

ORIGEM E CONDIÇÕES REDOX DE FORMAÇÃO DAS CROSTAS DE FE E MN DO MONTE SIRIUS: UM ESTUDO COMPARATIVO COM OUTRAS CROSTAS DA ELEVAÇÃO DO RIO GRANDE

Emilio Evo Magro Correa Urbano¹; Marcos Nóbrega II²; Joana Reis Magalhães²; Eduardo Duarte Marques²;
Julio Lombello²; Jonathan Rojas²

1 – Departamento de Geologia. Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Morro do Cruzeiro Campos Morro Do Cruzeiro s/n - Bauxita, Ouro Preto - MG, 35400-000. E-mail: emilio.urbano@ufop.edu.br

2 - Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, Superintendência Regional de Minas Gerais. Av. Brasil, 1731 - Funcionários, Belo Horizonte - MG, 30140-002. E-mail: marcos.nobrega@sgb.gov.br; joana.magalhaes@sgb.gov.br; eduardo.marques@sgb.gov.br; julio.lombello@sgb.gov.br; jonathan.rojas@sgb.gov.br

Abstract: Over the past decade, Fe-Mn crusts from the Rio Grande Rise (RGR) have been extensively studied to better understand their genesis and characteristics. This work aims to contribute by characterizing the formation processes of Fe-Mn crusts from Sirius Mount. Two distinct groups of crusts were identified based on their Rare Earth Element (REE) concentrations. Group 1 showed REE_{PAAS} values < 10, slight enrichment of heavy REEs, negative Ce anomalies, positive La and Y anomalies, and a diagenetic origin. Group 2 exhibited REE_{PAAS} values > 10, a strong positive Ce anomaly, a negative Y anomaly, and a hydrogenetic origin. As in other studies, our results indicate that deep-water crusts are predominantly hydrogenetic and weakly phosphatized, whereas shallow-water crusts underwent more intense diagenetic processes and phosphatization. The positive Ce anomalies correlate with Oxygen Minimum Zones (OMZs) and high primary productivity. Finally, the results contribute to a better understanding of the origin and evolution of the RGR crusts.

Palavras-chave: Elevação do Rio Grande; Monte Sirius; Crostas de Fe e Mn; Elementos Terras Raras; Zona de Mínimo Oxigênio.

1. INTRODUÇÃO

As crostas de Fe e Mn são rochas sedimentares químicas encontradas no fundo dos oceanos com espessura que pode variar de poucos milímetros a 25 cm (Lusty et al., 2018). Elas possuem ampla distribuição geográfica, com depósitos importantes nos oceanos Pacífico, Índico e Atlântico, incluindo a costa brasileira (Lusty & Murton, 2018). Os depósitos minerais submarinos são divididos em três categorias: depósitos de sulfetos maciços de fundo, nódulos de Fe e Mn e crostas de Fe e Mn.

As amostras usadas neste estudo foram coletadas pelo Serviço Geológico do Brasil (SGB/CPRM) durante o Programa de Prospecção e Exploração de Recursos Minerais da Área Internacional do Atlântico Sul e Equatorial (PROAREA) que vem sendo desenvolvido desde 2009 na ERG (Figura 1). O estudo dessas crostas é relevante devido à sua importância econômica e às informações paleoceânicas preservadas em sua geoquímica (Lusty et al., 2018). Além disto, as altas concentrações nas crostas de elementos críticos para a transição energética, como Co, Ni, V, Th e ETRs, aumentam a sua relevância.

