGB, da qual fiz parte, além de pesquisadores de diversas universidades brasileiras das áreas de

Geociências, Oceanografia e Biologia (INFOCIRM, 2011). Para realizar essa operação, foi fretado o navio de pesquisa “Marion Dufresne”, do Instituto Polar Francês. .

Este trabalho de pesquisa investiga aspectos mineralógicos e geoquímicos somente de crostas polimetálicas das áreas Alpha e Bravo da Elevação do Rio Grande, e pretende contribuir para a melhor compreensão dos processos responsáveis pela formação destes sistemas minerais no setor do Atlântico Sul na região circunvizinha à costa brasileira. Até recentemente os únicos conhecimentos que se tinha sobre amostras de crostas e nódulos polimetálicos da ERG, era devido de análises químicas efetuadas nas amostras coletadas nas expedições efetuadas pela CPRM/SGB e os resultados definiam a composição química das mesmas, porem sem a interpretação em conjunto, e o estudo e desenvolvimento de métodos químicos para determinar elementos terras raras presentes nas amostras de crostas por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), no laboratório do LAMIN e por espectrometria de fluorescência de raios-X (PANlytical) no Instituto de Geociências da UNICAMP (Campinas , SP). Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) forma efetuadas em algumas lâminas delgadas de amostras de crostas com a obtenção de imagens de elétrons retro espalhados e de raios X da composição elementar de alguns elementos (Ce, fe, Mn e Co), desenvolvido por Barandas (2013). Nesse caso ficaram pendentes, além da interpretação dos dados químicos existentes, a identificação dos principais tipos de rochas que constituíam o substrato das crostas e nódulos, a análise das estruturas presentes nas crostas polimetálicas através de estudos petrográfico bem como a identificação de forma mais abrangente da composição mineralógica das amostras através da difração de raios-x, a identificação da composição química semi-quantitativa nas concentrações dos minerais presentes nas amostras por Microsonda Eletrônica de Varredura, a determinação por análises semi-quantitativas dos elementos terras raras; o estudo de todo o conjunto desses dados nos permitirá discutir, embora de modo geral os possíveis processos de precipitação envolvidos na formação das crostas e nódulos polimetálicos na área em questão. Esta pesquisa, portanto, reveste-se de importância, pois agrega valor estratégico em termos políticos e econômicos, uma vez que estas áreas localizam-se fora das 200 milhas náuticas da zona econômica exclusiva brasileira, ou seja, em áreas jurídicas internacionais.

1.1 Objetivos

O objetivo da presente pesquisa foi caracterizar mineralogicamente e quimicamente as crostas polimetálicas pertencentes às áreas Alpha e Bravo da Elevação do Rio Grande, em macro-escala, utilizando-se da análise integrada dos dados preexistentes e os adquiridos durante a realização do trabalho. Para alcançar o objetivo geral, são definidos os seguintes objetivos específicos:

1. Identificação dos diferentes tipos morfológicos e texturais das crostas polimetálicas.
2. Caracterização mineralógica e distribuição das assinaturas geoquímicas das crostas polimetálicas nas áreas pesquisadas.
3. Eventual discussão dos possíveis mecanismos relacionados à formação de crostas.

2 CROSTAS E NÓDULOS POLIMETÁLICOS: CARACTERÍSTICAS E DISTRIBUIÇÃO

2.1 Crostas Polimetálicas

Segundo Martins *et al.* (2006) crostas e nódulos polimetálicos são similares em composição, mas as crostas tendem a conter teores mais elevados de Co (acima de 2%), enquanto que nódulos são mais enriquecidos em Ni e Cu. As crostas e nódulos polimetálicos são formados a partir de íons de ferro (Fe^{+2}) e íons de manganês (Mn^{+2}) presentes na água do mar que se oxidam e precipitam na forma de óxidos no assoalho oceânico, a profundidades que variam entre 600 a 7.000 m. As crostas acumulam-se essencialmente sobre rochas do assoalho oceânico, sem sedimentos de cobertura, em ambientes que incluem flancos de montes submarinos (altitudes de 1.000 m), *knolls* ou montes submarinos variando em altitudes entre 200 a 1.000 m, cumes e planaltos (Figura. 2.1).

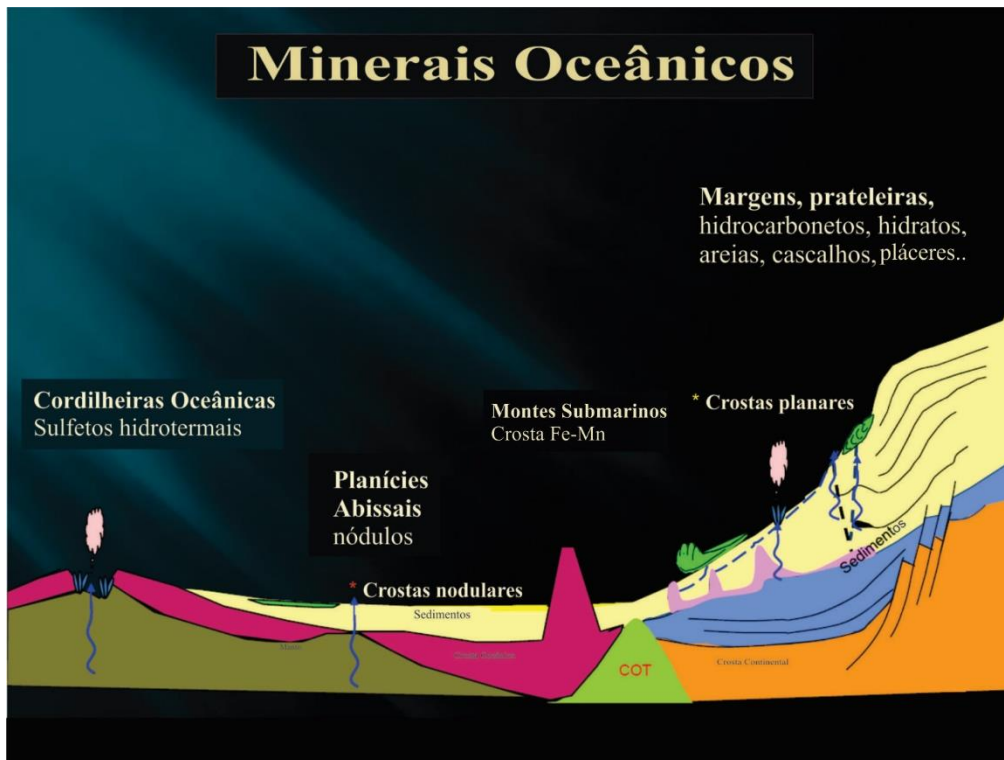


Figura 2.1 - Perfil ilustrativo de assoalho oceânico com a localização das regiões de ocorrência de crostas e nódulos polimetálicos (Cambon *et al.*, 2012).

A grande maioria dos autores, inclusive Hein (2001), mencionam que crostas apresentam densidade total média seca de 1.3 g/cm^3 , porosidade da ordem de 60% e área superficial de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ e sua taxa de crescimento é variável, entre 01 e 10 mm/MA; a espessura variaria de 1 a 260 mm.

De acordo com Hein *et al.* (2013) as crostas com potencial econômico ocorrem a profundidades entre 800 a 2.500 m. Nas áreas de estudo, a superfície das crostas geralmente é botrióide, porém a ação erosiva das correntes pode eventualmente estar na origem da grande variedade de formas observadas. Cortes em secção transversal mostram amostras de que a crosta é formada por camadas que podem ser maciças botrióides, laminadas, colunares ou apresentarem um aspecto rugoso mosqueado (Figura 2.2).

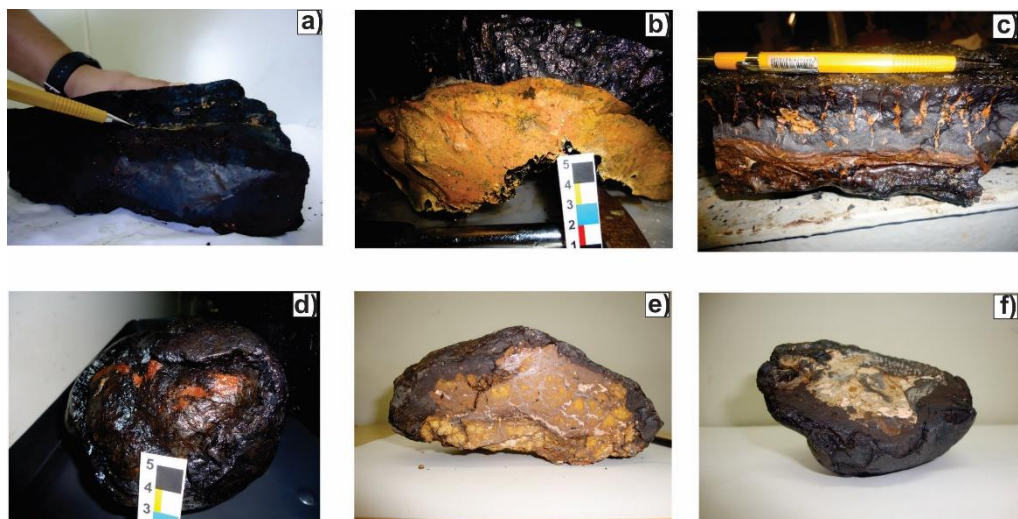


Figura 2.2 - Principais formas de crostas e nódulos polimetálicos encontrados nas áreas pesquisadas da ERG: a) crostas laminadas; b) crosta planar sobre substrato carbonático; c) crosta coraloide em substrato de sedimento argiloso; d) nódulo polimetálicos; e) crosta planar sobre substrato basáltico; f) seção de nódulo irregular. (terminologia adaptada a partir da utilizada por Hein, 2000).

Os depósitos de crostas polimetálicas mais conhecidos estão localizados em montes submarinos dos oceanos Pacífico e Atlântico ocorrendo ainda no Blake Plateau, situado na margem continental leste norte-americana segundo Manheim (1972) e Sandwell *et al.* (2001), como mostrado na Figura. 2.3.

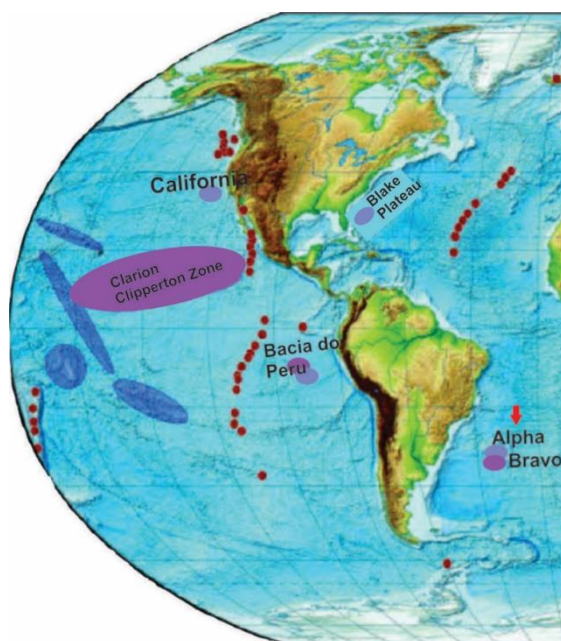


Figura 2.3 - Localização do Blake Plateau e principais áreas contendo nódulos e crostas polimetálicas. (ilustração obtida a partir de NOAA, 2015)

A maioria dos montes submarinos conhecidos estão localizados no Oceano Pacífico (57% do total global) e as crostas encontradas nesses locais, quando ricas em Co, normalmente são consideradas como estando relacionadas à atividade hidrotermal (Yesson *et al.* 2011; Hein *et al.* 2013).

2.2 Nódulos Polimetálicos

Nódulos apresentam extrema variabilidade de suas propriedades o que é explicado pela grande diversidade de fatores que influenciaram sua formação; dentre esses destacam-se a localização e abundância das fontes dos metais constituintes, a natureza e idade dos nódulos e do substrato, bem como o ambiente onde sofreram deposição, transporte e diagênese. Apresentam como hábito externo mais comum o de pequenas pelotas levemente achatadas, porém são também encontrados nódulos de formas irregulares, alongadas, tabulares, elipsoidais e poligonais segundo Palma & Pessanha (2000).

Geralmente as superfícies internas dos nódulos podem ser indicativas da deposição de camadas concêntricas visíveis macroscopicamente ou apenas sob microscópio; seu desenvolvimento se dá em torno de um ou mais núcleos de fragmentos, sejam eles de basaltos, grãos de areia, fosfatos, carbonatos, bioclastos, ou até mesmo em torno de objetos artificiais.

Os nódulos polimetálicos apresentam coloração geralmente castanha, quando predominantemente ferríferos, ou preto-azulada, se manganésíferos; as dimensões médias são de 3 cm, porém podem atingir até 25 cm. Na Bacia Indiana Central os nódulos no geral são menores que 2 cm ou ter até 10 cm ou mais; na Bacia do Peru a maioria dos nódulos tem diâmetro variando entre 2 e 4 cm, podendo eventualmente atingir 18 cm (Palma & Pessanha 2000).

Os nódulos polimetálicos são leves, porosos e muito friáveis. A densidade e a dureza variam em faixas bem definidas de 2,1-3,19g/cm³ e 2 a 4, respectivamente. Cerca de 50-60% do volume dos poros, cujo diâmetro varia de 0,1 a 0,01 cm, é preenchido por água. A friabilidade, a porosidade e a dureza variam com o teor de CaCO₃ (Cronan, 1980).

Os nódulos são constituídos por uma variedade notável de elementos químicos. A composição química é heterogênea em nódulos individuais e em pequenas distâncias. O grau de enriquecimento de alguns elementos de elevado valor econômico pode ser bastante expressivo em relação à abundância dos mesmos na crosta terrestre.

2.3 Mecanismos de Formação

Autores importantes neste campo de pesquisa, como por exemplo Hein *et al.* (2013), propõem que a origem ou formação dos depósitos de crostas e nódulos polimetálicos estão diretamente ligados a cinco processos principais de precipitação que podem ocorrer a depender da composição do fluido aquoso a partir do qual óxidos de Fe e Mn são precipitados: hidrogenético, diagenético, hidrotermal e misto (hidrogenética/hidrotermal ou hidrogenética/diagenética). Este enriquecimento metálico resulta da combinação da disponibilidade e comportamento dos metais no ambiente marinho, das suas propriedades adsorptivas e cristaloquímicas, das fases autigênicas das concreções, dos materiais em suspensão, das razões de acumulação destas fases e do tempo disponível para incorporação dos elementos nas crostas e nódulos.

O processo hidrogenético é o mais comum nos oceanos e responsável pela precipitação de crostas polimetálicas em pavimentos ou edifícios vulcânicos. Para nódulos a precipitação ocorre em planícies abissais, planaltos oceânicos, montes submarinos, cumes ou taludes continentais. Crostas e nódulos constituem um recurso potencial para cobalto, telúrio, platina além de ETR. A precipitação destes metais ocorre a partir da água do mar. O processo hidrogenético resulta no crescimento das crostas de Fe-Mn controlado pela precipitação de colóides hidratados de óxidos/hidróxidos de Fe e Mn que sorvem metais presentes em concentrações de traço.

O modelo eletroquímico é bastante complexo e os dados obtidos nesta pesquisa não permitem considerações sobre seu uso. Envolve reações entre íons com cargas positivas e negativas e sua interação com óxidos/hidróxidos de Fe e óxidos de Mn na água do mar (Hein *et al.* 2013). A Figura 2.4 ilustra de modo geral este modelo.

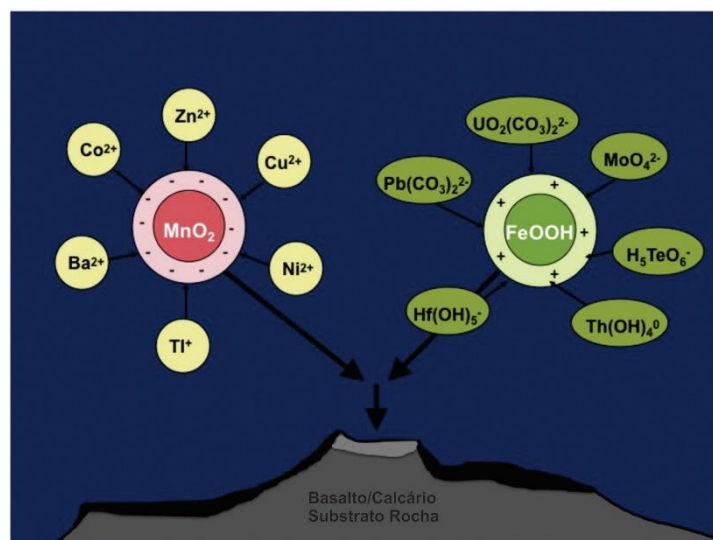


Figura 2.4 - Modelo eletroquímico simplificado de adsorção do processo hidrogenético (Hein *et al.* 2013).

Considerando-se o processo diagenético, os nódulos teriam se formado por precipitação química ao redor de núcleos em planícies abissais ou planaltos oceânicos. Quando se trata de crostas polimetálicas, há falta de dados na literatura quando se trata do processo de precipitação das mesmas. Com relação aos nódulos o papel da atividade biológica é de grande importância. Nas regiões que apresentam uma grande produtividade primária, os organismos planctônicos se encarregam de extrair os metais da água do mar, concentrando os metais adsorvidos e particulados e liberando-os, sob forma de pelotas fecais ou organismos mortos, ambos pesados o suficiente para vencer a barreira físico-química do topo da termoclina e descer por toda coluna d'água até o fundo oceânico. Os organismos planctônicos por sua vez afundam gradualmente e, neste processo as partes moles vão sendo parcialmente degradadas. Porém, nem toda a parte mole dos organismos decompõe-se na coluna d'água. Existe uma porção não degradada que é oxidada nos sedimentos e com a decomposição do material orgânico há redução do local de potencial redox e mobilização do Mn, gerando um ambiente adequado à formação do óxido hidratado todoroquita $[(Na,Ca,K,Mn^{+2}) \cdot (Mn^{+4}, Mn^{+2}, Mg).3H_2O]$, podendo ocorrer também a formação menos comum de óxido hidratado de manganês, birnessita $[(Na,Ca)_{0.5}(Mn^{4+}, Mn^{3+})_2O_4 \cdot 1.5H_2O]$, por causa da ocorrência de óxido de manganês cristalizado. Outros metais traços como Ni, Cu e Zn são extraídos da água do mar por cátions orgânicos complexos durante a passagem dos restos orgânicos pela coluna d'água e conseqüentemente serão incorporados aos nódulos pela oxidação/adsorção. Ainda durante o processo de

precipitação de nódulos o processo diagenético pode ser dividido em: a) diagênese óxica – os metais são inicialmente depositados no fundo oceânico na forma de cátions adsorvidos, posteriormente o material das pelotas fecais é ingerido pelos organismos bentônicos que ao final do processo liberam os metais na forma de cátions divalentes, os quais serão incorporados aos nódulos na forma reduzida por oxidação/adsorção e b) diagênese subóxica - bastante similar ao processo descrito anteriormente, sendo que neste caso, é necessário que os nódulos sejam superficialmente cobertos pelos sedimentos, implicando na redução e remobilização do Mn (Palma & Pessanha 2000).

O processo hidrotermal é caracterizado pela derivação de metais a partir de águas termais associadas à atividade vulcânica, as quais precipitam crostas em eixos ativos de espalhamento sejam em arcos vulcânicos, zonas de fratura ou edifícios com topos planares semelhantes a chapada. No caso dos nódulos, os mesmos são geralmente precipitados em cadeias submersas ou zonas de fraturas. As fontes hidrotermais de vulcanismo submarino e a descarga fluvial de fontes terrestres no oceano disponibilizam Fe e Mn. O Fe^{+2} , por ser mais sensível a variações de Eh e pH é o primeiro a precipitar em águas rasas, permitindo que o Mn^{+2} fique livre para sofrer oxidação e ser precipitado como Mn^{+4} em águas mais profundas. Esse processo dilui os metais de interesse econômico como ferro, manganês e cobalto; no entanto depósitos relacionados a hidrotermalismo podem ser ocasionalmente enriquecidos em lítio, molibdênio, cromo, zinco, níquel ou cobre (Hein *et al.*, 1997).

Considerando-se o processo misto, as atividades hidrogenética e hidrotermal seriam as responsáveis pela formação de crostas, especialmente em arcos vulcânicos, eixos de espalhamento ativo, eixos fora dos montes submarinos e zonas de fratura (Hein *et al.* 2000).

No processo misto do tipo hidrogenético e diagenético as crostas seriam precipitadas em colinas abissais; os nódulos nesse caso seriam precipitados em planícies abissais, planaltos oceânicos, cumes e taludes continentais. O processo de precipitação misto não é muito comum de ser encontrado para crostas e nódulos (Hein *et al.*, 2000).

2.4 Mineralogia e Composição Química

2.4.1 Crostas Polimetálicas

As crostas polimetálicas podem ser chamadas por diversos nomes, crostas de manganês, crostas de cobalto ou crostas ricas em cobalto, simplesmente de crostas porém de acordo com a literatura internacional a nomenclatura mais utilizada é crostas ferromagnesianas

(crostas Fe-Mn), via de regra consideradas como relacionadas ao processo hidrogenético variando de composição globalmente e geralmente composta por vernadita $[\text{Mn}^{4+}_{0.6}\text{Fe}^{3+}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Na}_{0.1}\text{O}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}\cdot 1.4(\text{H}_2\text{O})]$. A possível justificativa para essa variação de nomes para crostas estaria relacionada ao elemento químico de maior concentração presente em sua composição. Em alguns trabalhos é possível notar crostas ferromanganesianas relacionadas ao processo hidrotermal (Hein *et al.*, 2000).

Crostas ferromanganesianas como discutidas na literatura internacional são na maior parte das vezes compostas predominantemente por vernaditas $[\text{Mn}^{4+}_{0.6}\text{Fe}^{3+}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Na}_{0.1}\text{O}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}\cdot 1.4(\text{H}_2\text{O})]$ e oxihidróxidos de Fe, com moderada contribuição de fluorapatitas $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2.5(\text{CO}_3)_{0.5}\text{F}$; seus melhores exemplares ocorrem no Oceano Pacífico, onde as crostas são mais espessas e apresentam menores quantidades de minerais detríticos como quartzo e feldspato (Hein *et al.* 2000). Importante salientar que esse padrão pode não ser o único e não estar presente em algumas áreas. A vernadita $[\text{Mn}^{4+}_{0.6}\text{Fe}^{3+}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Na}_{0.1}\text{O}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}\cdot 1.4(\text{H}_2\text{O})]$ apresenta como elementos mais comumente associados o Co, Ni, Cd e Mo; no caso de oxihidróxidos de ferro, um dos elementos mais comumente associado é o As. As crostas ferromanganesianas podem ainda ser enriquecidas em cerca de 2,3% de Co, 1% Ni e podendo conter até 3 ppm de Pt, com razões médias de Fe/Mn de 0,6 a 1,3 (Hein *op. cit.*).

