



Crostras Ferromanganíferas do Atlântico Central

Patrícia Isabel Sancho Tavares da Conceição

Ciências da Terra, da Atmosfera e do Espaço
Processos Geológicos

Professor Doutor José António Paulo Mirão

Évora, 9 de Abril de 2013

Resumo

A exploração dos montes submarinos a sul dos Açores na campanha EMEPC/Açores/G3/2007 permitiu a recolha de 30 crostas ferromanganíferas nos montes submarinos Atlantis, Great Meteor, Small Hyeres, Irving, Plato e ainda na Zona da Fratura Leste dos Açores. Estas foram as primeiras amostras de crostas de Fe-Mn recolhidas nestes montes. As crostas de Fe-Mn foram analisadas utilizando vários métodos analíticos. Texturalmente as crostas são bastante homogéneas, mostrando as texturas típicas deste tipo de ocorrências. A razão Fe/Mn, os padrões e concentrações de terras raras, e a grande homogeneidade das crostas permite afirmar que todas elas são de origem hidrógena, precipitando lentamente a partir da água do mar. Embora o conteúdo em Fe e Mn das crostas seja consistente com os dados disponíveis para o Atlântico, a concentração média de Co é comparável aos valores médios do Pacífico. O Cu e o Ni apresentam valores inferiores aos deste oceano.

Abstract

Co-rich Fe-Mn Crusts from the Central Atlantic Ocean

The exploration of seamounts south of the Azores during the EMEPC/Açores/G3/2007 campaign allowed the collection of 30 Fe-Mn crusts from the Atlantis, Great Meteor, Small Hyeres, Irving and Plato seamounts, as well as from the East Azores Fracture Zone. These were the first samples of Fe-Mn crusts studied for these seamounts. The Fe-Mn crusts were analyzed using multiple analytical methods.

The crusts are fairly homogeneous, showing typical textures for this type of occurrences. The Fe/Mn ratio, patterns and concentrations in rare earth elements, and the great homogeneity of the crusts lead to the conclusion that they have a hydrogenetic origin, precipitating directly from the seawater. Although the content in Fe and Mn of the crusts is consistent with data available for the Atlantic, the mean concentration of Co is comparable to the average values for the Pacific. Cu and Ni show lower values than the ones known for the Pacific.

Agradecimentos

O meu primeiro agradecimento vai para o Professor Doutor Manuel Pinto de Abreu e para o Professor Doutor Nuno Lourenço, por me terem incentivado e dado todas as condições para que levasse este trabalho a bom termo. Ao meu orientador, Professor Doutor José Mirão, por ter aceite a orientação deste trabalho sem me conhecer e por todo o apoio que me deu durante a tese.

Trabalhar com uma equipa como a que existe e existiu na EMEPC é uma benção e um pesadelo. É magnífico trabalhar com uma equipa dinâmica, trabalhadora e entusiasta, especialmente quando se pode chamar Amigos à maioria dos colegas de trabalho. Por outro lado, num ambiente assim, é muito mais fácil dedicarmo-nos a todo o trabalho conjunto que há para fazer, e arranjar desculpas para procrastinar indefinidamente um trabalho solitário como é um trabalho de investigação e de produção de uma tese. E o trabalho na EMEPC nunca acaba... Também por isso, um agradecimento especial a quem na EMEPC está sempre disposto a “segurar as pontas” e “levar o barco para a frente” em prol dos outros, e que nestes últimos tempos o fez também por mim.

Ao Nuno Lourenço (agora sem direito a professor ou a doutor!) obrigada por nunca teres deixado de me incentivar (leia-se chatear!), de me chamar à razão e de me relembrares as prioridades, mesmo quando isso implicava que ficasses tu com alguma da minha carga. À Raquel Costa retribuo palavra por palavra o agradecimento que ela me fez há muitos anos atrás na sua tese de mestrado, ainda que por razões ligeiramente diferentes: “À Raquel Costa qualquer palavra de agradecimento é insuficiente. Todo o seu apoio profissional e pessoal contribuíram para superar muitas dificuldades ao longo deste trabalho, cujo resultado é, em parte, fruto do seu enorme entusiasmo e dedicação.” Ao Pedro Madureira pela disponibilidade que me proporcionou nesta última fase, pela cuidada revisão final do texto e pelas muitas e importantes sugestões. Ao Miguel Souto e ao Luís Bernardes pela ajuda com algumas das imagens.

Ao Ca-zé e ao Pedro, meus portos de abrigo, não há palavras suficientes nem termos apropriados para vos agradecer! Por isso agradeço apenas o fato de existirem. Sem vocês nada disto faria sentido!

1 - Introdução.....	10
1.1 - O Projeto de Extensão da Plataforma Continental Portuguesa	10
2 – Enquadramento	13
2.1 – Os Montes Submarinos.....	13
2.2 – Enquadramento Geológico	13
2.3 - As Crostas de Fe-Mn ricas em Co nos fundos oceânicos	18
2.3.1 - Ocorrência	18
2.3.2 - Distribuição mundial	21
2.3.3 – Perspetiva Histórica.....	23
2.3.4 - Potencial económico, tecnologia e recursos.....	23
2.3.5 - Estudos paleoclimáticos e de paleocorrentes	26
2.3.6 – Génese das Crostas	27
2.3.6.1 - Mecanismos de concentração dos metais nas crostas	27
3 - As Crostas de Fe-Mn recolhidas no Cruzeiro EMEPC/G3/2007	36
4 - Caracterização mineralógica e textural das crostas de Fe-Mn dos montes submarinos a sul dos Açores.....	40
4.1 - Descrição macroscópica.....	40
4.2 - Petrografia	44
4.2.1 - Microscópio ótico.....	44
4.2.2 - Difracção de RX.....	48
4.2.3 - Análise química por microsonda electrónica	49
4.2.3 - Microscopia electrónica de varrimento (MEV)	56
5 – Geoquímica de rocha total das crostas de Fe-Mn ricas em cobalto estudadas	69
5.1 – Tratamento laboratorial e métodos analíticos.....	69
5.2 – Caracterização química das crostas de Fe-Mn	70
5.2.1 - Metais com potencial económico	73
5.2.2 – Terras Raras	75
5.3 - Co como geocronómetro	78
6 - Conclusões	84
7 - Trabalhos Futuros.....	86
8 - Referências Bibliográficas	88
<u>ANEXO A.1</u>	93
<u>ANEXO A.2</u>	96

Índice de Figuras

Figura 1 – O limite exterior da plataforma continental para além das 200 M.....	12
Figura 2 – Os montes submarinos estudados.	14
Figura 3 – Ampliação da zona onde se enraízam os montes submarinos estudados.....	15
Figura 4 – Reconstrução dos movimentos relativos entre a CMA e o hotspot.	18
Figura 5 – Mapa da <i>International Seabed Authority</i> –ISA.....	22
Figura 6 – Mapa da <i>International Seabed Authority</i> –ISA.....	22
Figura 7 – Perfil vertical do Mn dissolvido nos oceanos Atlântico e Pacífico.....	30
Figura 8 – Perfil vertical do Fe dissolvido nos oceanos Atlântico e Pacífico.	32
Figura 9 – Sumário dos processos químicos existentes na coluna de água.....	35
Figura 10 – Percurso da Campanha EMEPC/Açores/G3/2007.	37
Figura 11 – Fotografia da crosta de Fe-Mn do monte submarino Great Meteor.....	38
Figura 12 – Calhaus rolados de carbonatos recuperados pelas dragas.	39
Figura 13 – Gráfico de profundidade versus espessura para as crostas em estudo	39
Figura 14 – Fotografias dos aspetos texturais das crostas em amostra de mão.....	42
Figura 15 – Crostas de Fe-Mn em amostra de mão, e diferentes substratos.	43
Figura 16 – Microfotografias de lâminas delgadas polidas.	46
Figura 17 – Microfotografias de lâminas delgadas polidas.....	47
Figura 18 – Mapas de abundância EMPA efetuados na lâmina D10-14.....	52
Figura 19 – Perfil de abundância química da crosta D10-14.	53
Figura 20 – Perfis elementares para alguns elementos na amostra D22-005.....	54
Figura 21 – Gráficos de abundância química da crosta D22-005.....	55
Figura 22 – Imagens das microestruturas observadas no MEV	57
Figura 23 – Mapa de pormenor do topo da amostra D06-002 da EAFZ.....	59
Figura 24 – Análises pontuais em estrutura colomórfica da amostra D06-002	60
Figura 25 – Análises pontuais em estrutura colomórfica da amostra D28-006	62
Figura 26 – Perfis elementares em duas estruturas coloidais da amostra D10-014	64
Figura 27 – Mapa e localização das análises pontuais efetuadas na amostra D38-007 .	65
Figura 28 – Perfis elementares numa estrutura de crescimento da amostra D38-007....	66
Figura 29 – Diagrama mostrando a comparação entre as médias das crostas.....	74
Figura 30 – Gráficos de Terras Raras	76
Figura 31 – Diagrama triangular de Fe:Mn:(Co+Ni+Cu)x10.	78

Figura 32 – Taxas de crescimento da crosta D10-014.....	82
<i>Figura A-1.1</i> – Padrões difratométricos das amostras estudadas.	95

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Localização e profundidade das dragas da Campanha	36
Tabela 2 – Comparação das concentrações médias de metais em crostas.....	71
Tabela 3 – Cálculos das taxas de crescimento das crostas e respetivas idades	81
<i>Tabela A-2.1</i>	97
<i>Tabela A-2.1 (continuação)</i>	98
<i>Tabela A-2.2</i>	99
<i>Tabela A-2.2 (continuação)</i>	100
<i>Tabela A-2.3</i>	101
<i>Tabela A-2.3 (continuação)</i>	102

1 - Introdução

1.1 - O Projeto de Extensão da Plataforma Continental Portuguesa

Na sequência da III Conferência das Nações Unidas sobre o Direito do Mar, que decorreu entre 1973 e 1982, envolvendo mais de 160 Estados, foi aprovada a Convenção das Nações Unidas sobre o Direito do Mar (CNUDM). Esta convenção permite aos estados costeiros estender a plataforma continental para além das 200 milhas náuticas (M) (Artigo 76º e Anexo II da Convenção). De acordo com a CNUDM, a plataforma continental compreende o leito e o subsolo das áreas submarinas que se estendem em toda a extensão do prolongamento natural do seu território emerso, sendo a sua extensão determinada fundamentalmente com base na morfologia, espessura de sedimentos e natureza do substrato rochoso. Os dados de hidrografia, geofísica e geologia adquiridos pelos estados costeiros e reunidos na proposta de extensão da plataforma continental devem ser apresentados à Comissão de Limites da Plataforma Continental (CLPC) num prazo que não pode exceder 10 anos após a entrada em vigor da Convenção para o referido Estado.

A Convenção das Nações Unidas sobre o Direito do Mar (CNUDM) entrou em vigor em 1994 e é um dos tratados com maior número de Estados Partes. Portugal depositou o respetivo instrumento de ratificação no dia 3 de Novembro de 1997¹, tendo a Convenção entrado em vigor para o nosso país um mês depois. O facto de o artigo 76º e de o Anexo II da CNUDM não serem suficientemente detalhados de modo a permitir por si a execução dos projetos de extensão levou à publicação, no dia 13 de Maio de 1999, das *Scientific and Technical Guidelines of the Commission on the Limits of the Continental Shelf*. Em consequência, os Estados Partes acordaram em iniciar a contagem de 10 anos só a partir desta publicação². A data limite de Portugal para a

¹ Vidé Decreto do Presidente da República n.º 67-A/97, de 14 de Outubro, publicado no *Diário da República* n.º 238/97, Série I-A, 1.º Suplemento de 14 de Outubro de 1997; Resolução da Assembleia da República n.º 60-B/97, publicada no *Diário da República* n.º 238/97, Série I-A, 1.º Suplemento de 14 de Outubro de 1997.

² SPLOS/72: Decision regarding the date of commencement of the ten-year period for making submissions to the Commission on the Limits of the Continental Shelf set out in article 4 of Annex II to the United Nations Convention on the Law of the Sea in <http://daccess-dds-ny.un.org/doc/UNDOC/GEN/N01/387/64/PDF/N0138764.pdf?OpenElement>.

entrega do seu projeto de extensão foi assim determinada para o dia 13 de Maio de 2009 (Abreu et al., 2012).

A 17 de Janeiro de 2005 a Resolução do Conselho de Ministros nº 9/2005 criou a Estrutura de Missão para a Extensão da Plataforma Continental (EMEPC) com a missão de preparar uma proposta de extensão da plataforma continental de Portugal, para além das 200 M, para apresentação à CLPC das Nações Unidas bem como o acompanhamento do processo de avaliação de propostas pela CLPC.

No âmbito da preparação da proposta portuguesa a EMEPC preparou e realizou várias campanhas oceanográficas para a recolha de material geológico e hidrográfico. A primeira campanha, denominada EMEPC/Açores/G3/2007 decorreu entre Maio e Junho de 2007, visando a caracterização geoquímica dos fundos marinhos numa região do Atlântico a sul dos Açores. A campanha decorreu a bordo do Navio R/V Kommandor Jack, e teve como principais objetivos a amostragem geológica dos montes submarinos Atlantis, Plato, Hyeres, Irving e Great Meteor, através de dragagens.

As amostras de crostas ferromangáníferas recolhidas nesta campanha e que são objeto de estudo do trabalho que agora se apresenta ocorrem em montes submarinos. Estas são as primeiras crostas de Fe-Mn amostradas em alguns dos montes submarinos a sul dos Açores, vindo engrossar o baixo número de amostras deste tipo recolhidas em montes submarinos do Atlântico NE e Atlântico Central (Muiños et al. 2013), quando comparados com as numerosas ocorrências conhecidas no Pacífico.

A 11 de maio de 2009 a EMEPC entregou junto da Comissão de Limites da Plataforma Continental a proposta portuguesa onde consta o limite exterior da plataforma continental para lá das 200 M (figura 1). Ao longo desta tese iremos compreender melhor a importância que este projeto pode assumir para Portugal, no âmbito da futura exploração dos recursos minerais marinhos.

Atualmente cabe à EMEPC dar continuidade ao Projeto de Extensão da Plataforma Continental até à discussão da proposta pela CLPC, bem como a respetiva defesa durante o processo de discussão, tendo em vista a definição dos limites da área da plataforma continental estendida.

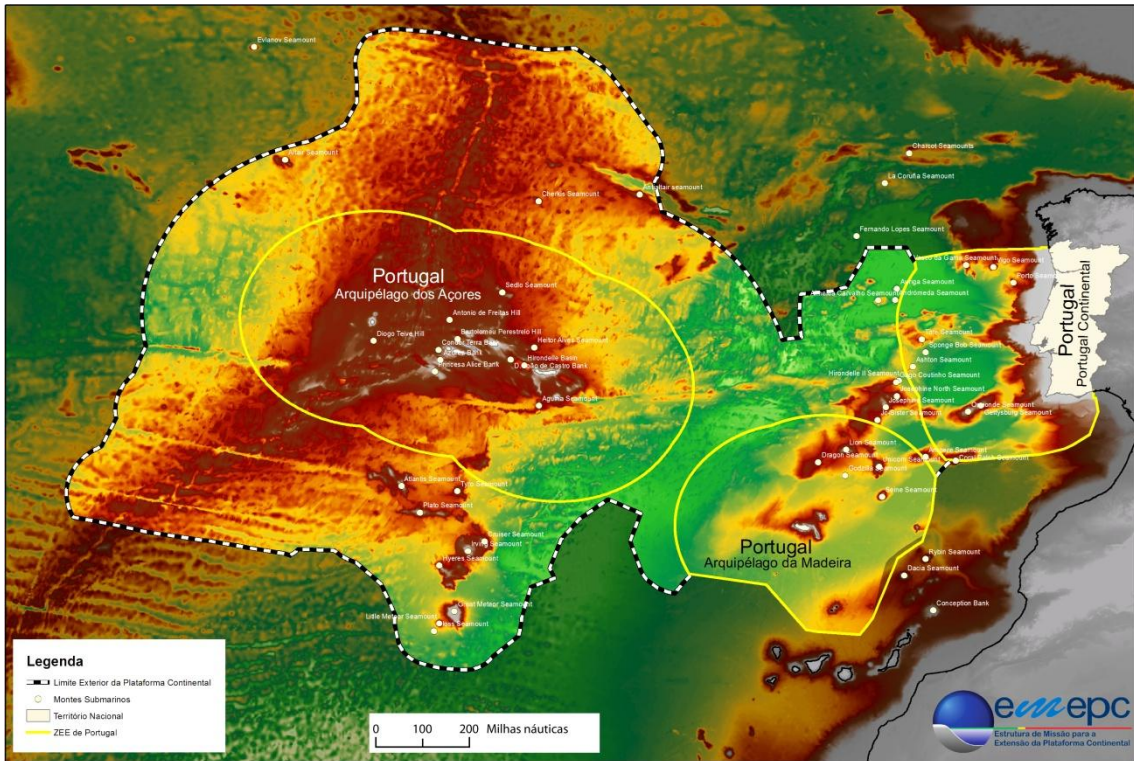


Figura 1 – O limite exterior da plataforma continental para além das 200 M, tal como foi entregue Comissão de Limites da Plataforma Continental

2 – Enquadramento

2.1 – Os Montes Submarinos

Os montes submarinos são formações que se elevam dos fundos oceânicos, não chegando à superfície. É geralmente aceite que um monte submarino, para assim ser considerado tenha de ter uma altura superior 1000 m. O número aproximado de montes submarinos é desconhecido e alvo de discussão, uma vez que a totalidade dos fundos oceânicos nunca foi cartografada com detalhe suficiente. Os números variam de cerca de 14 000 montes submarinos segundo Kitchingman & Lai (2007) até cerca de 100 000 de acordo com Wessel (2010).

Julga saber-se que existem mais montes submarinos no Pacífico do que no Atlântico, mas em ambos os oceanos, os montes são, por enquanto, mal conhecidos e estão pobremente cartografados. Por essa razão, o conhecimento da distribuição das crostas ferromangânicas (de ora em diante designadas por crostas de Fe-Mn), eventualmente ricas em cobalto em cada monte submarino é praticamente inexistente e a maioria das amostras existentes resulta de recolha por dragagens.

2.2 – Enquadramento Geológico

Os montes submarinos onde foram recolhidas as amostras deste estudo, situam-se a sul do Arquipélago dos Açores, entre 29°N e 34°N de latitude e 27°W e 31°W de longitude. São relevos oceânicos que se encontram enraizados na placa núbica, a leste da Crista Média-Atlântica (CMA) delimitados respetivamente a norte e a sul pelas zonas de fratura *Oceanographer* e *Atlantis*.

Diretamente a norte destes montes submarinos encontra-se a Zona de Fratura Leste dos Açores (*East Azores Fracture Zone* - EAFZ), fratura de direção E-W que define o bordo sul do *plateau* dos Açores. Nesta zona de fratura, que define um degrau morfológico de cerca de 1800 m entre o *plateau* dos Açores e as zonas abissais mais profundas a sul, foi também feita uma dragagem onde se recolheram crostas de Fe-Mn para este estudo (Figura 2).

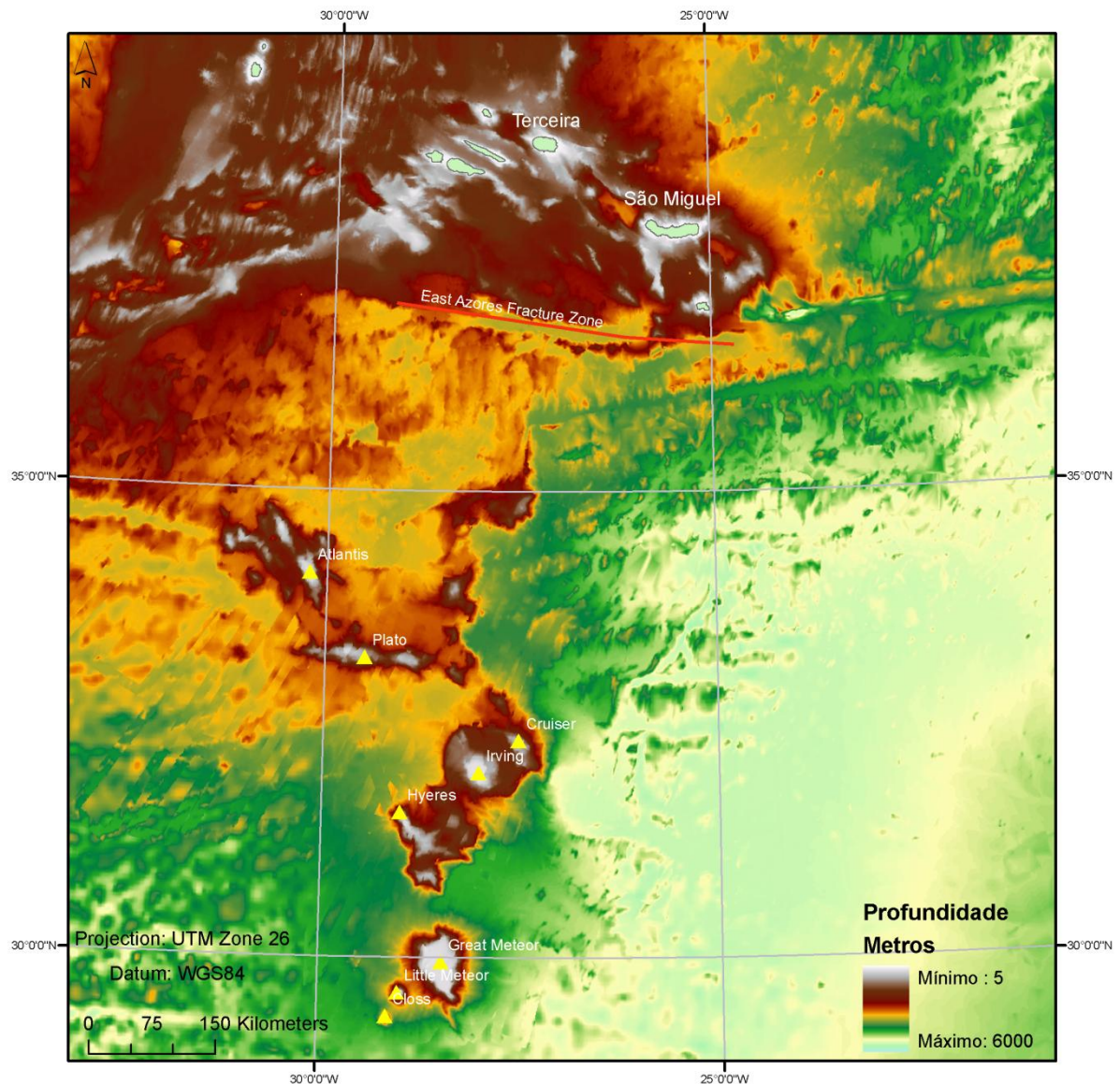


Figura 2 – Os montes submarinos estudados localizam-se a sul do Arquipélago dos Açores. Nesta figura está também a localização da Zona de Fratura Leste dos Açores.