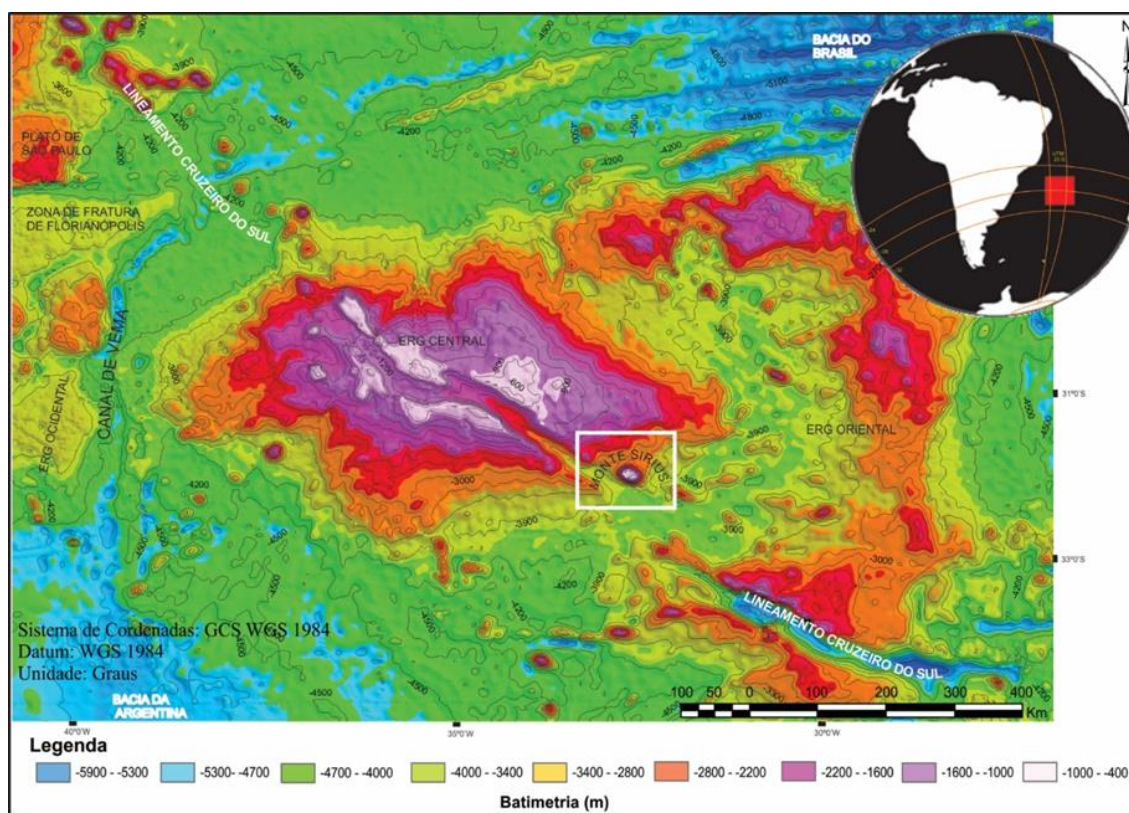


Figura 1. Mapa de localização da ERG com o Monte Sirius no centro.

O objetivo principal deste trabalho é caracterizar os processos de formação das crostas de Fe e Mn provenientes da ERG e as condições redox do meio através de sua composição geoquímica. Os ETR são especialmente úteis neste sentido devido à sua capacidade de adsorção e preservação em colóides de óxidos e hidróxidos de Fe e Mn (Bau & Dulski, 1996; 2014). Apesar das pesquisas sobre depósitos minerais submarinos terem experimentado grandes avanços nas últimas décadas, somente nos

últimos 5 anos foram realizados os primeiros trabalhos em partes da costa brasileira (e.g. Benites et al. 2021, 2023; Matos et al., 2023; Sousa et al., 2021).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras estudadas foram coletadas durante o projeto MD187/PROERG em 2011 no Monte Sirius. Foram realizadas 7 dragagens entre as profundidades médias de 835 a 2386 m que resgataram cerca de 1,1 toneladas de amostras

(Tabela 1 e Figura 2). Além disto, o comprimento das dragagens variou de 185 a 2132 m. Em seguida, estas amostras foram descritas e classificadas em relação ao seu tipo.