Variações na concentração de vernadita $[\text{Mn}^{4+}_{0.6}\text{Fe}^{3+}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Na}_{0.1}\text{O}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}\cdot 1.4(\text{H}_2\text{O})]$ e fluorapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2.5(\text{CO}_3)_{0.5}\text{F}$ podem ocorrer pelo aumento de Fe e Cu nas águas oceânicas; esses elementos seriam transportados por correntes de fundo. Pode ainda ocorrer enriquecimento de Co, Ce, Te e eventualmente de Ti, Pb e Pt.

2.4.2 Nódulos Polimetálicos

Nódulos polimetálicos não foram observados nas amostras escolhidas para esta pesquisa. No entanto, a título de comparação abordaremos nódulos a seguir. Tendo como principal referência bibliográfica o trabalho de Palma & Pessanha (2000).

A composição mineralógica dos nódulos polimetálicos é complexa, e predominam fases mineralógicas autigênicas, principalmente oxihidróxidos de Mn e

de Fe. Os óxidos de Mn, todoroquita $[\text{Na}_{0.2}\text{Ca}_{0.05}\text{K}_{0.02}\text{Mn}^{4+}_4\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_{12}\cdot 3(\text{H}_2\text{O})]$ (MnO_2 hidratado), birnessita $[\text{Na}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{Mn}^{4+}\text{Mn}^{3+}_4\text{O}_4\cdot 1.5(\text{H}_2\text{O})]$, vernadita $[\text{Mn}^{4+}_{0.6}\text{Fe}^{3+}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Na}_{0.1}\text{O}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}\cdot 1.4(\text{H}_2\text{O})]$ (MnO_2), manganita $[(\text{Mn}^{3+}\text{O}(\text{OH}))]$ (7/10 Å) e psilomelano $[(\text{Ba}\cdot(\text{H}_2\text{O})\text{Mn}^{3+}_5\text{O}_{10})]$ estão representados. O óxido de ferro mais comum é a goethita $[(\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH}))]$. Poderia ainda ocorrer substituições iônicas do Mn e Fe por outros elementos como Na, Ca, Sr, Cu, Co, Ni e Mo. Minerais detríticos (argila, quartzo, rutilo, barita) também são encontrados nos nódulos.

2.4.3 Elementos terras raras - ETR

Bau e Koschinsky (2009) sugerem que os óxidos de manganês e ferro são importantes armadilhas para elementos terras raras (ETR) da água do mar, sendo que neste processo o cério se precipita sob a forma de óxido. Segundo Elderfield *et al.* (1988) bem como Moffett (1990) as anomalias de cério em sedimentos químicos seria resultado apenas da precipitação de óxidos de manganês. Esta teoria, no entanto, é contestada por Haley *et al.* (2004) que sugerem que a lixiviação de ETR por óxidos de manganês seria um fator desprezível e que revestimentos orgânicos e óxidos de ferro hidratados seriam portadores importantes de ETR nos oceanos. Acrescentam, ainda, que o cério não estaria associado às partículas de óxido hidratadas, mas poderia ser formado como uma fase sólida de óxidos dentro da coluna de água.

Os ETR presentes em crostas e nódulos polimetálicos teriam resultado, segundo Cui *et al.* (2009) da precipitação de óxidos e hidróxidos de ferro e manganês; anomalias positivas em cério são atribuídas ao ambiente oxidante de formação, tendo o seu enriquecimento controlado pela taxa de crescimento de crostas e nódulos polimetálicos.

Geralmente, os teores de ETR encontrados em crostas polimetálicas são elevados, com teores variando entre 100 a 1.000 ppm (Hein *et al.* 2000). As concentrações de ETR trivalentes parecem aumentar à medida que aumenta a profundidade em que eles são formados, exceto cério.

No diagrama da Figura 2.5 são apresentados exemplos de padrões típicos de elementos terras-raras presentes em crostas e nódulos polimetálicos de ambientes marinhos classificados como: depósito hidrotermal Mn, crosta hidrogenética Fe-Mn, nódulo diagenético Fe-Mn, crosta fosfatizada Fe-Mn e nódulo hidrogenético Fe-Mn (Bau *et al.*, 2014).

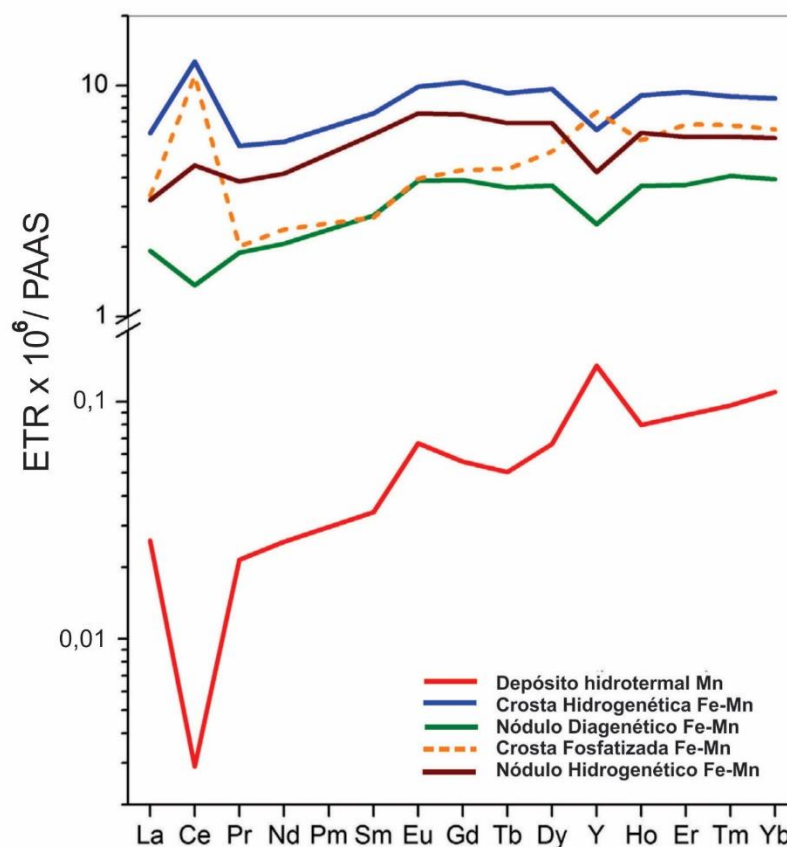


Figura 2.5 Padrões de ETR na precipitação de crostas e nódulos polimetálicos em ambiente marinho, com tendência crescente dos LREE para os HREE (Bau *et al.* 2014).

3 ELEVAÇÃO DO RIO GRANDE: ORIGEM E POSSÍVEIS INTERPRETAÇÕES

A Elevação do Rio Grande é composta, basicamente, por duas distintas unidades de diferentes histórias geológicas: a unidade ocidental composta pela Western Ridge Big River (WRBR) e a oriental representada pela Eastern Ridge Big River (ERBR) segundo Camboa & Rabinowitz (1984). Inicialmente interpretada como uma elevação assísmica, a Elevação do Rio Grande foi formada por magmatismo no assoalho oceânico no Cretáceo Superior. A parte ocidental, WRBR, é uma área elevada, de forma elíptica e representada por uma crista que ocorre a uma profundidade média de 2.000 m. A partir dela ocorrem numerosos *guyot os quais são* particularmente comuns na região central da WRBR e montes submarinos locais. Essa região é cortada por inúmeros cânions que podem atingir de 5 a 20 km de largura e que se estendem para norte.

Já o segmento oriental, ERBR se estendem por cerca de 600 km de comprimento sendo limitado por zonas de fratura ao norte e a sul e conjugadas a uma parte da Walvis Ridge na

porção leste do Atlântico Sul. A ERGR encontra-se separada da WRGR por uma planície abissal estreita e restrita com profundidade que pode alcançar 4.400 m. Alguns montes submarinos se projetam a partir da planície. A ERGR sobe gradualmente a partir dessa planície, ao passo que o contato entre a planície e a WRGR é marcado por escarpas íngremes de falha intraplaca e vulcanismo eocênico, como postulado para a parte ocidental da Elevação do Rio Grande. Esse mesmo processo de contato ocorreu extensivamente no leste do Atlântico Sul, o que sugere que o leste da Elevação do Rio Grande e sua porção conjugada Walvis foram formados ao mesmo tempo e pelos mesmos processos (Fodor & Thiede, 1977; Perch-Nielsen *et al.* 1977).

O flanco norte da Elevação do Rio Grande (ERG) conforme observado por Barker *et al.* (1983), seria mais íngreme e intensamente dissecado por vales erosivos. Já o flanco sul possui declive suave e não mostra indícios de retrabalhamento significativo. Baseados em dados magnetoestratigráficos e bioestratigráficos, na assinatura geoquímica dos basaltos e por evidências paleoecológicas de subsidência termal pós-magmatismo, os autores citados concluíram que os basaltos da ERG foram formados em ambientes de cordilheira meso-oceânica.

Estudos demonstram que a estrutura do graben que corta a ERG estaria alinhada com uma das principais feições observadas no Atlântico Sul corresponde ao alinhamento NW, que se estende desde a região continental (como o Alto do Parnaíba, separando as bacias do Paraná e São Francisco), atingindo a região da plataforma continental nas proximidades do Alto Cabo Frio, entre as bacias de Santos e Campos. Esse lineamento designado Cruzeiro do Sul por Souza *et al.* (1993) continua para SE em crosta oceânica sendo caracterizado por feições tectônicas extensionais e movimentos transcorrentes interpretados como riftes intraoceânicos.

Três principais zonas de fratura na margem leste brasileira foram identificadas por Alves *et al.* (1997): a) Martins Vaz, cujo prolongamento para leste coincide com o monte Almirante Saldanha; b) Rio de Janeiro, cujo prolongamento para oeste coincide com o lineamento de alcalinas na região de Cabo Frio e c) Rio Grande-Lineamento de Florianópolis, que separa as bacias de Santos e Pelotas.

Szatmari & Mohriak, (1995), caracterizam feições extensionais e compressionais como associadas à movimentação da Placa Sul-Americana durante a deriva continental, com rotação no sentido anti-horário entre a Cadeia Vitória-Trindade e a região do Alto Rio Grande.

A origem da Elevação do Rio Grande ainda é cercada de controvérsias. As principais hipóteses de Mohriak *et al.* (2010) sugerem a possível existência de: (i) um edifício vulcânico ou platô enraizado no manto; (ii) uma zona de cisalhamento intraplaca afetando as crostas continental e oceânica; (iii) uma área oceânica com atividade ígnea anormal causada por um

ponto quente ou uma anomalia térmica no manto; (iv) um paleocentro de expansão do assoalho oceânico formado durante o Cretáceo; (v) uma área de excessiva atividade vulcânica resultante de diferenciação do manto devido à descompressão adiabática; (vi) um remanescente isolado de crosta continental deixado para trás durante o processo de separação América do Sul-África.

Os planaltos que constituem a ERG possuem embasamento de natureza vulcânica, contendo material fóssil típico de águas rasas, por vezes retrabalhado formando coquilhas (Mohriak *et al.*, 2010). Esses autores interpretam a ERG como parte do sistema Rio Grande-Walvis de montes submarinos e cristas assísmicas do Atlântico Sul. Sua influência na circulação de correntes de fundo é significativa e pode ter sido ainda maior no passado, quando o oceano Atlântico era mais estreito (Fodor & Thiede 1977).

Um modelo de reconstituição paleogeográfica do Atlântico Sul durante o final do Aptiano é apresentado na Figura 3.1 e mostra que com o avanço da separação entre as placas sul-americana e africana, a cadeia de Rio Grande-Walvis teve seu papel progressivamente reduzido no controle das incursões marinhas para o golfo. Teve início então o estágio de deriva continental, o qual foi inicialmente marcado, nas bacias marginais, pelo desenvolvimento de amplas plataformas carbonáticas. O avanço da deriva continental, associado às modificações climáticas induzidas pelo extenso oceano gerado inibiu a gênese e deposição carbonática, de modo que as sequências sedimentares evoluíram para um sistema predominantemente siliciclástico que persiste até hoje (Lima & Hamsi Junior, 2003).

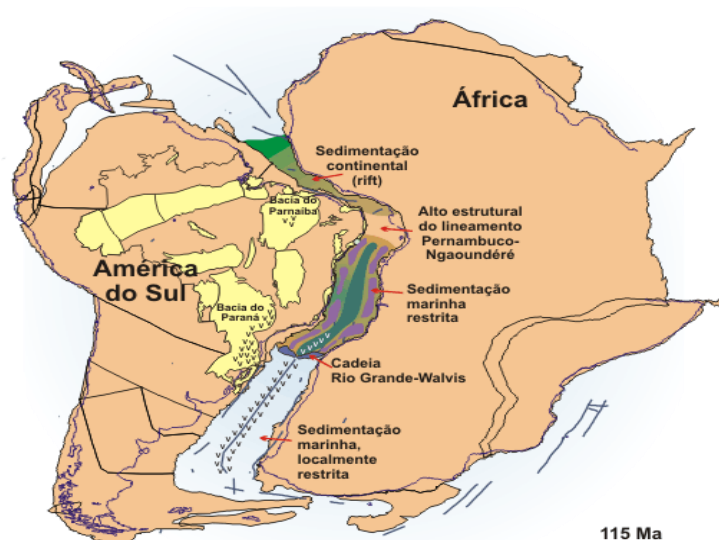


Figura 3.1 - Reconstituição paleogeográfica do Atlântico Sul durante o final do Aptiano (Lima & Hamsi Junior 2003)

Nota: Observa-se, na figura, o controle deposicional pelas principais feições estruturais da época: o alto estrutural do lineamento Pernambuco-Ngaoundéré e a cadeia Rio Grande-Walvis; esses controles explicam a ausência de sincronismo entre os estágios evolutivos ocorridos nas margens equatorial e leste brasileiro.

3.1 Área de Estudo

A Elevação do Rio Grande (ERG) está localizada aproximadamente 1.500 km de distância da costa brasileira, no Atlântico Sul, na altura da cidade de Rio Grande (RS), onde apresenta uma feição estrutural positiva de aproximadamente 16.774 km² de extensão territorial, dividindo as bacias oceânicas da Argentina e do Brasil (Figura 3.2).

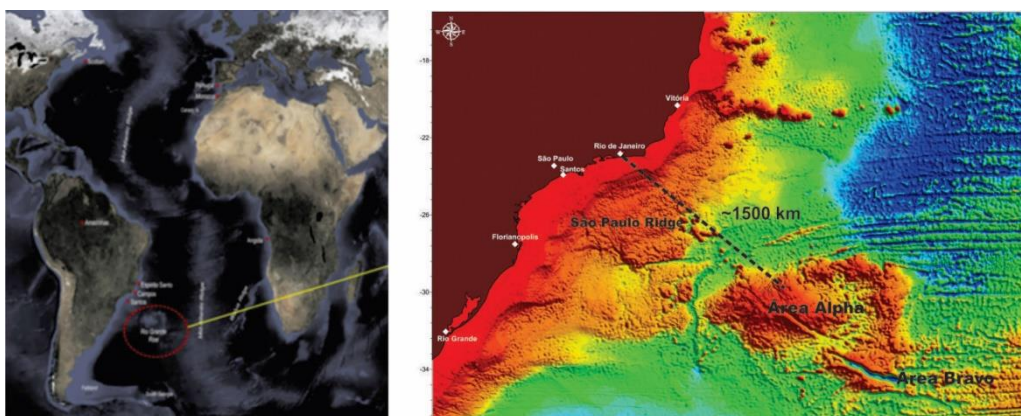


Figura 3.2- Localização da ERG no Atlântico sul e das áreas Alpha e Bravo, objeto desta pesquisa.

3.2 Elevação do Rio Grande: Contexto Geológico e Evolução

O contexto geológico da Elevação do Rio Grande está associado à sequência evolutiva da margem continental brasileira, enquadrada em pelo menos três fases evolutivas que se desenvolveram entre o Neojurássico-Eocretáceo e o Aptiano que variam de acordo com o modelo geodinâmico de deriva continental e da história de subsidência tectônica e das variações eustáticas.

3.2.1 Fase Pré-Rifte

Essa fase ocorreu entre 200 a 180 Ma (Neojurássico-Eocretáceo), sendo caracterizada pelo desenvolvimento de cadeias vulcânicas paralelas a estruturas tipo gráben, derrames basálticos e sequências deposicionais. Durante o Jurássico superior, antes do início da geração de assoalho oceânico entre América do Sul e África, houve redução de atividade vulcânica na Patagônia e no Karoo e uma ampla peneplanização formou a superfície gondwânica (Bizzi *et al.*, 2003).

3.2.2 Fase Rifte

Corresponde à fase inicial de formação da bacia e está associada à taxa de estiramento crustal e à subsidência inicial, tendo se desenvolvido sob a ação de falhamentos que fragmentaram a litosfera e, localmente, acompanhada de vulcanismo. Nesse período depositam-se seqüências clásticas continentais de origem fluviodeltaico-lacustre em fossas tectônicas do tipo *rift-valley* (Chang & Kowsmann 1987). Caracteriza-se, ainda, pelo fato de que, na área, as margens apresentam estruturas extensionais paralelas à costa, orientadas perpendicularmente às fraturas leste-oeste, com feições contrastantes a norte e a sul da Cadeia Rio Grande-Walvis. Na parte sul da cadeia, a produção de assoalho oceânico começou ainda no Valanginiano (Bizzi *et al.* 2003). Nesse período, a distensão atingiu o limite elástico da crosta e, finalmente, conduziu à ruptura da placa litosférica. O avanço da evolução crustal foi, contudo, distinto nas bacias situadas mais ao sul (bacias do Espírito Santo e Pelotas), onde o estiramento crustal esteve associado ao vulcanismo basáltico já no estágio rifte.

3.2.3 Fase Pós-Rifte

Considerada também como fase transicional, desenvolveu-se no Aptiano (113 Ma) e apresenta condições climáticas marcadas por acentuada aridez segundo Asmus (1983). Nesse período, a barreira topográfico-vulcânica representada pela Cadeia Rio Grande-Walvis foi ultrapassada por águas marinhas, que inundaram o graben central, formando um extenso golfo salgado, principalmente nas bacias leste da margem brasileira (Figura 3.2).

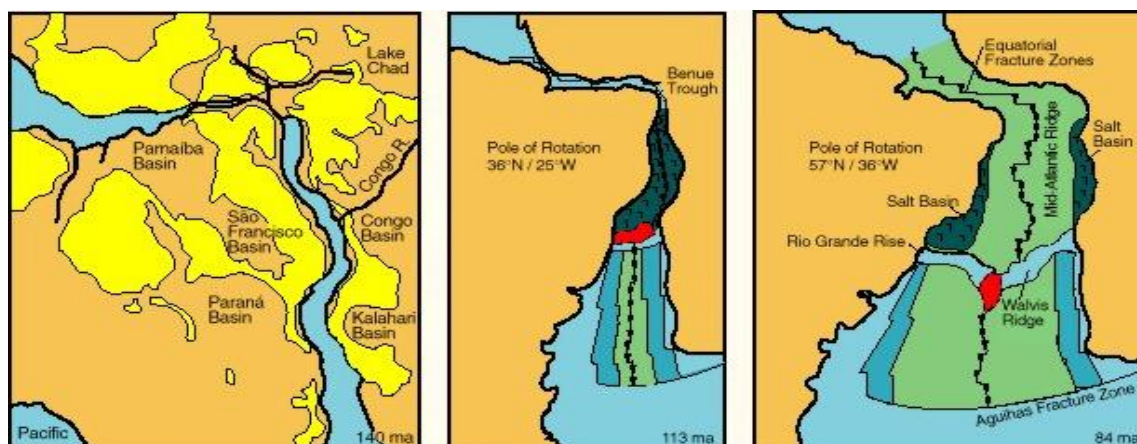


Figura 3.3 – Reconstrução das placas tectônicas do Atlântico Sul durante o Aptiano, com instalação da cadeia Rio Grande-Walvis (Corrêa 2004).

Segundo Bizzi *et al.*, (2003) a evolução sequencial do Atlântico Sul em sua margem divergente é marcada por cinco principais fases com diferentes padrões de tectônica e sedimentação.

A primeira fase é marcada pelo início de processos extensionais, que, subsequentemente, levaram à separação entre os continentes sul-americano e africano. O modelo conceitual para essa fase admite pequeno soergimento astenosférico e afinamento litosférico regionalmente distribuído, com falhas incipientes na crosta superior controlando depocentros locais associados a uma deposição sedimentar ampla e pouco espessa. A segunda fase é caracterizada por aumento do estiramento litosférico e coincide com a extrusão de lavas basálticas, seguidas na terceira fase por grandes falhas afetando a crosta continental e resultando na formação de semigrabens que são preenchidos por sedimentos continentais lacustres (Neocominiano-Barremiano). Ao final do episódio de rifteamento, na quarta fase, há novo aumento da extensão litosférica, marcado por grandes falhas que rotacionam os blocos de riftes formados anteriormente, sendo então, na última fase, cobertos por sedimentos menos rotacionados.

3.3 Áreas Alpha e Bravo

Na Elevação do Rio Grande (ERG) são identificados dois blocos distintos, denominados áreas Alpha e Bravo, que representam 8,82% do total de sua extensão territorial. A área Alpha está situada entre 29° S-31° S e 34° W-37° W, com extensão territorial de 9.577 km²; apresentando uma topografia irregular com variações de profundidade entre 600m a 4.200 m. Essa área é cortada transversalmente pelo lineamento denominado Cruzeiro do Sul. Já área Bravo está localizada entre 31° S-32° S e 32°W-33°W, com extensão de 542,2 km², apresentando uma topografia mais regular, com um comportamento aproximado ao de um monte submarino e profundidades variando entre 800m a 2000m (Figura 3.4).