Os montes submarinos assentam sobre uma área de fundo oceânico elevado, uma espécie de terraço, relativamente à planície abissal que na região atinge em média 5000 m de profundidade. Na Figura 3 é possível observar que estes relevos são compostos por vários grupos de montes submarinos, enraizados numa plataforma comum, cuja base se encontra a 3000 m de profundidade mas que nas imediações dos montes submarinos possui em média uma profundidade de 1500 m (Verhoef, 1984). Os montes submarinos têm por vezes topos planos (Irving, Hyeres, Great Meteor) e atingem profundidades bastante baixas (250-300 m). Apresentam geometrias variadas, alguns alongados com direções sub-paralelas às zonas de fratura circundantes, como o

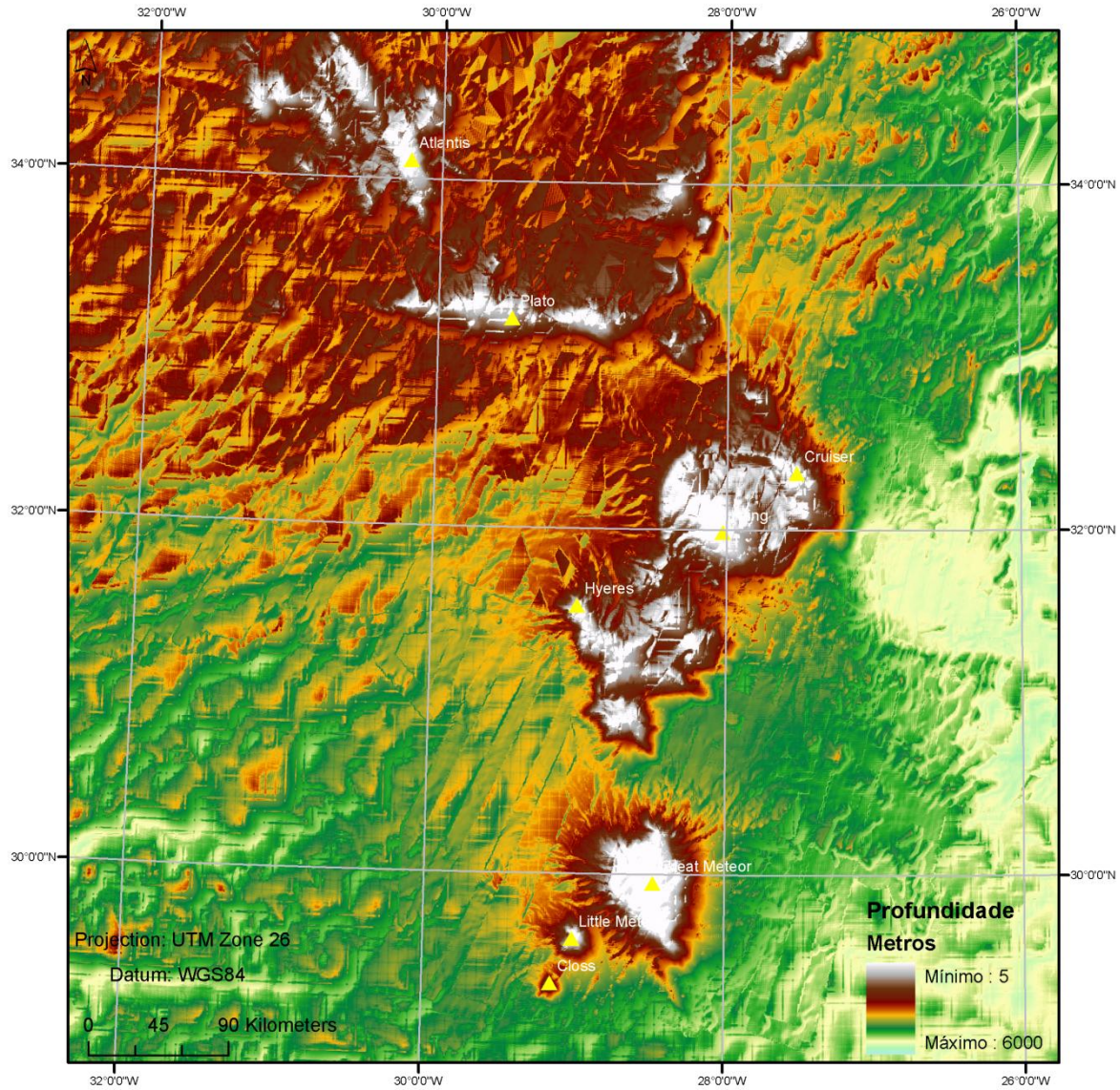


Figura 3 – Ampliação da zona onde se enraízam os montes submarinos estudados.

monte submarino Plato, ou em grupos, apresentando alongamentos segundo a direção aproximada NW-SE como o monte submarino Atlantis, ou o Hyeres. De norte para sul os montes com expressão mais significativa são o Atlantis, Plato, Cruiser, Irving, Hyeres (estes três últimos situam-se sobre um plateau comum, o Plateau Cruiser) e o Great Meteor. Este último é flanqueado a SW por dois montes submarinos de menores dimensões, o Little Meteor e o Closs.

A origem e idade deste conjunto de edifícios vulcânicos foi estudada e discutida por vários autores, mas em 1990 Tucholke & Smoot sintetizaram os dados anteriormente apresentados e com base em dados de batimetria multifeixe distinguiram grupos de montes submarinos, designadamente, de norte para sul, o grupo Tyro, Atlantis, Plato,

Cruiser e Great Meteor. Segundo estes autores, estas estruturas resultam do vulcanismo do hotspot *New England*, responsável também pela formação dos montes submarinos *Corner* e montes submarinos *New England*, situados à mesma latitude, na placa americana

Em 1983, Morgan tinha proposto outro modelo e sugerira a existência de hotspots distintos para a geração da cadeia de montes submarinos *New England*. Não obstante a ausência de dados isotópicos para amostras destes montes, Tucholke & Smoot (1990) estimaram as idades máximas para os montes submarinos amostrados neste estudo entre os 17 e os 76 Ma.

Tucholke & Smoot (1990) interpretaram os topos planos dos montes, os terraços morfológicos e o terraço existente na base do monte submarino Cruiser como tendo-se formado à superfície do mar. Estimaram as idades do início da sua formação a partir do conhecimento da sua profundidade atual, da idade da litosfera na base dos montes e da relação idade/profundidade considerada para a crosta oceânica do Atlântico. Os resultados apontam para o início da formação do monte submarino Cruiser há cerca de 76 Ma. De acordo com estes autores e considerando o modelo cinemático de Klitgord & Schouten (1986), a migração da placa africana para norte é responsável pela formação dos montes do grupo Tyro e por parte dos do grupo Plato há menos de 50 Ma e dos diferentes montes do grupo Atlantis entre os 31-40 Ma e os 42-48 Ma. Os autores defendem ainda que uma migração posterior para sul causou nova atividade volcânica e crescimento do Plato, Irving, Hyeres e, provavelmente, também do monte Cruiser, algures logo após os 25 Ma. Mais para sul, a idade do Great Meteor foi restringida entre os 11-16 Ma. Em 1984 Verhoef também tinha feito uma estimativa indireta da idade dos montes submarinos estudados, usando as relações entre a idade e a espessura da litosfera. Propôs uma idade para os montes do grupo do Cruiser de 65 Ma e idades entre os 47 Ma e os 38 Ma para os restantes montes. Mais tarde Verhoef et al. (1985) defenderam idades ainda mais recentes para estes montes, entre os 37 Ma e os 23 Ma.

Atualmente é aceite por vários autores que a plataforma dos Açores seja a expressão topográfica da interação de uma pluma mantélica com a crista média atlântica. A presença da pluma foi inferida através de estudos geofísicos (Anderson et al., 1973; Le Douaran & Francheteau, 1981; Vogt, 1976; Gente 1987; Thibaud et al., 1998; Bowin et al 1984; Cazenave et al.1992) e geoquímicos (Schiling, 1977; White et al., 1979; Bougault & Treuil, 1980; Yu et al., 1997; Dosso et al., 1999; Moreira et al. 1999). Ao

contrário de Tucholke & Smoot (1990), Gente et al. em 2003 propõem a contribuição de duas fontes mantélicas distintas para a formação dos montes submarinos de *New England* e dos montes amostrados neste trabalho. Com efeito, Gente et al. (2003) consideram uma origem comum entre estes últimos e a plataforma dos Açores. A presença de uma região de fundo oceânico contínuo e elevado entre a zona de fratura *Oceanographer* e Pico-Gloria até à plataforma dos Açores, com crosta anormalmente espessa favorece a relação genética entre estas estruturas. Similaridades como a topografia suavizada dos montes e a presença de estruturas de crista alongada semelhantes às observadas na plataforma dos Açores, sugerem a mesma história geológica. As estruturas mais superficiais dos montes submarinos, com exceção do grupo Atlantis, exibem orientações paralelas à crista Média Atlântica e/ou às zonas de fratura transformantes, implicando que a construção dos edifícios vulcânicos tenha tido um controlo litosférico.

A reconstrução cinemática até ao presente permite inferir que a interação crista-*hotspot* responsável pela formação da elevação que corresponde à cadeia de montes submarinos tenha tido início aos 85 Ma, resultando de uma maior atividade de magmatismo/vulcanismo, que se manteve especialmente ativa entre os 20 Ma e os 10 Ma. Esta atividade magmática anormal originou a plataforma relativamente suave, espessa e elevada que conhecemos hoje em dia, bem como uma assinatura geoquímica regional típica que se traduz pela presença de um manto enriquecido, provavelmente associado a uma pluma mantélica.

Na Figura 4, está esquematizado o modelo apresentado por Gente et al. (2003). A interação entre o manto enriquecido dos Açores e a CMA começou há cerca de 50 Ma e resultou na formação do monte submarino Great Meteor. A migração desta interação continuou para NE, ao longo do eixo da crista até à anomalia 6 (20 Ma) com a formação dos restantes montes submarinos a sul dos Açores, e dos primeiros estádios da formação do *Plateau* dos Açores, originados pelo mesmo manto enriquecido.

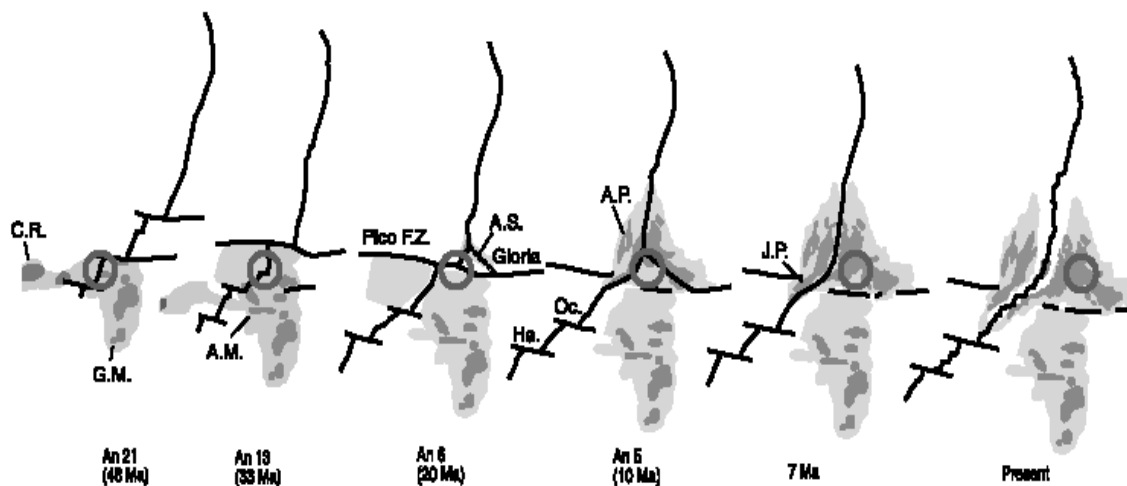


Figura 4 – Reconstrução esquemática dos movimentos relativos entre a CMA e o hotspot situado atualmente sob o Arquipélago, centrado sob a Ilha Terceira (adaptado de Gente et al., 2003). Pensa-se que a anomalia térmica (hotspot) tem 200km de diâmetro e aparece na figura como um círculo cinzento. C.R – Corner Rise, G.M. – Great Meteor seamount, A.M. – Atlantis seamount, A.S. – Açores spreading Center (Eixo da Terceira), A.P. Plateau dos Açores, Oc – Zona de Fratura Oceanographer, Ha – Zona de Fratura Hayes e J.P. – Plateau de Jussieu.

Entre as anomalias 6 e 5 (10 Ma) o *hotspot* está centrado no *Plateau* dos Açores e a sua interação com a CMA perde significância. Os autores assumem que o manto anômalo está presentemente centrado sob a Terceira.

No entanto é necessário determinar com novos dados isotópicos as idades destes grupos de montes para que seja determinada e compreendida a sua formação.

2.3 - As Crostas de Fe-Mn ricas em Co nos fundos oceânicos

2.3.1 - Ocorrência

As crostas de Fe-Mn ricas em Co ocorrem em flancos e terraços de montes submarinos, cristas e planícies onde a existência de correntes manteve as rochas libertas de sedimento pelo menos intermitentemente durante períodos de milhões de anos.

Os cumes dos montes submarinos estão muitas vezes cobertos por sedimentos, o que não permite a acumulação de crostas de Fe-Mn.

Os montes submarinos atuam como obstáculos nas planícies abissais, quebrando as correntes profundas e gerando novas correntes, muitas vezes mais energéticas. Estas

correntes aumentam a turbulência e a mistura de massas de água, criando por vezes, zonas de *upwelling* e zonas de alta produtividade à superfície. A matéria orgânica resultante da maior produtividade afunda e oxida ao longo da coluna de água, criando uma zona de oxigénio mínimo que age como reservatório para o manganês dissolvido, e para outros metais geralmente associados ao Mn, e diminui a velocidade de crescimento das crostas. A máxima concentração de Mn dissolvido na coluna de água coincide com a zona de mínimo oxigénio. Abaixo dessa zona, o aumento da concentração de oxigénio na coluna de água favorece a precipitação da mistura de partículas coloidais de oxihidróxidos de Fe-Mn.

As crostas de Fe-Mn mais comuns são hidrógenas, precipitando diretamente da água fria do mar sobre substratos rochosos e formando coberturas que podem ir até aos 260 mm de espessura. São potenciais recursos de Co, Ni, Mn, Pt, Te e outros metais bem como de informações paleoclimáticas. As condições químicas do meio favorecem a acumulação de crostas a profundidades entre os 400 e os 7000 m, com as crostas mais enriquecidas e espessas a profundidades de cerca de 800 a 2500 m, logo abaixo da zona de oxigénio mínimo (Hein et al, 2012). Estas profundidades variam regionalmente, uma vez que os vários oceanos apresentam profundidades das zonas de oxigénio mínimo diferentes. Processos gravíticos, cobertura sedimentar, *reefs* emergentes e submergentes, correntes, bem como a longitude, latitude e a profundidade controlam a distribuição e espessura das crostas nos montes submarinos.

O substrato rochoso onde se depositam as crostas é variado sendo do mais comum para o menos comum as brechas, basaltos, piroclastos, fosforitos, hialoclastitos, argilitos, e calcários (Hein et al., 2000). Devido à grande variedade de substratos as crostas tornam-se de muito difícil identificação e separação do substrato através de processos de deteção remota, como por exemplo os que se baseiam em diferenças de densidade ou na medição de velocidade das ondas P. A única propriedade física que permite a identificação de crostas numa área de fundo oceânico é a medição da radiação gama. A radiação gama emitida pelas crostas de Fe-Mn é bastante superior (475 netcounts/min) ao que é emitido pelos substratos mais comuns nos fundos oceânicos (101 netcounts/min para substratos sedimentares e 146 netcounts/min para basaltos) (Hein et al., 2000).

A média de densidade das crostas é de 1.3 g/cm^3 , a porosidade média é de 60% e a média de área de superfície é extremamente alta, $325 \text{ m}^2/\text{g}$. É esta conjugação de fatores que permite às crostas a adsorção de quantidades consideráveis de metais diretamente da água do mar. As crostas crescem a velocidades muito baixas, com valores que rondam em média os 1-6 mm/Ma para as hidrógenas (Hein et al., 2000), que se formam por adsorção dos elementos presentes na água do mar à temperatura ambiente (Glasby, 2006) e os 10 mm/Ma para as de origem hidrotermal, que se depositam de uma de duas formas: (1) diretamente de fluídos hidrotermais associadas a zonas de descarga hidrotermal ou de vulcanismo submarino (Glasby, 2006) ou (2) da associação entre atividade hidrotermal e a adsorção direta de metais a partir da água do mar em zonas onde a atividade hidrotermal é menos intensa, mas em que esta teve influência na sua deposição (Hein et al., 2000).

Texturalmente as amostras apresentam superfícies botroidais, muitas vezes alteradas para formas diferentes por erosão. Em corte podem mostrar segundo os termos de Hein et al. (2000) *layering*, com as camadas individuais a mostrarem texturas maciças e botroidais, laminadas colunares ou mosqueadas.

As crostas de Fe-Mn são misturas de 5 componentes: (1) oxi-hidróxidos de Mn e metais de transição derivados predominantemente da água do mar; (2) oxi-hidróxidos de Fe derivados predominantemente da água do mar; (3) uma componente detrítica (alumino silicatada) que resulta maioritariamente de fontes eólicas e erosão dos substratos rochosos; (4) uma componente fosfatada e finalmente; (5) uma componente biogénica residual que deriva da dissolução deste tipo de material (Hein et al., 2000). Estes componentes podem não estar todos presentes em todas as crostas ou não serem distinguíveis. Podem ainda existir como diferentes camadas dentro das crostas o que lhes confere uma aplicabilidade temporal além de espacial. À exceção da componente detrítica a composição das crostas é independente do substrato rochoso onde se encontram depositadas. O substrato das crostas não parece influenciar a sua composição (Hein & Morgan, 1999).

Em termos mineralógicos, a maioria dos compostos de ferro e manganês submarinos são compostos por 3 fases de óxidos de manganês (todorokite, birnessite e vernadite ferruginosa ($\delta\text{-MnO}_2$)), por oxi-hidróxidos de Fe amorfos, e por quantidades menores de

aluminossilicatos (Glasby, 2006). A todorokite e a birnessite, minerais comuns nos nódulos, são raras em crostas de Fe-Mn hidrógenas (Hein et al, 2000).

As reflexões principais nos óxidos de Mn normalmente presentes neste tipo de precipitados são:

Todorokite	9.7 A	4.8 A	2.4 A	1.4 A
Birnessite	7.3 A	3.6 A	2.4 A	1.4 A
Vernadite			2.4 A	1.4 A

Tanto na todorokite como na birnessite, as primeiras duas reflexões são as mais intensas, enquanto as duas últimas têm intensidades muito fracas.

Estes óxidos são caracterizados pela sua granularidade muito fina, na ordem dos 100-1000 A (Glasby, 2006), de estrutura muito desordenada, originando padrões de difração sem picos bem definidos. Estas reflexões variam grandemente em largura, dependendo do grau de cristalinidade. Os óxidos de Mn compõem em geral cerca de 95% das fases cristalinas presentes, enquanto os outros 5% são constituídos pelas fases detríticas como quartzo, plagioclase, feldspato-K, piroxena, phillipsite e fluorapatite (Hein et al., 2000). As fases amorfas também são importantes, sendo geralmente compostas por oxihidróxidos de Fe, de granularidade muito fina na ordem dos 100 A (Glasby, 2006), frequentemente intercrescidos com óxidos de Mn. As fases detríticas mostram geralmente padrões de difração com picos muito mais intensos e bem definidos que os óxidos de Fe e Mn.

2.3.2 - Distribuição mundial

As crostas de Fe-Mn ricas em cobalto são reconhecidas em grande parte dos oceanos, mas os estudos mais detalhados têm sido feitos na zona equatorial do Pacífico, principalmente nas zonas económicas exclusivas dos estados da Micronésia, das Ilhas Marshall, do Kiribati, dos E.U.A. e nos montes submarinos do Pacífico médio situados em águas internacionais. Nos oceanos Atlântico e Índico, o número de montes submarinos existentes é reconhecidamente menor e a maioria das crostas aí conhecidas encontram-se associadas a zonas de crista média (ver Figura 6). As crostas associadas a estes ambientes têm, regra geral, uma componente hidrotermal, que pode ser elevada em crostas de Fe-Mn que ocorrem perto de chaminés, mas que regionalmente é menos pronunciada (<30% segundo Hein et al., 2000). A Figura 5 mostra a distribuição das crostas de Fe-Mn conhecidas globalmente. Na área norte atlântica (Figura 6), as crostas

reconhecidas na parte central do oceano são muito limitadas e na área dos montes submarinos a sul dos Açores onde foram recolhidas as crostas de Fe-Mn usadas neste estudo (retângulo preto), ainda não foram descritas crostas de Fe-Mn.

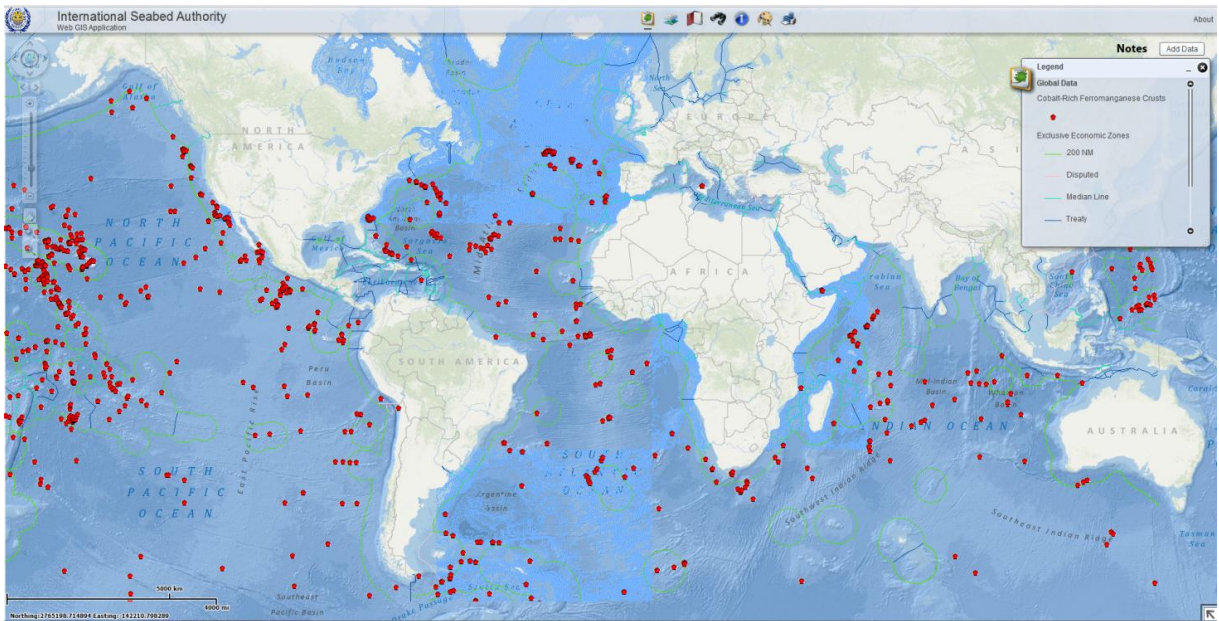


Figura 5 – Mapa da *International Seabed Authority* –ISA onde se pode ver a distribuição das crostas conhecidas. (Fonte <http://www.mapserver.isa.org/jm/GIS/>)

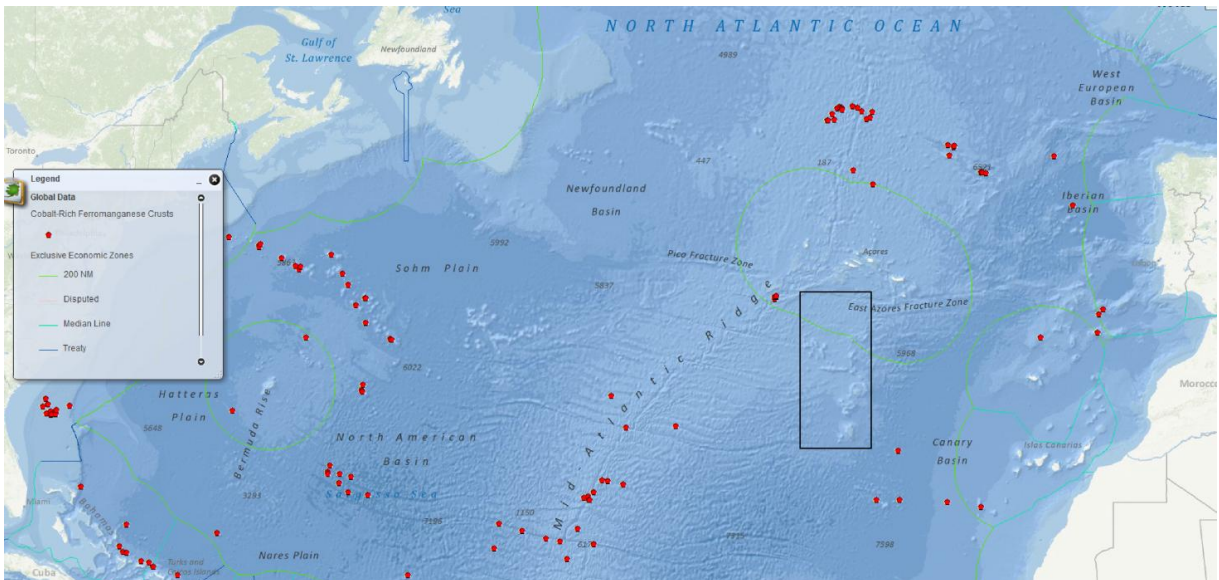


Figura 6 – Mapa da *International Seabed Authority* –ISA com a distribuição das crostas no Atlântico Norte. A área englobada pelo retângulo preto, é a área onde se recolheram as amostras em estudo. É aliás notória a inexistência de crostas conhecidas em toda a área central, na zona dos Açores. (Fonte <http://www.mapserver.isa.org/jm/GIS/>)

2.3.3 – Perspetiva Histórica

As primeiras crostas de Fe-Mn foram recolhidas na Expedição *Challenger* que decorreu entre 1873-1876. Nesta expedição, efetuaram-se 133 dragagens e pela primeira vez foram recuperados não só nódulos de Mn, já conhecidos na altura, mas também crostas de Fe-Mn em dragas efetuadas a profundidades menores. Embora claramente diferentes dos nódulos, as crostas foram sempre estudadas a par dos nódulos até meados dos anos setenta do século passado. As primeiras investigações sistemáticas sobre crostas de Fe-Mn foram feitas nas Ilhas *Line* a sul do Hawai, no cruzeiro alemão *Midpac I*, em 1981.

Os nódulos formam-se por processos diagenéticos e hidrogenéticos. A sua composição reflete a composição da água do mar e da água intersticial que fica aprisionada no substrato onde se formam (por norma sedimentar). As crostas formam-se por precipitação hidrógena a partir das águas oceânicas ou por uma combinação processos hidrógenos e hidrotermais em áreas de atividade hidrotermal intensa, como as cristas médio-oceânicas ou zonas de atividade intraplaca, sendo classificadas segundo estes critérios (Glasby, 2006). A composição química das crostas não reflete o tipo de substrato na sua composição, ao contrário do que acontece com os nódulos (Hein & Morgan 1999).

Nos nódulos e nas crostas as diferenças mineralógicas (todorokite vs. vernadite) e químicas (concentração em Cu vs. Co) distintivas entre ambos os tipos de concentrações de oxi-hidróxidos de Fe e Mn resultam das diferenças genéticas e da profundidade a que se formam (Glasby, 2006).