As amostras mais representativas selecionadas para as análises geoquímicas de rocha total foram enviadas para o laboratório Acme Analytical no Canadá. Os elementos maiores foram analisados por FRX e os elementos menores e traços por ICP-MS.

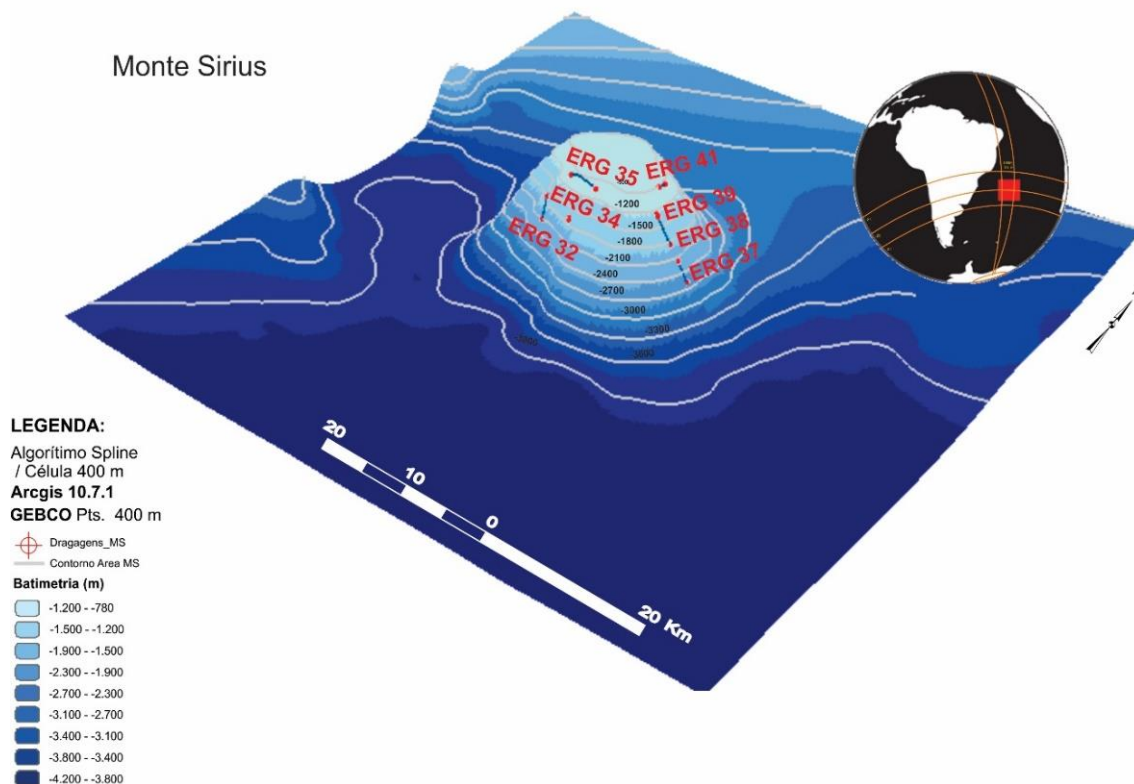


Figura 2. Mapa de localização das dragagens no Monte Sirius.

Tabela 1. Dados das dragagens realizadas no Monte Sirius pela CPRM.

Dragagem	Profund. Média (m)	Profund. Início (m)	Profund. Final (m)	Dif. Prof. (m)	Comprim. (m)	Massa recup. (kg)
ERG041_L2	835	840	830	10	1.306	154
ERG035_L2	950	1.050	850	210	2.132	52
ERG039_L2	1.195	1.240	1.150	90	185	57
ERG034_L2	1.605	1.631	1.579	52	236	90
ERG038_L2	1.749	1.798	1.700	98	1.991	132
ERG032_L2	2.021	1.692	2.350	658	1.416	320
ERG037_L2	2.386	2.638	2.134	504	2.074	295