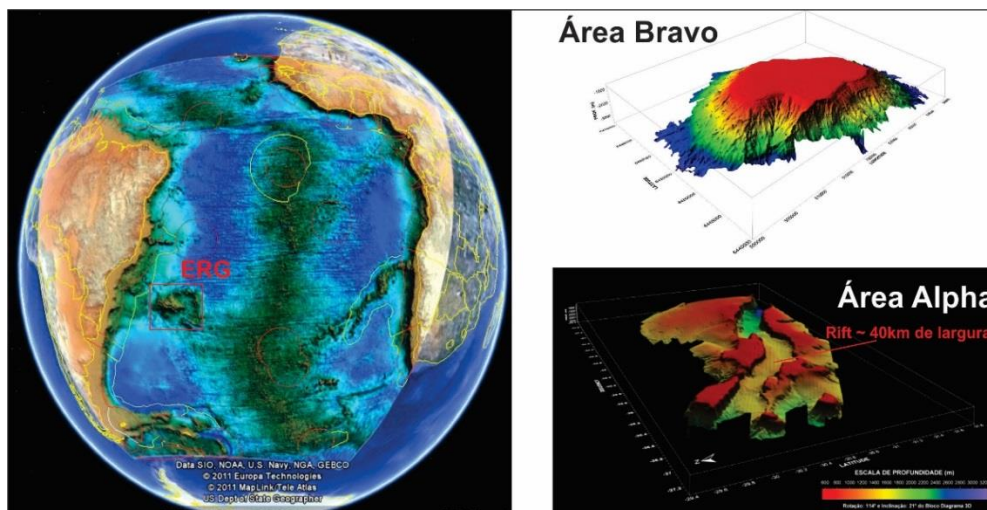


Figura 3.4 Imagens de batimetria da localização das áreas Alpha e Bravo (NOAA – 2015).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostragem e Métodos Analíticos

Para coleta de amostras de crostas das áreas Alpha e Bravo foi utilizada malha irregular, estabelecida conforme o posicionamento espacial das referidas áreas, obedecendo-se a um espaçamento de 1.000km, aproximadamente, entre as linhas de amostragem, sendo o material coletado no mesmo sentido desse lineamento (Figura 4.1).

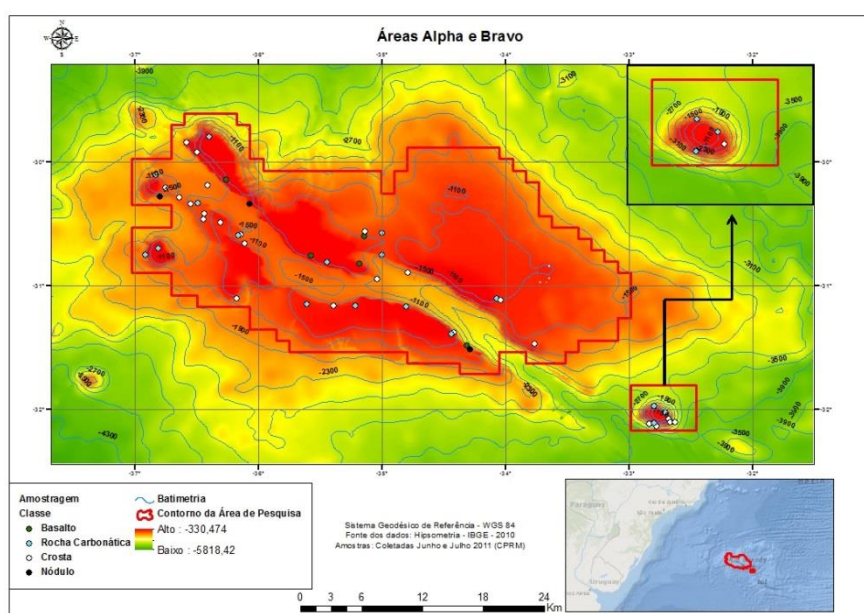


Figura 4.1 – Distribuição dos pontos de amostragem das áreas Alpha e Bravo.

Foram coletadas amostras em 47 pontos de amostragem de crostas polimetálicas, sendo 43 pontos da área Alpha e 04 pontos da área Bravo, em lâmina d'água variando entre 600 m e 4.000 m. A coleta foi realizada pela equipe técnica de pesquisadores do Serviço Geológico do Brasil - CPRM, utilizando-se o método de dragagem de arrasto. As crostas foram separadas de seu substrato por meio do processo de quebra com martelo, seguido de lavagem em água fria corrente. Após a secagem em estufa, as amostras foram trituradas em moinho de ágata para homogeneização; posteriormente, foram separadas em alíquotas de 200 g e submetidas à análise química em laboratório. Este procedimento foi realizado no setor de preparação de amostras no laboratório do LAMIN que pertence ao Serviço Geológico do Brasil (Tabela 1).

Tabela 1 – Localização dos pontos de amostragem das áreas Alpha e Bravo

Estação	Latitude (F)	Longitude (F)	Profundidade Média (m)	Area
ERG-001 BG1	-29,840300	-36,580000	1568,50	Alpha
ERG-003AG1	-29,792929	-36,394062	1212,50	Alpha
ERG-004AG1	-30,143900	-36,259800	1287,00	Alpha
ERG-006AG1	-30,233000	-36,060500	1096,00	Alpha
ERG-012 AG1	-30,657879	-36,298773	1136,00	Alpha
ERG-014AG1	-30,583598	-36,140062	1427,00	Alpha
ERG-015AG1	-31,143156	-35,699510	1275,00	Alpha
ERG-018AG1	-31,100176	-36,172867	1275,00	Alpha
ERG-021AG1	-30,805473	-35,440392	1590,00	Alpha
ERG-022 AG1	-30,996071	-35,238579	1530,00	Alpha
ERG-024 AG1	-30,753350	-35,060083	1842,50	Alpha
ERG-025 AG1	-30,893200	-34,787100	1842,50	Alpha
ERG-027 AG1	-31,101317	-34,239833	2200,00	Alpha
ERG-030 AG1	-31,374700	-34,417400	1869,50	Alpha
ERG-032AG1	-30,458550	-36,441600	1138,00	Alpha
ERG-033 AG1	-31,235895	-34,999100	693,50	Alpha
ERG-037AG1	-31,137000	-35,100000	1282,50	Alpha
ERG-038AG1	-31,128900	-35,241100	815,00	Alpha
ERG-039AG1	-31,159890	-35,214233	642,50	Alpha
ERG-040AG1	-30,755400	-35,570700	1285,00	Alpha
ERG-041 AG1	-31,052992	-35,819180	1135,00	Alpha
ERG-042 AG1	-31,160500	-35,388300	1135,00	Alpha
ERG-051 AG1	-31,170100	-34,799900	850,00	Alpha
ERG-056 AG1	-30,890850	-35,277383	962,00	Alpha
ERG-060AG1	-30,706369	-35,599056	1390,00	Alpha
ERG-064AG1	-30,820700	-35,178700	1550,00	Alpha
ERG-065 AG1	-30,904486	-35,058868	817,50	Alpha
ERG-067AG1	-31,048300	-35,710900	875,00	Alpha

ERG-069 AG1	-30,530994	-35,813538	1449,00	Alpha
ERG-072AG1	-30,285826	-36,638802	1449,00	Alpha
ERG-073AG1	-30,208832	-36,748817	1344,50	Alpha
ERG-075 AG1	-30,332474	-36,485876	1362,00	Alpha
ERG-076 AG1	-30,339800	-36,548323	1362,00	Alpha
ERG-077 AG1	-30,104900	-36,827600	1250,00	Alpha
ERG-078AG1	-30,414800	-36,435600	1250,00	Alpha
ERG-017_L2 AG1	-31,468037	-33,764570	1205,50	Alpha
ERG-019_L2 AG1	-29,917732	-36,495680	836,50	Alpha
ERG-027_L2 AG1	-31,478036	-34,310398	1363,00	Alpha
ERG-032_L2 AG1	-32,113489	-32,836984	1996,00	Bravo
ERG-034_L2 AG1	-32,134064	-32,777946	1670,00	Bravo
ERG-038_L2 AG1	-32,099880	-32,662918	1608,50	Bravo
ERG-041_L2 AG1	-32,076473	-32,682098	841,50	Bravo
ERG-057_L2 AG1	-33,589180	-31,306063	3912,50	Alpha
ERG-070_L2 AG1	-33,900177	-30,669287	4258,00	Alpha
ERG-071_L2 BG1	-33,773674	-30,726379	3344,00	Alpha
ERG-072_L2 AG1	-34,122883	-30,954269	3151,00	Alpha
ERG-077_L2 AG1	-34,009022	-31,059368	3454,00	Alpha

A tabela acima mostra o número total de pontos de amostragem utilizados nesta pesquisa (tabela 1); abaixo segue a metodologia adotada.

a) O estudo petrográfico das lâminas de crostas polimetálicas, carbonatos e basaltos das áreas Alpha e Bravo foram realizado no Laboratório de Geologia Sedimentar (LAGESED) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) por meio de microscópio petrográfico modelo Zeiss, sob luz transmitida e refletida (Figura 4.2).

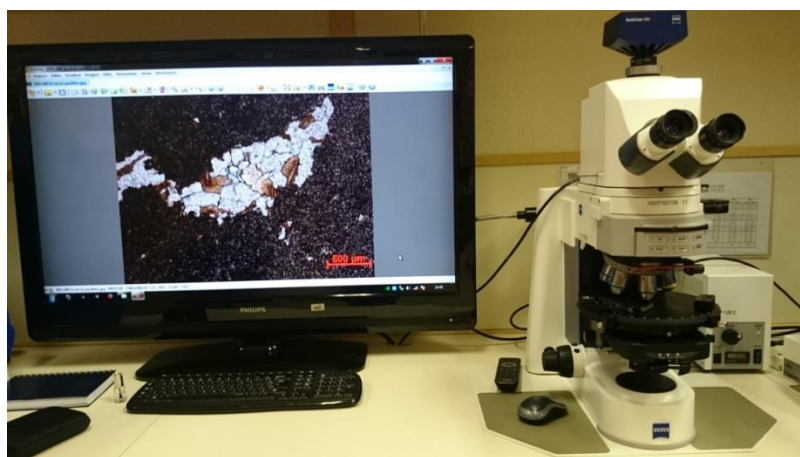


Figura 4.2 – Microscópio modelo Zeiss do LAGESED/UFRJ

b) As lâminas delgadas polidas de amostras de crostas polimetálicas das áreas Alpha e Bravo, foram analisadas no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo FEI Quanta 400, com sistema de microanálise química por dispersão de energia (EDS) Bruker Quantax 800 acoplado. O MEV foi operado em alto vácuo, tensão de aceleração de elétrons de 20 kV e tamanho do ponto de 6.

As composições químicas semiquantitativas dos minerais foram medidas por um sistema EDS Bruker Quantax acoplado, no modo quantitativo sem padrões, com autocalibração a partir da radiação de fundo, (*bremstrahlung*) e correção $\phi(\rho Z)$ por parâmetros fundamentais. A resolução da microanálise por EDS é da ordem de 1 μm de raio em superfície, a uma profundidade da ordem de 1,5 a 5 μm , dependendo da composição do material no ponto analisado (Figura 4.3).



Figura 4.3 – Microscópio eletrônico de varredura (MEV) do CETEM

c) As análises por difração de raios X foram realizadas no CETEM, utilizando-se um difratômetro de raios X modelo Bruker-D4 Endeavor (Figura 4.1), nas seguintes condições de operação: radiação $\text{Co K}\alpha$. $\lambda = 0,179021 \text{ nm}$, gerador operado a 40 Kv e 40 mA; velocidade do goniômetro de $0,02^\circ 2\theta$, com detector sensível à posição LynxEye. As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados relacional Powder Diffraction File, Newton Square, PA-PDF-04 e International Centre for Diffraction Data (2012) (ICDD) em *software* Bruker Diffrac^{Plus}



Figura 4.4 – Equipamento de Difração de Raios X do CETEM

d) Todas as amostras coletadas foram submetidas a análises químicas, incluindo a determinação de elementos terras-raras.

O procedimento de abertura adotado foi digestão multiácido, que consiste na combinação de HCl (ácido clorídrico), HNO₃ (ácido nítrico), HF (ácido fluorídrico) e HClO₄ (ácido perclórico). Como o ácido fluorídrico decompõe silicatos, os testes de digestão são muitas vezes referidos como “digestões quase totais”. O procedimento utilizado foi ICM40B, com quantificação de 50 elementos por ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)¹ e ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)².

A determinação de óxidos de alumínio, ferro, cálcio, magnésio, sódio, potássio e manganês e de dióxidos de silício e titânio e pentóxido de fósforo foi realizado no Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, pelo método de espectroscopia de fluorescência de raios X (método XRF79C), bastante utilizado para determinação de óxidos principais.

¹ Técnica de espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado, cujo princípio para identificação dos constituintes de uma amostra é a razão entre a massa atômica e a carga dos íons analisados.

² Corresponde à técnica de espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente, em que as radiações emitidas após conveniente separação de seus comprimentos de ondas por sistemas ópticos têm suas respectivas intensidades medidas por detectores de radiação específicos e correlacionadas às concentrações correspondentes por meio de curvas de calibração obtidas pela medição prévia de padrões certificados de referência.

4.2 Petrografia

Para os estudos petrográfico, tipos de rocha hospedeiros, assim como analisar as estruturas presentes nas costas polimetálicas foram confeccionadas 25 lâminas delgadas polidas, sendo 08 de crostas da área Alpha e 01 de crosta da área Bravo; 06 lâminas para rocha basáltica e 10 lâminas para rocha carbonática da área Alpha; 03 amostras de lâminas para rochas carbonáticas da área Bravo. Deste total confeccionado quatro amostras de lâminas de crostas polimetálicas representativas foram analisadas sendo três da área Alpha (ERG-015, ERG-056, ERG-065) e uma da área Bravo (ERG-041). Quatro amostras lâminas de carbonato sendo três da área Alpha (ERG-035, ERG-056, ERG-065) e uma da área Bravo (ERG-041). Finalizando foram analisadas seis amostras de lâminas de basalto da área Alpha (ERG-004, ERG-027, ERG-040, ERG-064, ERG-078).

4.2.1 Microsonda Eletrônica de Varredura - MEV

Para a leitura por microscopia eletrônica de varredura (MEV), foram utilizadas três amostras da área Alpha (ERG-033, ERG-056, ERG-065) e uma da área Bravo (ERG-041). Com este procedimento foi possível identificar a composição química semi-quantitativas nas concentrações dos minerais presentes nas amostras de crostas polimetálicas.

4.2.2 Difração de raios X – DRX

Cinco amostras de crostas polimetálicas representativas do total coletado foram submetidas a estudos mineralógicos através da difração de raios X (DRX), sendo quatro da área Alpha (ERG-035, ERG-056, ERG-065, ERG-068) e uma da área Bravo (ERG-041), por apresentarem teores anômalos de metais.

4.3 Geoquímica

A análise química das crostas polimetálicas e os respectivos substratos de carbonato e basalto presentes nas amostras coletadas nos 47 pontos de amostragem das áreas Alpha e Bravo, foram efetuados por SGS GEOSOL Laboratórios e incluíram elementos químicos maiores, traço, elementos de transição e óxidos, totalizando 50 elementos determinados.

5 RESULTADOS

Amostras das áreas Alpha e Bravo da ERG, 47 foram descritas macroscopicamente, assim como submetidas a análises petrográficas e geoquímicas. Deste número três amostras foram analisadas de forma mais detalhada, através da integração e interpretação dos resultados petrográficos e geoquímicos, sendo duas da área Alpha (ERG-056, ERG-065) e uma da área Bravo (ERG-041). Os principais parâmetros que orientaram essa escolha adviram dos resultados petrográfico e geoquímicos. Não serão analisados, discutidos ou interpretados resultados de amostras de nódulos polimetálicos, pois a quantidade de material disponível é muito pequena e tornaria os resultados pouco confiáveis.

5.1 Morfologia das crostas polimetálicas estudadas

As formas mais comuns identificadas nas crostas polimetálicas das áreas Alpha e Bravo observadas foram planar, laminada, acamadada e nodular (Figura 5.1)



Figura 5.1 – Secção transversal de crostas polimetálicas das áreas Alpha e Bravo (a) crosta com estrutura botrioidal tipo bolas aglomeradas (área Bravo, amostra ERG-041); (b) crosta planar, com camadas sobrepostas ricas em Fe-Mn (área Alpha; amostra ERG-056); (c) crosta com estrutura nodular: o seu núcleo mais claro está rico em substrato possivelmente em basalto ou carbonato (área Alpha; amostra ERG-005); (d) crosta com estrutura botrioidal acamadada, com alguns micro-nódulos de Fe-Mn indicados pelas setas brancas (área Alpha; amostra ERG-033).

5.2 Substrato rochoso das áreas Alpha e Bravo

O substrato das crostas polimetálicas das áreas Alpha e Bravo é representado por rochas carbonáticas e basaltos.

As rochas carbonáticas consistem essencialmente de calcários, em sua maior parte compostos por bioclastos, foraminíferos em especial, mas também corais; são calcarenitos bioclásticos. Apresentam-se bastante alterados e pode ocorrer lama carbonática, a qual poderia indicar menos a agitação do meio ambiente e sim a alteração dos calcários, bioclastos em especial. Os bioclastos apresentam feições de dissolução importantes, a qual afeta em especial os corais; a dissolução, é importante ressaltar, precede a deposição das crostas, e pode ser observada forrando cavidades. Observa-se ainda a presença de lama em quantidades variáveis entre os bioclastos a qual pode ser proveniente da alteração dos mesmos. A presença de lama carbonática nesse caso pode indicar mais a alteração que os carbonatos sofrem por estarem submetidos a

condições ambientais extremas, muito diferentes das existentes quando da sua formação. Grandes massas de calcários no geral são formadas em águas rasas, sempre na zona fótica, isto é, em substrato marinho iluminado e em climas tropical ou no mínimo temperado; nas condições atuais a lamina d'água mínima é de 500m, os carbonatos estão expostos aos ambientes de mar profundo, fora da zona fótica e onde parâmetros como temperatura, salinidade e oxigenação entre outros, estão completamente em desequilíbrio com o ambiente onde foram formados. Nesse caso a presença de lama é menos indicativa do ambiente deposicional e sim decorre, ao menos em sua maior parte, das alterações que sofrem os carbonatos por estarem sujeitos a condições ambientais completamente diferentes das presentes quando da sua formação. A seguir algumas fotos de lamina delgadas de calcários da área, os quais não foram classificados segundo Folk (1962) ou outros autores devido a grande alteração observada, o que não permite definir se os calcários seriam clasto ou matriz sustentados originalmente ou se mesmo clasto sustentado apresentaria lama; importante mencionar a não preservação ou ausência mesmo de feições indicativas de cimentação (Figura 5.2 e 5.3).

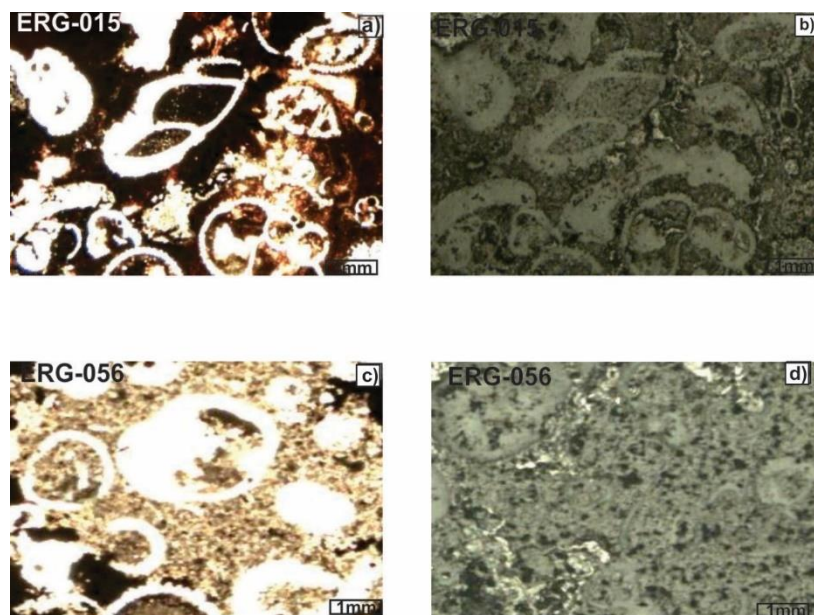


Figura 5.2 – Aspectos microscópicos dos carbonatos das áreas Alpha e Bravo e (b) Carbonato alterado composto entre outros com material bioclasto (área Alpha, amostra ERG-015) .Aspectos observados sob luz plano- polarizada e luz refletida. (c) e (d) Matriz carbonato alterado composto entre outros com material bioclasto, foraminíferos e corais (área Alpha, amostra ERG-056). Aspectos observados sob luz plano-polarizada e luz refletida.

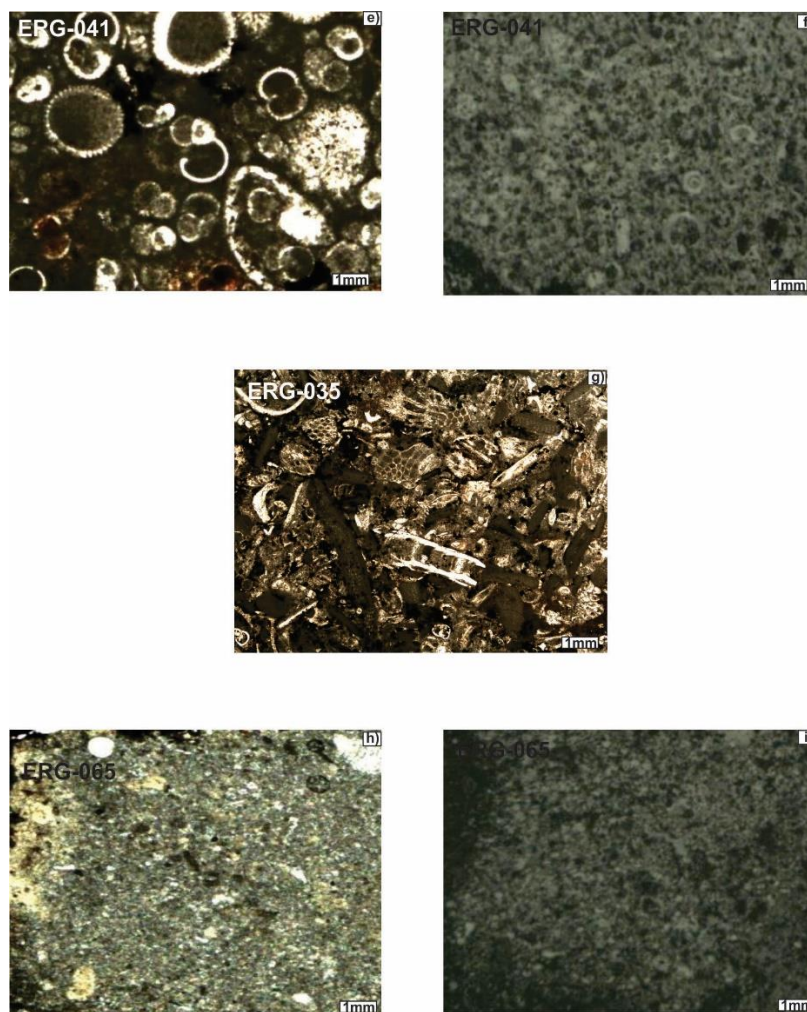


Figura 5.3 - Aspectos microscópicos dos carbonatos das áreas Alpha e Bravo (e) e (f) carbonato alterado composto entre outros por material bioclasto, foraminíferos e corais (área Bravo, amostra ERG-041). Aspectos observados sob luz plano-polarizada e luz refletida. (g) carbonato composto entre outros por material bioclasto, foraminíferos e corais (área Alpha amostra ERG-035); (h) e (i) matriz foraminífera rica em material carbonático composto entre outros por bioclastos e corais. (área Alpha, amostra ERG-065).