2.3.4 - Potencial económico, tecnologia e recursos

As crostas de ferro e manganês ricas em cobalto são atualmente reconhecidas como um recurso potencial importante, existente em todos os oceanos. Este reconhecimento começou em 1978 quando a invasão do Zaire (atual República Democrática do Congo), o maior produtor mundial de cobalto, por rebeldes da Zâmbia e Angola, originou uma subida exponencial dos valores deste metal. Neste país, o cobalto resulta da exploração de cobre na Província cuprífera Oeste Africana, e é aproveitado como subproduto da mineração.

O interesse nas crostas baseia-se, principalmente, na sua potencialidade em fornecer Co, Ni e Mn, mas a investigação recente mostra que existem outros metais raros e elementos das terras raras que são subprodutos muito potenciais neste tipo de minério. São exemplos destes metais com concentrações altas nas crostas o Bi, Mo, Nb, Pt, terras raras, Te, Th, Ti, W, Y e Zr (Hein et al. 2013). Estes metais são essenciais para a manutenção da eficiência das sociedades atuais e são metais chave na criação de novas soluções em indústrias em desenvolvimento, como seja, por exemplo, a indústria de motores híbridos para veículos automóveis. Esta indústria é aliás responsável pelo grande aumento da procura de cobalto nos últimos 5 anos.

O cobalto, manganês e níquel são ainda usados na produção de aço, ao qual conferem características únicas. O cobalto é usado em baterias, pilhas recarregáveis, superligas de altas temperaturas usadas em motores a jacto e turbinas de gás, e na indústria elétrica e de comunicações. Os isótopos do cobalto são ainda usados em radioterapia e na esterilização de equipamentos médicos, resíduos hospitalares e de alimentos.

O níquel é usado no fabrico de baterias recarregáveis, na preparação de ligas especiais e no fabrico de aço inoxidável, entre muitos outros usos menores.

O fornecimento mundial de cobalto é considerado pela grande parte dos analistas da indústria mineira, como volúvel, uma vez que a produção mundial de cobalto depende em grande parte de um único país, a República Democrática do Congo, um país reconhecidamente instável politicamente. Segundo o relatório da Produção Mineral Mundial 2005-2009 do *British Geological Survey*, a produção de cobalto duplicou entre 1999 e 2009 e a República Democrática do Congo foi responsável em 2009 pela produção de 55.5% do cobalto mundial. Se juntarmos a produção da Zâmbia à deste país, a percentagem sobe para os 64.7%. Segundo este relatório, entre 2007 e 2008 os preços desta matéria-prima triplicaram, caindo de seguida para níveis mais aceitáveis num período de apenas 18 meses. Os preços médios subiram cerca de 17% em 2010 relativamente aos de 2009 devido ao aumento da procura. Com a exceção da produção da mina de Bou Azer em Marrocos, a única no mundo em que o cobalto é explorado como mineral primário, todo o cobalto explorado atualmente é subproduto da exploração de cobre ou de níquel. Isto faz com que o fornecimento de cobalto esteja na dependência da procura destes metais, e os seus preços sejam extremamente instáveis. A mesma premissa é aplicada ao telúrio, explorado como subproduto da mineração de

cobre e de ouro. Esta incerteza potencia o interesse nas alternativas para a exploração deste metais como são as crostas de Fe-Mn.

Outros metais presentes nas crostas de Fe-Mn que devido ao seu elevado valor podem servir de incentivo à exploração deste recurso mineral assim que esta se torne tecnologicamente possível, são o Te, o Ce e outros elementos das terras-raras (Hein et al. 2010).

A primeira geração de tecnologia para exploração nos fundos oceânicos está neste momento em preparação ou está já construída para recursos como os sulfuretos maciços e os nódulos de Mn, mas não para as crostas de Fe-Mn. A exploração de crostas de Fe-Mn tem ainda, pelo menos dois grandes obstáculos para superar, para que possa vir a ser viável:

1. É indispensável o desenvolvimento de uma ferramenta que permita a caracterização da espessura de crostas *in situ*, para que se possam calcular as tonelagens do recurso. As primeiras ideias apontam para uma ferramenta rebocada por uma embarcação ou montada num veículo subaquático autónomo (AUV) que consiga medir a radiação gama *in situ*, mas a questão da atenuação da radiação gama pela água do mar (Hein et al., 2000) é um problema que ainda tem de ser ultrapassado.
2. O segundo problema é o desenvolvimento de uma ferramenta que consiga uma efetiva separação das crostas de Fe-Mn do substrato, para que este não seja recolhido, criando assim uma diluição dos teores das crostas. Esta separação será feita em superfícies muitas vezes bastante irregulares e inclinadas, a profundidades que podem atingir os 1500-2500 m e terá de separar crostas, que dependendo do substrato, poderão estar bem fixas.

Por estas razões a pesquisa e desenvolvimento da tecnologia necessária para a exploração de crostas dos fundos oceânicos estão ainda em fase muito primária, e necessitam de grandes avanços tecnológicos. Embora a exploração das crostas não seja economicamente e tecnologicamente viável atualmente, os recursos existem e estão reconhecidos nos fundos oceânicos. É necessário um melhor entendimento da topografia dos montes submarinos bem como mapas detalhados dos depósitos de crostas para idealizar os equipamentos de exploração.

2.3.5 - Estudos paleoclimáticos e de paleocorrentes

As crostas de Fe-Mn guardam, à medida que vão precipitando, indicadores da composição da água do mar na altura da sua precipitação. O bandado milimétrico resultante da precipitação dos óxidos e oxi-hidróxidos de Fe-Mn permite recontar a história oceânica local, regional e global. O conteúdo em metais e as texturas registam as variações oceanográficas locais enquanto os traçadores isotópicos permitem detetar as variações regionais e globais. Assim, a datação fina dos níveis milimétricos das crostas de Fe-Mn pode ser usada para interpretar os grandes eventos paleoceanográficos (Koschinsky et al., 1996; Frank et al. 1999).

As crostas atuam como sistemas fechados no que respeita às razões isotópicas de Be, Nd, Pb, Hf, Os e U, que são usados para datar as crostas e também como traçadores isotópicos das condições paleoclimáticas e paleoceanográficas. Estes traçadores são especialmente úteis na determinação de mudanças da circulação profunda oceânica ao longo do tempo (Frank et al. 1999).

A composição química e isotópica, pH e temperatura da água do mar, o padrão de circulação, os ventos, as taxas de erosão continental, a atividade hidrotermal são exemplo de características possíveis de determinar através do estudo da composição química, isotópica e textural das crostas de Fe-Mn (Hein et al., 2000).

Para perceber as mudanças da circulação oceânica e as contribuições de material continental ao longo do tempo têm-se usado as composições isotópicas de Nd e Pb como *proxies*. Estes elementos têm tempos de residência inferiores ou na ordem do tempo que o oceano leva a rehomogeneizar, podendo assim ser usados como ferramentas no estudo da mistura de massas de água (Frank, 2002). Os isótopos de Nd não se alteram por processos de fracionamento biológica e só mudam os seus valores em função da mistura de massas de água ou por influências exteriores como sejam material fluvial ou eólico (Frank, 2002).

Por exemplo, a circulação oceânica profunda é caracterizada, atualmente, pela formação de Água Profunda no Atlântico Norte (*North Atlantic Deep Water-NADW*). Esta água tem uma composição isotópica conhecida e característica. Esta massa de água viaja através dos oceanos, interage com outras massas de água e as composições isotópicas de Nd, Pb vão mudando. As mudanças espaciais e temporais desta massa (e doutras) podem ser seguidas através das assinaturas isotópicas destes elementos e estudadas

através das crostas de Fe-Mn espalhadas nos fundos oceânicos. A composição isotópica de Nd das massas de água atual é analisada diretamente em amostras de água do mar. Estas análises mostram que as composições isotópicas mais radiogénicas são medidas no Pacífico Norte, enquanto as menos radiogénicas são medidas no Atlântico Norte refletindo a composição da crosta continental que ladeia as bacias oceânicas (Frank, 2002).

A ampla distribuição quer geográfica quer em profundidade, a elevada concentração nos traçadores químicos e isotópicos referidos, a fraca contaminação detrítica e a menor reação a trocas isotópicas durante a diagénese favorecem a utilização das crostas de Fe-Mn em detrimento, nomeadamente, dos depósitos de carbonatos marinhos, para estudos paleoceanográficos e paleoclimáticos.

Uma vez que este trabalho não tem como objetivo o estudo paleoceanográfico das crostas de Fe-Mn, não foram efetuadas datações e análises finas para esse fim.

Recentemente, foram realizadas análises isotópicas para a determinação de ϵ_{Nd} em 17 das crostas recolhidas, usando a crosta total. Atualmente estão a realizar-se novas medições em níveis milimétricos de 3 destas crostas, não estando ainda estes dados disponíveis para análise e discussão.

2.3.6 – Génese das Crostas

2.3.6.1 - Mecanismos de concentração dos metais nas crostas

Ainda que se saiba que a generalidade das crostas de Fe-Mn se formam por processos hidrógenos, a partir da água do mar, os mecanismos precisos ainda não estão totalmente esclarecidos.

Os metais existentes no sistema oceânico provêm maioritariamente dos sistemas continentais por via fluvial ou de fontes eólicas, bem como dos produtos resultantes da interação da água do mar com a crosta oceânica recém-formada, quer nas zonas de formação de nova crosta, onde existe intensa atividade hidrotermal, quer em zonas de interação de baixa temperatura entre a água e os basaltos e sedimentos oceânicos.

As crostas de Fe-Mn precipitam lentamente a partir de metais dissolvidos na água do mar. Os metais derivam das várias fontes descritas em cima, desde dissolução de rochas

continentais transportadas para os oceanos pelos rios até metais exalados por fontes hidrotermais submarinas.

Os elementos ocorrem na água do mar no seu estado elementar ou em complexos orgânicos e inorgânicos. Por vezes, estes complexos podem criar colóides que interagem entre si incorporando outros metais (Hein et al. 2000). Os controlos principais que permitem a concentração de elementos nas crostas incluem a concentração de metais na água do mar, a carga superficial dos colóides, os tipos de agentes complexantes, a área de superfície e as taxas de crescimento.

A formação de grandes quantidades de nódulos de Mn e crostas de Fe e Mn ricas em cobalto no ambiente submarino resulta da relativa abundância destes dois elementos na crosta terrestre e de ambos migrarem de ambientes menos oxidantes para outros mais oxidantes. O Mn é o décimo elemento mais abundante na crosta terrestre, e o Fe o quarto. Desde que se formou a Água Antártida Profunda (AABW) há cerca de 12 Ma que o oceano profundo aumentou grandemente a sua oxigenação, tornando-se o local ideal para depositar Mn (Glasby, 2006).

Os óxidos de Mn, como por exemplo o δ -MnO₂, bem como os oxi-hidróxidos de Fe têm grande capacidade de adsorção e áreas superficiais elevadas. Devido à sua área superficial de cerca de 260 m²g⁻¹ e pH_{zpc} de 2.25 o δ -MnO₂ pode adsorver cátions como o Ni²⁺, Cu²⁺ e Zn²⁺ da água do mar. Por sua vez os oxi-hidróxidos de Fe como por exemplo a goethite apresentam um pH_{zpc} de 7.1 e podem adsorver cátions como as REE³⁺ e Ce⁴⁺, bem como aniões como por exemplo PO₄³⁻, MoO₄²⁻ e WO₄²⁻.

Na água do mar o Mn ocorre maioritariamente sob a forma de Mn²⁺ ou de MnCl⁺ (Bruland, 1983). Se analisarmos a distribuição vertical do Mn na água do mar (Figura 7) podemos observar que o Mn dissolvido é mais abundante à superfície, o que resulta possivelmente de contribuições eólicas nas águas superficiais. Na superfície dá-se a foto-redução das partículas de MnO₂ para Mn(II), resultando que praticamente todo o Mn (99% segundo Glasby, 2006) existente no mar até aos 100 m esteja na sua forma dissolvida. Pelo contrário, no mar profundo (500 – 4000 m) apenas 80% do Mn aparece na forma dissolvida. Daqui se depreende que o Mn se comporta como um elemento do tipo adsorvido, isto é, elementos que são rapidamente removidos da água do mar por adsorção e se depositam na superfície de partículas. As partículas afundam-se na coluna de água, e os elementos podem voltar ao seu estado dissolvido, em zonas específicas,

apenas para serem novamente incorporados por outras partículas que se afundam e depositam no fundo do mar. No perfil da Figura 7 pode ver-se que no oceano Atlântico o Mn dissolvido tem uma maior concentração nas primeiras centenas de metros e que a partir daí se mantém mais ou menos constante até às grandes planícies abissais. A maior concentração de Mn na água superficial do Atlântico reflete a maior entrada de material eólico neste oceano segundo Glasby (2006). O manganês é também influenciado por processos de oxirredução na coluna de água. Quando existem zonas com concentrações de oxigénio mais baixas, tanto o Mn dissolvido como o particulado apresentam valores máximos na coluna de água devido a uma velocidade mais baixa de remoção deste elemento (Johnson et al., 1996). Isto acontece no Pacífico que tem uma Zona de Oxigénio Mínimo (OMZ) bem marcada (Figura 7) entre os 800 e os 1500 m, não sendo tão visível este aumento no perfil do Atlântico.

As bactérias parecem ter um papel importante na oxidação do Mn dissolvido e na sua incorporação por partículas nas águas intermédias e mais profundas. Os elementos do tipo adsorvido têm em geral tempos de residência curtos nos oceanos (até 1000 anos), sendo o tempo médio de residência do Mn de apenas 60 anos (MBARI, 2008). As suas concentrações tendem a ser máximas junto das suas fontes principais (eólica ou hidrotermal, no caso do Mn) e a diminuir à medida que aumenta a distância das fontes. Em geral a concentração destes metais tende a diminuir ao longo da coluna de água por adsorção continuada.

Glasby (1988) defende que cerca de 90% do Mn existente nos oceanos tem origem hidrotermal podendo as anomalias de Mn nas plumas formadas ser detetadas a centenas de quilómetros da fonte hidrotermal.

Nos primeiros metros acima de uma descarga hidrotermal, cerca de 50% do Fe é imediatamente depositado em sulfuretos. Outros elementos como o Cu, Zn, Cd e o Pb tendem também a ser incorporados nos sulfuretos nesta fase. O restante Fe é precipitado mais tarde na forma de pequenas partículas de oxi-hidróxidos de Fe, capazes de adsorver outras espécies aniónicas como sejam o HPO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , VO_4^{2-} e o HAsO_4^{2-} ,

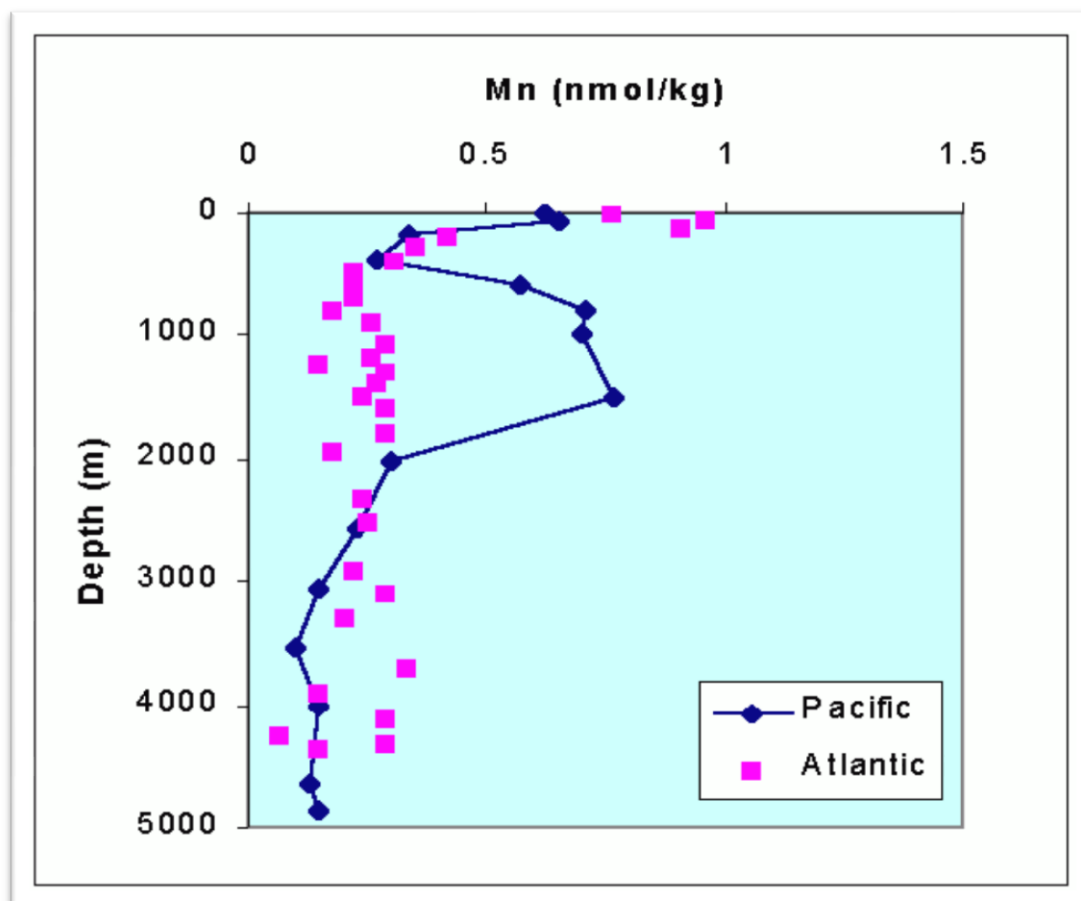


Figura 7 – Perfil vertical do Mn dissolvido nos oceanos Atlântico e Pacífico. Em: <http://www.mbari.org/chemsensor/pteo.htm>

bem como terras raras. O tempo de meia-vida para a precipitação do Fe(II) hidrotermal é de cerca de 2-3 minutos (Rudnicki & Elderfield, 1993).

Já a precipitação das partículas de óxidos de Mn é muito mais lenta, especialmente na pluma hidrotermal onde a oxidação é controlada por processos bacterianos. Devido a esta precipitação muito lenta, o Mn atinge concentrações máximas na pluma a distâncias que medeiam entre os 80 e os 150 km da fonte (Glasby 2006). Cerca de 80% do Mn é depositado no mar nas primeiras centenas de quilómetros de deriva da pluma, mas o restante faz ainda com que a concentração em Mn nas plumas a distâncias maiores seja várias vezes superior ao normal (Lavelle et al. 1992). O tempo de residência do Mn hidrotermal nos oceanos é de vários anos.

O campo mais estável para o Mn na água do mar se tivermos em conta as condições prevalentes do oceano (E_H -0.4V, pH-8) é sob a forma dissolvida Mn^{2+} e não em nenhuma forma sólida. Isto explica a lenta oxidação do Mn na água do mar, mas não

explica a existência abundante de óxidos de Mn nos fundos marinhos. Alguns autores defendem que os oxi-hidróxidos de Mn que se formam inicialmente são muito pequenos e não são fases minerais puras tendo concentrações importantes de outros metais de transição, potenciando a sua estabilidade (Glasby, 1974).

A cinética da oxidação do Mn^{2+} na água do mar foi discutida por Murray & Brewer (1977), e estes autores calcularam que levaria cerca de 1000 anos a oxidar 90% do Mn presente na água do mar. Assim a ação de bactérias ou em alternativa uma catálise superficial do MnO_2 ou $FeOOH$ é necessária para aumentar a velocidade de deposição do Mn^{2+} dissolvido (Tebo et al. 1997, 2004).

O Fe é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre, sendo esta caracterizada por uma razão de Mn/Fe de 0.02. O seu tempo médio de residência no oceano foi estimado em 200-500 anos (MBARI, 2008). A forma de ocorrência e a concentração do Fe na água do mar é menos conhecida do que a do Mn devido à grande tendência do Fe(III) para formar hidróxidos em ambientes aquosos (Bruland 1983). O Fe parece ocorrer no oceano principalmente nas suas formas hidrolisadas $Fe(OH)_3$ e $Fe(OH)_2^+$ e sob a forma de $FeCl^+$, e a sua concentração é de 0.1-2.5 $nmol\ kg^{-1}$ o que origina uma razão Mn/Fe perto da unidade, muito superior à existente na litosfera. Esta razão elevada está também presente nos extensos depósitos manganésíferos hidrógenos, como nas amostras deste estudo em que esta razão varia entre 0.6 e 1.4 (ver Cap. 5.2).

O Fe pode apresentar um máximo na água superficial, devido ao fornecimento de partículas eólicas, mas este valor diminui muito rapidamente para um mínimo entre os 70-100 m de profundidade. Johnson et al. (1997) reviram a distribuição do Fe dissolvido na água do mar e concluíram que o Fe mostra um comportamento do tipo nutriente, com concentrações baixas à superfície, por ser quase totalmente assimilados pelo plâncton. As concentrações sobem de seguida com o aumento da profundidade até atingirem um máximo por volta dos 1000 m (Figura 8). Em águas mais profundas podem voltar a ser oxidados e a sofrer remineralização (Glasby 2006). Assim sendo, as suas concentrações são mais baixas à superfície e tendem a aumentar em profundidade. Os tempos de residência dos elementos tipo nutriente tendem a ser bastante superiores aos adsorvidos, mas este não é o caso do Fe. Apesar da distribuição tipo nutriente, o Fe apresenta uma distribuição anómala por duas razões: (1) Não apresenta uma diferença interoceânica de

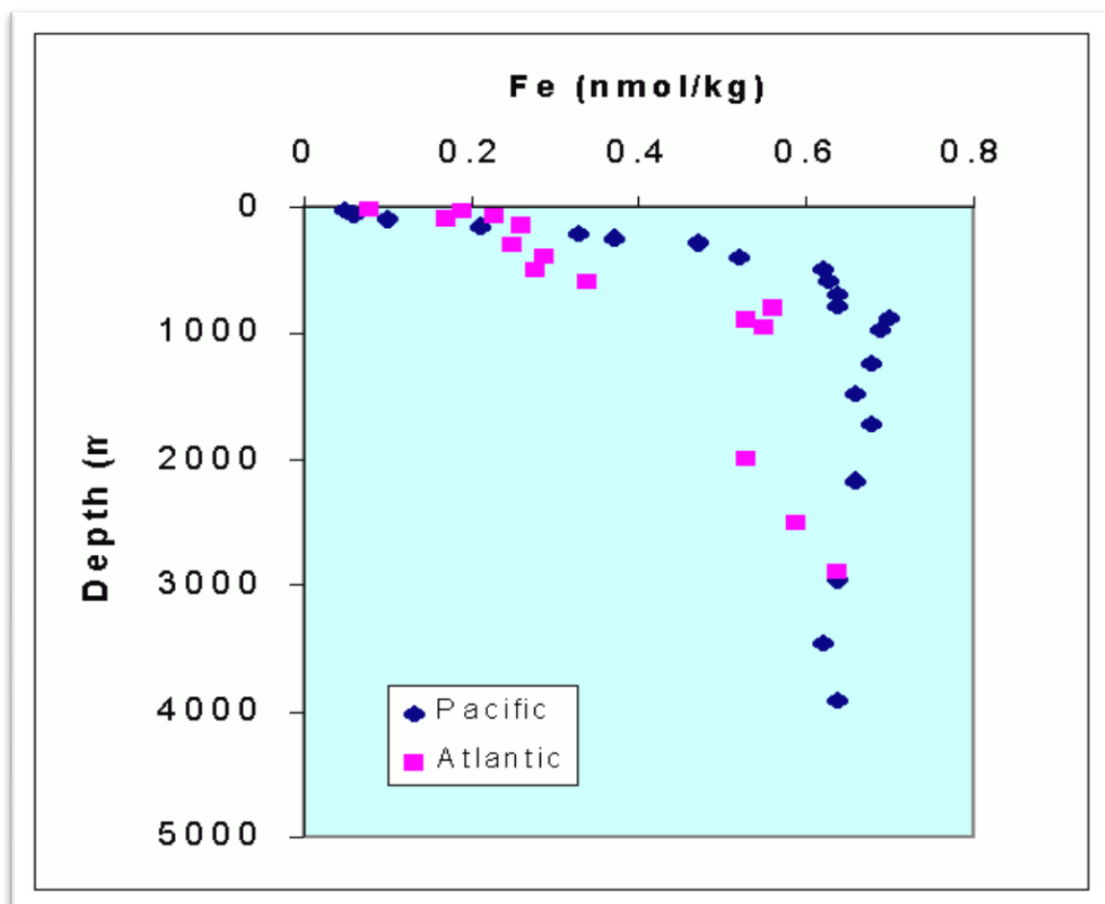


Figura 8 – Perfil vertical do Fe dissolvido nos oceanos Atlântico e Pacífico. Em: <http://www.mbari.org/chemsensor/pteo.htm>.

perfil, comum nas distribuições de outros elementos com este comportamento; (2) Os elementos com tempos de residência muito curtos, como é o caso do Fe, não têm em geral perfis do tipo nutriente (Bruland et al., 1994). São geralmente enriquecidos à superfície e empobrecidos em profundidade.