3. RESULTADOS

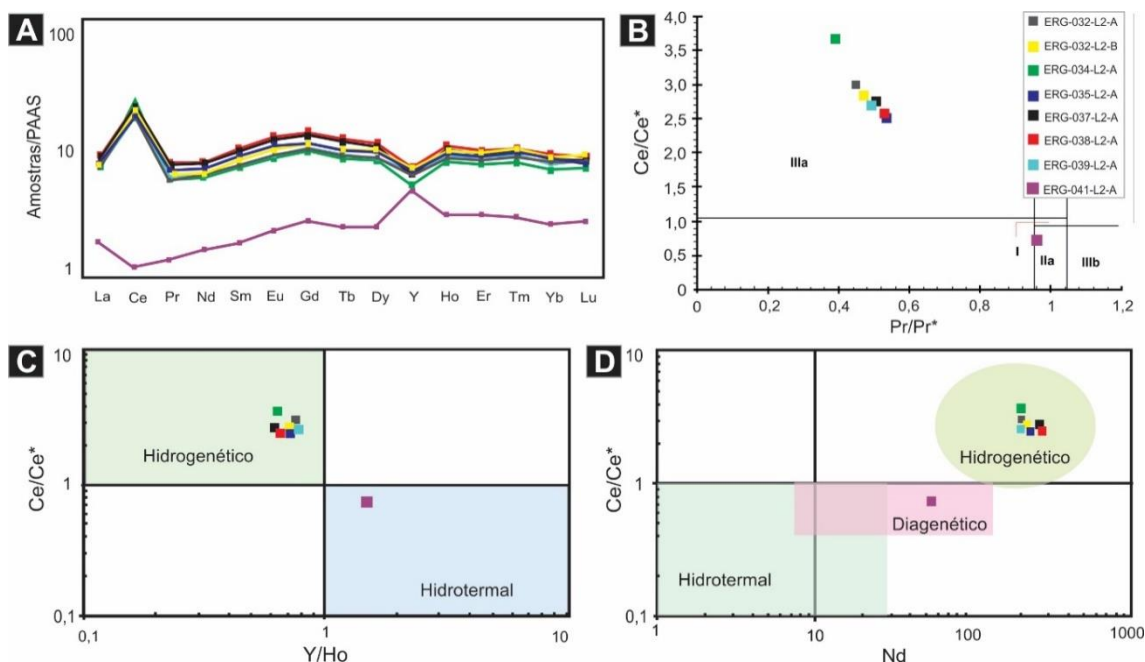
As amostras do Monte Sirius apresentam espessura máxima variando de 2 a 6 cm, teores de P_2O_5 entre 16,30 e 0,87%, são do tipo film-like e/ou plate-like e apresentam textura superficial que varia entre suave, irregular, polida e botroidal (Tabela 2). Já a textura interna geralmente é laminada e, eventualmente, com preenchimentos de óxidos de Fe e Mn e venulações de apatita. Seu substrato pode ser

formado por rochas carbonáticas, fosforitos e rochas vulcânicas intemperizadas.

As amostras do Monte Sirius apresentam dois padrões de distribuição dos ETR_{PAAS} . O Grupo 1 (amostra ERG-041-L2-A) apresenta $ETR_{PAAS} < 10$ e um leve enriquecimento de ETR pesados (Figura 3A), além de anomalias positivas de La e Y e negativa de Ce. Já o Grupo 2 apresenta $ETR_{PAAS} \approx 10$, padrão geral horizontalizado, anomalia positiva de Ce e anomalia negativa de Y.

Tabela 2. Características das amostras de crostas de Fe e Mn do Monte Sirius.