Os basaltos são, de modo geral, porfíricos e amigdaloides, com variações em tamanho, tipo e quantidade dos fenocristais, granulação da matriz, como também em quantidade, forma e preenchimento das amígdalas. Os fenocristais presentes nos basaltos ocupam de 5 a 35% do volume das rochas e são, geralmente, de plagioclásio e clinopiroxênio (Figuras 5.4 a, b, c). Variedades contendo fenocristais de olivina já totalmente substituídos por serpentina e argilominerais avermelhados também ocorrem (Figura 5.4 d). A matriz dos basaltos varia de intergranular a intersertal, fina a muito fina, formada por diminutas ripas de plagioclásio

orientadas ou dispostas em várias direções ,(Figuras 5.4 a, c), em meio a uma massa escura à base de pontos opacos, e argilominerais amarelos, verdes ou avermelhados, resultantes da alteração de minerais ferromagnesianos e de vidro preexistentes. As amígdalas são raras e pequenas (0,5 a 3 mm) em alguns basaltos, podendo ser abundantes e alcançar quase 1 cm em outros. Apresentam formas circulares, ovais ou ameboidais, geralmente preenchidas por argilominerais marrom-amarelados de hábito fibrorradiado (Figura 5.4c). Pequenas cavidades irregulares, preenchidas por argilominerais, carbonato e zeólitas (Figura 5.4b) ocorrem em quase todas as rochas e devem resultar de alteração/dissolução do vidro e minerais originais dos basaltos. Em certas rochas, os fenocristais se apresentam quase que inteiramente substituídos por carbonato (Figuras 5.5 e, f). Em duas das lâminas examinadas observam-se pequenos fragmentos de basaltos escuros, repletos de pequenas cavidades, englobados nos basaltos mais claros (Figura 5.5 g). Esses fragmentos são arredondados, possivelmente por corrosão, e devem representar autólitos, ou seja, fragmentos derivados do mesmo magma basáltico. Amígdalas contendo carbonato espático, agregados de clorita e quartzo (Figuras 5.5 e, f), ou argilominerais e, mais internamente, carbonato microcristalino com microfósseis (Figura 5.5 h) foram também encontradas.

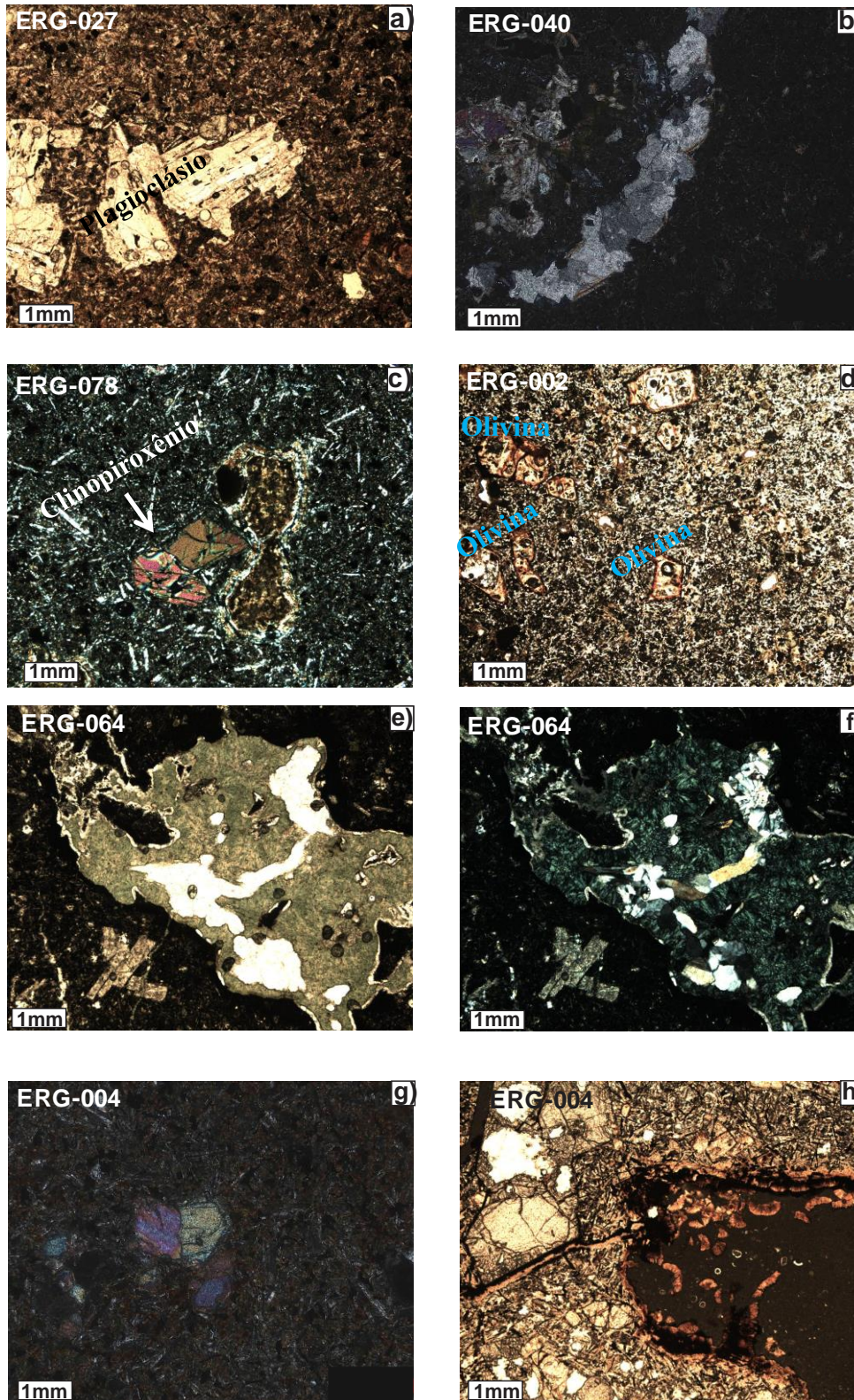


Figura 5.4 - Aspectos microscópicos dos basaltos da área Alpha

a) Fenocristais de plagioclásio em basalto porfírico. A matriz da rocha é intergranular a intersertal muito fina, formada por diminutas ripas de plagioclásio em meio a uma massa escura de argilominerais e pontuações de opacos (lâmina ERG-027-L2, polarizadores cruzados).

- b)** Fenocristais de plagioclásio e de olivina em aglomerados formando textura flomeroporfírica. Esses fenocristais podem também ocorrer isolados, distribuídos pela matriz. Os fenocristais de olivina encontram-se alterados para iddingsita (hematita+goethita+minerais opacos), clorita e serpentina. A matriz é hipohialina (constituída por cristais e vidro). O aumento na quantidade de amígdalas indica a possibilidade do material ter posição mais superficial. Estas amígdalas são preenchidas por calcita e sílica finamente granulada. Classificação: basalto toleítico. Lâmina ERG-040-L1, luz plano-polarizada
- c)** Fenocristais de clinopiroxênio (ao centro) e pequenos fenocristais ripiformes de plagioclásio ocorrem em meio a uma matriz intergranular a intersertal muito fina; ao lado dos fenocristais de clinopiroxênio há duas pequenas amígdalas preenchidas por argilominerais de cor marrom (lâmina ERG-078-L2, polarizadores cruzados).
- d)** Fenocristais de olivina totalmente alterados em serpentina e argilominerais avermelhados (lâmina ERG-002-L2, luz plano-polarizada).
- e)** Fenocristais substituídos por carbonato (canto inferior esquerdo da fotografia) contidos em basalto amigdalóide; a amígdala é preenchida por clorita (verde) e quartzo (branco) (lâmina ERG-064-L2, luz plano-polarizada).
- f)** Idem fotografia anterior (lâmina ERG-064-L2, polarizadores cruzados).
- g)** Fenocristais formando aglomerado – textura glomeroporfírica. Fenocristais de clinopiroxênio, ortopiroxênio e olivina. Estes últimos podem ocorrer envoltos por uma coroa de clinopiroxênio. Matriz holocristalina, muito fina, podendo-se identificar, plagioclásio alterado, minerais ferromagnesianos e minerais opacos. Classificação: basalto toleítico. Lâmina ERG-004-L1, Luz plano-polarizada.
- h)** Grande amígdala em basalto porfírico (à direita), preenchida por argilominerais fibrorradiados e, mais internamente, por carbonato microcristalino contendo microfósseis (lâmina ERG-004-L1, luz plano-polarizada).

5.3 Crostas polimetálicas estudadas nas áreas Alpha e Bravo

As crostas polimetálicas de ambas as áreas de um modo geral apresentam-se envolvidas em uma camada de material rico em óxido/hidróxido de ferro e manganês em volta a um

substrato carbonático em alguns pontos bem preservados. Em algumas amostras é possível notar uma matriz fina e muito rica em sedimentos de calcário pôr, quase totalmente substituída por camadas de material opaco rico em manganês e ferro.

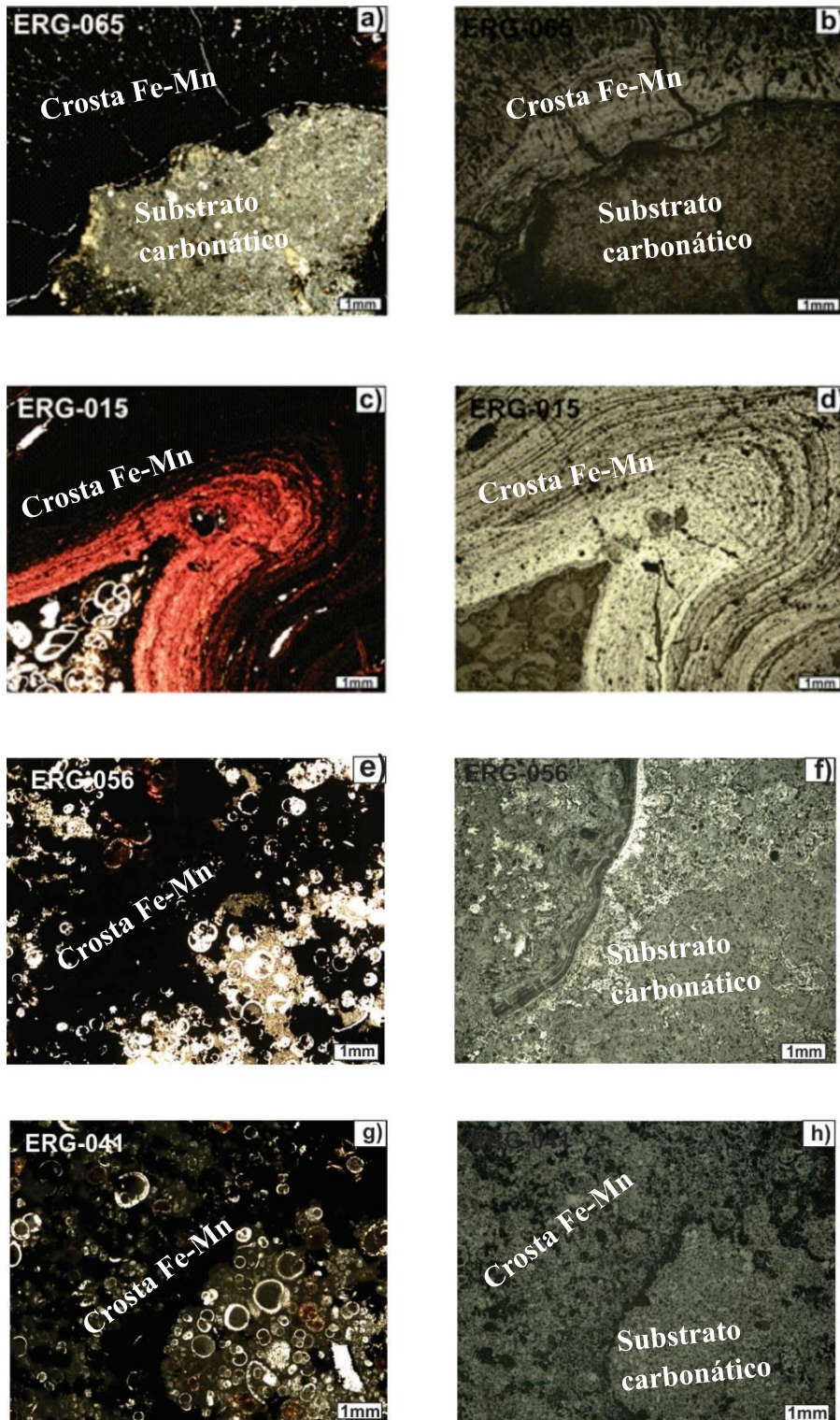


Figura 5.5 Aspectos microscópicos de crostas polimetálicas da área Alpha e Bravo

- a)** Lâmina ERG-065, luz plano-polarizada: Resto de sedimento calcário (de cor clara) envolvido por uma crosta polimetálica (preta). O sedimento está bem preservado e contém remanescentes de foraminíferos. A crosta que o envolve mostra fraturas radiais e certa porosidade, além de exibir partes com leve transparência avermelhada que apontam para a presença de hidróxidos de ferro.
- b)** Lâmina ERG-065, luz refletida: A capa ferromanganesífera mostra uma estrutura finamente acamadada e ondulada; as camadas mostram diferenças de reflectância, indicando possível alternância de material ferruginoso e manganesífero.
- c)** Lâmina ERG-015, luz plano-polarizada: Resto de sedimento calcário fossilífero (canto inferior esquerdo da fotografia), envolto por uma crosta formada por camadas sucessivas de material com transparência vermelha, rico em hidróxidos de ferro; o sedimento preserva as testas dos foraminíferos, mas teve sua matriz quase que totalmente substituída por um material opaco, provavelmente rico em manganês; dentro da crosta ferrífera observa-se o remanescente de um foraminífero (no centro da imagem), evidenciando substituição do sedimento calcário.
- d)** Lâmina ERG-015, luz refletida: Idem fotografia anterior.
- e)** Lâmina ERG-056, luz plano-polarizada: Sedimento calcário parcialmente substituído por material ferromanganesífero; as testas dos micro-organismos permanecem bem preservadas, mas a matriz do sedimento mostra manchas de substituição por material ferromanganesífero opaco (em preto) ou com leve transparência avermelhada.
- f)** Lâmina ERG-056, luz refletida: Destaca-se uma banda constituída por uma parte finamente laminada, ferrífera, de baixa reflectância, e uma parte rica em manganês, com alta reflectância.
- g)** Lâmina ERG-041, luz plano-polarizada: Sedimento calcário parcialmente substituído por material ferromanganesífero; os remanescentes de micro-organismos estão ainda bem preservados, mas a matriz mostra manchas de impregnação por material ferromanganesífero opaco (em preto).
- h)** Lâmina ERG-041, luz refletida: Idem fotografia anterior.

5.4 Mineralogia das crostas polimetálicas ferromanganesíferas.

As crostas polimetálicas das áreas Alpha e Bravo abaixo descritas referem-se às 3 amostras comentadas no capítulo 5. De uma maneira geral, as crostas polimetálicas das áreas Alpha e Bravo são ferromanganesíferas e constituídas essencialmente por todoroquita $[\text{Na}_{0.2}\text{Ca}_{0.05}\text{K}_{0.02}\text{Mn}^{4+}_4\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_{12}\cdot 3(\text{H}_2\text{O})]$ (óxido hidratado de manganês) e goethita $[\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})]$, um óxido/hidróxido de ferro hidratado. A presença de goethita foi determinada por análises semi-quantitativa por MEV e por DRX, como também sugerida pelos teores elevados de Mn entre 11.70% a 23.85% nas amostras investigadas.

Apesar da vernadita $[\text{Mn}^{4+}_{0.6}\text{Fe}^{3+}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Na}_{0.1}\text{O}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}\cdot 1.4(\text{H}_2\text{O})]$ ser um mineral comumente encontrado em crostas polimetálicas (Burns & Burns 1977) e esperada nas amostras estudadas, o mesmo não foi identificado nas crostas polimetálicas das áreas Alpha e Bravo.

Apatita e calcita foram observados como minerais detríticos em todas as amostras investigadas pelo MEV. Outro mineral muito frequente em quase todas as amostras investigadas é a crautita $[\text{Mn}^{2+}\text{AsO}_3(\text{OH})_2\cdot (\text{H}_2\text{O})]$. Óxidos de manganês do tipo bernessita $[(\text{Na},\text{Ca})_{0.5}(\text{Mn}^{4+},\text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}]$ e litioforita $[(\text{Li},\text{Al})\text{Mn}_2(\text{HO})_2]$ foram identificados somente em uma amostra de crosta polimetálica proveniente da área Bravo (Figuras 5.7 e 5.8).

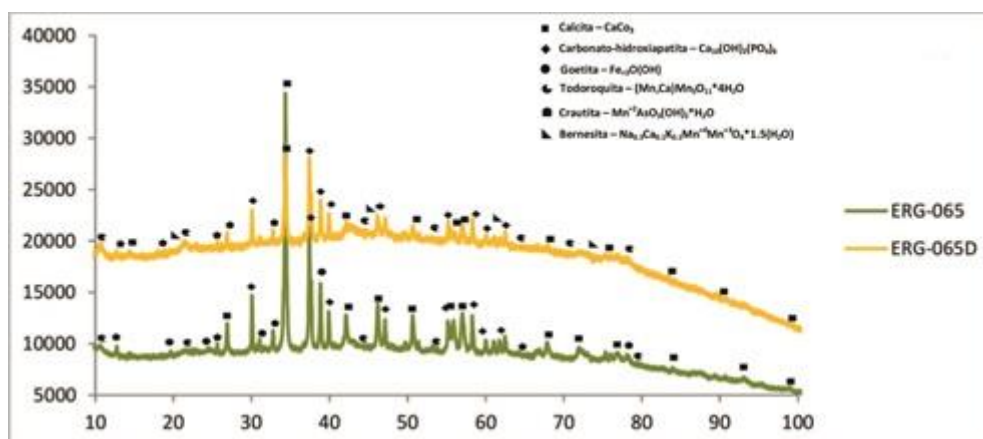


Figura 5.6 - Difratograma de raios X, com identificação de minerais das crostas polimetálicas (área Alpha: amostras ERG-065 e 065-D)

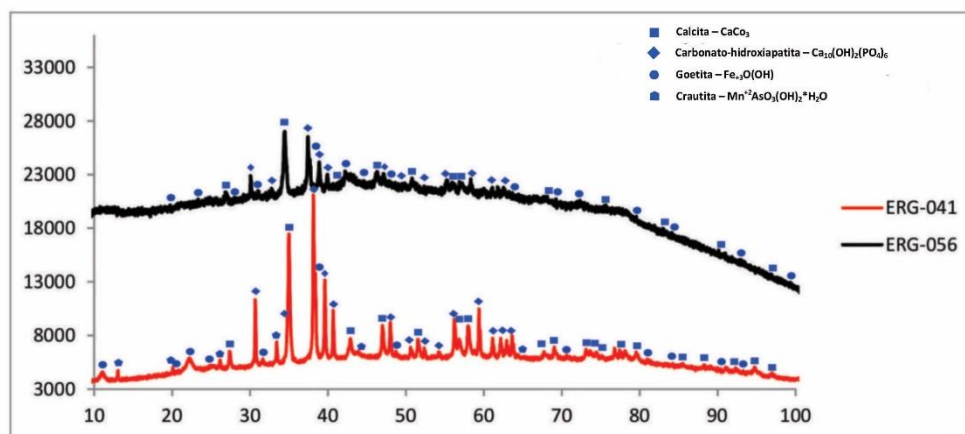


Figura 5.7 – Difratoograma de raios X, com identificação de minerais das crostas polimetálicas (área Alpha: amostra ERG-056; área Bravo: amostra ERG-041)

A figura 5.9 da área Alpha ilustra um mapeamento composicional efetuado por MEV para uma amostra da área Alpha. Neste mapeamento observa-se fases enriquecidas em óxidos/hidróxidos de Mn-Fe, com predomínio de hidróxido de Mn, e, possivelmente, hidróxido de Fe, como goethita. Uma característica marcante, essas fases associam-se principalmente a áreas ricas em calcita como também, veios com sílica e em menor proporção, apatita.

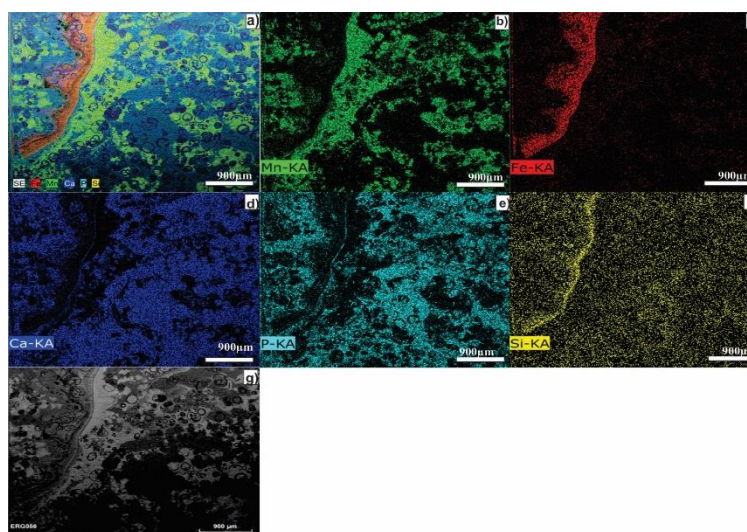


Figura 5.8 –Imagens de elétrons retroespalhados e de distribuição elementar de crostas polimetálicas da área Alpha; (a) imagens de elétrons retroespalhados e de distribuição elementar (elementos indicados) sobrepostas; (b) distribuição de manganês; (c) distribuição de ferro (provavelmente goethita) com distribuição espacial complementar à do mineral de manganês; (d) distribuição de cálcio, quando coincidente com a do fósforo provavelmente corresponde a apatita, com provável calcita nas regiões desprovidas de P; (e) distribuição de fósforo; (f) distribuição de sílica; (g) imagem de elétrons retroespalhados. Amostra: ERG-056.