A forma estável do Fe nas condições prevalentes nos oceanos ($E_H=0.4V$, $pH=8$) tem sido muito debatida. Para Bruland & Lohan (2004), o Fe seria estável nas formas $Fe(OH)_2^+$ e $Fe(OH)_3$, para Glasby (2006) seria na forma sólida $Fe(OH)_3$, para MBARI (2008) seria sob as formas de $Fe(OH)_2^+$ e complexos orgânicos e para Glasby et al. (2010) a forma estável do Fe é a goethite ($FeOOH$).

Os tempos de residência do Fe (200-500 anos) e do Mn (60 anos) são bastante curtos se comparados com o tempo geralmente aceite para o ciclo oceânico que é de cerca de 1500 anos (Bender et al, 1977). O Fe e o Mn são os dois elementos fundamentais que permitem a concentração dos elementos traço nas estruturas dos óxidos e hidróxidos que formam. Os elementos traço mais interessantes presentes nas crostas são sem

dúvida o Co e o Ni. O cobalto existe nos oceanos em concentrações menores que 0.1 nmol kg^{-1} , principalmente como Co^{2+} , (Bruland 1983; Glasby 2006; MBARI 2008) e comporta-se como um elemento do tipo adsorvido. As suas concentrações extremamente baixas nos oceanos sugerem que ele é rapidamente retirado da água do mar, provavelmente adsorvido por partículas de óxidos de manganês.

O níquel está presente no oceano profundo em concentrações que rondam os 10 nmol kg^{-1} , como Ni^{2+} e NiCO_3 (Bruland 1983; Glasby 2006; MBARI 2008).

Os elementos traço existentes nos oceanos podem ser caracterizados como facilmente adsorvidos ou tipo nutriente (Bruland & Lohan, 2004). Nesta base, o Co comporta-se essencialmente como adsorvido e o Ni comporta-se como um elemento tipo nutriente (Glasby 2006).

No ambiente oceânico, a adsorção do Ce pelos oxi-hidróxidos de Fe e Mn é acompanhada pela oxidação do Ce, reação que é acelerada por ação de bactérias e/ou por catálise de superfície segundo Moffett (1990), originando assim as anomalias positivas de Ce presentes nas crostas de Fe-Mn e que também ocorrem nas amostras em estudo (ver 5.2.2). Os elementos das terras raras estão presentes nas águas oceânicas num estado de oxidação +(III), exceto o Ce que pode ser oxidado até um estado +(IV). É assim possível concluir que os elementos que têm um tempo de residência curto no oceano, especialmente aqueles em que o tempo de residência é inferior ao tempo de mistura oceânica (Mn, Co, Fe, Ce, Ti, Pb e Al), estão grandemente enriquecidos nas fases presentes nas crostas de Fe-Mn. As crostas comportam-se como depósitos dos elementos dissolvidos na coluna de água, o que quer dizer que a composição química das crostas estará intimamente ligada à composição da água do mar (Kim et al., 2005).

Em 1995, Koschinsky & Halbach testaram as associações de elementos traço nas crostas, fazendo experiências de lixiviação sequencial. Mais tarde Koschinsky & Hein (2003) corroboraram grande parte das conclusões anteriores. Estes autores concluíram que elementos que ocorrem como catiões livres ou em complexos fracos como o Mn, Co, Ni, e grande parte do Zn são atraídos e adsorvidos preferencialmente pela superfície carregada negativamente do $\delta\text{-MnO}_2$ das crostas hidrógenas. As partículas neutras ou em complexos com carga negativa que incluem o Cu, Pb, Tl, Ti, Fe, ligam-se à estrutura do FeOOH que apresenta uma carga levemente positiva. Enquanto, segundo estes autores, as forças eletrostáticas podem explicar a adsorção das partículas carregadas

negativamente, as ligações das espécies neutras é baseada em interações químicas específicas.

O Si e o Al, além de estarem presentes na fase detrítica, parecem também formar uma fase correlacionada com a fase amorfa de ferro provavelmente formada por precipitação de colóides de Si e Al a partir da coluna de água (Koschinsky & Halbach, 1995). Na Figura 9 podemos ver um esquema adaptado de Koschinsky & Halbach (1995) que pretende sumarizar os processos e as associações que ocorrem na gênese das crostas de Fe-Mn.

Os estudos efetuados em crostas do pacífico central por Halbach et al. (1983) demonstram que o fluxo de Co por unidade de tempo e área é constante na coluna de água oceânica. Se assumirmos esta afirmação então o principal fator de enriquecimento em Co nas crostas de Fe-Mn, é a velocidade de crescimento das crostas (Puteanus & Halbach, 1988). Estes autores defendem também um aumento da concentração em Co com a diminuição de profundidade, atingindo este valores máximos entre os 1100 m-1500 m de profundidade. Esta afirmação é refutada mais tarde por Manheim & Lane-Bostwick (1988) quando verificam que as concentrações em cobalto na região do pacífico central são elevadas, mesmo a profundidades superiores a 4000 m.

Halbach et al. (1983) defendem ainda que o manganês e o níquel apresentam forte correlação positiva com o Co.

Por último, existe uma correlação inversa entre a concentração de Co e a influência de atividade hidrotermal nas crostas de Fe-Mn, facilmente explicada pela diferença composicional entre os fluidos hidrotermais e a água do mar. Assim, a concentração em cobalto pode servir como indicador da atividade hidrotermal.

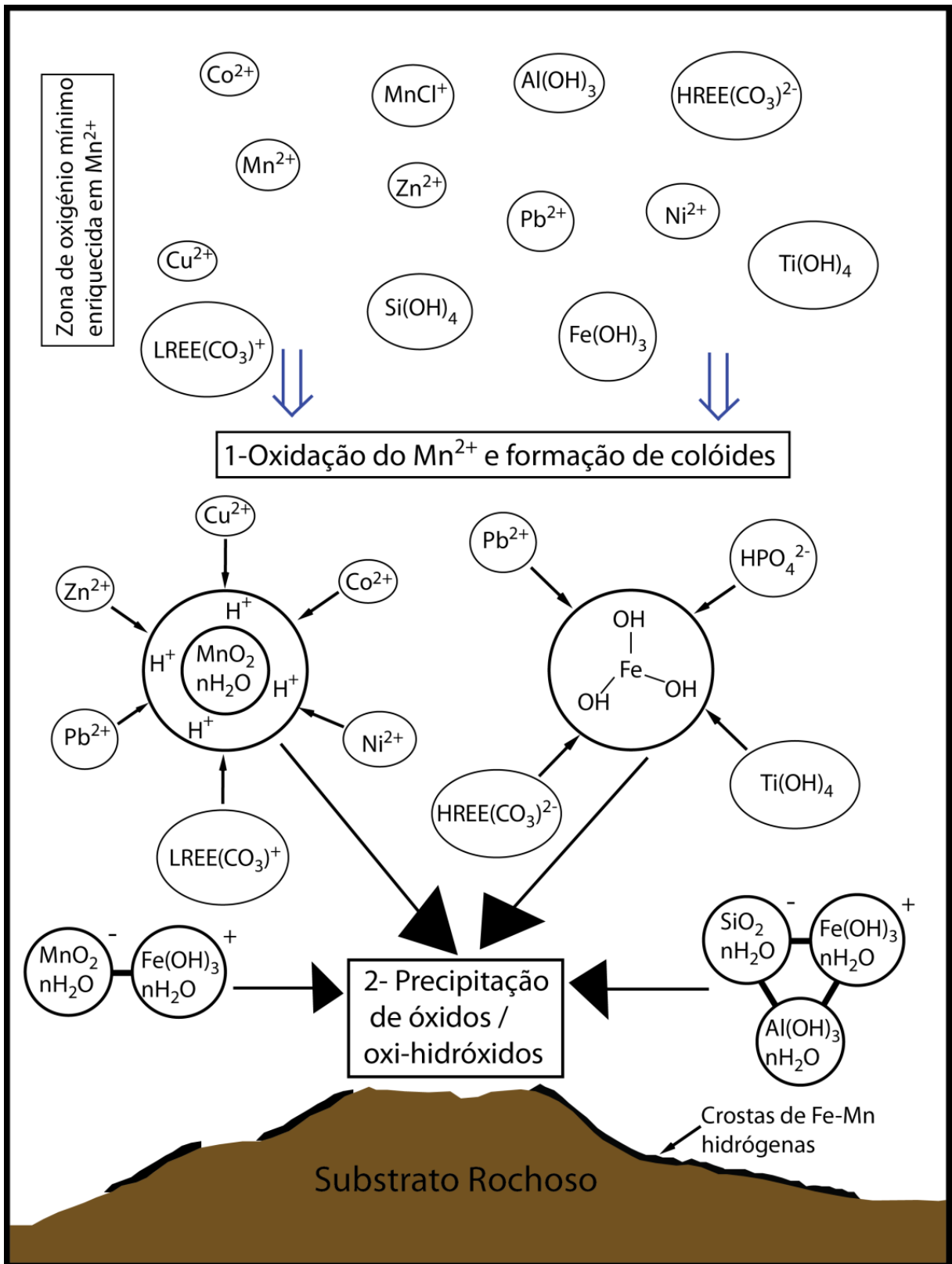


Figura 9 – Sumário dos processos químicos existentes na coluna de água: formação de fases coloidais, e de complexos, adsorção de metais e precipitação das fases de óxidos e oxi-hidróxidos. (Adaptado de Koschinsky & Halbach (1995) e de Hein et al. (2000))

3 - As Crostas de Fe-Mn recolhidas no Cruzeiro EMEPC/G3/2007

Das 44 dragagens efetuadas no cruzeiro, 9 permitiram a recuperação de cerca de 30 amostras de crostas ferro-manganíferas.

As amostras foram dragadas na Zona de Fratura Leste dos Açores (*East Azores Fracture Zone- EAFZ*), e nos Montes Submarinos Atlantis, Great Meteor, Small Hyeres, Irving e Plato, a profundidades compreendidas entre os 1700 e os 2950 m. A localização e batimetria inicial de cada draga com recuperação de crostas de Fe-Mn são apresentadas na Tabela 1 e na Figura 10. Na tabela 1 estão também indicadas as espessuras das crostas recolhidas. Uma vez que as dragas são geralmente efetuadas ao longo dos flancos dos montes submarinos, isto quer dizer que as profundidades indicadas correspondem também na maioria das vezes à profundidade máxima de dragagem.

Tabela 1 – Localização e profundidade das dragas da Campanha EMEPC/Açores/G3/2007 em que foram recolhidas crostas de Fe-Mn. As profundidades indicadas são as profundidades iniciais das dragas.

Amostra*	Localização	Profundidade (m)	Espessura (mm)	Substrato
D6-01	EAFZ	2940	12	Sedimentar
D6-02			15	
D6-22			15	
D10-13	Atlantis	2705	7	Brecha vulcânica
D10-14			5	
D10-15			6	
D11-01		1871	7	Brecha sedimentar
D22-05	Meteor	2854	13	Brecha vulcânica
D22-07			12	
D22-08			12	
D23-05		2072	13	
D26-01	Small Hyeres	2957	9	Brecha vulcano-sedimentar
D28-05	Irving	2100	8	Brecha vulcânica
D28-06			10	
D37A-07	Plato	1716	40	Basalto
D37A-08			45	
D38-03		2652	24	
D38-04			70	
D38-07			25	
D38-08			25	

*amostras selecionadas para geoquímica

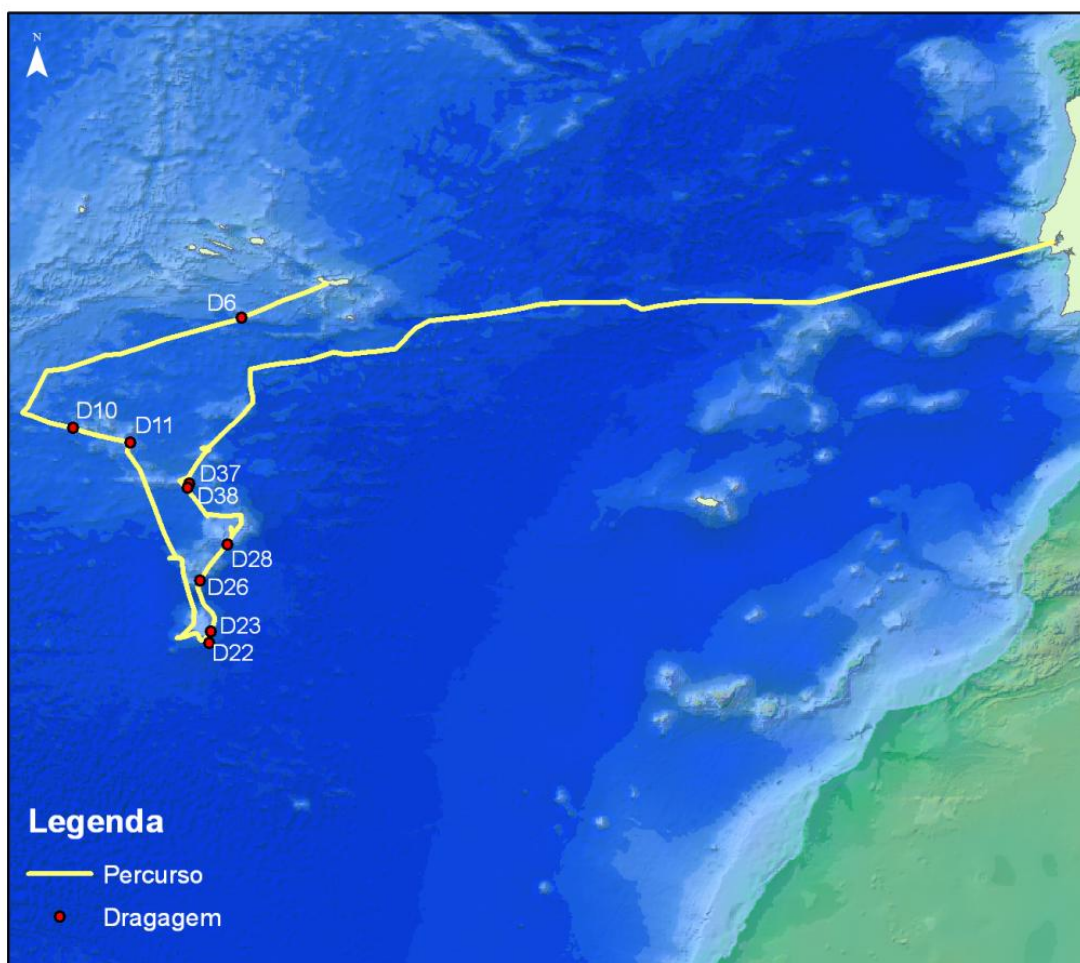


Figura 10 – Percurso da Campanha EMEPC/Açores/G3/2007 com a localização das dragagens nas quais se recolheram crostas de Fe-Mn ricas em cobalto.

Especialmente importante foi a dragagem D22, efetuada no monte submarino Great Meteor, onde foi recuperada uma amostra de grandes dimensões, uma brecha volcanoclástica com fragmentos grosseiros, totalmente coberta por uma crosta de Fe-Mn. A dragagem realizada no flanco do extremo sul do monte começou a 2860 m de profundidade e terminou a 2300 m de profundidade. A amostra recuperada tem dimensões aproximadas de 2.5 m por 1.5 m por cerca de 60 cm de espessura (Figura 11).

As dragagens recuperaram rochas carbonatadas (s.l.), brechas volcanoclásticas e vulcânicas e basaltos, em geral bastante alterados. Se relacionarmos as profundidades das dragagens com os materiais recuperados, os montes submarinos apresentam uma geologia bastante uniforme, com basaltos maciços na base seguidos de uma extensa zona constituída por rochas vulcânicas ou brechas volcanoclásticas. As brechas são um



Figura 11 – Fotografia da crosta de Fe-Mn de grandes dimensões recolhida na dragagem ao monte submarino Great Meteor

dos tipos de rocha mais comum nos flancos e bases dos montes submarinos devido à instabilidade das vertentes e movimentos de material ao longo destas. No topo dos montes Irving, Hyeres e Great Meteor define-se uma zona aplanada onde se recuperaram calhaus rolados de carbonatos, corroborando as ideias de Tucholke & Smoot (1990) que defenderam uma fase de abrasão marinha (Figura 12).

A espessura das crostas recolhidas varia entre os 5mm e os cerca de 70mm, sendo as mais espessas do monte submarino Plato (Tabela 1, Figura 14 e Figura 15).

Nas crostas em estudo neste trabalho, não se consegue definir nenhuma correlação entre as profundidades a que foram recolhidas e a sua maior ou menor espessura (Figura 13). As crostas de Fe-Mn foram recolhidas por dragagem, e a profundidade conhecida é a do início da dragagem, o que não nos dá informações reais sobre a profundidade a que foram recolhidas as amostras. A única observação que parece evidente, da análise da Tabela 1, é que as crostas mais finas são as que se depositaram sobre brechas. Isto pode ser explicado pela maior instabilidade deste tipo de substrato e possibilidade das zonas onde há maior deposição de brechas serem zonas mais instáveis, com frequentes

remobilizações e redeposições de material. Nos outros substratos, não conseguimos ver nenhuma relação entre o tipo de substrato e as espessuras.

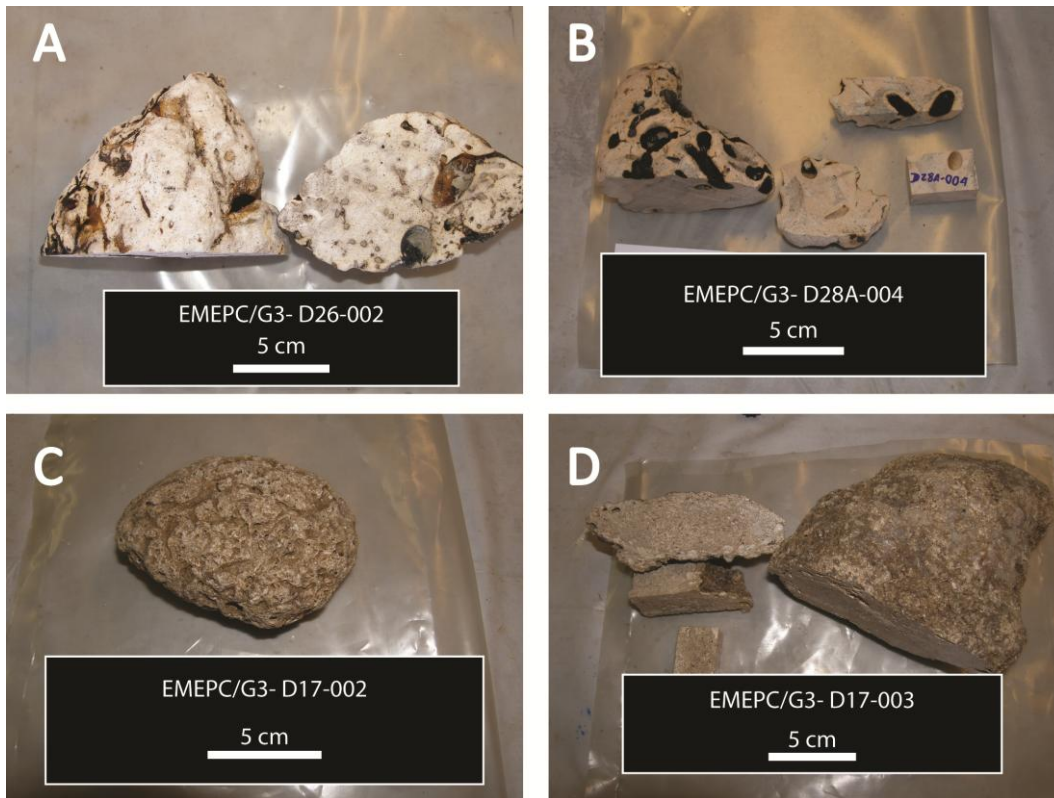


Figura 12 – No topo dos montes Irving, Small Hyeres e Great Meteor foram recuperados calhaus rolados de carbonatos pelas dragas. A: Amostra recolhida no monte submarino Hyeres; B: Amostra recolhida no Irving; C-D: Amostras recolhidas no Great Meteor

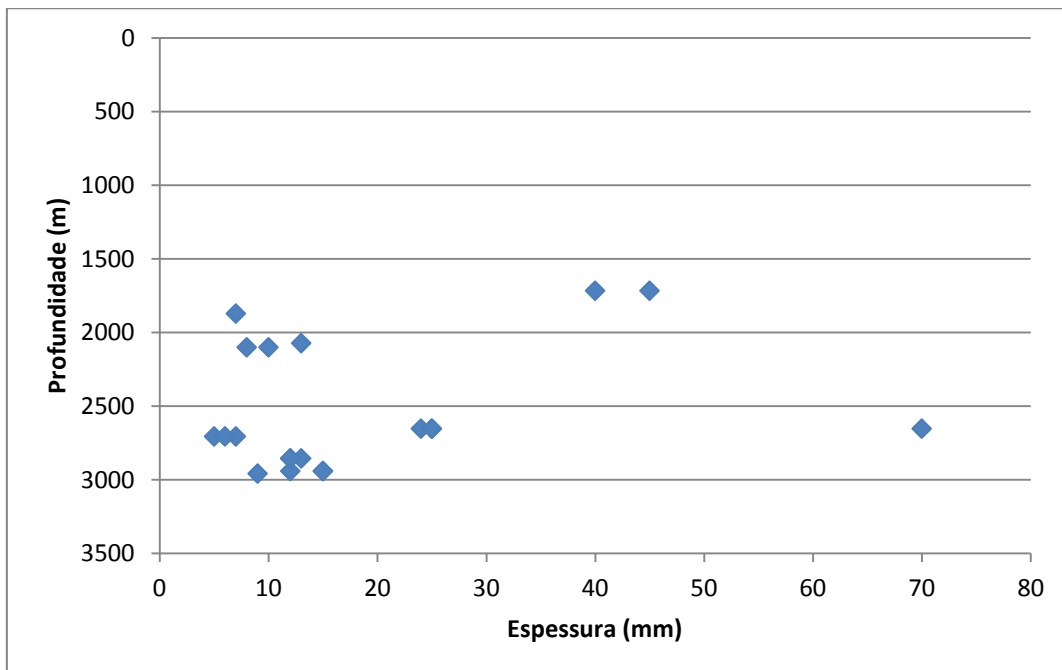


Figura 13 – Gráfico de profundidade versus espessura para as crostas em estudo neste trabalho.

4 - Caracterização mineralógica e textural das crostas de Fe-Mn dos montes submarinos a sul dos Açores

As amostras foram descritas macroscopicamente a bordo do navio, logo após a dragagem. Mais tarde foram novamente descritas e fotografadas, antes de serem serradas para lâminas delgadas, superfícies polidas e preparadas para análise química de rocha total.

Seis amostras foram escolhidas para estudos de microscopia eletrónica de varrimento com espectroscopia de raios-X (MEV-EDX) e difração de raios-X (DRX), para determinação da mineralogia e microestruturas presentes nestes depósitos.

Recorrendo à microsonda eletrónica, efetuaram-se perfis químicos de duas crostas de Fe-Mn, da base para o topo da crosta, dos montes submarinos Atlantis e Meteor.

Foram também efetuadas análises químicas de rocha total em 21 amostras para elementos maiores e menores, cujos resultados são apresentados e discutidos no Capítulo 5 desta tese.

4.1 - Descrição macroscópica

Macroscopicamente as crostas recolhidas são bastante homogéneas com exceção das que foram recolhidas na Zona de Fractura Leste dos Açores que apresentam várias camadas sedimentares milimétricas intercaladas (Figura 14). As texturas das superfícies exteriores das crostas variam consoante o monte submarino de onde provém. As crostas do Meteor, Small Hyeres e do Atlantis têm superfícies com texturas botroidais a microbotroidais, enquanto as crostas recolhidas no Plato e na EAFZ apresentam texturas mais planares e em cogumelo, como as descritas por Hein et al. (2000) para as crostas do Pacífico (Figura 14 e Figura 15).

Em muitas das crostas descritas no Pacífico é reconhecido um nível fosfatado que geralmente divide a crosta em duas partes (Halbach & Puteanus, 1984; Puteanus & Halbach, 1988). Em nenhuma das crostas recolhidas e que agora se analisam se reconhece esse nível.

As crostas recolhidas na dragagem D06, feita na EAFZ, depositaram-se sobre substrato sedimentar. Estas crostas podem ser separadas em dois grupos. O primeiro é de

amostras que se depositaram à volta de clastos de carbonatos ou de sedimentos pelágicos. Algumas das laminações são extremamente finas e alternam com laminações amareladas de sedimento, apresentando bastantes intercalações de material biogénico. O outro grupo apresenta laminações mais homogéneas, sem tantas intercalações, formando crostas mais finas que não ultrapassam os 2 cm.

As restantes crostas recolhidas nos montes submarinos a sul dos Açores, apresentam-se todas sobre substrato vulcânico, quer brechas volcanoclásticas quer lavas basálticas, exceto a crosta D11-001 recolhida no Atlantis que tem substrato sedimentar. Estas crostas com substrato vulcânico apresentam, como era expectável, muito menor contaminação pelo substrato.