Amostra	Espes. máx. (cm)	P ₂ O ₅ (%)	Tipo	Textura superficial	Textura interna	Substrato
ERG-041-L2-A	2,0	16,30	Film-like	Suave a irregular	Laminada a maciça	Rocha carbonática fosfática com porções de brecha lítica
ERG-035-L2-A	6,0	1,12	Plate-like	Suave a polida	Laminada, preenchida com óxidos de Fe-Mn, venulações de CFA	Rocha carbonática-fosfática
ERG-039-L2-A	2,0	1,43	Plate e nodule-like	Botroidal suave	Laminada, venulações de CFA	Basalto intemperizado e rocha carbonática
ERG-034-L2-A	3,0	0,91	Film-like	Botroidal	Laminada a acamadada	Rocha vulcânica intemperizada
ERG-038-L2-A	5,0	0,96	Plate-like	Botroidal suave	Laminada	Rocha carbonática
ERG-032-L2-A	2,5	1,18	Plate e fim-like	Botroidal	Laminada, preenchida com óxidos de Fe-Mn, venulações de CFA	Rocha vulcânica alterada e rocha carbonática-fosfática
ERG-032-L2-B	2,5	0,93	Plate e fim-like	Botroidal	Laminada, preenchida com óxidos de Fe-Mn, venulações de CFA	Rocha vulcânica alterada e rocha carbonática-fosfática
ERG-037-L2-A	3,0	0,87	Film-like	Botroidal	Laminada, preenchida com óxidos de Fe-Mn, venulações de CFA	Rocha vulcânica intemperizada e rocha carbonática



classificada como hidrotermal (Figura 3C), ela também é classificada como diagenética (Figura 3D), o que é corroborado pelos dados de Benites et al. (2022; 2023) (Figura 4). Já as amostras do Grupo 2 são classificadas como hidrogenética em todos os diagramas.



Fe/Mn e concentrações anômalas de Co. Os metais dessas crostas vêm da regeneração de nutrientes na produtividade biológica local e massas de água oceânicas.

A profundidade crítica de fosfatização para a região da ERG ocorre entre 600 e 1500 m de profundidade (Benites et al., 2023), o que é concordante em parte com os nossos dados (Tabela 1 e 2). Assim, as amostras que ocorrem entre 600 e 1500 m, ERG-041-L2-A, ERG-035-L2-A e ERG-039-L2-A, apresentam algum grau de fosfatização, sendo aquela coletada em profundidade mais rasa, ERG-041-L2-A (Grupo 1), com maior intensidade de fosfatização (16,3 % de P_2O_5). Já as amostras coletadas em profundidades superiores à 1500 m, apresentam menos do que 1% de P_2O_5 (Tabela 1 e 2). A única exceção deste padrão é a amostra ERG-032-L2-A que, apesar de ter sido coletada à uma profundidade média de 2021 m, apresenta 1,18 % de P_2O_5 .

Contudo, a baixa concentração de P_2O_5 nas amostras do Grupo 2, coletadas abaixo de 900 m, também pode sugerir que a profundidade crítica de fosfatização pode ocorrer de forma variável ao longo da região da ERG ou alguma inconsistência na coleta das amostras.

Curiosamente, a única amostra classificada como do tipo diagenética (ERG-041-L2-A, Grupo 1) é a que foi coletada em menor profundidade, possui maior concentração de P_2O_5 e apresenta padrão de distribuição dos ETR diferente das demais (Figuras 3, Figura 4, Tabelas 1 e 2). Essa amostra, do Grupo 1, apresenta uma pequena anomalia negativa de Ce que pode ser causada, na verdade, por uma anomalia positiva de La (figuras 3A e 3B). Já as amostras do Grupo 2 apresentam uma anomalia positiva de Ce bem-marcada. Isto indica que as amostras do Grupo 2 formaram-se em ambiente anóxico, enquanto a amostra do Grupo 1 não se formou, necessariamente, em ambiente oxidante ou suboxidante. A formação de crostas em ambientes com baixa concentração de O_2 é coerente com o modelo proposto por Lusty et al. (2018) associado à Zonas de Mínimo Oxigênio (ZMO).