A figura 5.10 ilustra o mapeamento composicional em MEV para uma amostra da área Alpha. Similar à amostra anterior, há predomínio de hidróxido de Fe, possivelmente goethita, mas também óxidos/hidróxidos de Fe-Mn. Como característica as fases minerais estão associadas a zonas ricas em apatita e com menores proporções de calcita e sílica.

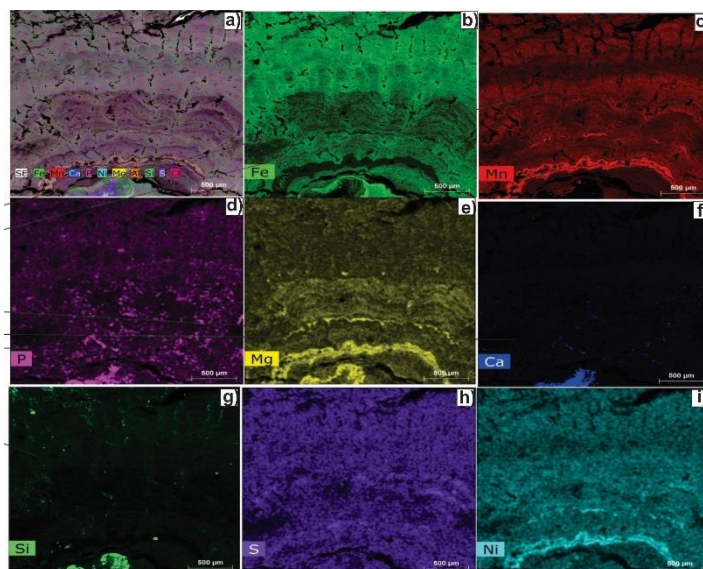


Figura 5.9 – Imagens de elétrons retroespalhados e de distribuição elemental de crostas polimetálicas da área Alpha; (a) imagens de elétrons retroespalhados e de distribuição elemental (elementos indicados) sobrepostas; (b) distribuição de ferro (provavelmente goethita); (c) distribuição de manganês com distribuição espacial complementar à do mineral ferro; (d) distribuição de fósforo; (e) distribuição de magnésio com distribuição espacial complementar à do mineral manganês; (f) distribuição de cálcio; (g) distribuição de sílica; (h) distribuição de enxofre; (i) distribuição de níquel quando coincidente com a do ferro e enxofre provavelmente corresponde ao mineral pentandlita. Amostra: ERG-065.

A figura 5.11 ilustra o mapeamento composicional em MEV para uma amostra da área Bravo. Similar as amostras estudadas da área Alpha, há predomínio de óxido de Mn, possivelmente todoroquita, mas também fases óxidos/hidróxidos de Mn-Fe. Observando-se ainda que estas fases minerais estejam associadas a zonas ricas em apatita e com menores proporções de calcita e sílica.

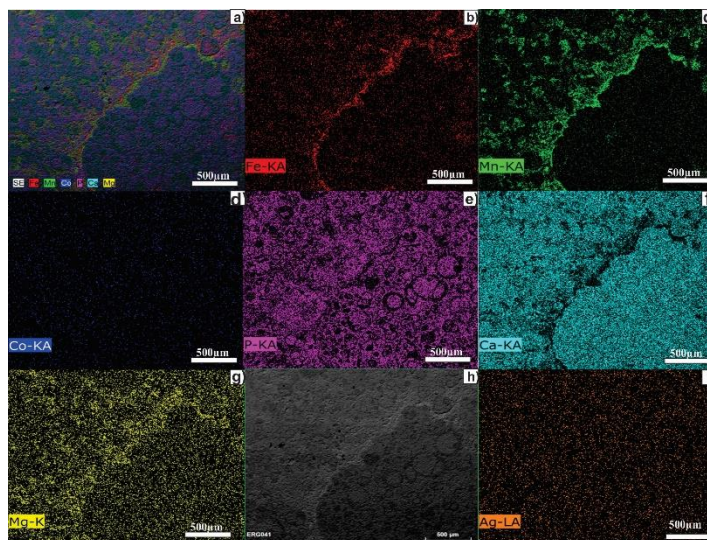


Figura 5.10 Imagens de elétrons retroespalhados e de distribuição elementar de crostas polimetálicas da área Bravo; (a) imagens de elétrons retroespalhados e de distribuição elementar (elementos indicados) sobrepostas; (b) distribuição de ferro (provavelmente goethita); (c) distribuição de manganês com distribuição espacial complementar à do mineral ferro; (d) distribuição de cobalto; (e) distribuição de fósforo; (f) distribuição de cálcio; quando coincidente com a do fósforo provavelmente corresponde a apatita, com provável calcita nas regiões desprovidas de P; (g) distribuição de magnésio; (h) imagem de elétrons retroespalhados; (i) distribuição da prata Amostra: ERG-041

5.5 Geoquímica

Na tabela 2 são apresentados os resultados das análises de elementos menores e traço das amostras de crostas polimetálicas e seus respectivos substratos das áreas Alpha e Bravo. A composição química das 47 amostras da área Alpha, mostrada na tabela 2, revela que as crostas contêm concentrações significativas de ferro e manganês que variam de 0,14% a 10,6% e de 0,03% a 24,5%, respectivamente. Outros metais como Co, Ni, Zn mostram concentrações entre 0,001% a 0,71% de 0,004% a 0,607% e de 0,003% a 0,054%, respectivamente.

As concentrações de fósforo para a área Alpha variam de 0,04 a 6,93%, com valor médio de 1,41%, enquanto na área Bravo esse elemento varia de 0,54 a 3,07%, com valor médio de 1,29%. Esses resultados são relativamente similares aos obtidos em crostas polimetálicas do

nordeste do Atlântico por Hein *et al.* (2013), com valores no intervalo 0,21 a 4,28% média de 0,65%.

Tabela 2 – Resultados (%) das determinações de Fe, Mn, Co, Ni, P, Zn de crostas polimetálicas das áreas Alpha e Bravo.

Estação	P. M.* (m)	Area	Fe	Mn	Fe/Mn	Co	Ni	P	Zn
ERG-001 BG1	1568,5	Alpha	5,56	5,03	1,11	0,300	0,121	2,013	0,023
ERG-003AG1	1212,5	Alpha	2,70	5,02	0,54	0,090	0,033	6,926	0,036
ERG-004AG1	1287	Alpha	5,11	3,42	1,49	0,140	0,109	0,446	0,022
ERG-006AG1	1096	Alpha	2,20	0,04	55	0,090	0,007	0,074	0,006
ERG-012 AG1	1136	Alpha	0,41	0,06	6,83	0,001	0,006	0,064	0,003
ERG-014AG1	1427	Alpha	9,73	11,61	0,84	0,470	0,285	0,491	0,051
ERG-015AG1	1275	Alpha	7,50	9,40	0,80	0,140	0,271	5,537	0,053
ERG-018AG1	1275	Alpha	9,98	12,35	0,81	0,560	0,269	0,994	0,048
ERG-021AG1	1590	Alpha	3,22	0,09	35,78	0,003	0,011	0,513	0,011
ERG-022 AG1	1530	Alpha	10,25	10,20	1	0,510	0,257	0,579	0,045
ERG-024 AG1	1842,5	Alpha	6,54	13,30	0,49	0,260	0,317	2,111	0,042
ERG-025 AG1	1842,5	Alpha	9,40	13,46	0,70	0,630	0,307	0,658	0,052
ERG-027 AG1	2200	Alpha	9,25	0,94	9,84	0,015	0,046	1,340	0,015
ERG-030 AG1	1869,5	Alpha	9,66	13,14	0,74	0,680	0,250	0,502	0,048
ERG-032AG1	1138	Alpha	9,73	10,88	0,89	0,590	0,279	0,629	0,039
ERG-033 AG1	693,5	Alpha	4,17	2,19	1,90	0,030	0,146	5,253	0,029
ERG-037AG1	1282,5	Alpha	2,50	0,57	4,39	0,010	0,026	0,095	0,008
ERG-038AG1	815	Alpha	0,21	0,04	5,25	0,002	0,003	0,043	0,003
ERG-039AG1	642,5	Alpha	5,20	15,26	0,34	0,330	0,607	3,418	0,046
ERG-040AG1	1285	Alpha	2,76	0,07	39,43	0,001	0,005	0,444	0,009
ERG-041 AG1	1135	Alpha	3,90	11,77	0,33	0,330	0,266	6,145	0,039
ERG-042 AG1	1135	Alpha	9	10,48	0,86	0,620	0,270	0,037	0,040
ERG-051 AG1	850	Alpha	4,41	0,17	25,94	0,008	0,013	0,074	0,010
ERG-056 AG1	962	Alpha	0,96	0,15	6,40	0,006	0,005	5,645	0,003
ERG-060AG1	1390	Alpha	0,14	0,05	2,80	0,001	0,005	0,064	0,002
ERG-064AG1	1550	Alpha	7,46	12,70	0,59	0,420	0,421	2,176	0,045
ERG-065 AG1	817,5	Alpha	7,10	19,44	0,37	0,410	0,256	2,037	0,041
ERG-067AG1	875	Alpha	2,58	16,88	0,15	0,190	0,433	6,320	0,043
ERG-069 AG1	1449	Alpha	0,16	0,03	5,33	0,001	0,005	0,052	0,003
ERG-072AG1	1449	Alpha	9,35	12,25	0,76	0,630	0,284	0,563	0,041
ERG-073AG1	1344,5	Alpha	9,87	11,99	0,82	0,610	0,239	0,572	0,039
ERG-075 AG1	1362	Alpha	10,12	21	0,48	0,660	0,259	0,576	0,053
ERG-076 AG1	1362	Alpha	10,64	12,35	0,86	0,490	0,228	0,518	0,043
ERG-077 AG1	1250	Alpha	9,87	22,90	0,43	0,650	0,281	0,520	0,048
ERG-078AG1	1250	Alpha	9,35	13,16	0,71	0,710	0,305	0,524	0,045
ERG-017_L2 AG1	1205,5	Alpha	10,22	11,71	0,87	0,560	0,260	0,535	0,041
ERG-019_L2 AG1	836,5	Alpha	4,51	1,38	3,27	0,080	0,041	0,454	0,012

ERG-027_L2 AG1	1363	Alpha	6,50	6,82	0,95	0,310	0,095	0,310	0,030
ERG-032_L2 AG1	1996	Bravo	10,12	9,40	1,08	0,430	0,196	0,544	0,042
ERG-034_L2 AG1	1670	Bravo	5,64	4,71	1,20	0,270	0,082	0,652	0,021
ERG-038_L2 AG1	1608,5	Bravo	6,79	8,99	0,76	0,410	0,251	3,074	0,039
ERG-041_L2 AG1	841,5	Bravo	7,67	10,23	0,75	0,410	0,336	0,902	0,036
ERG-057_L2 AG1	3912,5	Alpha	7,56	5,55	1,36	0,160	0,083	0,303	0,027
ERG-070_L2 AG1	4258	Alpha	8,58	7,92	1,08	0,170	0,145	0,363	0,037
ERG-071_L2 BG1	3344	Alpha	3,50	0,27	12,96	0,005	0,081	0,204	0,022
ERG-072_L2 AG1	3151	Alpha	5,60	3,79	1,48	0,100	0,051	0,238	0,022
ERG-077_L2 AG1	3454	Alpha	4,97	0,90	5,52	0,020	0,029	0,158	0,021

(*) P.M = Profundidade Média

De acordo com os resultados obtidos na tabela 2, nota-se uma variação na concentração de fósforo significativa nos resultados das amostras da área Alpha o que indica possivelmente uma maior concentração de substrato em sua composição química. Principalmente quando comparadas aos resultados obtidos para a área Bravo.

Ainda sobre os resultados apresentados na tabela 2, os valores para a razão Fe/Mn analisados estão como os apresentados por Hein *et al.*, (2000) onde este autor classifica como crostas polimetálicas de processo hidrogenéticos quando a razão Fe/Mn esta no intervalo entre (0,4% a 1,2%) e crostas polimetálicas hidrotermais quando a razão Fe/Mn esta entre (1,0% a 3,0%). Diante dos dados apresentados as crostas polimetálicas da área Alpha seriam obtidas por processos hidrogenéticos e hidrotermais e as crostas da área Bravo por processo hidrogenético. Outro parametro importante a ser observado ainda segundo Hein *et al.* (2000) é sobre as variações de concentração de cobalto, quanto maior a concentração de cobalto nas amostras de resultados de crostas, maior será a possibilidade destas crostas serem originadas a partir de um processo hidrogenético. Assim no caso das amostras de crostas polimetálicas da área Alpha a variação encontrada para cobalto ficou entre (0,09% a 0,71%), e para a área Bravo entre (0,27% a 0,43). O que demonstra que ambas as áreas apresentam concentrações significativas de cobalto, indicando uma forte possibilidade que reforça mais ainda o argumento de que seriam originadas também a partir de processo hidrogenético.

Os resultados apresentados na tabela 3 demonstram a distribuição em porcentagem das concentrações de óxidos presentes nas 47 amostras de crostas polimetálicas obtidos de por análise química.

É possível notar nesta mesma tabela, bem como no trabalho realizado por Barandas, (2013), as amostras de crostas polimetálicas analisadas da área Alpha apresentam concentração média de fosfato/carbonato da ordem de (12,22% de Ca e 1,41% de P), enquanto as amostras de crostas da área Bravo apresentam concentração média de fosfato/carbonato da ordem de (9,28% de Ca e 1,29%). Este resultado indica grande possibilidade de que as crostas polimetálicas da área Alpha apresentem em sua composição maior concentração de substrato composto por alumínio, silício, mas com predominância carbonática. Estes comportamentos também foram evidenciados pelo MEV.

Tabela 3 - Composição química em % em peso de óxidos de crostas polimetálicas e substratos das áreas Alpha e Bravo

Método XRF79C															
Estação	P.M.* (m)	Area	SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO	TiO2	P2O5	Na2O	K2O	MnO	LOI	Soma	Classificação do material
ERG-001 BG1	1568,5	Alpha	28,60	9,99	15,90	10,20	3,06	2,42	4,61	2,15	2,11	8,02	13,99	101,05	Crosta Fe-Mn (alumino-silicosa ± apatita ± carbonato)
ERG-003AG1	1212,5	Alpha	1,35	2,26	7,96	37,20	3,08	0,30	1,58	1,08	0,17	8,82	20,21	98,29	Crosta Mn-Fe (+ apatita + carbonato)
ERG-004AG1	1287	Alpha	30,70	10,30	14,60	8,12	7,48	2,98	1,02	1,85	2,61	6,04	15,49	101,19	Crosta Fe-Mn (+ alumino-silicosa)
ERG-006AG1	1096	Alpha	17	4,25	3,22	36,80	1,61	0,87	0,17	1,44	0,89	0,04	33,96	100,25	Substrato carbonático - silicoso
ERG-012 AG1	1136	Alpha	2,40	1,01	0,61	52,60	0,53	0,09	0,14	0,88	0,17	0,07	43,04	101,55	Substrato carbonático
ERG-014-AG1	1427	Alpha	4,37	1,66	27,80	4,61	2,05	1,85	1,12	3,41	0,56	28,50	24,90	100,83	Crosta polimetálica Mn-Fe
ERG-015AG1	1275	Alpha	1,97	1,37	21,10	26,70	2,28	0,31	12,68	1,15	0,31	12,20	18,81	98,88	Crosta Fe-Mn (+ apatita + carbonato)
ERG-018AG1	1275	Alpha	3,28	1,04	28,50	6,32	2,12	1,89	2,28	2,33	0,47	29,20	21,90	99,33	Crosta polimetálica Mn-Fe
ERG-021AG1	1590	Alpha	43,10	16,90	9,21	6,41	4,42	2,71	11,76	2,20	6,61	0,11	8,31	101,16	Crosta Fe (+ alumino-silicosa)
ERG-022 AG1	1530	Alpha	6,51	2,18	29,30	4,05	2,42	2,08	1,33	2,30	0,47	27	23,37	101,01	Crosta polimetálica Fe-Mn
ERG-024 AG1	1842,5	Alpha	11,90	3,53	18,70	14,90	2,33	1,37	4,83	1,76	0,82	17,20	21,68	99,02	Crosta Fe-Mn (alumino-silicosa ± apatita ± carbonato)
ERG-025 AG1	1842,5	Alpha	6,10	2,28	26,90	4,33	2,23	1,83	1,51	2,18	0,55	27,50	24,68	100,09	Crosta polimetálica Mn-Fe
ERG-027AG1	2200	Alpha	42,5	15,80	13,80	6,41	3,19	3,40	3,07	2,78	2,91	1,33	5,95	101,14	Crosta Fe (+ alumino-silicosa)
ERG-030 AG1	1869,5	Alpha	6,76	2,30	27,60	4,14	2,01	1,95	1,15	2,15	0,50	26,90	23,35	98,81	Crosta polimetálica Fe-Mn
ERG-032AG1	1138	Alpha	2,74	0,76	27,80	4,35	2,11	1,94	1,44	2,42	0,42	31,10	26,32	101,40	Crosta polimetálica Mn-Fe
ERG-033 AG1	693,5	Alpha	10,80	5,32	11,90	27	7,77	1,29	12,03	0,86	0,21	3,26	17,76	98,20	Crosta Fe-Mn (silica ± magnesita ± apatita ± carbonato)
ERG-037AG1	1282,5	Alpha	7,05	2,64	7,14	28,30	14	0,50	0,22	0,26	0,94	0,74	39,42	101,21	Crosta Fe-Mn (+ magnesita + carbonato)
ERG-038AG1	815	Alpha	1,31	0,44	0,62	52,40	2,32	0,11	0,99	0,18	0,05	0,04	43,74	101,31	Substrato carbonático
ERG-039AG1	642,5	Alpha	2,19	3,05	14,90	18,60	4,32	0,91	7,83	1,28	0,33	19,70	25,31	98,42	Crosta Mn-Fe (+ apatita + carbonato)
ERG-040AG1	1285	Alpha	46,70	18	7,88	2,17	5,46	2,60	1,02	4,52	5,51	0,09	6,82	100,77	Crosta Fe (+ silica + alumínio)
ERG-041 AG1	1135	Alpha	2,18	1,36	11,20	29,30	1,97	0,66	14,08	1,43	0,32	15,20	21,33	99,03	Crosta Fe-Mn (+ apatita + carbonato)
ERG-051 AG1	850	Alpha	46,10	14,80	12,60	11,80	7,46	1,39	0,17	2,42	0,51	0,19	3,50	100,94	Crosta Fe (+ alumino-silicosa ± carbonato)
ERG-056 AG1	962	Alpha	1,51	0,47	1,43	51,40	0,83	0,11	12,93	0,89	0,18	0,24	29,04	99,03	Substrato carbonático
ERG-060AG1	1390	Alpha	0,70	0,45	0,41	51,90	2,57	0,07	0,14	0,38	0,07	0,02	44,10	100,82	Substrato carbonático
ERG-064AG1	1550	Alpha	2,27	1,89	21,30	13,40	3,02	1,48	4,98	1,78	0,41	25,10	23,39	99,02	Crosta Mn-Fe (± carbonato)
ERG-065 AG1	817,5	Alpha	4,10	1,27	20,30	14,20	1,81	1,45	4,65	1,80	0,51	21,80	29,62	101,53	Crosta Mn-Fe (± carbonato)
ERG-067AG1	875	Alpha	2,36	2,26	7,35	30,80	3,26	0,59	14,48	1,63	0,30	15,20	21,09	99,32	Crosta Mn-Fe (+ apatita + carbonato)
ERG-069 AG1	1449	Alpha	0,88	0,47	0,46	50,30	2,33	0,07	0,12	0,72	0,06	0,03	44,42	99,86	Substrato carbonático
ERG-072AG1	1449	Alpha	3,45	1,05	26,70	4,42	2,10	1,83	1,29	2,35	0,46	31,80	25,28	100,73	Crosta polimetálica Mn-Fe

ERG-073AG1	1344,5	Alpha	3,42	1,05	28,20	3,95	2,20	1,93	1,31	2,43	0,46	30,80	25,14	100,89	Crosta polimetálica Mn-Fe
ERG-075 AG1	1362	Alpha	5,62	2,47	28,90	3,76	2,38	2	1,32	2,09	0,49	27,10	23,52	99,65	Crosta polimetálica Fe-Mn
ERG-076 AG1	1362	Alpha	3,45	0,98	30,40	3,98	1,95	1,86	1,18	2,23	0,46	29,90	22,12	98,52	Crosta polimetálica Fe-Mn
ERG-077 AG1	1250	Alpha	3,80	1,01	28,20	3,94	1,87	1,84	1,19	2,12	0,44	29,60	25,25	99,26	Crosta polimetálica Mn-Fe
ERG-078AG1	1250	Alpha	3,15	1,22	26,70	4,61	2,26	1,93	1,20	2,37	0,50	31,80	25,37	101,11	Crosta polimetálica Mn-Fe
ERG-017_L2 AG1	1205,5	Alpha	2,89	1,01	29,20	4,06	2,21	1,88	1,22	2,07	0,49	32,00	21,66	98,70	Crosta polimetálica Mn-Fe
ERG-019_L2 AG1	836,5	Alpha	40,90	11	12,50	7,25	7,91	3,10	1,04	2,18	4,11	2,10	6,87	98,86	Crosta Fe (+ alumino-silicosa)
ERG-027_L2 AG1	1363	Alpha	33,60	11,40	18,60	7,51	3,69	2,58	0,71	2,87	0,69	8,81	8,30	98,76	Crosta Fe-Mn (+ alumino-silicosa)
ERG-032_L2 AG1	1996	Bravo	12,50	3,67	28,90	3,57	2,19	1,95	1,25	2,19	0,56	25,70	17,12	99,60	Crosta Fe-Mn (+ silica)
ERG-034_L2 AG1	1670	Bravo	26,30	7,29	16,10	16,60	6,42	3,39	1,50	2,29	0,49	7,75	11,86	99,98	Crosta Fe-Mn (+ silica ± carbonato)
ERG-038_L2 AG1	1608,5	Bravo	5,47	1,81	19,40	18,30	2,06	1,33	7,04	1,81	0,50	21,80	18,47	98	Crosta Fe-Mn (± carbonato)
ERG-041_L2 AG1	841,5	Bravo	1,61	1,09	21,90	13,50	2,84	1,37	2,06	1,73	0,39	29,30	24,34	100,14	Crosta Fe-Mn (± carbonato)
ERG-057_L2 AG1	3912,5	Alpha	30,50	9,36	21,60	3,70	4,29	2,04	0,70	3,03	1,68	11	10,75	98,65	Crosta Fe-Mn (+ silica)
ERG-070_L2 AG1	4258	Alpha	21,30	7,05	24,50	2,68	2,11	1,86	0,83	2,44	1,05	17,20	17,74	98,76	Crosta Fe-Mn (+ silica)
ERG-071_L2 BG1	3344	Alpha	34,90	11,60	19,60	7,09	4,08	1,84	0,47	2,45	0,81	8,56	7,89	99,29	Crosta Fe-Mn (alumino-silicosa)
ERG-072_L2 AG1	3151	Alpha	37,70	10,90	16	6,29	4,98	1,86	0,54	4,15	0,64	6,23	8,77	98,06	Crosta Fe-Mn (alumino-silicosa)
ERG-077_L2 AG1	3454	Alpha	46,90	13,50	14,20	9,47	5,27	2,33	0,36	3	1,14	1,43	1,83	99,43	Crosta Fe-Mn (alumino-silicosa)

(*) P.M. = Profundidade Média

Com o objetivo de classificar as crostas polimetálicas em função do processo de precipitação utilizou-se neste trabalho o diagrama triangular de Bonatti. (Dubinin *et al.* 2008, Hein *et al.* 2012, Muiños *et al.* 2013). Neste diagrama as crostas polimetálicas, são classificadas do ponto de vista genético em origem hidrogenética (B), hidrotermal (C) ou digenética (A) com base nas concentrações de Fe, a soma dos teores de $(Co + Cu + Ni) \cdot 10$ e teores de Mn. Quando lançados neste diagrama, as crostas polimetálicas das áreas Alpha classificam-se na maioria dos resultados como hidrogenéticas e algumas amostras como hidrotermais. Para a área Bravo os resultados indicam processo hidrogenético para todas as amostras (Figura 5.11).