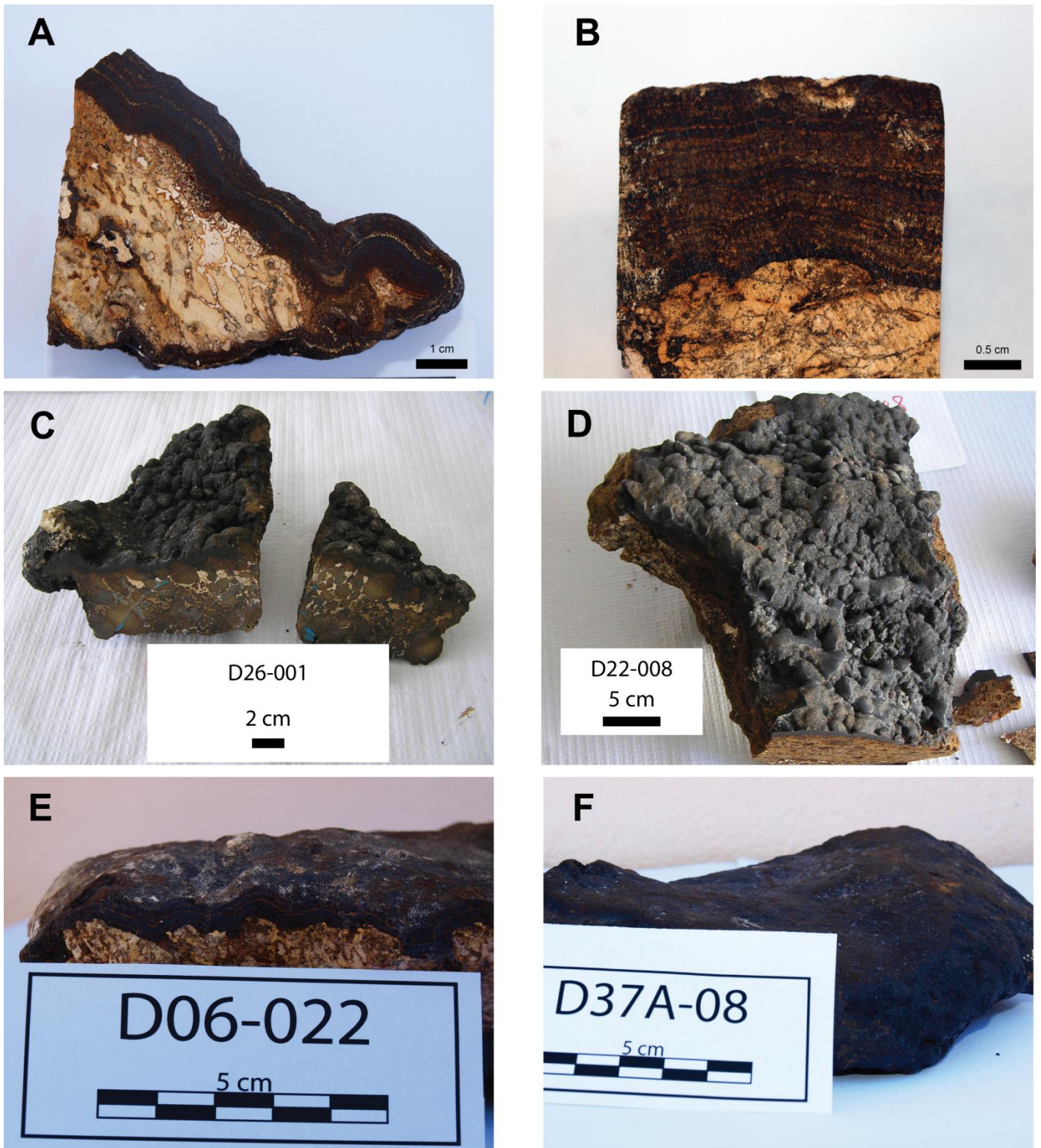


Figura 14 – Fotografias dos aspetos texturais das crostas de Fe-Mn em amostra de mão. A, B: Fotos das crostas D06-020 e D06-014 respetivamente, recolhidas na EAFZ, onde se podem observar claramente as intercalações de níveis sedimentares; C, D – Fotos das texturas botroidais e microbotroidais recolhidas no monte Great Meteor (D22) e no Small Hyeres (D26); E, F: Aspeto exterior das crostas com aspeto mais planar recolhidas na EAFZ (D06) e no monte submarino Plato (D37A).

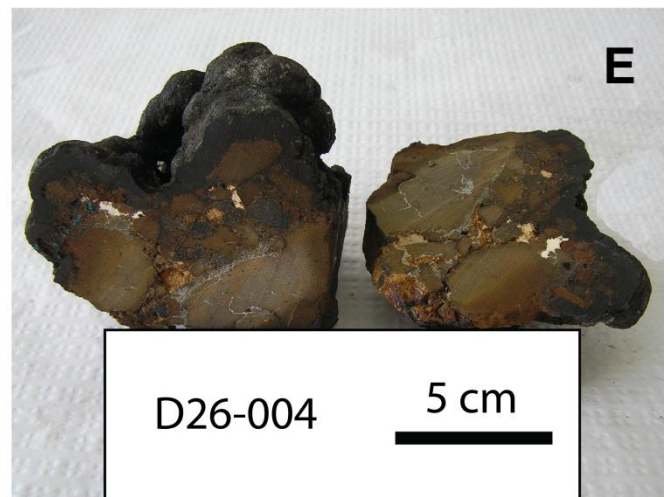
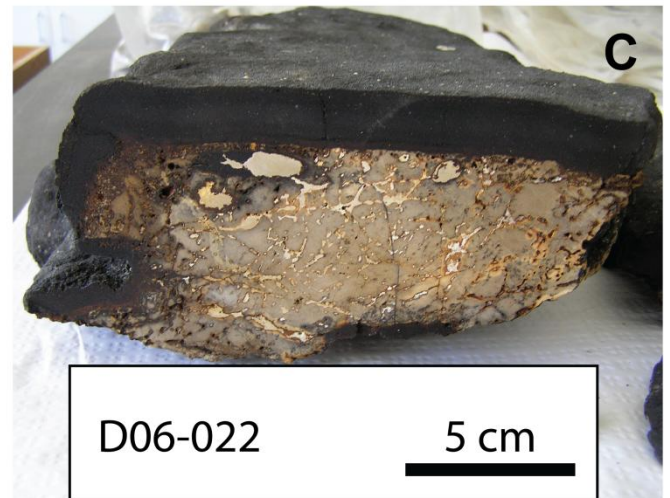
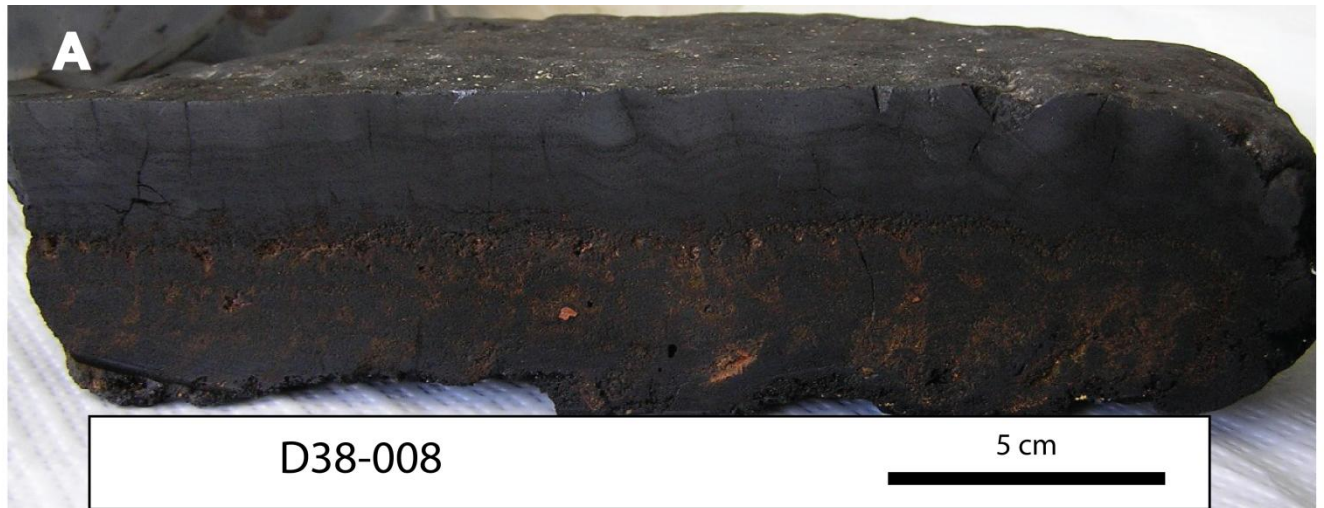


Figura 15 – Crostas de Fe-Mn em amostra de mão, e diferentes substratos. A – Amostra do Plato, onde se recolheram as amostras mais espessas. É possível observar a estrutura laminar da crosta, bem como o seu aspeto exterior muito planar; B – Crosta fina, com cerca de 0.5 cm de espessura recolhida no Atlantis num substrato brechóide; C – Substrato carbonatado numa crosta da EAFZ, onde também se observa o carácter planar da crosta; D – Amostra do Atlantis em substrato de brecha vulcânica com clastos pequenos muito alterados e um cimento carbonatado; E - Brecha vulcânica do Small Hyeres, com clastos de basalto fresco.

4.2 - Petrografia

4.2.1 - Microscópio ótico

A observação ao microscópio ótico metalográfico de superfícies e lâminas delgadas polidas não permitiu a identificação das fases minerais presentes, uma vez que o material é em geral amorfo ou quase amorfo, de textura muito fina e irregular. A grande porosidade das crostas faz ainda com que o polimento seja em geral bastante difícil e pouco uniforme.

Nas crostas recolhidas as texturas mais comuns são as colomórficas, por vezes formando colunas, as texturas micronodulares, as texturas conturbadas e as texturas laminares. É possível por vezes observar zonas com texturas maciças. As texturas conturbadas são as mais ricas em partículas detríticas e mais porosas. Em todas as crostas amostradas é possível observar a sua grande porosidade, embora nas que se formaram sobre substrato sedimentar a porosidade pareça mais acentuada (Figura 16).

As texturas refletem as condições de energia na altura da deposição dos metais, sendo aceite que de ambientes de maior energia para ambientes de menor energia temos geralmente texturas conturbadas-colunares-colomórficas-laminares (Hein et al., 2000).

Como já anteriormente descrito, as amostras recolhidas na EAFZ são as que parecem ter mais contribuição sedimentar com alguns níveis milimétricos de sedimentos intercalados na maioria das crostas (Figura 16), indicando hiatos na deposição das crostas. Quando o substrato é muito irregular e se apresenta fraturado na fronteira com o início da crosta, vê-se por vezes uma penetração dos óxidos e hidróxidos de Fe-Mn nos primeiros milímetros do substrato, a preencher fraturas. A deposição da crosta acompanha invariavelmente a morfologia do substrato. Por vezes a crosta pode forrar concavidades que existiam no substrato e que foram posteriormente preenchidas por sedimentos pelágicos.

As crostas da EAFZ são em geral bastante porosas com inúmeras intercalações detríticas (Figura 16) sob a forma de níveis laminares e de microorganismos. As texturas dominantes são as texturas colomórficas e as micronodulares, com raras crostas mais espessas a mostrar diferenças nítidas ao longo do perfil da crosta. Nestes casos é possível observar em algumas crostas zonas intermédias mais maciças e com texturas colomórficas colunares bem definidas.

Para além das crostas da dragagem D6, efetuada na EAFZ, apenas a crosta D11-01 recolhida no monte submarino Atlantis apresenta substrato sedimentar. Também nesta crosta é possível observar ao microscópio a presença de mais inclusões e contaminações detríticas, algumas sob a forma de níveis finos, do que nas crostas que precipitaram sobre substratos vulcânicos.

As crostas de Fe-Mn do monte submarino Plato, as mais espessas recolhidas, têm em amostra de mão um aspeto mais maciço, mas em lâmina delgada apresentam uma estrutura em geral bastante conturbada, com contaminação detrítica na base indiciando um ambiente energético ou uma maior influência terrígena. Nas amostras da dragagem D38, efetuada neste monte, conseguem definir-se duas zonas na crosta, uma mais interna, porosa, onde se observa uma contaminação que se espalha sobre a crosta conferindo-lhe um tom avermelhado, que não conseguimos identificar e outra externa mais maciça, que apresenta laminações finas e sem grande contaminação (Figura 17). Em termos texturais é possível observar que o crescimento da crosta acompanha sempre a morfologia inicial do substrato. Quando o substrato é muito irregular, essas irregularidades espelham-se na crosta muitas vezes até à superfície, com texturas onduladas ou conturbadas, especialmente em crostas menos espessas. Em substratos mais regulares, as texturas das crostas também parecem mais organizadas, e as texturas na base da crosta não são, em geral, tão conturbadas, e rapidamente passam a texturas colomórficas ou laminares.

Em termos gerais, e com algumas exceções, as crostas de Fe-Mn estudadas apresentam, em perfil vertical, uma estrutura mais ou menos comum que pode ser dividida em 3 unidades, da base para o topo da crosta:

1. Uma secção inferior, com textura geralmente muito conturbada, por vezes mostrando texturas colomórficas e nodulares desordenadas (Figura 16). Esta é a secção mais porosa e onde a contaminação pelo substrato, quando ocorre, é mais notória;
2. A secção intermédia apresenta texturas laminares, por vezes maciças, que alternam com texturas colunares bem definidas (Figura 16 e Figura 17). A porosidade tem tendência para diminuir nesta zona;
3. A zona mais externa da crosta apresenta texturas colomórficas e/ou nodulares, geralmente sem inclusões sedimentares ou de microfósseis (Figura 17). Esta é a secção que apresenta em geral menor porosidade. Esta estrutura é difícil de definir ou inexistente em crostas muito finas.

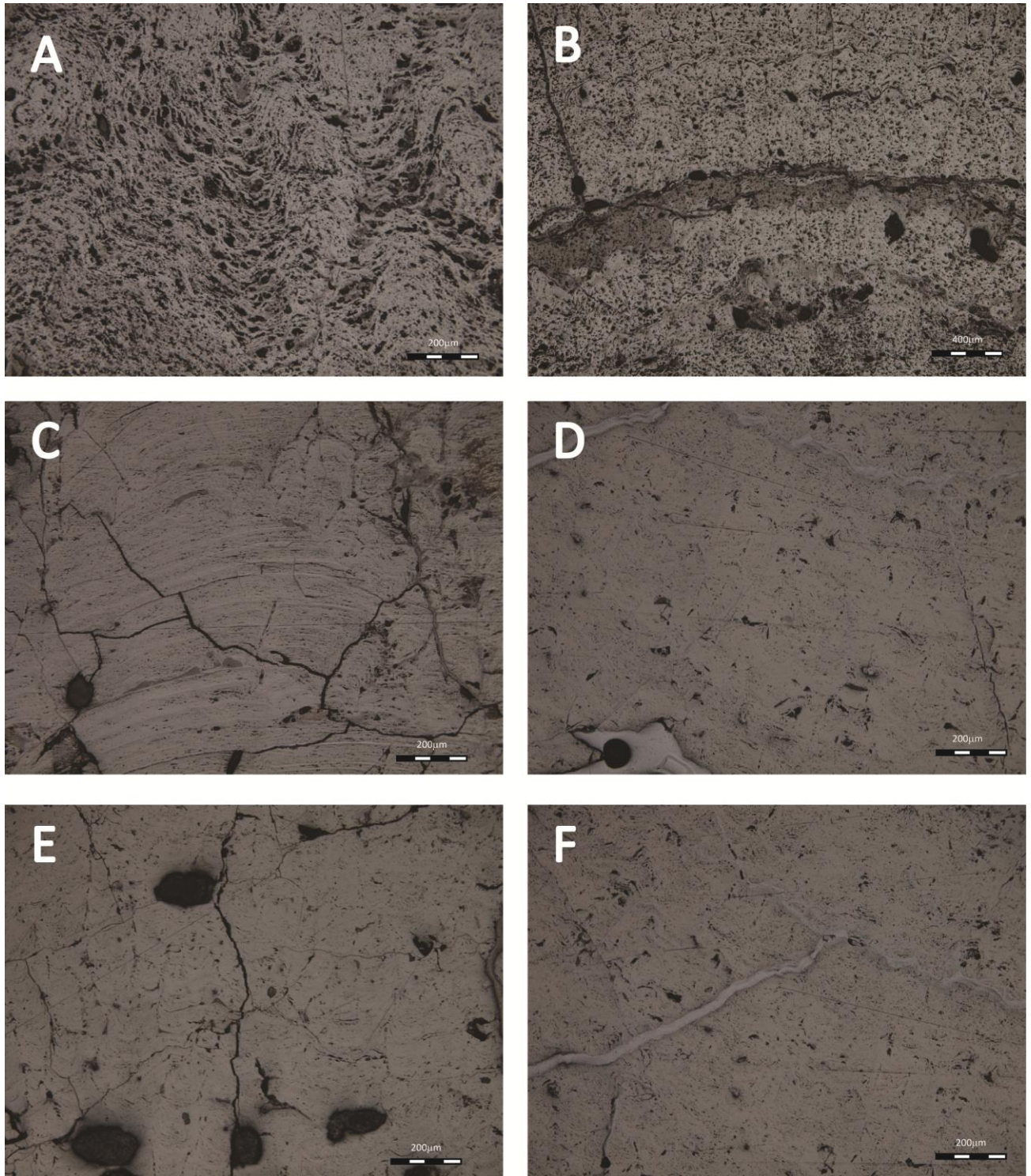


Figura 16 – Microfotografias de lâminas delgadas polidas obtidas utilizando o microscópio petrográfico em luz refletida. A: Textura conturbada na base da crosta D06-002, onde se pode observar a grande porosidade das crostas; B: Microlaminação sedimentar no meio da crosta D06-002. Mais uma vez é possível observar a grande porosidade das crostas, que é mais marcada nas crostas da EAFZ; C: Textura laminada fina na crosta D22-008; D, E e F: Pormenores da textura mais ou menos maciça que pode ser observada em algumas das crostas estudadas. (D10-014, e D12A-005).

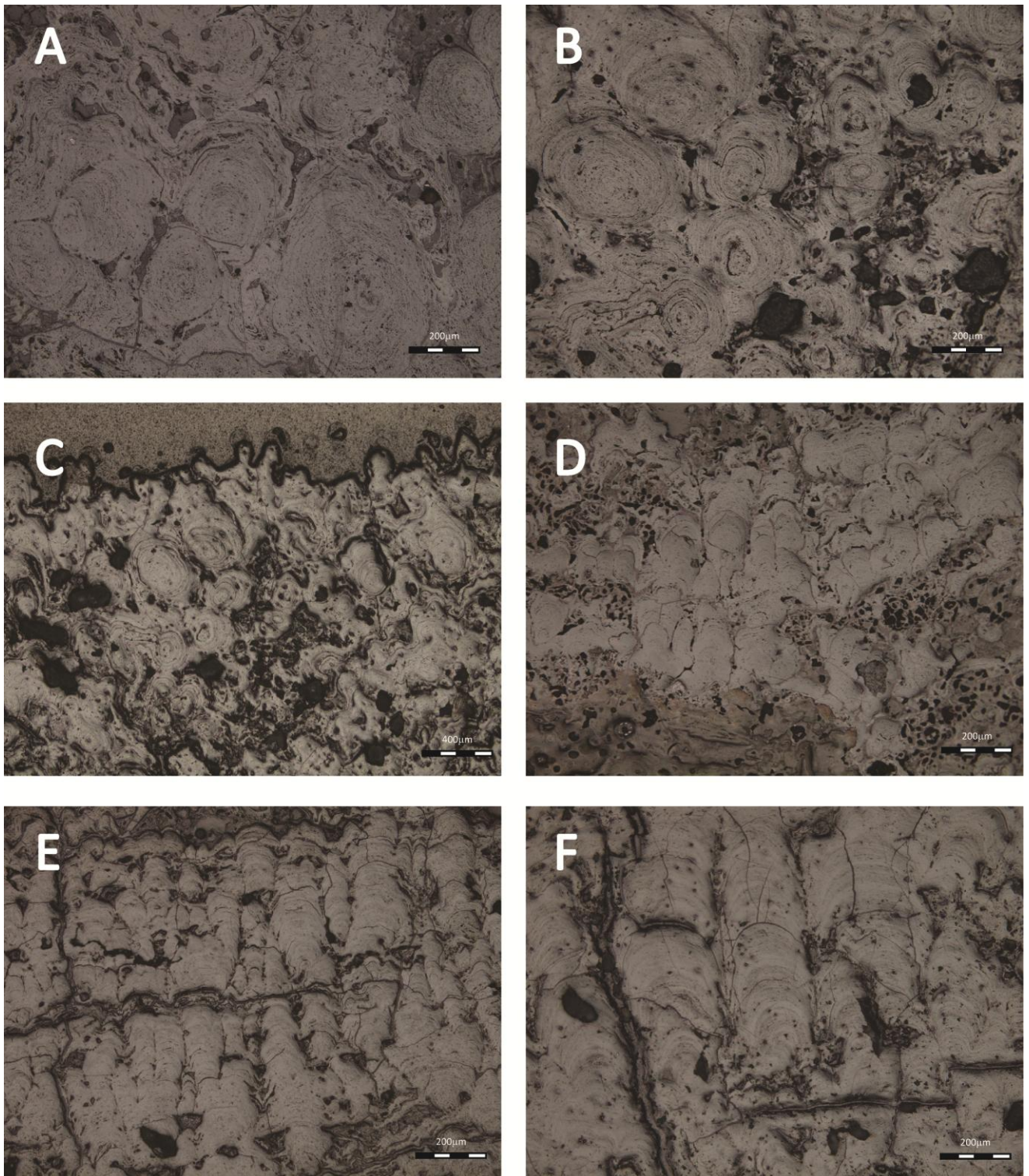


Figura 17 – Microfotografias de lâminas delgadas polidas obtidas utilizando o microscópio petrográfico em luz refletida. A, B, C: Pormenores de textura micronodular nas amostras D06-013 e D38-007; D, E e F: Exemplos de texturas colomórficas , com aspetos por vezes dendríticos, que por vezes são tão bem desenvolvidas que definem colunas, passando a textura colunar. Microfotografias das amostras D23-005B, D06-009A e D38-007 respetivamente.

4.2.2 - Difração de RX

De modo a determinar a mineralogia das amostras foram feitos difratogramas de Rx em 4 amostras de montes distintos.

As amostras foram analisadas no laboratório de raios X do IFREMER num difractómetro Philips PW1830, utilizando uma ampola de Cu como fonte de radiação. As análises foram feitas com um *scan* contínuo entre 10° - 70° de 2θ, com um “*step size*” de 0,034° em 1 s.

Algumas amostras foram repetidas posteriormente no laboratório de raios X do Departamento de Química da Universidade de Évora utilizando um difractómetro Bruker D8 Advance, utilizando uma ampola de Cu como fonte de radiação. As análises foram feitas com um *scan* contínuo entre 3° - 75° de 2θ, com um “*step size*” de 0,05° em 1 s.

Os padrões obtidos (anexo A.1) revelaram-se de difícil análise, com picos largos e pouco definidos sobre um fundo muito elevado mostrando várias “lombas”. Isto deve-se à fluorescência do ferro, especialmente intensa com radiação de Cu e provavelmente à existência de material amorfo ou pouco ordenado. Após estes resultados não foram analisadas todas as amostras inicialmente previstas, que contemplavam amostras provenientes de todos os montes, pelo menos até serem analisados noutros equipamentos, com capacidade para lidar com a fluorescência do ferro.

Ainda assim, os difratogramas realizados foram analisados e os picos que se reconhecem permitem confirmar que as amostras contém principalmente vernadite (δ -MnO₂) pouco cristalina. As duas reflexões da vernadite aparecem sempre formando picos largos e pouco definidos, mas bem visíveis. A todorokite não parece estar presente em quantidades não subordinadas uma vez que os picos presentes nos valores equivalentes aos espaçamentos da vernadite aparecem como os mais intensos nas amostras. A possível existência de todorokite não exclui que a vernadite pareça constituir o principal óxido de Mn presente nas amostras, podendo refletir um menor potencial de oxidação da água do mar causado por um aumento da produtividade biológica, como sugerido por Hein et al. (2000).

Além deste mineral é possível reconhecer ainda alguns picos bem definidos atribuídos a fases detríticas como quartzo, calcite e a goethite, mas como fases subordinadas.

4.2.3 - Análise química por microsonda electrónica

Para determinação dos perfis e mapas de alta resolução da abundância de Al, Si, Na, Mn, Fe, Mg, Co, Ni, Ti e Ce, estes elementos foram analisados por microsonda eletrónica no Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer - IFREMER (Cameca SX50, Microsonde Ouest) numa superfície polida da crosta D10-014 (Atlantis). Efetuou-se um perfil perpendicular ao crescimento de 100 pontos na microsonda eletrónica do IFREMER, utilizando uma voltagem de 15 keV e uma corrente de 100 nA para o feixe. As análises foram feitas utilizando um feixe de 20 µm de diâmetro. Na Figura 18 podemos ver os mapas resultantes e na Figura 19, os gráficos que mostram o perfil químico para alguns elementos nesta crosta.

Mais tarde foi também efetuado um perfil na amostra do monte submarino Great Meteor D22-05, na microsonda do Laboratório Nacional de Energia e Geologia - LNEG (JEOL 8500 F), utilizando uma voltagem de 15 keV e uma corrente de 100 nA para o feixe. As análises foram feitas utilizando um feixe de 8 µm de diâmetro. Obteve-se um perfil com 103 pontos ao longo da crosta. Para efeito da compreensão das associações e comportamento dos elementos foram efetuados os perfis de elementos que podem ser vistos na Figura 20 e na Figura 21.