A tabela 3 apresenta o resumo de massas de água do Atlântico Sul (Benites et al., 2023), como a profundidade, oxigênio dissolvido e temperatura. A crosta de Fe e Mn diagenética, Grupo 1, se formou em massa de água com cerca de ~5,1 ml/L O_2 dissolvido. Já as crostas hidrogenéticas se formaram em massas de água com ~4,2 a 6,2 ml/L O_2 , o que é correlacionável com o aumento da produtividade orgânica primária em águas rasas. Contudo, é possível que as atuais características das massas de água oceânicas não sejam as mesmas do momento de formação das crostas devido a mudanças ocorridas nos último 50 Ma. Portanto, são necessárias mais informações para fazer essas correlações.

Em relação à taxa de crescimento das crostas de Fe e Mn, Benites et al. (2020) estipula para o topo da Elevação do Rio Grande (ERG), em águas mais rasas, como variando entre 0,5 e 2,5 mm/Ma. Já Goto et al (2017) defende uma taxa variando entre 0,5 e 3 mm/Ma para deposição de crostas em águas profundas e que é coincidente em parte com as taxas encontradas por Benites et al (2023) para a ERG, que variam de 0,86 e 4,65 mm/Ma. As taxas de crescimento das crostas de Fe e Mn no Monte Sirius não foram estabelecidas, mas é possível que sigam um padrão semelhante ao descrito para a ERG.

As duas gerações de crostas de Fe e Mn contrastam significativamente em mineralogia, composição química e processos de formação, sendo a origem da fosfatização associado ao evento que ocorreu no Mioceno (Hein et al., 1993). Neste caso, a fonte para o fósforo seria a produtividade primária e estariam relacionadas à ZMO, o que também é sugerido para a ERG (Benites et al., 2021).

Estudos mostram que a partição dos ETR durante a precipitação de oxihidróxidos de Fe(III) (Goethita) e óxidos de Mn(IV) (Vernadita) gera fracionamento entre a parte sólida e sua solução, resultando em anomalias para elementos sensíveis e não sensíveis à redução/oxidação. Desta forma, as crostas hidrogenéticas de crescimento lento

apresentam anomalia positiva de Ce, enquanto crostas de crescimento rápido podem ter anomalia negativa (Kuhn et al., 1998). Isto indica que a amostra do Grupo 1 passou por um processo de crescimento rápido, enquanto as crostas do Grupo 2 tiveram um processo de crescimento lento (Figura 3).

Tabela 3. Características das massas de água do Atlântico Sul (Benites et al., 2023).

Massa de Água Oceânica	Profundidade (m)	Oxigênio Dissolvido (ml/L02)	Temperatura (C°)
AT – Água Tropical	0-200		>18
ACAS – Água Central do Atlântico Sul	1 00-600	~5,1	6 a 18
AIA- Água Intermediária Antártica	800-900	~5,3	2,5 a 6
ACC – Corrente Circumpolar Antártica	11 00-1 600	~4,2	
APAN – Água Profunda do Atlântico Norte	1 600-3500	~6,2	3,44 a 5,09
AAF – Água de Fundo Antártica	>3500	~5,5	-1

Segundo Benites et al. (2020), crostas fosfatizadas da ERG mostram tendência crescente de Pr ao Y, leve declínio de Lu, anomalia positiva de Y e Gd, e variável, porém na maioria dos casos, anomalia negativa de Ce. Esse padrão se reflete nas amostras deste estudo. Ainda de acordo com a referência, a anomalia negativa de Ce indica enriquecimento em carbonato-fluorapatita, comum em fosforitos submarinos, refletindo condições subóxicas de fosfatação (Tabelas 2 e 3). Isso ainda é acompanhado por uma concentração média de Ce que cresce de 303 ppm, nas crostas fosfatizadas, para 1287 ppm nas crostas não fosfatizadas. Tais padrões são concordantes com os padrões da amostra ERG-041-L2-A, que possui uma concentração