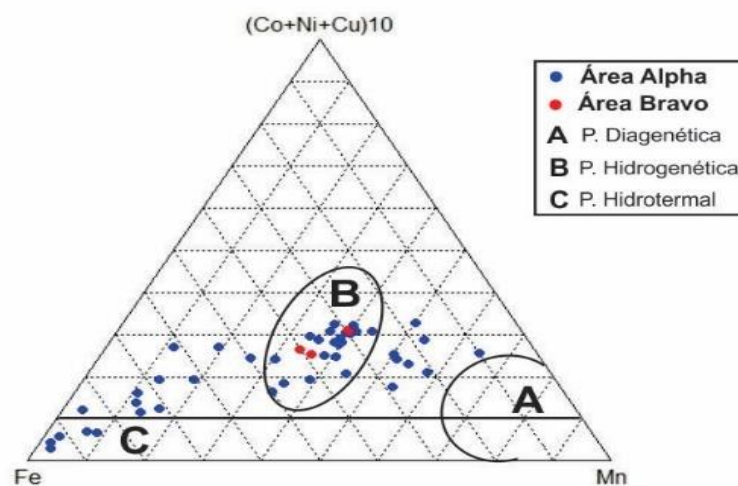


Figura 5.11 - Aplicação do diagrama Fe-Mn de Bonatti (Dublin *et al.*, 2008) para determinar a classificação genética das crostas polimetálicas das áreas Alpha e Bravo.

5.5.1 Elementos terras raras – ETR

As figuras 5.12 e 5.13 apresentam resultados obtidos por determinação e normalização dos elementos terras raras das amostras de crostas polimetálicas, através do método PAAS (Post-Archean Australian Shale. Nestes diagramas é possível notar dois comportamentos comumente mencionados por Bau *et al.* (2014): anomalias positivas para cério e ítrio e anomalias positivas para cério e negativas para ítrio. A maior parte das crostas

polimetálicas analisadas contém fases de Fe-Mn (possivelmente oxi-hidróxidos) enriquecidas em ETR, com anomalias similares as mencionadas anteriormente. Este tipo de associação é atribuída como indicadora de crostas polimetálicas hidrogenéticas. O mesmo pode ser notado em algumas amostras da área Alpha e em todas as amostras da área Bravo.

Área Alpha

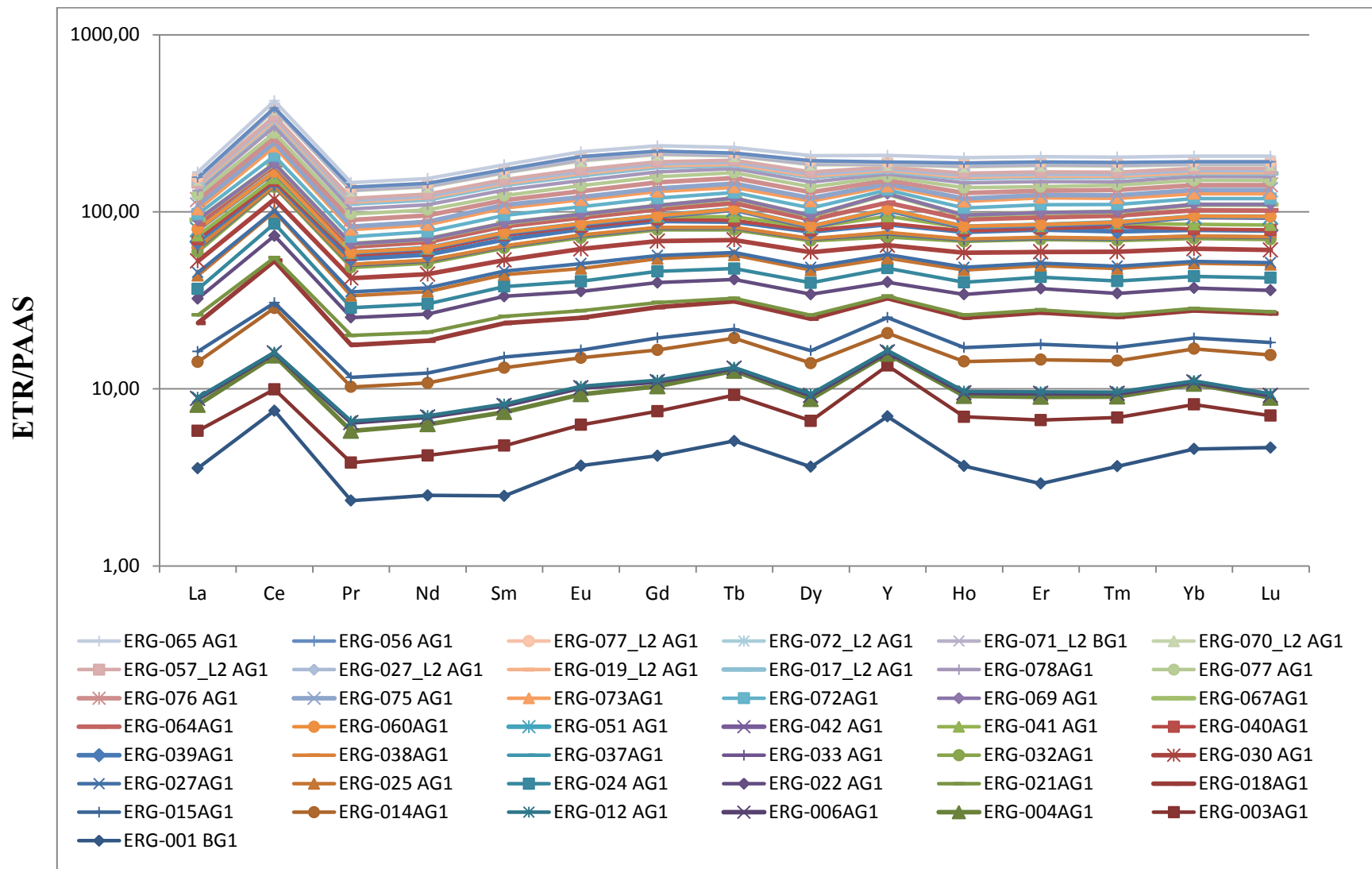


Figura 5.12 – Diagrama dos ETR, em amostras de crostas polimetálicas da área Alpha normalizadas em relação ao PAAS.

Área Bravo

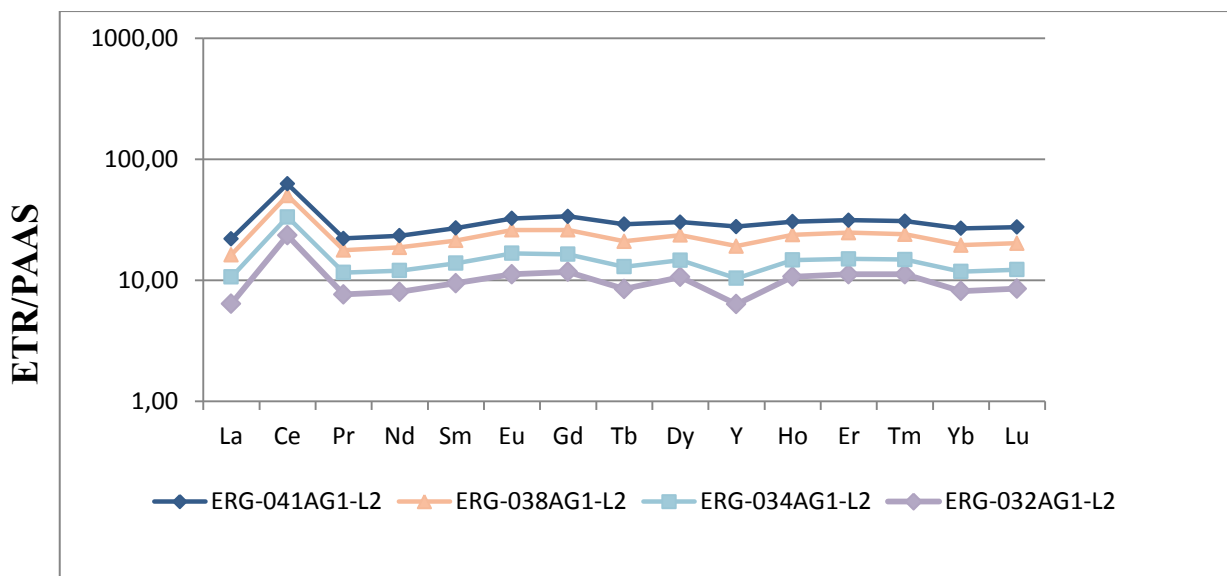


Figura 5.13 – Diagrama de ETR em amostras de crostas polimetálicas da área Bravo normalizadas em relação ao PAAS.

Os resultados apresentados abaixo se referem ao comportamento químico dos elementos terras raras em (ppm), presentes nas amostras de crostas polimetálicas para áreas Alpha e Bravo. As análises dos resultados obtidos pelas razões Ce/Ce e Y/Y indicam que a maioria das amostras possuem anomalia positiva (Ce/Ce = 3,4-1) e (Y/Y = 2,5,3-0,5) área Alpha e (Ce/Ce = 1,3,5-2,5) positiva e (Y/Y = 0,51,1,01-0,5) negativa para área Bravo. Frequentemente as amostras com maiores anomalias são aquelas que possuem menores quantidades de substrato e maiores quantidades de Fe e Mn. Comportamento que se manteve como mostrado por Barandas, (2013), na tabela 2, por PAAS e (Tabela 4).

Tabela 4 - Resultados de análises químicas de elementos terras raras em amostras de crostas polimetálicas e substratos rochosos das áreas Alpha e Bravo.

Estação (ERG)	Área	Método PAAS (ppm)															Ce/Ce*	Y/Y*	
		Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu	Nd	Pr	Sc	Sm	Tb	Tm	Y			Yb
001 BG1	Alpha	598,83	17	8,31	3,98	19,54	3,63	136,20	2,02	84,80	20,63	17,90	13,80	3,93	1,48	188,60	12,90	2,61	1,91
003 AG1	Alpha	192,20	13,85	10,66	2,79	15,33	3,26	85,30	1,04	57,70	13,18	5,30	12,70	3,21	1,31	176,90	10,10	1,32	2,10
004 AG1	Alpha	435,30	10,16	6,73	3,29	13,35	2,15	89	0,80	71,20	17,30	16	14,50	2,65	0,87	60,10	7,10	2,56	1,03
006 AG1	Alpha	43,39	1,95	1,18	0,88	2,91	0,37	26,20	0,11	21,20	5,81	7,50	3,60	0,31	0,15	10,40	0,70	0,81	0,98
012 AG1	Alpha	9,76	0,83	0,54	0,23	1,03	0,19	5,50	0,09	4,50	1,10	1,30	0,90	0,14	0,08	8,70	0,50	0,92	1,75
014 AG1	Alpha	1000	21,57	14,21	5,01	25,13	4,54	200,70	2,67	126,60	32,57	4,30	27,50	4,74	1,95	112,70	16,20	2,85	0,91
015 AG1	Alpha	160,21	11,61	9,23	1,72	13,14	2,82	78,60	1,18	50,50	11,94	3,50	11	1,85	1,11	125,60	7,20	1,21	1,75

018 AG1	Alpha	1774	39,52	25,99	9,34	44,40	8,02	278	3,62	216,70	53,65	5,50	46,50	7,33	3,36	193,60	23,50	3,35	0,87
021 AG1	Alpha	177,64	5,47	2,72	2,59	8,44	0,92	99,90	0,28	74,50	20,63	15	12,10	0,98	0,31	25,20	2	0,90	0,90
022 AG1	Alpha	1444	38,17	25,49	8,57	42,53	8	236,50	3,81	191,20	46,44	8	42,40	7,04	3,41	180,30	24,50	3,18	0,82
024 AG1	Alpha	1000	25,75	16,91	5,38	29,12	5,71	163,40	2,75	126,20	30,26	7,60	25,10	4,85	2,43	215,1	17,20	3,28	1,41
025 AG1	Alpha	1158	33,58	19,63	7,90	38,39	6,92	270,50	3,49	176,10	43,31	9,10	35,20	7,09	2,90	181,70	22,60	2,47	0,95
027AG1	Alpha	111,5	8,16	4,69	3,41	10,92	1,68	65,70	0,55	61,10	14,96	21,90	11,40	1,49	0,61	72,30	3,70	0,82	1,55
030 AG1	Alpha	1285	49,31	22,96	11,53	54,31	10,06	279	3,95	246,10	61,10	10,70	39,80	8,08	4,14	198,50	26,20	2,27	0,71
032 AG1	Alpha	1612	44,60	29,82	10,38	50,18	9,22	260,20	3,92	229,60	55,38	5,10	49,90	7,64	3,80	200	25,20	3,09	0,78
033 AG1	Alpha	154,17	6,11	3,18	1,93	7,93	1,30	93	0,79	47,80	12,58	12,80	6,10	1,39	0,57	85,30	4,80	1,40	2,41
037 AG1	Alpha	50,10	2,19	1,53	0,65	2,55	0,44	27,90	0,22	15,10	4,01	3,60	2,50	0,44	0,17	20,10	1,40	1,09	1,63
038 AG1	Alpha	12,27	1,25	0,99	0,29	1,31	0,31	8,30	0,08	7,60	2	1,30	1,30	0,15	0,12	9,20	0,60	0,69	1,17
039 AG1	Alpha	559,65	30,62	21,56	6,35	33,17	6,81	182,50	2,61	137,90	32,48	6,20	31	4,86	2,68	236,2	16,80	1,67	1,30
040 AG1	Alpha	158,26	5,91	2,89	2,57	8,98	1,05	87,20	0,28	97,40	23,25	7,50	22,40	1,02	1,97	26,90	2,10	0,81	0,86
041 AG1	Alpha	412,93	14,39	7,70	2,52	15,04	3,24	134,10	2,25	60,20	14,63	5,90	9,50	3,60	1,42	225,90	14,40	2,15	2,63
042AG1	Alpha	1000	0,52	0,50	0,12	0,56	0,12	223,80	3,71	2,90	0,77	7,50	0,60	6,64	0,05	202,30	23,20	17,57	64,55
051 AG1	Alpha	19,45	5,05	3,55	1,18	4,30	1,12	7,80	0,47	12,60	2,60	52,90	3,30	0,77	0,48	31	3,10	0,99	1,03
056 AG1	Alpha	12,9	2,24	1,13	0,52	2,49	0,46	13,40	0,16	10,60	2,49	2,10	1,50	0,37	0,19	35,30	1,10	0,51	2,77
060 AG1	Alpha	8,58	0,99	0,53	0,19	1,08	0,21	7	0,12	3,90	0,93	0,80	0,90	0,24	0,06	13,40	0,80	0,77	2,34
064 AG1	Alpha	1173	34,76	23,80	7,35	38,84	7,68	212,20	3,31	167	40,24	6,20	35,70	6,09	3,09	241,30	21,40	2,92	1,77
065 AG1	Alpha	1452	30,82	18,89	6,95	35,82	6,63	221,60	3,16	159,20	38,85	7,70	31,50	6,25	2,78	232,50	20,80	3,61	1,29
067AG1	Alpha	342,83	21,08	16,27	4,25	22,64	4,82	189,20	3,50	87,70	20,02	9,40	19,50	5,78	2	364,10	21,70	1,28	2,88
069 AG1	Alpha	14,45	1,31	0,63	0,29	1,27	0,25	7,40	0,13	5,10	1,24	1	1	0,26	0,1	14,60	0,80	1,10	2,03
072AG1	Alpha	1601	46,60	30,99	10,68	50,99	9,53	253,70	3,71	234,30	55,74	5,60	50,20	6,93	3,99	175,60	24	3,10	0,66
073AG1	Alpha	2067	44,96	29,09	10,84	50,05	9,07	233,60	3,43	248	61,61	5,50	53	6,98	3,76	162,20	22,50	3,97	0,64
075 AG1	Alpha	1000	21,91	12,60	4,75	24,11	4,31	227,40	2,80	118,20	29,59	6,40	24	5,21	1,82	132,80	17,60	2,81	1,09
076 AG1	Alpha	1326	44,36	20,07	10,44	51,98	8,96	299,80	3,74	249,80	63,98	6,40	39,30	8,68	3,61	187,60	25,20	2,20	0,75
077 AG1	Alpha	1922	34,13	20,09	7,81	36,57	6,96	293,40	3,68	179	44,57	6,80	35,60	7,67	2,87	196	24,10	3,87	1,01
078 AG1	Alpha	1889	42,07	27,27	10,26	48,15	8,68	267,60	3,28	235,10	59,47	5,50	51,50	6,92	2,56	156,80	21,40	3,45	0,65
017_L2 AG1	Alpha	1805	44	26,63	11,34	49,64	8,93	251,20	2,99	262,70	64,06	40,20	50,60	6,13	3,77	124,20	19,20	3,28	0,57
019_L2 AG1	Alpha	215,20	9,75	5,62	3,82	14,83	1,96	74,20	0,69	85	20,28	31,20	13,70	1,61	0,74	61,30	4,40	1,28	1,12
027_L2 AG1	Alpha	800,15	18,28	11,26	4,45	20,74	3,86	115,20	1,98	82,80	19,57	41,70	18,20	3,80	1,48	101,50	12,30	3,89	0,96
032_L2 AG1	Bravo	1827	47,85	30,74	11,22	51,72	10,26	218,70	3,58	250,50	61,70	8,20	48,80	6,24	4,39	160,70	22,30	3,62	0,57
034_L2 AG1	Bravo	785,89	18,77	10,87	5,97	21,74	3,93	161,90	1,61	136,30	34,88	26,50	24,50	3,48	1,47	109,30	10,30	2,41	1,01
038_L2 AG1	Bravo	1337	42,19	27,69	10,08	45,12	9,03	213,9	3,48	225,60	54,46	7	41,60	6,20	3,70	237,50	21,70	2,85	0,97
041_L2_AG1	Bravo	1000	30,82	18,89	6,95	35,82	6,63	221,60	3,16	159,20	38,85	7,70	31,50	6,25	2,78	232,50	20,80	2,49	0,80
057_L2 AG1	Alpha	810,44	24,92	14,18	6	27,22	4,86	111,60	2,20	128	31,99	24,60	26,60	4,28	1,83	110,60	14	3,13	0,35
070_L2 AG1	Alpha	2401	76,72	40,33	21,69	84,93	14,33	225,20	3,85	420,80	109,68	16,30	75,90	8,41	5,78	146,50	25,10	3,52	0,55
071_L2 BG1	Alpha	58,80	9,02	4,82	2,68	8,94	1,61	22,70	0,54	35,40	8,22	49,90	6,90	1,36	0,60	26,40	3,80	0,99	0,46
072_L2 AG1	Alpha	453,38	25,74	15,18	6,94	27,05	5,26	93,30	1,39	137,40	33,71	37,10	22,40	2,90	2	67,20	9,10	1,97	1,16
077_L2 AG1	Alpha	135,76	9,21	4,59	2,29	9,08	1,67	32,80	0,80	37	8,42	50,40	9,10	1,62	0,66	57	5,30	1,88	1,30

6 DISCUSSÕES

6.1 Crostas polimetálicas – estrutura interna

As estruturas que são apresentadas através das imagens da secção transversal da Figura 5.1 para crostas polimetálicas das áreas Alpha e Bravo apontam para morfologias variadas, podendo ser maciças, colunar ou textura com manchas em alguns casos sempre com a presença de estratificação ou planares, laminares, acamadadas e botrioidais. Segundo Hein *et al.* (1992), fatores como o reflexo do aumento de água de fundo e seus intervalos de estruturas estabelecidas em camadas refletem as modificações genéticas sofridas pelas amostras ao longo do tempo. No caso das crostas polimetálicas das áreas mencionadas, esta classificação morfológica indica um ambiente heterogêneo inter-oceânico e nos casos em que a morfologia determinada quando classificada como botrioidal, estas seriam, oriundas entre outras ações conhecidas, atuação de correntes, como do tipo abrasão e possivelmente de processo de precipitação hidrogenético. Porém é importante ressaltar que nos resultados obtidos em algumas amostras da área Alpha foram determinadas a presença da precipitação hidrotermal. Ou seja, crostas que foram precipitadas em ambiente de fundo marinho, que podem estar próximos à região de fluido hidrotermal e apresentar em sua composição variações nas concentrações de elementos traços (Cu, Ni Co, Fe, Y, e Th). Crostas com esse tipo de precipitação, hidrotermal, também foram determinadas sob condições muito próximas as da área Alpha, regiões de centro de espalhamento e no leste do Pacífico, porém ocorreu também em arcos vulcânicos ativos no Oeste e na região central de pontos quentes no Hawaii, observadas por (Hein *et al.* 2000).