A análise das imagens e dos gráficos da amostra D10-14 (Figura 18 e Figura 19) mostra que o Co, o Ni e o Mn apresentam uma correlação positiva, como descrito por Halbach et al. (1983) embora o Co aumente a sua concentração da base para o topo da crosta e o Ni diminua ligeiramente. O Fe e o Mn revelam uma correlação inversa notável, e o Si parece seguir, por vezes, a mesma tendência do Fe. Esta distribuição inversa do Mn e do Fe foi explicada por Hein et al. (2000) como resultado da alternância das fases de óxidos de Mn com as de oxi-hidróxidos de Fe. O Al e o Mg decrescem marcadamente da base para o topo da crosta. O Cu, Zn e o Ce parecem manter concentrações relativamente constantes ao longo de toda a espessura da crosta.

O Si, o Fe e o Ti parecem estar relacionados devido à presença de fases detríticas finas incorporados nas crostas durante o seu crescimento. O Fe pode estar presente em quase todas as fases presentes nas crostas de Fe-Mn, quer seja na componente detrítica, sedimentar ou biogénica, bem como na fase de óxi-hidróxidos de ferro, e na fase de

óxidos de Mn, uma vez que a vernadite presente nas crostas de Fe-Mn é geralmente Fe-vernadite.

As Figura 20 e Figura 21 mostram os perfis elementares obtidos para a amostra D22-005. Nestes perfis voltamos a ver o mesmo comportamento de correlação inversa entre o Fe e o Mn embora na parte inferior da crosta existam dois máximos na concentração de Fe que são também máximos na concentração de Mn. O Si apresenta novamente o que parece uma correlação positiva com o Fe enquanto o Co e o Ni se correlacionam positivamente com o Mn. O Al e o Mg estão correlacionados positivamente apresentando concentrações mais ou menos constantes na parte superior da crosta mas na inferior entre os 8 cm e os 12 cm apresentam grandes oscilações de concentração. Isto poderá ocorrer se existirem variações do contributo de clorite na componente terrígena. É neste intervalo que estão as duas ocorrências onde Fe e Mn apresentam máximos coincidentes, e tanto o Co como o Ni também apresentam variações de concentrações maiores nesta zona da crosta, embora a variação seja menos marcada do que para o Al. O Ti e o Si têm comportamentos iguais nalgumas zonas e opostos noutras. O Ti é tradicionalmente aceite como proveniente de origem detrítica, aparecendo em associação estreita com o Si e o Al. Nos trabalhos de Koschinsky & Halbach (1995), e de Koschinsky & Hein (2003), que testaram as associações de elementos traço nas crostas através de experiências de lixiviação sequencial, os autores chegaram à conclusão que a associação do Ti à fase detrítica só é verdadeira para uma pequena percentagem deste elemento nas crostas. Estes autores afirmam que a maioria do Ti nas crostas hidrógenas estará antes associada à sua precipitação a partir de uma fase coloidal da água do mar. Koschinsky & Halbach (1995) afirmam que basta um cálculo simples para perceber que a contribuição de partículas detríticas não chega para explicar o grande enriquecimento de Ti existente nas crostas de Fe-Mn. Nas conclusões deste trabalho estes autores afirmam que a maior parte do Ti está associado aos oxi-hidróxidos de Fe, derivado de uma fase coloidal de $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Ti}(\text{OH})_4$. Em 2003, Koschinsky & Hein afirmam que nas crostas hidrógenas há Ti que pode ocorrer associado não só às fases detríticas e de oxi-hidróxidos de Fe, como ainda em algumas crostas este ocorre associado à fase de óxidos de Mn.

Tendo estas observações em conta, a disparidade do comportamento do Ti em relação ao Si, pode ficar a dever-se à sua associação a outras fases.

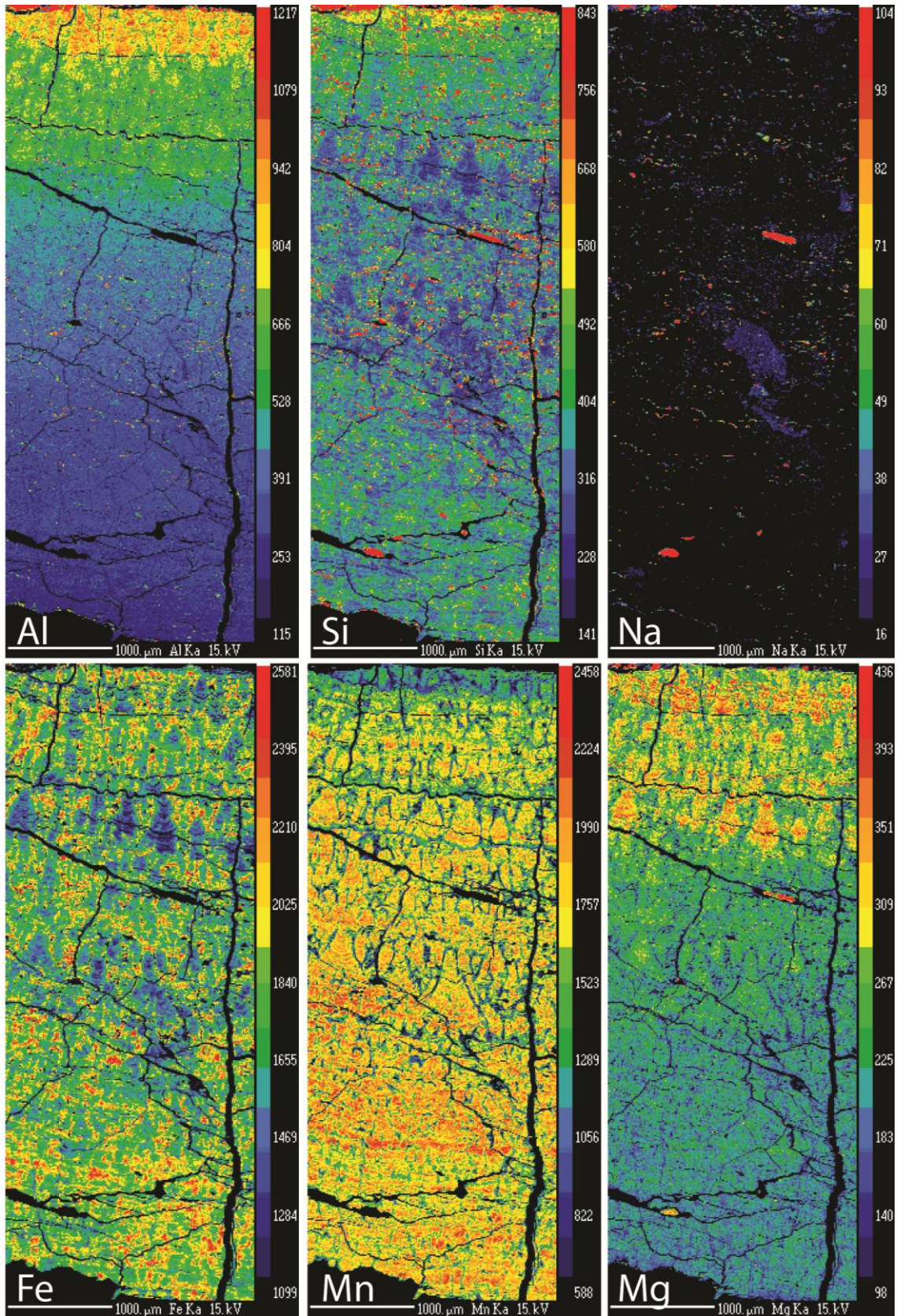


Figura 18 – Mapas de abundância EMPA efetuados na lâmina D10-14. Note-se que em todos os mapas o topo da foto corresponde à base da crosta e a parte inferior das fotos ao topo da crosta.

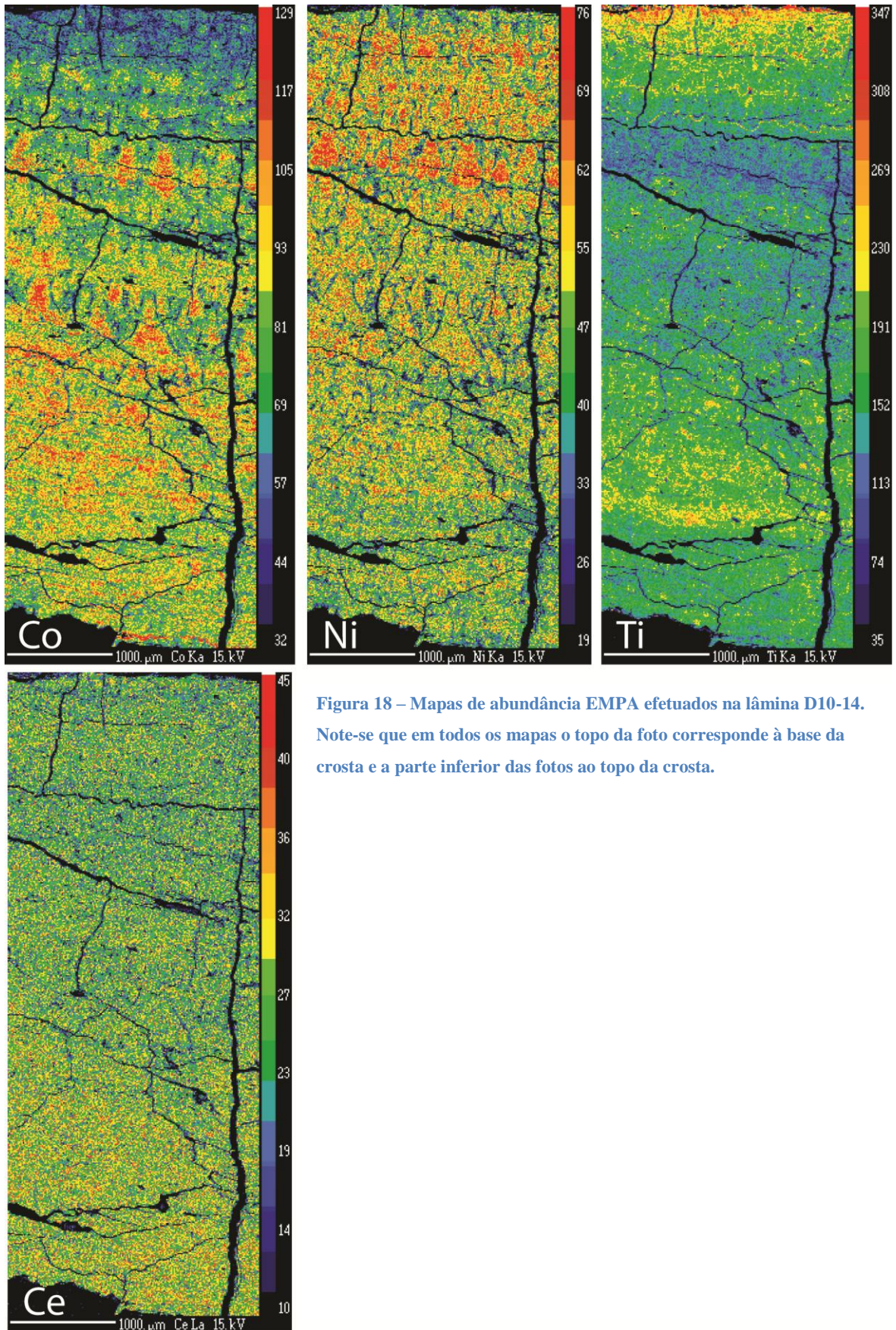


Figura 18 – Mapas de abundância EMPA efetuados na lâmina D10-14. Note-se que em todos os mapas o topo da foto corresponde à base da crosta e a parte inferior das fotos ao topo da crosta.

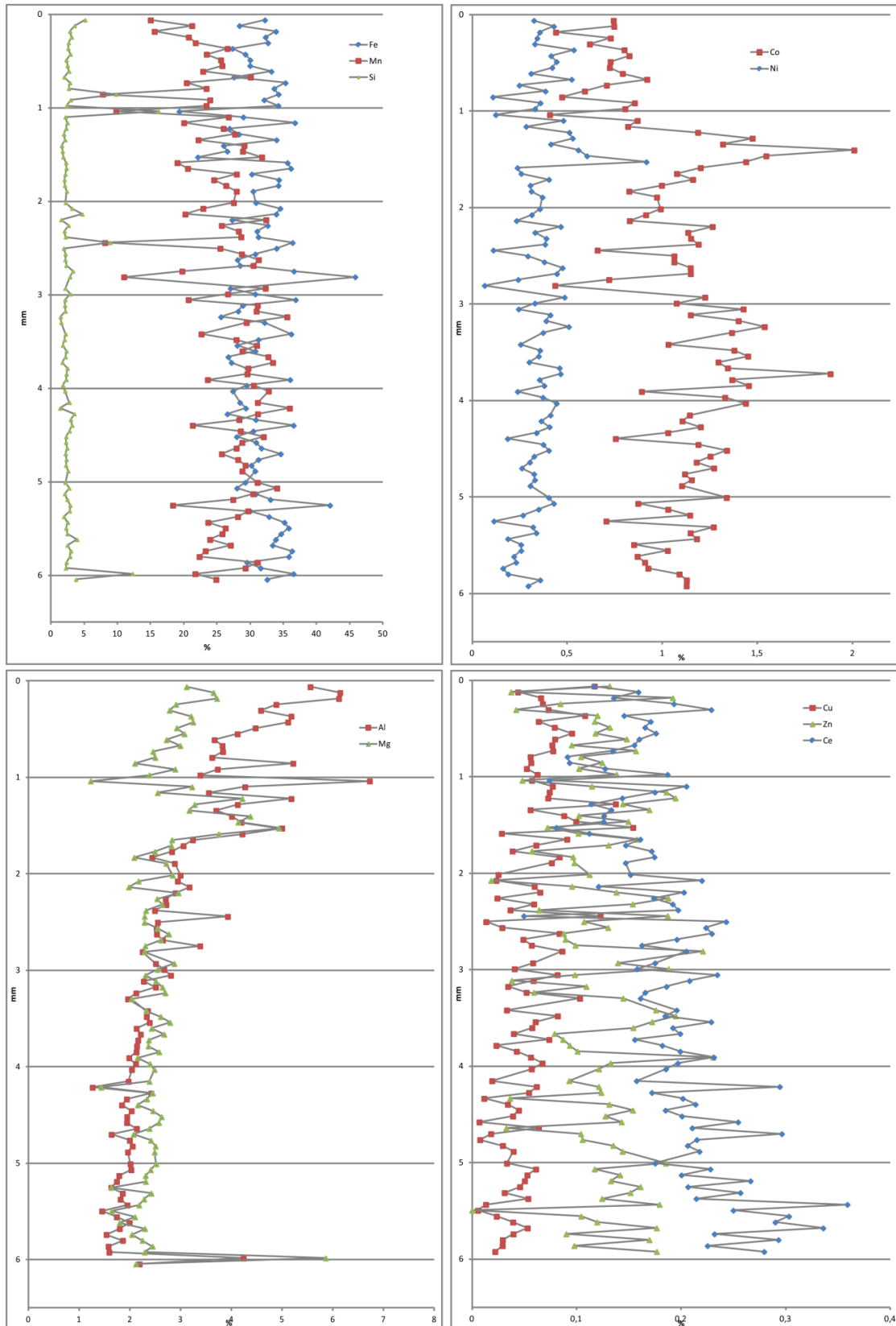


Figura 19 – Perfil de abundância química para alguns elementos no perfil estudado da crosta D10-14. Note-se que em todos os gráficos o topo corresponde à base da crosta e a parte inferior ao topo da crosta.

D22-005

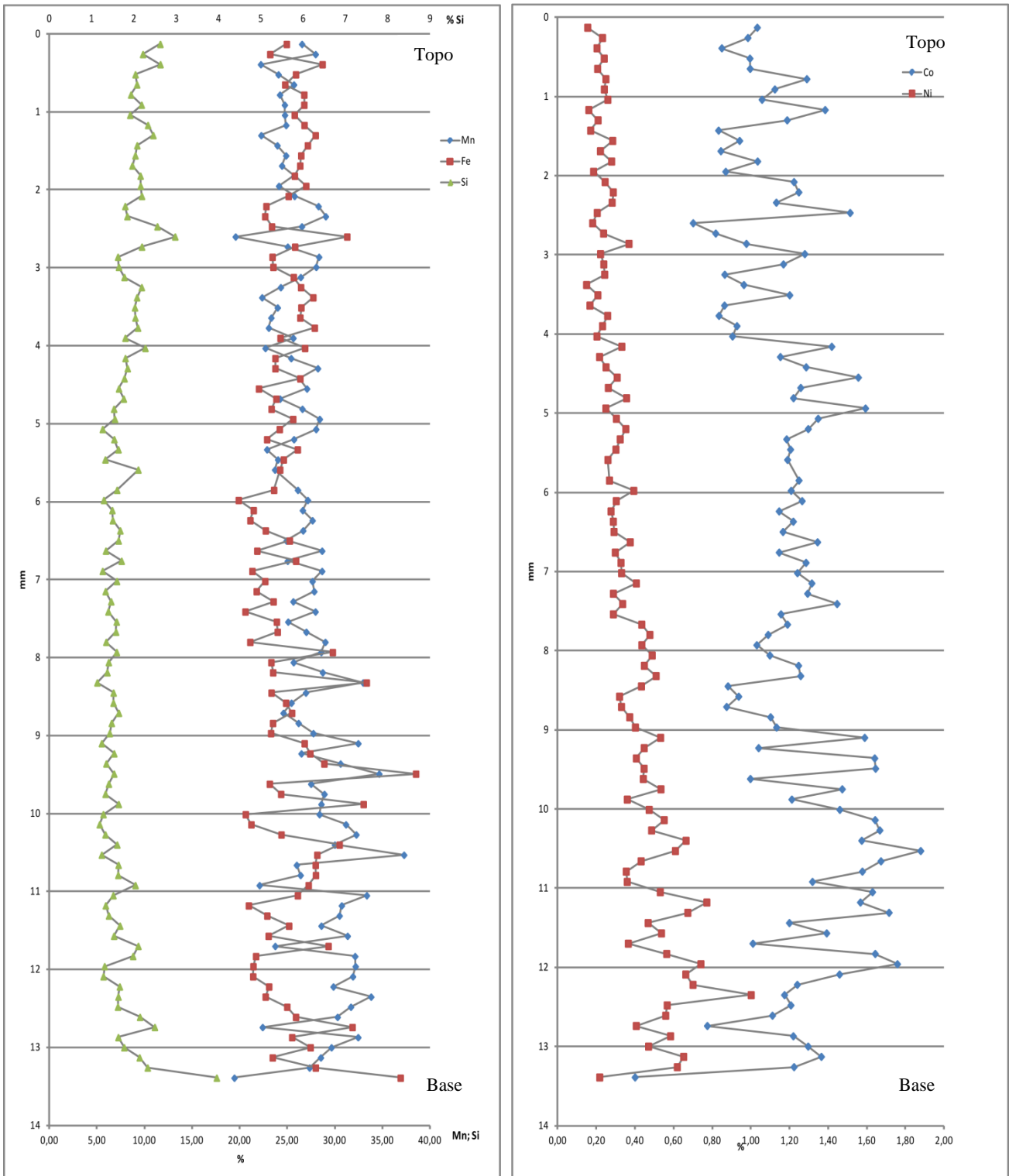


Figura 20 – Perfis elementares para alguns elementos na amostra D22-005. Note-se que em todos os gráficos o topo corresponde à base da crosta e a parte inferior ao topo da crosta.

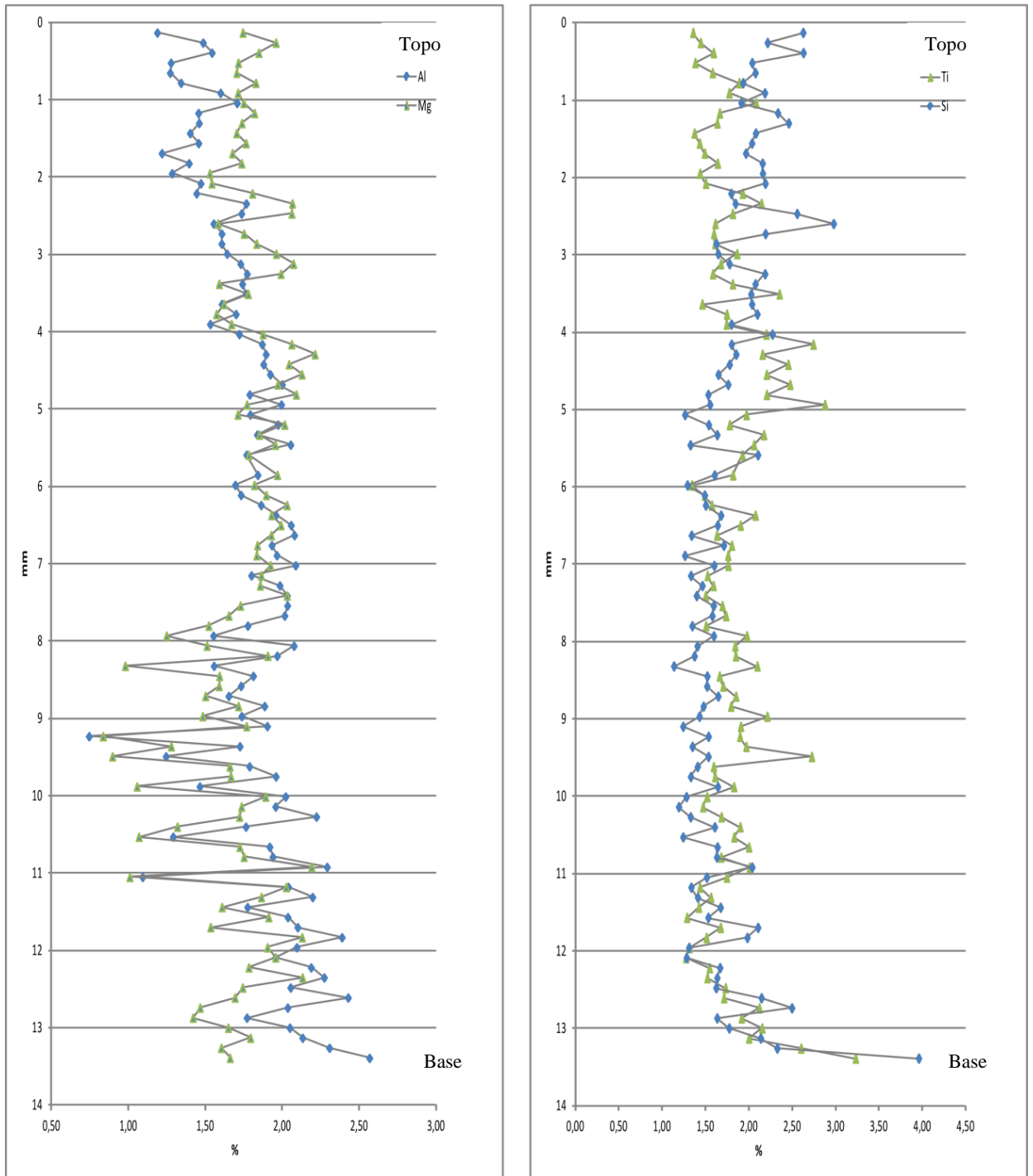


Figura 21 – Gráficos de abundância química para alguns elementos no perfil estudado da crosta D22-005.

4.2.4 - Microscopia eletrónica de varrimento (MEV)

Para detalhar o estudo metalográfico foram efetuadas imagens por microscopia eletrónica de varrimento (MEV) e microanálise com recurso a EDS (*Energy dispersive spectroscopy*) para identificação de pormenores de textura, análise química pontual e mapeamento químico. As análises foram efetuadas no Laboratório HERCULES da Universidade de Évora utilizando um microscópio eletrónico de varrimento com pressão variável HITACHI S3700N e a composição química obtida por microanálise de raios-X por dispersão de energia (EDS) num espectrómetro Bruker Xflash 510SDD. O software utilizado para o tratamento dos dados do EDS foi o ESPRIT 1.9.

Foram selecionadas 7 amostras para uma análise textural e química, ainda que esta última seja apenas semi-quantitativa. Foram usados fragmentos para observar aspetos morfológicos no modo eletrões secundários e secções polidas para análise química pontual, mapeamento composicional e recolha de imagens no modo eletrões retrodifundidos.

Aspetos como a textura colomórfica e nodular, as laminações finas que acompanham a morfologia dos nódulos, bem como a microporosidade elevada das crostas, são bem visíveis nas imagens obtidas através da utilização do MEV (Figura 22). As texturas que no microscópio ótico parecem maciças, quando observadas no MEV em modo eletrões retrofundidos, utilizando ampliações maiores mostram também microlaminações, planas ou por vezes onduladas, de granularidade muito fina e com menores variações de composição, o que lhes dá um aspeto muito homogéneo em microscopia ótica. A análise das imagens por microscopia eletrónica permite notar que as texturas são quase fractais, porque o aumento sucessivo da ampliação permite observar novas estruturas cada vez mais finas. Foi possível identificar nas imagens de microscopia eletrónica a existência de truncaturas nas bandas crescimentos das crostas de Fe-Mn, registando-se a existência de níveis anteriores, possivelmente erodidos e sobre os quais a crosta continuou a crescer posteriormente (Figura 22). Estes aspetos, bem como a existência de níveis sedimentares intercalados nalgumas crostas mostra que o crescimento destas estruturas não é contínuo, existindo diversos hiatos na sua formação.