média de Ce muito baixa em relação à média das amostras restantes (95,9 ppm diante da média de 1.611 ppm do Grupo 2) e um teor relativamente elevado de P₂O₅ (Tabela 2). Em relação às taxas de deposição das crostas de Fe e Mn comentadas como sendo mais altas para as crostas fosfatizadas de águas mais rasas, parecem estar relacionadas à produtividade primária elevada junto à ZMO e à massa de água (ACAS) ricas em nutrientes (Figura 5). Em águas profundas, onde há maior disponibilidade de oxigênio dissolvido, a deposição ocorre sob condições oxidantes e massas de água pobres em nutrientes, favorecendo crostas hidrogenéticas sem fosfatos.

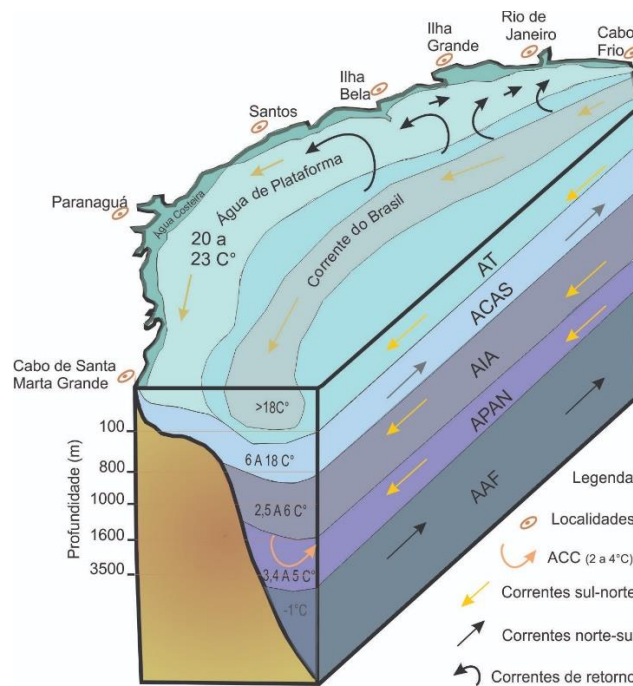


Figura 5. Esquema ilustrando a distribuição de massas de água no entorno da região estudada. AT – Água Tropical, ACAS - Água Central do Atlântico Sul (100-800 m e ZMO ~5,1 ml/LO₂), AIA- Água Intermediária Antártica (800-1100 m, ZMO ~5,3 ml/LO₂), ACC – Corrente Circumpolar Antártica (1100-1600 m, ZMO ~4,2 ml/LO₂), APAN – Água Profunda do Atlântico Norte (1600-3500 m, ZMO ~6,2 ml/LO₂) e AAF – Água de Fundo Antártica (>3500 m, ZMO ~5,5 ml/LO₂). Fonte: Modificado de Matsuura (1986).

5. CONCLUSÃO

Os resultados deste estudo confirmam a existência de dois grupos distintos de crostas de Fe e Mn Monte Sirius formados por diferentes processos. As crostas origem hidrogenética ocorrem predominantemente em águas profundas (950 a 2500 m), apresentando baixa fosfatização e anomalias positivas de Ce, características de ambientes oxidantes. Possivelmente estas crostas são enriquecidas em metais críticos (Co, ETR, Pt) e de crescimento lento. Em contraste, a crosta diagenética é intensamente fosfatizada, está associada a águas rasas (< 900 m), com maior conteúdo de P₂O₅ (até 16,3%) e anomalias negativas de Ce.