Ainda sobre esse aspecto da morfologia foram observados nos resultados por Hein *et al.* (2013), amostras de crostas do Pacífico Central nas ilhas Marshall crescendo sobre uma rocha de substrato fosfatizado hialoclástico contendo fraturas preenchidas por camadas de crescimento distintas podendo ser visto a presença do carbonato fluorapatita, e em algumas das camadas muito porosas têm poros cheios de sedimentos ou carbonato de CFA; ZEE de Johnston Island, na Bacia do Canadá, crostas formadas sobre substrato basalto e no Oceano Ártico crostas com superfície botrioidal em alguns casos apresentando tubos de vermes que aderiram a superfície. Observando os dados determinados para as áreas Alpha e Bravo, podem ser considerados como resultados aproximados nos seguintes aspectos: o fato de algumas amostras conterem fraturas preenchidas por camadas de crescimento distintas, neste caso preenchidas por

carbonato-hidroxiapatita, em algumas partes específicas da amostra apresentarem poros cheios de sedimentos, porém no caso das amostras das áreas Alpha e Bravo o substrato encontrado geralmente é composto por basalto ou carbonato e crostas apresentando superfície botrioidal como já demonstrado na figura 5.1. Em outro trabalho descrito por Hein *et al.* (2012) em depósitos de crostas com composição ricas em cobre, níquel e manganês na elevação Shatsky localizada entre o Japão e Hawaii no noroeste do Oceano Pacífico, foram observadas após coleta por dragagem de arrasto e através das secções transversais características muito próximas as encontradas nas secções transversais de algumas amostras de crostas das áreas Alpha e Bravo, ou seja seções planares, amalgamadas precipitadas sobre algumas brechas preenchidas por substrato possivelmente carbonático. Como pode ser notado na figura 6.1.

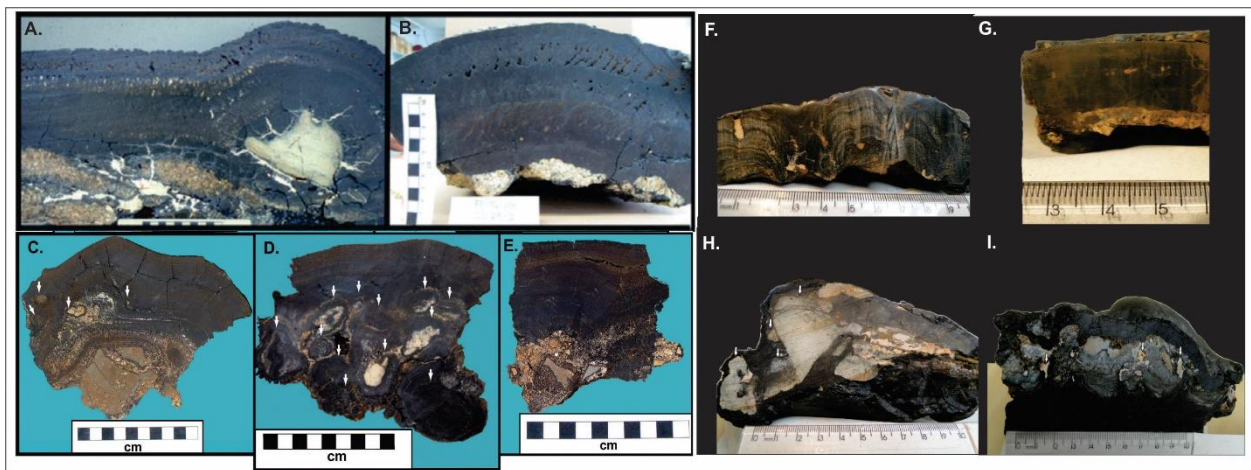


Figura 6.1 – Fotografia comparativa de seção transversal de amostras de crostas Elevação Shatsky – (a) amostra de crostas da ZEE da ilha Marshall crescendo em rocha substrato hialoclástico; (b) amostra de crosta da ZEE ilha Johnston crescendo em rocha substrato basalto – Oceano Ártico; (c) amostra de crosta Fe-Mn espessura 118 mm com alguns micro-nódulos ricos em Fe-Mn, indicado pelas setas brancas, nas crostas sobre brechas de um substrato – Ascensão Shatsky NW Pacífico ; (d) crostas cimentados com óxido de Fe-Mn e recoberta por crosta rica em Fe-Mn de 30 mm de espessura - Ascensão Shatsky NW Pacífico; (e) crosta Fe-Mn de 70-80 mm de espessura com preenchimento em brechas por substrato - Ascensão Shatsky NW Pacífico. (f) crosta da área Bravo, com estrutura botrioidal tipo bolas aglomeradas em camadas; (g) crosta planar da área Alpha, com camadas sobrepostas ricas em Fe-Mn crescendo em rocha de substrato basalto; (h) crosta da área Alpha, na porção inferior o seu núcleo mais claro está rico em substrato possivelmente em basalto ou carbonato; (i) crosta da área Alpha com estrutura botrioidal acamadada, crescendo em camadas sobre rocha substrato.

Ainda sobre o aspecto das modificações genéticas sofridas pelas amostras de crostas polimetálicas ao longo do tempo, nota-se pelas imagens das figuras 5.3 a 5.5 onde são apresentados aspectos microscópicos das crostas polimetálicas e respectivos substratos basalto e carbonato das áreas Alpha e Bravo, amostras condensadas, apresentando intervalos de estruturas estabelecidas em camadas, possivelmente refletindo registro das condições oceanográficas e geológicas do ambiente circundante durante o processo de precipitação. Pode ser observado ainda em algumas amostras como característica predominante, serem ricas em oxi-hidroxi de Fe-Mn, preenchendo alguns espaços vazios onde não ocorreram as condições ideais para a formação de carbonato. Esse mesmo registro pode ser observado no trabalho de Hein *et al.* (2013). Apontando para fases distintas de precipitação do material.

6.2 Características mineralógicas das crostas polimetálicas e implicações genéticas

As imagens obtidas por difratograma apresentadas nas Figuras 5.6 e 5.7 determinaram uma mineralogia interessante, para amostras da área Alpha presença de Goethita (óxi-hidróxido de ferro), Birnessita, Krautita e Todorquita (óxido de mangânes), Calcita, e Carbonato-hidroxiapatita. Para a área Bravo – Goethita (óxi-hidróxido de ferro), Krautita (óxido de mangânes), Carbonato-hidroxiapatita e Calcita. O fato das crostas polimetálicas da área Alpha apresentarem em sua composição mineral três óxidos de manganês apontam para que as mesmas fossem mais enriquecidas pelo elemento manganês do que pelo ferro, um indicativo de processo de precipitação hidrotermal, de acordo com Hein *et al.* (2000), que classifica o processo hidrotermal como característica, ser rico em concentração óxido-hidróxido de ferro ou manganês. Ainda sobre esse aspecto o fato de serem mais enriquecidas por esse elemento implicaria que as crostas apresentariam alta concentração de um ou mais metais leves como Co, Cu, Mo, Ni, Sr e V. No caso das amostras de crostas da área Alpha os valores para os metais mencionados foram: Co = 0.27%, Cu = 0.03%, Mo = 0,02%, Ni = 0,17%, Sr = 0.10% e V = 0.05%. Enquanto que na área Bravo Co = 0.38%, Cu = 0.03%, Mo = 0,02%, Ni = 0,21% Sr = 0.15% e V = 0,06%. Observando os resultados apresentados, somente as amostras da área Bravo possivelmente atenderiam a condição estabelecida. Mesmo assim os números apresentados anteriormente pelas duas áreas ficam abaixo, quando comparados aos resultados obtidos no estudo de crostas polimetálicas ricas em cobalto, realizados por Balaram *et al.* (2012), em *Afanasy Nikitin Seamount* (ANS) no leste do Oceano Índico Equatorial, onde foi utilizado o mesmo método de coleta usado nas áreas Alpha e Bravo, por dragagem de arrasto.

Nesta área os valores encontrados foram: Co = 0.66%, Cu = 0.10%, Mo = 0.08%, Ni = 0.47%, Sr = 0.16% e V = 0.1%. Neste caso o resultado alcançado segundo os autores tem sido atribuído aos processos de oxidação da superfície, fato que poderia não ter ocorrido no caso dos dados obtidos pelas áreas Alpha e Bravo.

Na maioria das amostras da área de estudos foi determinada a presença de Goethita exceto na amostra ERG -065 da área Alpha. Este resultado indica de acordo com o trabalho de Hein *et al.* (2000), que estas crostas apresentam como característica durante o processo de formação em sua estrutura seções de fases mais antigas de precipitação devido a presença observada desse mineral na maioria das amostras, pois segundo os autores o mineral goethita se forma de maneira lenta nestas fases, porém não seria informação suficiente para comprovar tal caracterização.

Ainda observando as mesmas imagens de difratograma percebe-se a presença de um mineral muito importante a Todorquita o mesmo é citado na literatura internacional e geralmente encontrado com maior frequência em nódulos diagenéticos ou depósitos hidrotermais e muito raros em crostas hidrotermais. Este mineral só foi determinado nas amostras da área Alpha. Pelo fato de ter sido observado a presença de precipitação hidrotermal em algumas amostras de crostas desta área pode ser um indicativo que justifique a determinação desse mineral em sua composição. De acordo com Hein *et al.* (2000), o mineral Todorquita é pouco comum de ser encontrado em amostras do Pacífico e quando ocorre é justificado pela produtividade biológica, podendo refletir menor potencial de oxidação do mar principalmente quando comparado com amostras de crostas estudadas no lado Oeste do Pacífico. Diante das informações apresentadas, algumas possibilidades poderiam indicar uma explicação para a justificativa da presença desse mineral na composição dessas crostas, o fato de ter sido observado a presença de precipitação hidrotermal em algumas amostras de crostas desta área e o indicativo de que as condições ambientais onde estas crostas se formaram, quando submetidas a este tipo de processo, poderiam em algum momento durante a fase de precipitação ser de ambiente raso com alta produtividade biológica.

Um outro mineral a ser discutido que aparece em todas as amostras de crostas das áreas mencionadas é a krautita (óxido de mangânes). Observando em toda a literatura internacional não foi determinado nenhuma amostra de crosta apresentando em sua composição a presença de krautita um mineral que geralmente no processo de formação vem associado com quartzo e mica. Apenas em Hein *et al.* (2000), cita em uma tabela de possíveis minerais a serem

encontrados na composição de crostas polimetálicas na qual ele classifica como incomum ou incerto a possibilidade de ser determinado alguns minerais entre os quais algumas combinações de elementos com krautita. Ainda de acordo com esse autor os processos de precipitação geralmente ocorrem associados com fases cristalinas ricas dominantes (95%) em Fe e óxido de manganês, vernadita comumente associada com esta fase incluem manganês, cobalto, níquel, cádmio e molibdenio. As fases amorfas de manganês e hidróxido de ferro, associada com ferro e arsênico. O restante é composto por quantidades menores de minerais detríticos como quartzo, plagioclásio, feldspato potássico, piroxênio, filipsita e carbonato fluorapatita (CFA), geralmente esta última, impregna a parte interna da maioria das crostas que apresentam espessuras importantes, > 40 mm. Diante das informações apresentadas pelo autor, a presença do mineral krautita encontrado nas amostras estudadas nas áreas Alpha e Bravo, seriam fortemente justificadas pela ocorrência durante o processo de precipitação de uma fase amorfa de manganês associada com ferro e arsênico, uma vez que na composição química da krautita o arsênico representa praticamente metade do valor da composição.

Segundo Hein *et al.* (2002), o mineral detrítico calcita ocorre como veios e fraturas preenchendo as partes mais antigas de crostas espessas; no caso de crostas polimetálicas formadas em ambiente raso seriam impregnadas com aragonita e calcita rica em Mg em vez de CFA tal como ocorre a exemplo nas Bahamas Blake – Plateau, Oceano Atlântico. Nesta pesquisa foi determinado, com grande frequência nas amostras das áreas Alpha e Bravo a presença do mineral calcita, porém observa-se que a calcita apresenta características diferentes apresentando-se distribuída uniformemente com a apatita, indicando sinais de uma possível formação rica em substrato carbonático ou carbonato – hidroxiapatita. Complementando uma outra informação importante foi observado na amostra ERG-041 da área Bravo que a distribuição de cálcio, provavelmente calcita coincide com a distribuição de magnésio, sugerindo eventualmente que a formação das crostas polimetálicas nessa área pode ter ocorrido em ambiente de águas rasas em possível analogia com o que foi observado nas amostras das Bahamas pelos autores acima mencionados.

6.3 Características geoquímicas das crostas polimetálicas

Em geral nas crostas polimetálicas Co, Zn, Ni, Mg, Ba e Ti associam-se com vernadita; Bi, Cu, Cr, Mo, Nb, Pb, Te, Ti, Th, W e Zr com óxido de ferro; Si, Al, K, Ti, Cr, Mg, Fe, Sc e Rb com aluminossilicato; P, Ca, CO₂, Sr e Y com CFA e por último Ba, Sr, Ce, Cu, V, Ca, Mg com a fase

biogênica. Considerando-se as cinco fases de crostas apresentadas e observando-se os dados apresentados na tabela 3 sobre as amostras de crostas das áreas Alpha e Bravo indicam a possibilidade de que nesse estudo foram determinadas as fases biogênica e aluminossilicato.

Dentre os trabalhos que versam sobre os processos de precipitação que ocorrem na formação de crostas polimetálicas, Hein *et al.* (2013) consideram que o processo hidrogenético é definido para razões Fe/Mn com valores situados entre 0.4 a 1.2%; o processo hidrotermal é caracterizado por razões Fe/Mn com valores entre 1 a 3%. Este procedimento foi comprovado no estudo das crostas polimetálicas da parte nordeste do Oceano Atlântico, após análise de 10 amostras coletadas em 10 montes submarinos pela região foi possível determinar a atuação do processo hidrogenético, o qual apresentou como resultado característico uma razão de concentração Fe/Mn entre 0.88 a 1.96%, e valor médio de 1,33% (Hein *op.cit*). Números muito próximos foram observados na geoquímica das amostras das áreas Alpha e Bravo (tabela 2): na área Alpha foram determinados valores com razão Fe/Mn entre 0,43 a 1,11% e valor médio de 0,75%, dessa forma podendo ser classificado segundo os autores como processo hidrogenético e para valores com razão Fe/Mn entre 1 a 2,8% e valor médio de 1,5%, podendo ser classificado como processo hidrotermal. Para a área Bravo os valores encontrados para razão Fe/Mn nas amostras de crostas encontram-se entre 0,75 a 1,2% e valor médio de 0,94%, refletindo origem hidrogenética. Ainda na tabela 2 nota-se amostras de crostas polimetálicas das áreas Alpha, com razões Fe/Mn fora dos intervalos estabelecidos por Hein *et al.* (2013), às quais necessitam de maiores investigações para classificá-las de forma adequada.

Utilizando-se o diagrama ternário de Bonatti, para classificação do comportamento genético das amostras de crostas polimetálicas das áreas Alpha e Bravo, percebe pela imagem obtida na figura 5.11, uma tendência, à medida que os valores de Mn aumentam também aumentam proporcionalmente os valores da concentração da soma (Co+Ni+Cu)*10. Poucas amostras diferem desta tendência sendo mais ricas em ferro, gerando um indicativo de crostas precipitadas neste caso à maioria como sendo hidrogenética e algumas hidrotermais.

Alguns trabalhos utilizaram-se dessa mesma ferramenta com resultados interessantes como em Dubinin *et al.* (2008), um trabalho desenvolvido em um conjunto de arco de ilhas; Kurile, Nampo, Mariana, New Britain, New Hebrides e Kermadec. Todas localizadas na parte Ocidental do Oceano Pacífico. Nesse trabalho o resultado apresentado com uso do diagrama ternário de Bonatti mostram duas situações; um aumento na concentração de Mn associada com um aumento das concentrações de (Co+Ni+Cu)*10, resultado semelhante ao encontrado para as amostras das áreas Alpha e Bravo e em algumas amostras o aumento na concentração de Mn não

associada com um aumento das concentrações de $(Co+Ni+Cu)*10$. Para este caso as precipitações hidrogenéticas e hidrotermais, apresentaram a mesma proporção.

Em outro trabalho realizado em ascensão Shatsky na parte Noroeste do Oceano Pacífico por Hein *et al.* (2012), sobre depósitos de crostas e nódulos amalgamados ricos em cobre, níquel e manganês. Foi observado em seus resultados o mesmo comportamento aumento da concentração de Mn proporcional ao aumento da concentração de $(Co+Ni+Cu)*10$. Porém neste caso, a precipitação dominante foi considerada como sendo do tipo hidrogenética.

As tendências que foram obtidas anteriormente mesmo considerando-se Oceanos diferentes, mas utilizando-se o mesmo método refletem a indicação de que as amostras analisadas estão na sua maioria correlacionadas e mais enriquecidas em Mn do que o elemento Fe.

De acordo com Muiños *et al.* (2013), crostas polimetálicas apresentando enriquecimento composicional em elementos terras raras leves (ETRL) superior aos elementos terras raras pesados (ETRP), forte anomalia positiva em Ce e uma pequena anomalia em Gd, são características de crostas com precipitação hidrogenética. Diante do raciocínio apresentado e observando as Figuras 5.13 e 5.14, que se refere ao diagrama de ETR's das amostras de crostas das áreas Alpha e Bravo normalizados em relação ao PAAS, é possível observar que o teor dos ETR é bastante variável em todas as amostras estudadas (ΣETR 5,65 – 2,200 mg/k). Somente de 4 a 8% desses totais correspondem a ETRP. Em maiores detalhes na área Alpha existe, um aumento superior em ETRL especialmente em Nd, Sm e Eu em relação aos ETRP apesar de algumas poucas amostras apresentarem anomalia positiva em Y, forte anomalia em Ce e pequenas anomalias em Gd. No caso da área Bravo ocorre um aumento superior em ETRL especialmente em Nd, Sm e Eu em relação aos ETRP apesar de algumas poucas amostras apresentarem anomalia positiva em Dy e Ho, forte anomalia em Ce e pequenas anomalias em Gd Demonstrando claramente que ambas as áreas possuem característica de precipitação hidrogenética. Esta determinação do tipo de precipitação também pode ser verificado observando a figura 2.5 (Bau *et al.* 2014), deste mesmo trabalho, a qual apresenta modelos padrões de precipitação de crostas polimetálicas através do comportamento de ETR's.

Observando os dados apresentados na tabela 4 e as razões Ce^*/Ce e Y^*/Y desta pesquisa nota-se anomalias positiva na maioria dos resultados, principalmente quando os valores de Fe e Mn são elevados. Este resultado também foi determinado por Barandas (2013) comenta-se que geralmente as amostras com maiores anomalias são aquelas que possuem menores

quantidades de substratos e maiores quantidades de Fe e Mn. sugerindo que após a oxidação o Ce^{+4} , houve transferência da água do mar para a fase sólida, como oxi-hidróxidos de Fe e Mn.

Características importantes observadas em Dubinin *et al.*, (2008), como os diferentes locais de descarga de soluções hidrotérmicas, as altas concentrações de elementos traços (Co, Ni, Ti Mo) entre outros e as variações de concentrações de óxidos de Fe e/ou Mn podem provocar variações na composição e mineralização das crostas polimetálicas o que pode vir a resultar entre outros aspectos em mudanças nos valores obtidos da razão Fe/Mn. Entre as características mencionadas as variações de óxidos de Fe e/ou Mn foram observadas nos resultados apresentados na tabela 3 e estes refletem as diferentes mineralogias encontradas nas amostras de crostas das áreas Alpha e Bravo. Consequentemente apresentando razões Fe/Mn com valores variados indicando crostas de origem hidrotermal. O reflexo dessa origem ainda pode ser confirmado, observando a figura 5.11 deste trabalho de pesquisa.

Ainda sobre esse aspecto das variações Carlo (1991) descreve que a magnitude da anomalia de Ce dependerá da duração que os precipitados de Fe-Mn estarão em contato com a água do mar. As variações sobre o aspecto mineralógico apresentados nas Figuras 5.7 e 5.8 do trabalho de pesquisa sobre crostas polimetálicas áreas Alpha e Bravo, apontam que as principais diferenças mineralógicas determinadas foram influenciadas pelas variações de ETR's na medida de fracionamento entre ETRL/ETRP. Este resultado é parcialmente similar ao trabalho de Dubinin *et al.* (2008), uma vez que se nota nas Figuras 5.7 e 5.8 a presença na composição mineralógica dos minerais Krautita e Bernesita (óxidos de manganês) diferente da composição mineralógica de crostas pesquisadas no trabalho mencionado acima e em outros trabalhos onde o óxido de manganês mais comum associado a formação de crostas seria a Vernadita. Este resultado é produto das diferenças de teores de ETR's das crostas nas regiões estudadas refletindo a discrepância do ambiente marinho estudado.

7 CONCLUSÕES

O estudo das crostas polimetálicas (Fe-Mn-Co) das áreas Alpha e Bravo dentro da Elevação do Rio Grande (ERG) possibilitou a caracterização da composição geoquímica e mineralógica dominante desses materiais.

Dentre as morfologias mais características dessas regiões, através de secção transversal, os tipos de crostas identificados com maior representatividade foram: planar, laminada, acamadada e botrioidal. Resultado similar ao encontrado no trabalho sobre crostas polimetálicas de Hein *et al.* (2000).

Quando da análise de substrato das crostas polimetálicas foi identificada a presença de basáltico toleítico (típico de zonas de ascensão magmática como dorsais oceânicas ou *rifts*), na área Alpha, os quais apresentaram variações de plagioclásio e clinopiroxênio. A presença, em alguns resultados, de fenocristais de olivina alterados em serpentina e de argilominerais, pode ser um indicativo de que sua origem está relacionada à atividade vulcânica.

Quando as crostas polimetálicas se assentam sobre substrato carbonático, o mesmo é predominantemente composto por calcarenitos bioclásticos parcialmente alterados; entre os bioclastos os foraminíferos são dos mais abundantes. Os calcarenitos estão afetados por dissolução parcial, a qual precedeu a deposição das crostas polimetálicas.