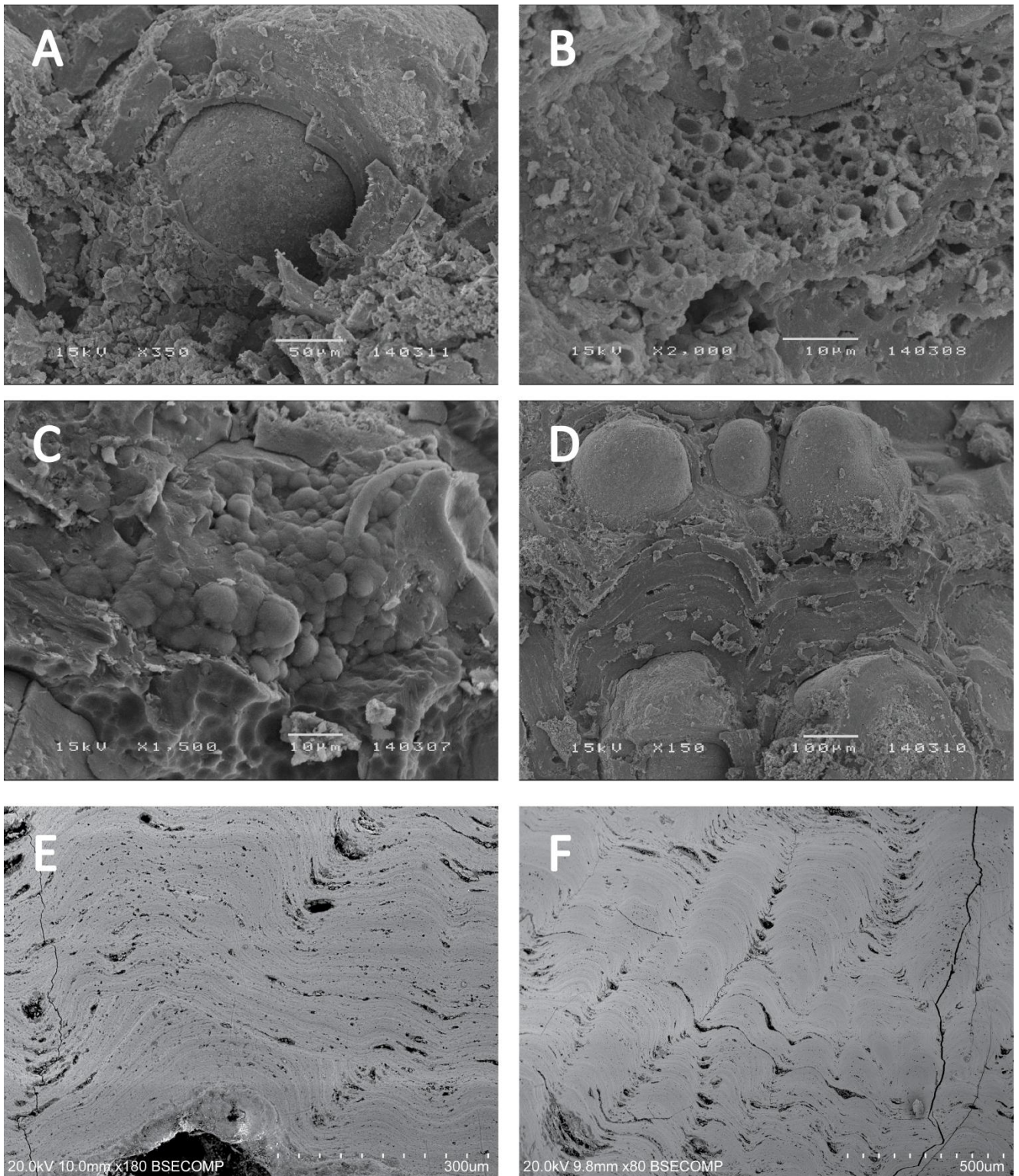


Figura 22 – Imagens das microestruturas observadas no MEV. A – Imagem de botróide em análise de fragmento da amostra D06-002; B – Imagem onde é visível a grande porosidade das crostas de Fe-Mn; C – Imagem de textura microbotroidal; D – Laminação fina que acompanha a morfologia dos nódulos; E – Textura onde se pode observar uma truncatura da textura anterior, sobre a qual “cresceu” uma fase posterior da crosta; F - Texturas colomórficas colunares na amostra D06-002.

Foi possível confirmar a presença conspícua de intercalações de grãos detríticos silicatados, aglomerados de filossilicatos, bem como intercalações de origem biogénica, alguns carbonatos e também alguns cristais de ilmenite.

Refira-se contudo, que em termos gerais as amostras são relativamente homogéneas. Os dados obtidos através do EDS nas crostas estudadas vêm confirmar no geral, o que foi já anteriormente referido quanto aos perfis efetuados na microsonda eletrónica, no que diz respeito à associação de elementos.

A amostra da draga D06, proveniente da EAFZ, apresenta, junto ao bordo superior da crosta, uma zona atravessada por um nível detrítico, o que é típico das amostras recolhidas nesta área. Foram realizados mapas de distribuição de elementos nesta zona o qual se encontra representado na Figura 23. O Fe parece estar presente ao longo de toda a área analisada de maneira relativamente homogénea, mas na parte superior há uma zona em que o silício parece ser efetivamente o elemento mais abundante. A associação do Ti ao Fe é óbvia na parte superior da crosta, mas na zona inferior da crosta, onde já se observam laminações e estruturas colomórficas típicas das crostas de Fe-Mn, é também visível a sua associação ao Mn, o qual se encontra significativamente mais enriquecido nestas estruturas. Os restantes elementos como o Co, Ni e Cu parecem estar distribuídos homogeneamente na crosta, daí não estarem representados na figura. Como curiosidade, colocamos o mapa do Ca na figura, uma vez que este se encontra totalmente concentrado na fração biogénica e é a única maneira de ver distintamente a forma e presença de microfósseis na crosta. Efetuamos uma análise pontual na parte mais silicatada da crosta, que confirmou a presença maioritária de Si e Fe, bem como de Al, K, Mg e Na, confirmando o carácter completamente detrítico deste nível.

Nesta amostra foi ainda realizada uma análise de vários pontos ao longo de uma estrutura colomórfica para tentar perceber se existiam diferenças entre os níveis mais escuros e os níveis mais claros observados em modo de elétrões retrodifundidos, nestas estruturas. O resultado destas análises (Figura 24) indica-nos que, efetivamente, as zonas mais escuras são mais ricas em manganês com razões Fe/Mn inferiores a 1 enquanto as zonas mais claras apresentam sempre valores de Fe superiores aos de Mn, com razões Fe/Mn superiores a 1. O Co apresenta valores mais altos nas zonas mais ricas em Mn, enquanto o Ti se comporta inversamente mostrando uma associação ao Fe.

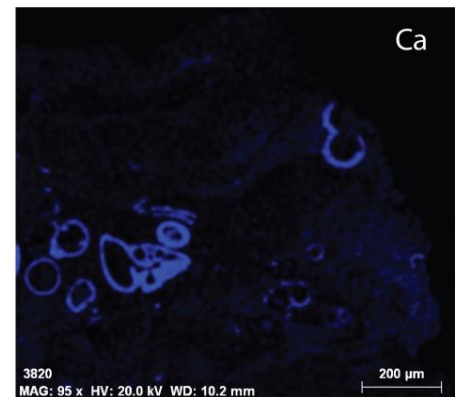
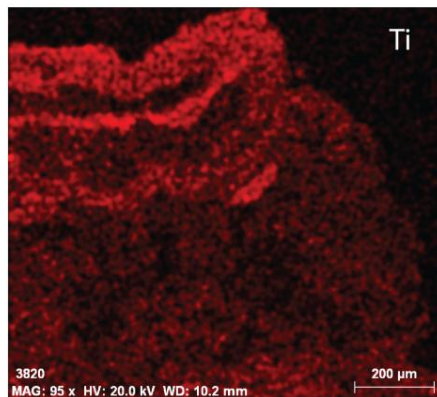
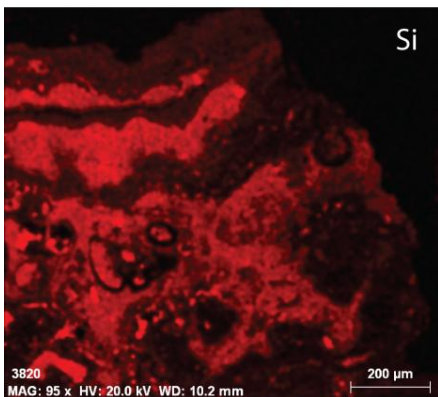
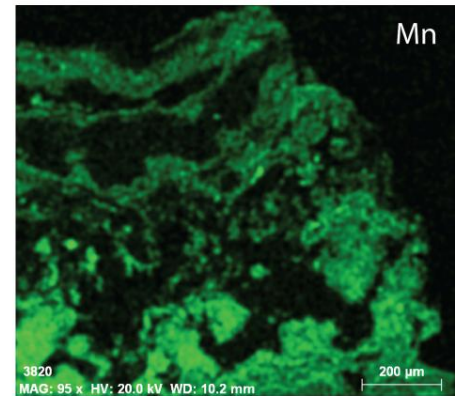
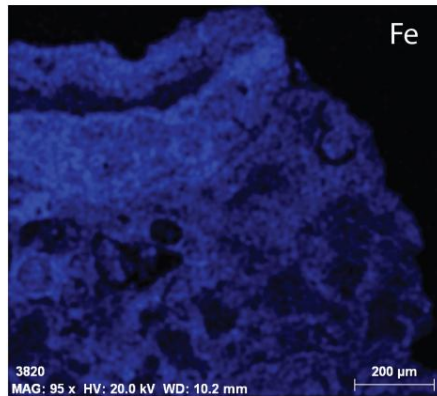
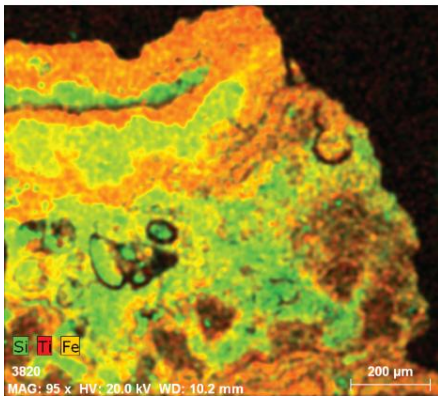
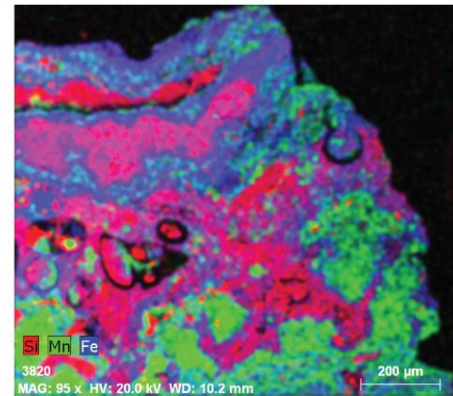
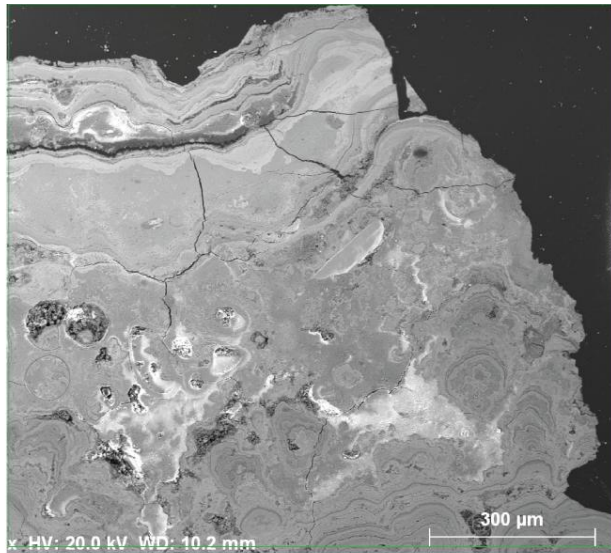
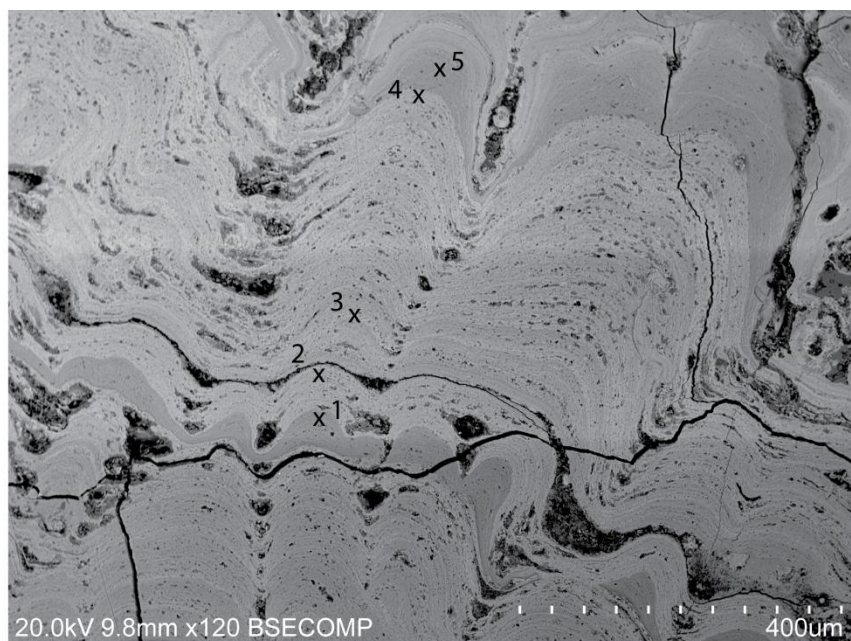


Figura 23 – Mapa de pormenor do topo da amostra D06-002 da EAFZ. A zona superior desta amostra é dominada por uma laminação detrítica que está bem visível nos mapas. Os primeiros dois mapas após a fotografia em microscopia eletrónica correspondem a combinação de elementos (elementos identificados na parte inferior esquerda). Nos restantes mapas o elemento analisado está identificado no canto superior direito).

Ponto 1

Element	[wt.%]	[norm. wt.%]
Manganese	18,08	28,99
Iron	13,07	20,96
Aluminium	8,51	13,65
Magnesium	5,50	8,81
Silicon	4,11	6,58
Sodium	3,01	4,82
Titanium	2,69	4,32
Calcium	2,32	3,72
Phosphorus	1,62	2,59
Cobalt	1,31	2,10
Sulfur	1,04	1,67
Potassium	0,56	0,90
Nickel	0,55	0,87
Tot	62,37	100,00



Ponto 2

Element	[wt.%]	[norm. wt.%]
Manganese	8,70	23,67
Iron	15,15	41,22
Aluminium	2,73	7,43
Magnesium	1,50	4,09
Silicon	2,37	6,44
Sodium	0,97	2,63
Titanium	2,75	7,48
Calcium	1,05	2,87
Phosphorus	0,61	1,66
Cobalt	0,53	1,45
Sulfur	0,27	0,74
Potassium	0,12	0,33
Tot	67,49	100,00

Ponto 3

Element	[wt.%]	[norm. wt.%]
Manganese	6,47	18,34
Iron	15,69	44,50
Aluminium	2,24	6,36
Magnesium	1,29	3,64
Silicon	2,59	7,35
Sodium	1,33	3,76
Titanium	3,14	8,89
Calcium	0,84	2,40
Phosphorus	0,69	1,97
Cobalt	0,53	1,50
Sulfur	0,27	0,76
Potassium	0,18	0,52
Tot	66,89	100,00

Ponto 4

Element	[wt.%]	[norm. wt.%]
Manganese	6,92	22,00
Iron	12,20	38,79
Aluminium	2,64	8,39
Magnesium	1,60	5,09
Silicon	2,36	7,50
Sodium	1,09	3,47
Titanium	2,46	7,83
Calcium	0,83	2,64
Phosphorus	0,64	2,03
Cobalt	0,52	1,65
Potassium	0,20	0,63
Tot	66,36	100,00

Ponto 5

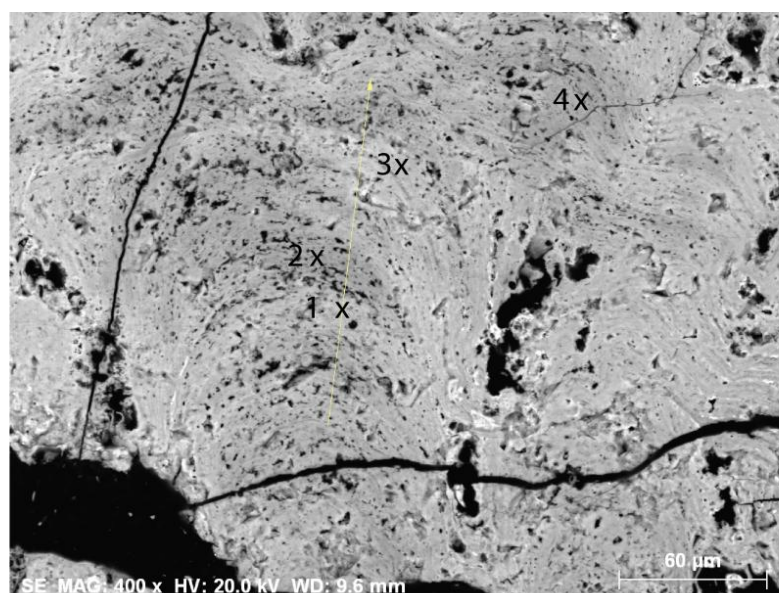
Element	[wt.%]	[norm. wt.%]
Manganese	10,86	33,94
Iron	8,21	25,66
Aluminium	3,44	10,75
Magnesium	2,34	7,32
Silicon	1,65	5,16
Sodium	1,26	3,93
Titanium	1,47	4,60
Calcium	1,01	3,15
Phosphorus	0,56	1,74
Cobalt	0,71	2,22
Potassium	0,20	0,62
Nickel	0,29	0,90
Tot	68,10	100,00

Figura 24 – Análises pontuais ao longo de uma estrutura colomórfica da amostra D06-002 - EAFZ e respetivos resultados obtidos pelo EDS.

Uma associação que não é imediata é o fato do Al, Mg, Na e Ca serem também mais elevados nas laminações ricas em Mn. O Ni, só aparece nas análises dos pontos 1 e 5, os pontos com Mn superior ao Fe, embora em percentagens muito baixas.

Nem todas as amostras mostram diferenças tão evidentes em análises pontuais ao longo das estruturas colomórficas. Na amostra D28-006, amostra que apresenta uma textura bastante homogénea ao longo de toda a crosta, fizemos o mesmo exercício ao efetuar 4 análises pontuais ao longo de uma estrutura laminar (Figura 25). Desde logo as diferenças de tons observadas no modo elétrões retrodifundidos não são tão notórias como as que observamos na amostra D06-002. O que observamos das análises é que embora haja uma diferença aparente nos tons das laminações as diferenças entre Fe e Mn são quase inexistentes como se pode ver pela razão Fe/Mn, e pelos valores de concentração da maioria dos elementos, que são muito semelhantes. Trata-se assim de uma crosta muito homogénea em termos da razão Fe/Mn.

No monte submarino Great Meteor foi também analisada a amostra D22-007. Esta amostra foi a mais homogénea de todas as que analisamos no MEV. As análises feitas ao longo da crosta são todas semelhantes, com razões Fe/Mn praticamente constantes, e sem variações dignas de nota.



Ponto 1			Ponto 2			Ponto 3			Ponto 4		
Element	[wt.%]	[norm. wt.%]	Element	[wt.%]	[norm. wt.%]	Element	[wt.%]	[norm. wt.%]	Element	[wt.%]	[norm. wt.%]
Manganese	28,53	43,98	Manganese	24,80	39,01	Manganese	26,26	39,77	Manganese	25,46	39,64
Iron	23,65	36,45	Iron	21,05	33,12	Iron	24,20	36,64	Iron	21,68	33,76
Fe/Mn		0,83	Fe/Mn		0,85	Fe/Mn		0,92	Fe/Mn		0,85
Calcium	2,62	4,05	Calcium	2,82	4,44	Calcium	2,93	4,43	Calcium	3,54	5,52
Magnesium	2,10	3,23	Magnesium	2,84	4,46	Magnesium	2,48	3,75	Magnesium	2,74	4,27
Aluminium	1,88	2,90	Aluminium	2,70	4,25	Aluminium	2,34	3,55	Aluminium	2,06	3,21
Titanium	1,66	2,56	Titanium	1,77	2,78	Titanium	1,89	2,87	Titanium	1,58	2,46
Cobalt	1,55	2,39	Cobalt	1,58	2,49	Cobalt	1,39	2,11	Cobalt	1,42	2,21
Silicon	1,17	1,80	Silicon	1,49	2,34	Silicon	1,52	2,30	Silicon	1,29	2,01
Phosphorus	0,62	0,95	Sodium	1,11	1,74	Sodium	1,02	1,54	Sodium	1,24	1,94
Nickel	0,46	0,71	Phosphorus	0,78	1,22	Phosphorus	0,75	1,14	Phosphorus	0,69	1,08
Sulfur	0,41	0,63	Nickel	0,39	0,62	Nickel	0,41	0,61	Nickel	0,43	0,66
Chlorine	0,20	0,30	Sulfur	0,61	0,96	Sulfur	0,48	0,72	Sulfur	0,64	1,00
Potassium	0,04	0,06	Chlorine	1,50	2,36	Chlorine	0,32	0,48	Chlorine	1,18	1,84
Tot	64,87	100,00	Potassium	0,13	0,20	Potassium	0,06	0,09	Potassium	0,26	0,40
			Tot	63,56	100,00	Tot	66,04	100,00	Tot	64,22	100,00

Figura 25 – Análises pontuais ao longo de uma estrutura colomórfica da amostra D28-006 – monte submarino Irving e respetivos resultados obtidos pelo EDS.

Na amostra D10-014 foram efetuadas dois perfis analíticos ao longo de duas estruturas colomórficas, uma na parte central da crosta e outra na base da crosta de Fe-Mn. O Fe e o Mn apresentam a correlação inversa típica nos dois perfis efetuados e o Si correlaciona-se com o Fe, como acontecia nos perfis estudados por microsonda eletrónica, exceto quando grãos detríticos são atravessados. Já o Al comporta-se de maneira diferente em cada um dos perfis. Na estrutura da esquerda mais colunar, situada na parte mais central da crosta a distribuição do alumínio parece estar de acordo com o ferro, enquanto na linha da direita, situada na base da crosta, o Al correlaciona-se tanto com o Fe como com o manganês (Figura 26).

A amostra analisada do monte submarino Plato foi a crosta D38-007, uma amostra que se revelou muito porosa quando observada com o microscópio eletrónico. Uma das zonas analisadas apresenta uma textura atípica, observada noutras crostas de Fe-Mn apenas por duas ou três vezes. Trata-se de uma zona em que a amostra apresenta uma textura nodular, em que os nódulos parecem ser individuais, e por sua vez terem sido “cimentados” pela continuação da deposição química da crosta. Na Figura 26 apresenta-se a imagem do local onde foi realizado e um mapa de distribuição elementar bem como a localização de 3 análises pontuais efetuadas. A zona em estudo apresenta uma textura nodular na parte superior da amostra, mas no canto inferior direito pode observar-se uma zona já mais típica, com laminações mais ou menos uniformes. Os mapas permitem ver que o Fe é relativamente constante e está presente em toda a amostra, mas existem algumas laminações onde o Mn está praticamente ausente. O Co está presente em toda a amostra mas parece mais concentrado nalguns dos nódulos. As análises pontuais foram efetuadas no interior de um nódulo que parecia ter muito manganês (ponto 1), numa zona de tom mais claro na microfotografia, que nos mapas aparentava ter menos manganês e mais ferro e titânio (ponto 2), e na zona externa do nódulo analisado no ponto 1 (ponto 3). As análises mostram que o interior do nódulo é efetivamente mais rico em manganês do que a parte externa, embora o cobalto se mantenha semelhante nos dois pontos. O ponto 2 é muito rico em ferro e titânio.

Nesta amostra foi também efetuada uma linha ao longo de uma estrutura de crescimento de laminações das crostas, a qual pode ser observada na Figura 27. O ferro e manganês apresentam o perfil típico esperado mas a associação a qualquer um destes elementos pelo Co, Al ou Ti, não é óbvia neste perfil.