Possivelmente esta categoria de crosta é enriquecida em Mn, Ni e fluorapatita, refletindo processos biológicos ligados a Zonas de Mínimo Oxigênio (ZMO) durante o Mioceno. A profundidade crítica de fosfatização (600–1500 m) foi respeitada em parte, tendo ocorrido de fato em profundidades menores do que 900 m. As

assinaturas geoquímicas, incluindo a razão Y/Ho e as anomalias de Ce, corroboram a influência de massas de água com diferentes teores de oxigênio dissolvido (~4,2–6,2 ml/L) na formação dessas crostas, embora mudanças paleoceanográficas nos últimos 50 Ma exijam cautela na interpretação.

A produtividade primária e a dinâmica das ZMOs aparecem como fatores-chave na distribuição de elementos, com crostas rasas refletindo maior aporte biogênico e fosfatização, enquanto as profundas registram condições mais redutoras e crescimento lento. Estudos futuros, incluindo datações precisas e análises mineralógicas detalhadas, são necessários para esclarecer as discrepâncias observadas e refinar os modelos genéticos propostos.

Agradecimentos

Os autores expressam sua gratidão ao Serviço Geológico do Brasil (SGB) pelo suporte na aquisição e tratamento dos dados, assim como à Universidade Federal de Ouro Preto pelo apoio no processamento das informações.

5. REFERENCES

- BAU, M.; DULSKI, P. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precambrian Research*, v. 79, p. 37–55, 1996.
- BAU, M. et al. Discriminating between different genetic types of marine ferro-manganese crusts and nodules based on rare earth elements and yttrium. *Chemical Geology*, v. 381, p. 1–9, 2014.
- BENITES, M. et al. Genesis and evolution of ferromanganese crusts from the summit of Rio Grande Rise, Southwest Atlantic Ocean. *Minerals*, v. 10, p. 1–36, 2020.
- BENITES, M. et al. Miocene phosphatization of rocks from the summit of Rio Grande Rise, Southwest Atlantic Ocean. *Paleoceanography and Paleoclimatology*, v. 36, n. 9, p. 1–24, 2021.
- BENITES, M. Controls on the chemical composition of ferromanganese crusts from deep-water to the summit of the Rio Grande Rise, South Atlantic Ocean. *Marine Geology*, v. 462, p. 1–19, 2023.
- GOTO, K. T. et al. Paleoceanographic conditions on the São Paulo Ridge, SW Atlantic Ocean, for the past 30 million years inferred from Os and Pb isotopes of a hydrogenous ferromanganese crust. *Deep-Sea Research. Part II: Topical Studies in Oceanography*, v. 146, p. 82–92, 2017.
- HEIN, J. et al. Two major Cenozoic episodes of phosphogenesis recorded in Equatorial Pacific seamounts deposits. *Paleoceanography*, v. 8, p. 293–311, 1993.
- KUHN, T. et al. Origin of negative Ce anomalies in mixed hydrothermal-hydrogenetic Fe–Mn crusts from the Central Indian Ridge. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 163, n. 1–4, p. 207–220, 1998.
- LUSTY, P. A.; MURTON, B. J. Deep-ocean mineral deposits: metal resources and windows into Earth's processes. *Elements: An International Magazine of Mineralogy, Geochemistry, and Petrology*, v. 14, n. 5, p. 301–306, 2018.
- LUSTY, P. A.; HEIN, J. R.; JOSSO, P. Formation and occurrence of ferromanganese crusts: Earth's storehouse for critical metals. *Elements*, v. 14, n. 5, p. 313–318, 2018.
- MATSUURA, Y. Contribuição ao estudo da estrutura oceanográfica da região sudeste entre Cabo Frio (RJ) e Cabo de Santa Marta Grande (SC). *Ciência & Cultura*, v. 38, n. 8, p. 1439–1450, 1986.
- SOUSA, I. et al. Mineralogy and chemical composition of ferromanganese crusts from the Cruzeiro do Sul Lineament – Rio Grande Rise, South Atlantic. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 108, p. 1–18, 2021.
- TAYLOR, S. R.; MCLENNAN, S. M. The continental crust: its composition and evolution; an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks. Oxford: Blackwell, 1985. 312 p.