Quanto às crostas polimetálicas nas áreas pesquisadas, mostra o comportamento espacial em microescala dos principais elementos minerais componentes das mesmas: óxido/hidróxido de Fe-Mn, cálcio e fósforo e em menores concentrações magnésio, sílica, cobalto, prata e alumínio. As imagens obtidas exibem sinais evidentes de possíveis formações de minerais como todoroquita, goethita, krautita, apatita e calcita.

Os resultados mineralógicos demonstraram ainda que as crostas polimetálicas dessas áreas são predominantemente, ricas em minerais como todoroquita (óxido hidratado de manganês) evidenciado pelos altos teores de Mn, entre 11.70% e 23.85%, nos resultados de análise química e pela distribuição dos minerais presentes na composição das amostras apresentadas. Ainda sobre o aspecto mineralógico segundo (Hein *et al.* (2000), o fato da presença de todoroquita percebida em todas as amostras de crostas da área Alpha, indica um potencial de oxidação da água do mar mais baixo, causado por um aumento da produtividade biológica ou uma menor contribuição de atividade hidrotermal. Esta informação aliada ao comportamento de algumas crostas desta mesma área, determinado pelas imagens em MEV demonstrando calcita com alto teor de Mg colabora para a indicação de que parte destas crostas tenham se formado e permanecido por um determinado tempo em um ambiente raso.

A presença de goethita, nos resultado seria consistente pelos mesmos motivos os quais foi possível identificar a presença da todoroquita. Em menores proporções foram identificados birnessita (óxido composto de manganês e sódio), litiofirita (hidróxido composto por lítio, alumínio e manganês).

Os minerais apatita e calcita considerados minerais detríticos, foram observados em todas as amostras de crostas polimetálicas de ambas as áreas e investigadas pelo DRX. Porém a calcita determinada nessas crostas apresenta papéis diferentes, na área Alpha a calcita ocorre distribuída uniformemente com apatita direcionando para uma formação de substrato carbonático ou carbonato-hidróxiapatita. Enquanto na área Bravo a calcita ocorre coincidindo com a distribuição de magnésio direcionando para a formação de crostas em ambiente raso.

O mineral krautita determinado nas amostras de crostas nas duas áreas estudadas e considerado incomum por Hein *et al.* (2000), ocorre pelo fato de que o material foi precipitado em algum momento por uma fase amorfa de manganês associada com ferro e arsênico. Essa interação ocorre, pois, o elemento arsênico representa metade da composição química da krautita.

Birnessita e litioforita foram identificados somente em uma amostra de crosta polimetálica da área Bravo, neste caso os resultados ressaltam a possibilidade de influência do ambiente hidrotermal, rico em manganês influenciando para maior concentração dos elementos como alumínio, cálcio, lítio e sódio na formação dessa crosta.

Apesar da predominância de vernadita $[Mn^{4+}_{0.6}Fe^{3+}_{0.2}Ca_{0.1}Na_{0.1}O_{1.5}(OH)_{0.5} \cdot 1.4 (H_2O)]$ em quase todas as crostas estudadas pelo mundo, esse mineral não foi detectado nas amostras da ERG, o que sugere que o ambiente de formação das crostas situadas nas áreas Alpha e Bravo seja diferente de outros ambientes oceânicos que possibilitam a formação desse mineral. Com relação aos demais minerais, o cenário é condizente com os resultados encontrados em outras áreas.

Em termos de geoquímica, os dados foram tratados utilizando-se o diagrama triangular de Bonatti, para determinação do processo de precipitação das crostas polimetálicas (diagenético, hidrogenético ou hidrotermal); no caso das crostas estudadas, os resultados apontaram predominância de amostras precipitadas de formas hidrogenética na área Bravo, algumas hidrotermais e possivelmente mista (hidrogenética/hidrotermal) na área Alpha, resultado muito próximo ao encontrado em amostras de crostas de trabalhos realizados nas regiões do NE do Oceano Atlântico e Arcos de ilhas da parte Ocidental do Oceano Pacífico.

Com base nos resultados alcançados, o estudo de crostas polimetálicas das áreas Alpha e Bravo indica que as amostras apresentam como características as morfologias mais evidentes botrioidal, planares e acamadadas, influenciadas pelos processos químicos, ocorridos durante as

fases de formação de crostas dentre os quais os mais identificados foram biogênicos e aluminossilicatos. Os processos de precipitação que foram determinados como hidrogenéticos e hidrotermal podem ser decorrentes da interação química que ocorre em ambiente de águas frias no mar e da presença de canais de fluidos associados à atividade vulcânica e refletidos na composição química, nas razões determinadas por Ce^*/Ce , Y^*/Y e Fe/Mn .

Outro fator que colabora para esta afirmação seria o comportamento das rochas determinadas na petrografia, a exemplos presença de plagioclásio, clinopiroxênio e fenocristais de Olivina, apontando para material de origem vulcânica.

A normalização pelo folhelho (PAAS) apresentou como resultado por diagrama predominância de anomalias positivas em cério (Ce) e negativa em (Y), independente do grau de contaminação causado pela presença do substrato rochoso (carbonato/ fosfato). Exceção foi o resultado de algumas amostras de crosta da área Alpha que apresentou anomalia positiva em cério e positiva em ítrio o que denota um comportamento possivelmente de processo hidrotermal. Estes resultados apresentaram um comportamento similar ao estabelecido por Bau, (1996) e Bau e Dulski, (1999) em seus modelos de padrão de precipitações.

Em função das conclusões alcançadas pelo presente estudo, sugere-se a continuidade das pesquisas, tendo em vista os seguintes temas:

- Origem do processo hidrogenético;
- Caracterizar a viabilidade econômica das crostas polimetálicas sobre a ERG;
- Estudo da relação entre o desenvolvimento organismo endêmico a ambientes formados por crostas polimetálicas.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alves E.C., Mello S.L.M., Dias M.S. 1997. Estudo geológico e geofísico da porção oceânica ao largo da região sudeste. *In: Silva C.G., Silva M.A.M., Alves E.C., Sichel S.E. Compartimentação tectônica entre as bacias de Campos e Santos: o papel da zona de fratura do Rio de Janeiro e do magmatismo do alto de Cabo Frio: relatório interno. PADCT/FINEP, UFF, Rio de Janeiro.*

Asmus H.E. 1983. A bacia de Pelotas no esquema evolutivo da margem continental brasileira. *In: SBG, Simp. Sul-Brasileiro Geol., 1, Atas, p.: 245-252.*

Asmus H.E. 1975. Controle estrutural da deposição mesozoica nas bacias da margem continental brasileira. *Rev. Bras. Geoc., 5(3):160-175.*

Asmus H.E. & Guazelli W. 1981. Descrição sumária das estruturas da margem continental brasileira e das áreas oceânicas e continentais adjacentes: hipóteses sobre o tectonismo causador e implicações para os prognósticos do potencial de recursos minerais. *In: Asmus H.E. (ed.). Estruturas e tectonismo da margem continental brasileira e suas implicações nos processos sedimentares e na avaliação do potencial de recursos minerais: relatório final. Petrobras, Projeto REMAC, 9, Rio de Janeiro, p.: 187-269.*

Barandas A.P.M.G. 2013. *Estudo e desenvolvimento de métodos para determinar elementos terras-raras em amostras de crostas cobaltíferas coletadas da Elevação do Rio Grande no Atlântico Sul através do método de espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado.* Relatório de Pós-doutorado, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, 15 f.

Barker P.F., Carlson R.L., Johnson D.A., Cepek P., Coulbourn W.T., Gamboa L.A., Hamilton N., Melo U., Pujol C., Shor A.N., Suzyumov A.E., Tjalsma R.C., Walton W.H. 1983. Site 515: Brazil basin. *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, 72:53-154.*

Barker P. F., Buffler R.T., Gamboa L.A. 1983. A seismic reflection study of the Rio Grande Rise. *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, 72:499-517.*

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.*

Bau M., Schmidt K., Hein J., Kochinsky A., 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.*

Bau M. & Dulski P. 1999. Comparing yttrium and rare earths in hydrothermal fluids from the Mid-Atlantic ridge: implications for Y and REE behavior during near-vent mixing and for the Y/Ho ratio of Proterozoic seawater. *Chemical Geology*, **155**(1-2):77-90.

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**:37-47.

Bizzi L.A., Schobbenhaus C., Vidotti R.M., Gonçalves J.H. (eds.). 2003. *Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil: texto, mapas e SIG*. CPRM, Brasília.

Bonatti E., Kraemer T., Rydell H.S. 1972. Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits. In: Horn D.R. (ed.). *Ferromanganese deposits on the ocean floor*. National Science Foundation, Washington, p.: 149-166.

Bruland K.W., Rue E.L., Smith G.J. 2001. Iron and macronutrients in California coastal upwelling regimes: implications for diatom blooms. *Limnology and Oceanography*, **46**(7):1661-1674.

Burns R.G., Burns V.M. 1977. Mineralogy. In: Glasby G.P. (ed.). *Marine manganese deposits*. Elsevier, Amsterdam, p.: 185-248.

Camboa 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.

Cambon M.A., Fouquet Y., Menot L., Patriat M. 2012. Mineral resources of the deep ocean: characteristics of the major deposit types and advances in exploration technology. In: PECC Marine Resources Seminar, 3. IFREMER/Marine Geosciences, Auckland, New Zealand.

Chang H.K. & Kowsmann R.O. 1987. Interpretação genética das sequências estratigráficas das bacias da margem continental brasileira. *Rev. Bras. Geoc.*, **17**(2):74-80.

Chang H.K., Bender A., Figueiredo A.M.F., Kowsmann R.O. 1992. Tectonics and stratigraphy of the east Brazil rift system: an overview. *Tectonophysics*, **213**(1-2): 97-138.

Corrêa T.B.S. 2004. *Evolução espaço-temporal dos principais depocentros da sequência sedimentar marinha da bacia de Pelotas*. Monografia de Graduação, Faculdade de Oceanografia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 71 p.

Cronan D.S. 1980. *Underwater minerals*. Academic Press, London, 362 pp.

Cui Y., Jihua L., Xiangwen R., Xuefa S. 2009. Geochemistry of rare earth elements in cobalt-rich crusts from the Mid-Pacific M seamount. *Journal Rare Earths*, **27**(1):169-176.

- De Carlo E.H. 1991. Paleoceanographic implications of rare earth element variability within a Fe-Mn crust from the central Pacific ocean. *Marine Geology*, **98**(2-4):449-467.
- Dubinin A.V., Uspenskaya T.Y., Gavrilenko G.M., Rashidov V.A. 2008. Geochemistry and genesis of Fe-Mn mineralization in island arcs in the west Pacific ocean. *Geochemistry International*, **46**(12):1206-1227.
- Elderfield H., Whitfield M., Burton D.J., Bacon P.M., Liss S.P. 1988. The oceanic chemistry of the rare-earth elements [and discussion]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences*, **325**(1583):105-126.
- Fodor R.V. & Thiede J. 1977. Volcanic breccia from DSDP site 357: implications for the composition and origin of the Rio Grande Rise. *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, **39**:537-543.
- Folk R.L. 1959. Practical petrographic classification of limestones. *Bulletin. American Association of Petroleum Geologists*, **43**(1):1-38.
- González F.J., Somoza L., Lunar R., Martínez-Frías J., Rubí J.A., Torres T., Ortiz J.E., Díaz-Del-Río, V. 2010. Internal features, mineralogy and geochemistry of Fe-Mn nodules from the gulf of Cadiz: the role of the Mediterranean outflow water undercurrent. *Journal of Marine Systems*, **80**(3-4):203-218.
- Haley B.A., Klinkhammer G.P., McManus J. 2004. Rare earth elements in pore waters of marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**(6):1265-1279.
- Hein J.R. 1993. Two major Cenozoic episodes of phosphogenesis recorded in equatorial Pacific seamount deposits. *Paleoceanography*, **8**(2):293-311.
- Hein J.R. 2002. Cobalt-rich ferromanganese crusts: global distribution, composition, origin and research activities. In: *Polymetallic massive sulphides and cobalt-rich ferromanganese crusts: status and prospects*. International Seabed Authority Technical Study, International Seabed Authority Workshop, 3, p.: 188-256.
- Hein J.R., Bau M., Manheim F.T., Koschinsky A., Kang J.-K., Roberts L. 2000. Cobalt-rich ferromanganese crusts in the Pacific. In: Cronan D.S. (ed.). *Handbook of marine mineral deposits*. CRC Press, Florida, p. 239-279.
- Hein J.R., Conrad T.A., Frank M., Christl M., Sager W.W. 2012. Copper-nickel-rich, amalgamated ferromanganese crust-nodule deposits from Shatsky Rise, NW Pacific. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **13**(10). p. 6-13.

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 Geology Reviews*, **51**(1):1-14.

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. In: Nicholson K., Bühn B., Dasgupta S., Hein J.R. (eds.). *Manganese mineralization: geochemistry and mineralogy of terrestrial and marine deposits*. Geological Society of London Special Publication, 119, London, p.: 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.

Horn D.R., Horn B.M., Delach M.N. 1972. Distribution of the ferromanganese deposits in the world ocean. In: Horn D.R. (ed.). *Ferromanganese deposits on the ocean floor*. National Science Foundation, Washington, p.: 9-17.

Jauhari P. & Pattan J.N. 2000. Ferromanganese nodules from the central Indian ocean basin. In: Cronan D.S. (ed.). *Handbook of marine mineral deposits*. CRC Press, Florida, p.: 171-195.

Johnson D.A. & Peters C.S. 1979. Late Cenozoic sedimentation and erosion of the Rio Grande Rise. *The Journal of Geology*, **87**(4):371-392.

Koschinsky A. & Hein J.R. 2003. Acquisition of elements from seawater by ferromanganese crusts: solid phase associations and seawater speciation. *Marine Geology*, **198**(3-4):331-351.

Kuhn T., Bau M., Blum N., Halbach P. 1998. Origin of negative Ce anomalies in mixed hydrothermal-hydrogenetic Fe-Mn crusts from the Central Indian Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, **163**(1-4):207-220.

Lima W.S. & Hamsi Junior G.P. 2003. Bacias sedimentares brasileiras: bacias da margem continental. *Phoenix*, **5**(50). Disponível em http://www.phoenix.org.br/Phoenix50_Fev03.html. Acessado em 9 dez 2014.

Loureiro F.E.L. & Santos R.L.C. 2013. *O Brasil e a reglobalização da indústria das terras raras*. CETEM/MCTI, Rio de Janeiro, 216 p.

Manheim F.T. 1972. Composition and origin of manganese-iron nodules and pavements on the Blake Plateau. In: Horn D.R. (ed.). *Ferromanganese deposits on the ocean floor*. National Science Foundation, Washington, p.: 105-116.

Martins L.R., Barbosa E. G., Rosa M.L.C.C. 2006. Nódulos polimetálicos e outros depósitos de mar profundo: o retorno do interesse. *GRAVEL*, (4):125-131.

Martins L.R.S. & Souza K.G. 2008. Recursos minerais do mar. *In: Silva C.R. (ed.). Geodiversidade do Brasil: conhecer o passado para entender o presente e prever o futuro.* CPRM, Rio de Janeiro, p.: 65-88.

Moffett J.W. 1990. Microbially mediated cerium oxidation in sea water. *Nature*, **345**(6274):421-423.

Mohriak W.U., Gomes B.S., Dickson W.G., Nóbrega M., Odegard M.E. 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**(3):231-245.

Muiños S.B., Hein J.R., Frank M., Monteiro J.H., Gaspar L., Conrad T., Garcia Pereira H., Abrantes F. 2013. Deep-sea Fe-Mn crusts from the northeast Atlantic ocean: composition and resource considerations. *Marine Georesources & Geotechnology*, **31**(1):40-70.

NOAA – National Oceanic and Atmospheric Administration. Controle de informações georreferenciadas sobre continentes e oceanos. Disponível em <https://www.noa.gov/ocean.html>. Acessado em 3 maio 2015.

Ojeda y Ojeda H.A. 1981. Estrutura, estratigrafia e evolução das bacias marginais brasileiras. *Rev. Bras. Geoc.*, **11**(4):257-273.

Palma J.J.C. 1979. Depósitos de minerais pesados. *In: Amaral C.A.B. (ed.). Recursos minerais da margem continental brasileira e das áreas oceânicas adjacentes: relatório final.* Petrobras, Projeto REMAC, 10, Rio de Janeiro, p.: 33-50.

Palma J.J.C. & Pessanha I.B.M. 2000. **Depósitos ferromanganesíferos de oceano profundo.** *Revista Brasileira de Geofísica*, **18**(3):433-446.

Perch-Nielsen K., Boersma A., Calson R.L., Dinkelman M.G., Fodor R.V., Kumar N., McCoy F., Supko P.R., Thiede J., Zimmerman H.B. 1977. Site 356: Plateau of São Paulo South Atlantic DSDP Leg 39. *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, **39**:141-229

PROAREA realiza coletas de rochas na Elevação do Rio Grande. 2011. *InfoCIRM*, Brasília, **23**(2):2. Disponível em <https://www.mar.mil.br/secirm/publicacoes/infocirm/2011/infocirm-mai-ago-2011.pdf>. Acessado em 20 maio 2015.

Sandwell D.T., Coakley B., Gille S., Jayne S., Smith W. H.F., Soofi K. 2001. *Bathymetry from space: white paper in support of a high-resolution, ocean altimeter mission.* Disponível em http://topex.ucsd.edu/marine_grav/white_paper.pdf. Acessado em dez 2014.

Santos P.C.F. 2011. *Relatório de embarques das expedições geológica e geoquímica em*

águas internacionais do Atlântico Sul, no âmbito do Programa de Prospecção e Exploração de Recursos Minerais da Área Internacional do Atlântico Sul e Equatorial (PROAREA). Fundação de Estudos do Mar, Rio de Janeiro, **1**:11-14.

Souza K.G., Fontana R.L., Hinz K., Mascle J., Macedo J.M., Mohriak W.U. 1993. The Southern Brazilian margin: an example of a South Atlantic volcanic margin. *In*: SBGf, Congresso Internacional da Sociedade Brasileira de Geofísica, 3, Rio de Janeiro, *Resumos expandidos*, **2**:1336-1341.

Szatmari P. & Mohriak W.U. 1995. Plate model of post breakup tectono-magmatic activity in SE Brazil and the adjacent Atlantic. *In*: Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos, 5, Porto Alegre, *Boletim de Resumos Expandidos*, p.: 213-214.

Von S.U., Gwordz R., Helmar, Kunzendorf., Marching V. 1984. Growth history of a large ferromanganese crust from the equatorial north Pacific nodule belt. *Geologisches Jahrbuch. Reihe A: Allgemeine und Regionale Geologie B.R. Deutschland und Nachbargebiete, Tektonik, Stratigraphie, Palaeontologie*, **75**:213-235.

Thomson C.W. & Murray J. (eds.). 1891. *Report of the scientific results of the voyage of H.M.S. Challenger during the years 1873-76*. Eyre and Spottiswood, London. Disponível em <http://www.19thcenturyscience.org/HMSC/HMSC-INDEX/index-linked.htm>. Acessado em nov 2015.

Wang X.H. & Müller W.E.G. 2010. Are polymetallic nodules, crusts and vents biominerals? *Journal des Sciences Halieutiques et Aquatiques*, (2):5-20.

Wessel P., Sandwell D.T., Kim S.S. 2010. The global seamount census. *Oceanography*, **23**(1):24-33.

Xavier L. & Costa L.A. 1979. Depósitos de cobre, cobalto níquel e manganês (nódulos polimetálicos). *In*: Amaral C.A.B. (ed.). *Recursos minerais da margem continental brasileira e das áreas oceânicas adjacentes: relatório final*. Petrobras, Projeto REMAC, 10, Rio de Janeiro, p.: 73-91.

Yesson C., Clark M.R., Taylor M.L., Rogers A.D., 2011. The global distribution of seamounts based on 30 arc seconds bathymetry data. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, **58**(4):442-453.

9.1 ANEXO - The 9th International Conference on the analysis of geological and environmental materials. – Geoanalysis 2015.

| Abstracts | 82 POSTER SESSION

P-06
Characteristics of marine Co-rich ferromanganese crusts of the South Atlantic through the distribution of the rare earth elements

J.O.C. PESSOA ^{1,2}, A.P.M.G. BARANDAS ¹, R.P. Xavier ²

¹ CPRM (Geological Survey of Brazil)
² UNICAMP (University of Campinas)

The study of rare earth elements became important from the mineralogical and economic aspect, from 1839 when there was the first studies of its most important features as economic sources: minerals bastnasite, monazite, loparite, and lateritic clays. The main phases of Co-rich crusts are Fe-bearing vernadite and Fe-oxi-hydroxides. Thick crusts may contain carbonate-fluorapatite (CFA) as well as low amounts of quartz and feldspar.

There are earth elements are incorporated into applications such as superconductors, miniaturized magnets, catalysts used in refining various products, components for hybrid cars and in cathode ray tubes for televisions and computers.

The uses mentioned above and the growing demand for rare earth elements for this type of applications, the Rio Grande Seamount, South Atlantic, arises an great strategic political and economic and is located outside the 200 nautical miles off the Brazilian exclusive economic zone (an International areas). One of the possible sources of rare earth elements are cobalt-rich seamount ferromanganese crusts in Rio Grande Seamount.

Determination of rare earth elements and Y by ICP-MS analysis will be presented and evaluated in this work with support of petrographic lamination (and reflected polarized light), Scanning Electron Microprobe (SEM), X-ray Diffraction (XRD) and X-ray

Fluorescence (XRF). Typical patterns of rare earth elements in crusts and polymetallic nodules of marine environment are classified on: Mn hydrothermal deposits, Fe-Mn crusts hydrogenetic, Fe-Mndiagenetic Nodule, Fe-Mn crust phosphate and Fe-Mn Nodule hydrogenetic, in accordance with the positive and negative anomalies of Ce and Y.

The formation of crusts is usually ascribed to the oxidative scavenging of Ce and its preferential removal from seawater by hydrous Fe-Mn oxides. The close association of Ce and Fe corroborates the role of hydrous Fe oxides as an oxidative scavenger from seawater. In recently published work has suggested that the rare earth elements present in environments containing crusts and polymetallic nodules are formed during the process of chemical precipitation of oxides and hydroxides of Fe and Mn, with Ce positive anomaly.

In this study the rare earth elements and Y were normalized relative to PAAS method (Australian Post Archean shale) and can be noticed that most presented as a result of the predominance of positive anomalies in Ce and Y.

Behavior that characterizes the polymetallic crusts formed in this region would be hydrogenetic. And compared to other international marine environments (as compared to the Eastern Pacific, South China Sea, Pacific NE) the mean values are satisfactory.