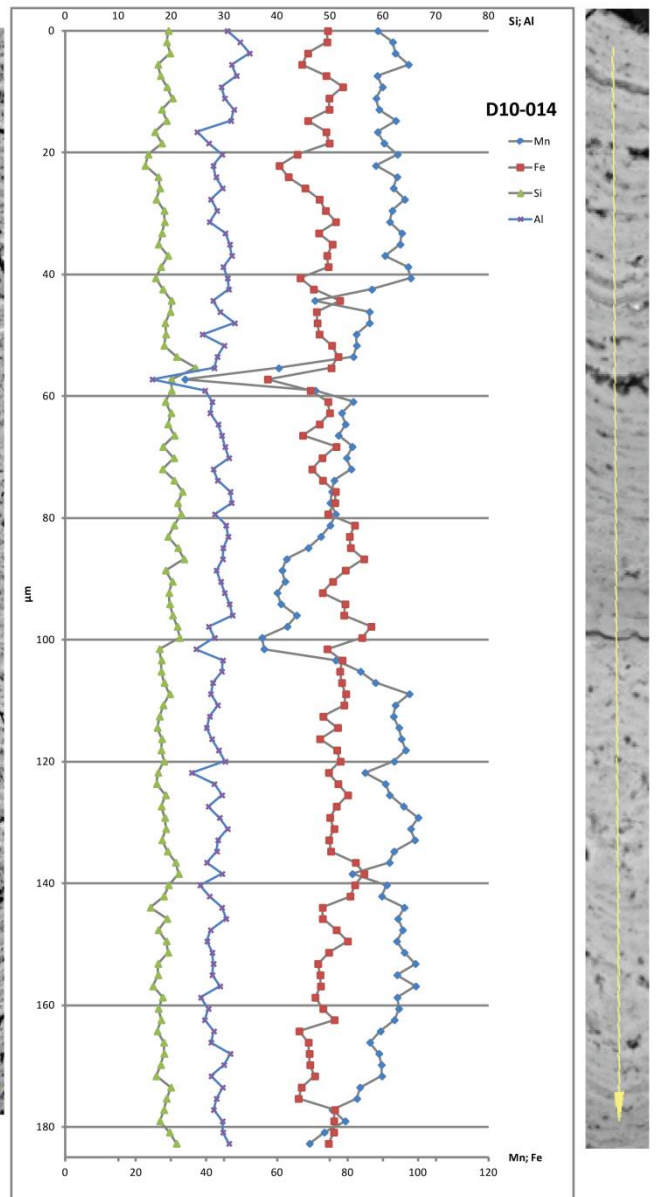
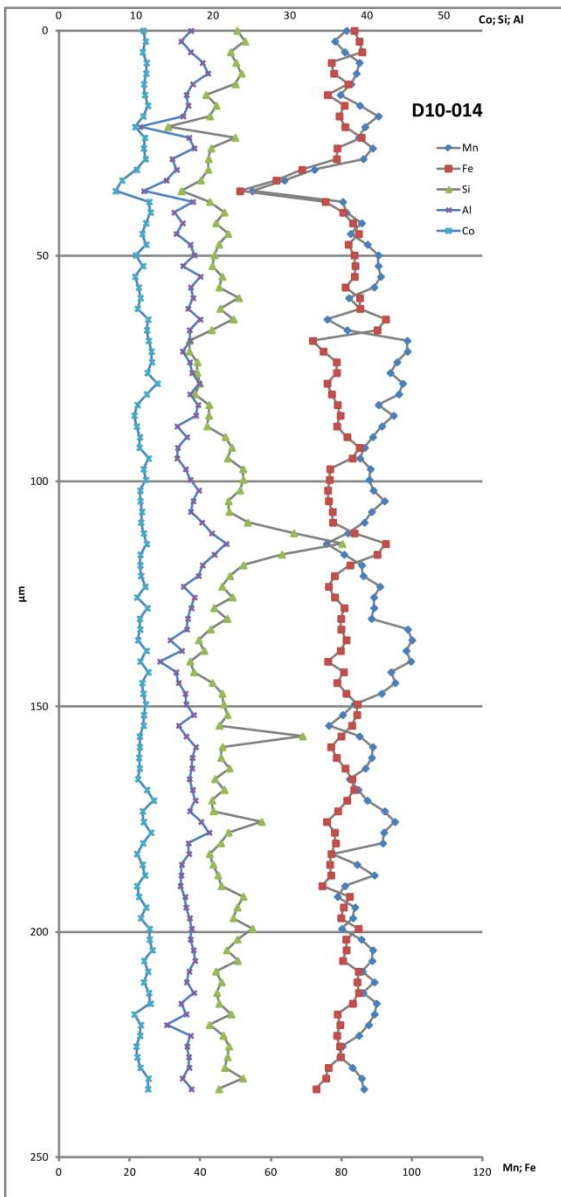
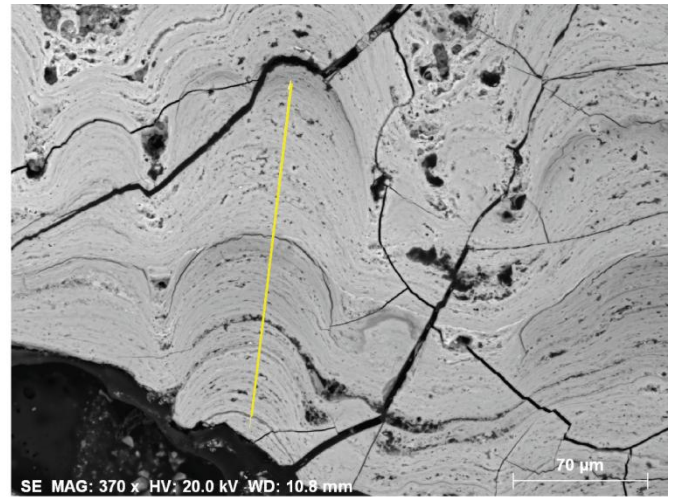
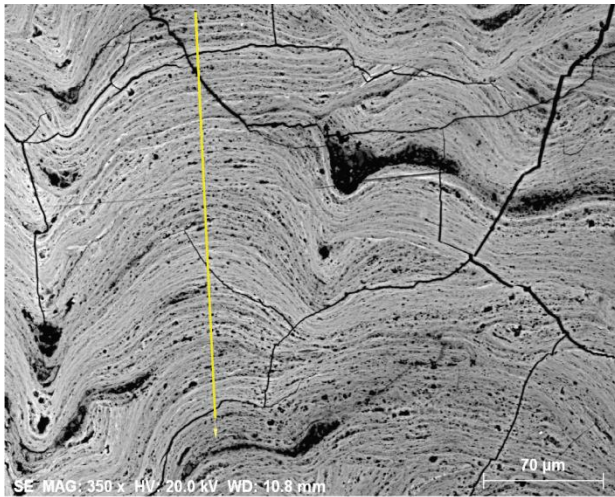
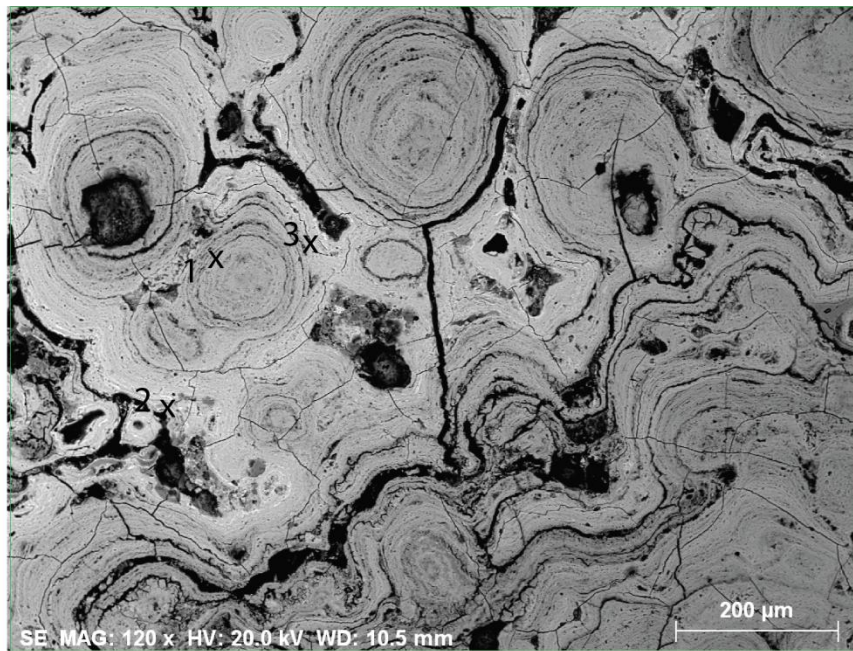


Figura 26 – Perfis elementares e respetiva localização, efetuados em duas estruturas coloidais da amostra D10-014 do monte submarino Atlantis.



Ponto 1

Ponto 2

Ponto 3

Element	[wt.%]	[norm. wt.%]
Iron	22,82	36,74
Manganese	24,19	38,94
Titanium	2,16	3,47
Calcium	3,59	5,78
Silicon	1,76	2,83
Magnesium	2,52	4,05
Aluminium	1,73	2,79
Cobalt	1,59	2,55
Phosphorus	0,76	1,23
Sulfur	0,39	0,63
Chlorine	0,49	0,79
Potassium	0,13	0,21
Tot	62,12	100,00

Element	[wt.%]	[norm. wt.%]
Iron	46,69	68,53
Manganese	6,06	8,89
Titanium	3,50	5,14
Calcium	1,74	2,55
Silicon	3,78	5,55
Magnesium	1,86	2,73
Aluminium	1,46	2,14
Cobalt	1,24	1,81
Phosphorus	1,12	1,64
Sulfur	0,31	0,45
Chlorine	0,28	0,41
Potassium	0,11	0,16
Tot	68,13	100,00

Element	[wt.%]	[norm. wt.%]
Iron	38,62	57,33
Manganese	13,47	20,00
Titanium	4,38	6,50
Calcium	2,37	3,52
Silicon	2,36	3,50
Magnesium	1,34	1,98
Aluminium	1,57	2,33
Cobalt	1,82	2,71
Phosphorus	0,67	0,99
Sulfur	0,53	0,78
Chlorine	0,12	0,19
Potassium	0,12	0,18
Tot	67,37	100,00

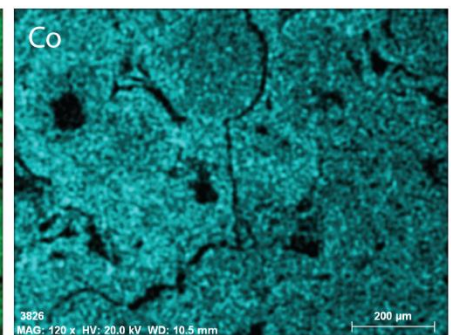
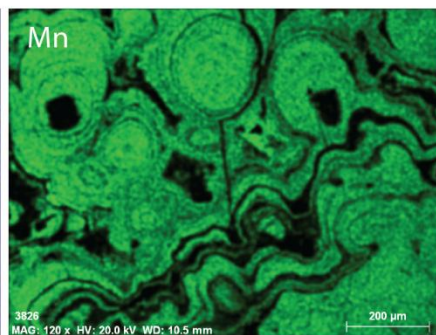
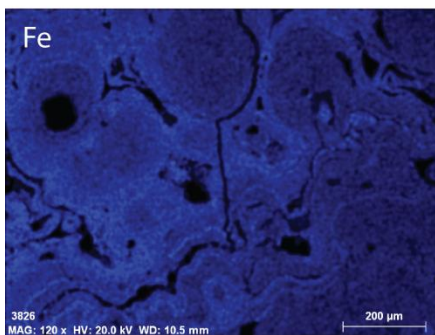
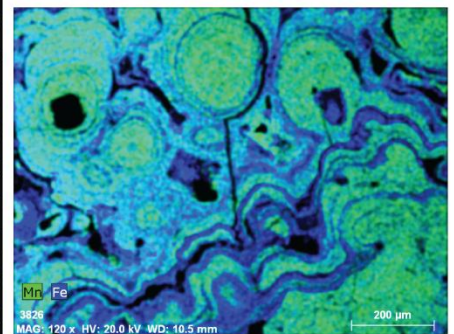


Figura 27 – Mapa e localização das análises pontuais efetuadas na amostra D38-007 (Plato).

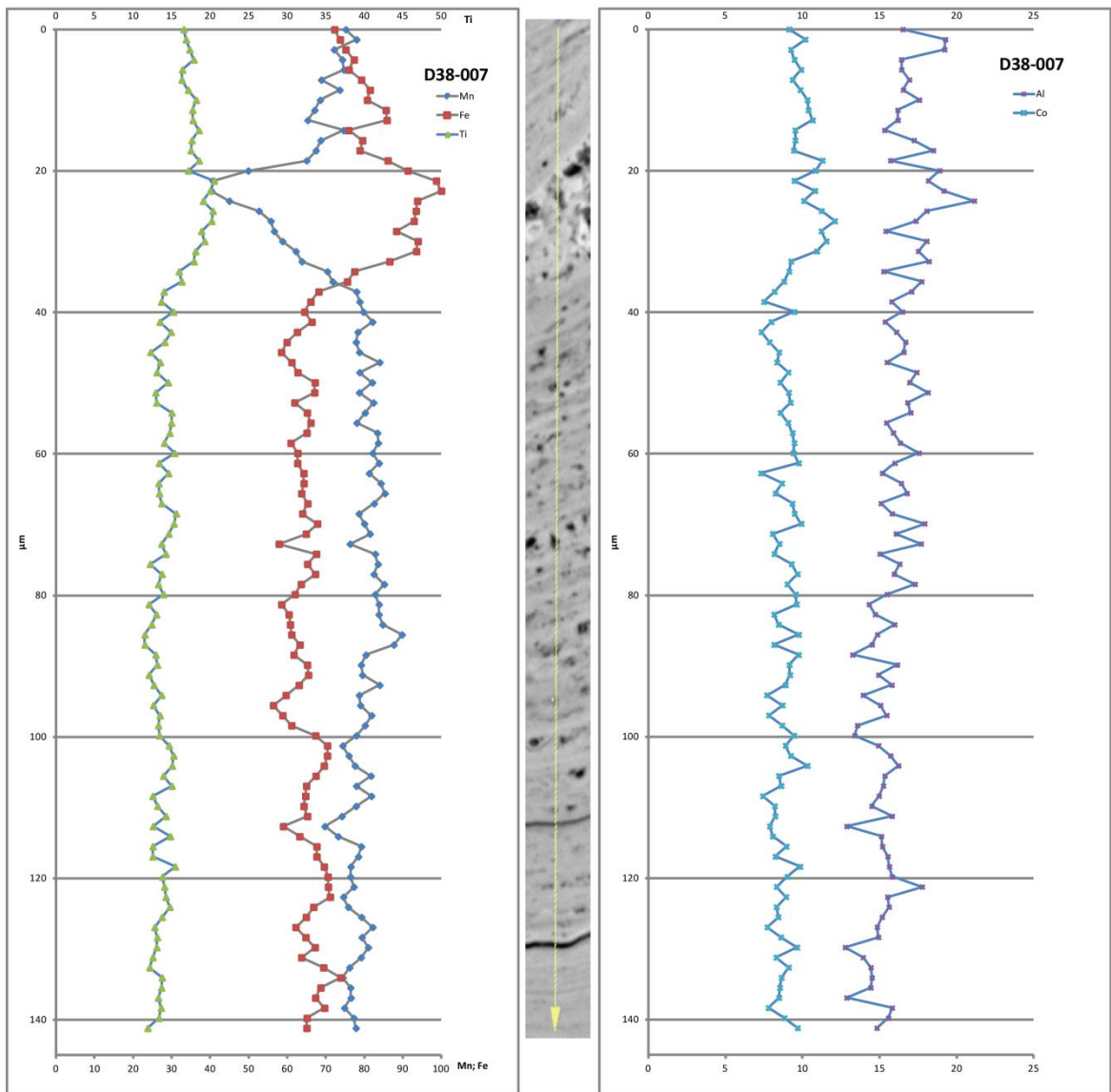
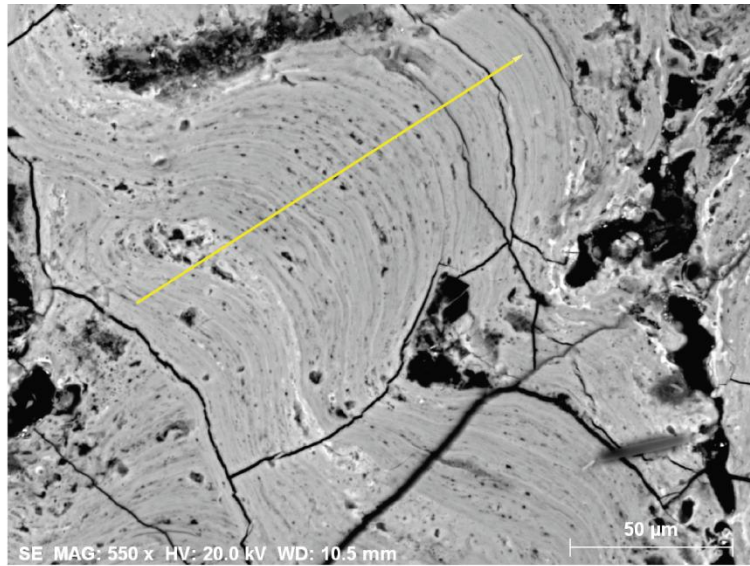


Figura 28 – Perfis elementares e respetiva localização, efetuados numa estrutura de crescimento da amostra D38-007 do monte submarino Plato.

Da interpretação das análises obtidas através do MEV-EDS, compreende-se que a deposição das laminações presentes nas crostas de Fe-Mn não é regular nem obedece sempre aos mesmos padrões. Sabe-se que as crostas de Fe-Mn são depositadas muito lentamente a partir da água do mar, mas não se sabe exatamente como se dá esta deposição. A existência de texturas menos típicas nas crostas, como sejam a presença de nódulos que parecem individualizados, posteriormente “cimentados” pela crosta, como clastos numa brecha, bem como de alguma estruturas em cogumelo, parece querer dizer que a deposição não pode ser tão direta como por vezes é descrita e pode ter mais “*nuances*” que ainda não estão totalmente explicadas.

Existem associações químicas óbvias e que estão na generalidade identificadas, como sejam o comportamento inverso do ferro e do manganês, a associação do Si e do Ti ao ferro, e a associação do cobalto ao manganês. Estas associações são claramente visíveis nalguns casos e menos fáceis de identificar noutros. Estas diferenças não parecem estar relacionadas com a posição relativa na crosta (base, centro ou topo), como era visível para as texturas, nem com os montes submarinos de onde provém as crostas. Ainda assim, as crostas que apresentaram uma diferença mais marcada na composição das laminações apresentando umas marcadamente mais ricas em ferro e outras em manganês foram as provenientes da EAFZ, indiciando uma maior variação dos ambientes de deposição.

Existem associações que não ficaram explicadas nestas análises, como por exemplo o comportamento do alumínio. O comportamento do alumínio na coluna de água oceânica está descrito como um elemento de típico de adsorção. Apresenta concentrações máximas à superfície devido à contribuição atmosférica, e diminuem posteriormente devido à adsorção em partículas que transportam o alumínio para os sedimentos submarinos. Existe uma marcada diferença entre as concentrações de alumínio no Atlântico e no Pacífico, o que é típico dos elementos adsorvidos. Esta diferença é segundo Donat & Bruland (2005) a mais marcada de todos os elementos na coluna de água

Na literatura, o alumínio é descrito nas crostas sempre em associação à fase detrítica ou em conjunto com o Si numa fase correlacionada com a fase amorfa de ferro provavelmente formada por precipitação de colóides de Si e Al a partir da coluna de água (Koschinsky & Halbach, 1995). No entanto da análise efetuada durante este trabalho o Al parece também por vezes correlacionado com o Mn, em zonas sem

contribuição detrítica aparente. Esta associação, que não parece estar relatada na literatura, é uma relação que fica por esclarecer. Se, por exemplo, a deposição das laminações de óxidos de Mn for mais lenta que a das de oxi-hidróxidos de Fe, há durante a sua deposição mais tempo disponível para que concomitantemente se deposite mais material sedimentar, o que aumentaria a presença dos elementos tipicamente associados à fase detrítica. Isto não implicaria a deposição de níveis sedimentares *per se*, mas apenas o aumento da componente detrítica (por maior período temporal) inserida nas laminações ricas em óxidos de Mn. Não temos dados para afirmar ou negar esta afirmação, mas seria uma hipótese para explicar esta associação.

5 – Geoquímica de rocha total das crostas de Fe-Mn ricas em cobalto estudadas

5.1 – Tratamento laboratorial e métodos analíticos

Neste estudo foram selecionadas 21 amostras, para análise química de rocha total. Devido à raridade, valor e ao número reduzido de amostras disponíveis, todas as amostras que tinham material suficiente para análise foram preparadas. Todos os montes submarinos ficaram representados. As crostas foram analisadas para rocha total, devido à necessidade de, após a campanha EMEPC, obter rapidamente dados gerais das crostas. Mais tarde não foi possível efetuar geoquímica de rocha total ao longo de perfis, como teria sido ideal. Por outro lado algumas das amostras já não dispõem de material suficiente (pequena espessura, amostras pequenas), para efetuar este tipo de procedimento analítico.

A pulverização das amostras teve lugar no Laboratório de Pulverização do Departamento de Geociências da Universidade de Évora e do Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (GeoFCUL). As amostras foram serradas, separadas do substrato com serra ou esmeril, e secas na estufa. O processo de trituração e pulverização das crostas envolveu o uso dos moinhos de maxilas e de ágata e, para algumas amostras, almofariz de ágata, após o que se usou o planetário para homogeneização final, pela pouca quantidade de material existente. Cada processo envolveu, entre cada amostra, a limpeza cuidada de todo o equipamento e material usado.

O pacote analítico é constituído pelos elementos maiores e 59 elementos traço. Destes últimos, os elementos do grupo da platina foram medidos em apenas 12 das amostras, uma vez que no primeiro grupo de amostras não foram realizadas estas análises.

As análises químicas dos pós obtidos foram realizadas no laboratório comercial *Activation Laboratories Ltd.*- ACTLABS (Canadá). Foram utilizados vários métodos analíticos, como ICP/fusão para os elementos maiores, ativação neutrónica (INAA) e ICP/digestão total (ICP/TD) para os elementos menores. Foi ainda usado ativação neutrónica associada a queima com sulfureto de níquel (Ni-FINA) para análise dos elementos do grupo da platina. A tabela em anexo (anexo A.2) sintetiza os métodos de análise efetuados e respetivos limites de deteção.

5.2 – Caracterização química das crostas de Fe-Mn

Segundo Koschinsky & Hein (2003), os elementos mais comumente associados com a vernadite incluem Mn, Co, Ni, Zn, Tl e o Y em menor escala, enquanto os mais associados aos oxi-hidróxidos amorfos de Fe são o Cd e Hg (em complexos cloretados), o Cu, Pb e o U (em complexos carbonatados), o Be, Ti, Fe, Zr (em hidróxidos complexados) e o V, Cr, As e Mo (em oxianióes). As fases detríticas são compostas por Si, Al, K, Ti, Cr, Mg, Fe e Na; e a fase residual biogénica por Ba, Sr, Ce, Cu, V, Ca e Mg (Hein et al., 2000).

Em termos globais as crostas descritas têm Co que pode chegar a 2.3% e Ni até 1%, com médias das razões Fe/Mn de 0,6 a 1,3, mas que geralmente rondam a unidade (Hein et al., 2000).

Na Tabela 2 comparamos as concentrações médias de metais em crostas do Pacífico NW, Atlântico e Índico (dados de Hein et al, 2000 e de Hein 2000), com as concentrações das amostras em estudo. As concentrações mais elevadas de metais raros são em geral encontradas nas crostas do Pacífico NW e equatorial (Hein et al. 2013). Para uma mais fácil visualização representamos graficamente na Figura 29, os resultados para alguns dos elementos maiores e elementos traço. Da análise dos resultados no anexo A.2 e da Tabela 2 podemos ver que os principais componentes das crostas estudadas são o Fe, o Mn e os voláteis, que no conjunto podem perfazer até 70% da sua composição.

Optamos por separar as crostas dos montes submarinos a sul dos Açores das crostas da Zona de Fratura Leste Açores (EAFZ) na Tabela 2 e Figura 29, uma vez que quimicamente são bastante distintas, principalmente na relação entre as quantidades de Fe e Mn, e na sua composição em Co e Cu, o que pode significar que tenham origens diversas. As crostas dos montes submarinos a sul dos Açores têm uma concentração de manganês superior à do ferro, como é típico das crostas de oceano aberto no Pacífico, enquanto as crostas da EAFZ mostram um comportamento inverso, como descrito para

Tabela 2 – Comparação das concentrações médias de metais em crostas do Pacífico, Atlântico e Índico (Hein et al., 2000; Hein 2000 e referências incluídas), com as concentrações das amostras em estudo.

	Pacífico NW	Índico	Atlântico	Montes Submarinos sul dos Açores	East Azores Frature Zone
	n=1471	n=9	n=21	n=18	n=3
Fe/Mn	0,68	1,5	1,8	0,9	1,3
Fe	wt. % 15,1	20,2	21,6	18,0	21,9
Mn	wt. % 22,1	13,5	14	21,0	16,8
Si	wt. % 3,7	6,8	5,2	1,5	2,4
Na	wt. % 1,6	1,8	1,3	0,7	0,6
Al	wt. % 1	2,7	2,2	1,6	2,0
K	wt. % 0,56	0,9	0,5	0,2	0,2
Mg	wt. % 1,3	1,2	1,3	1,3	1,3
Ca	wt. % 4,1	2,3	4	2,3	2,3
Ti	wt. % 0,77	0,9	1	1,3	2,3
P	wt. % 1,2	0,3	0,8	0,5	0,5
S	wt. % 0,3	0,1	0,2	0,3	0,2
LOI		30,1	30,4	31,1	25,2
Ni	ppm 5403	3025	2685	2220,6	2023,3
Cu	ppm 1075	1518	774	412,0	838,0
Co	ppm 6372	3346	3574	5482,2	3110,0
Zn	ppm 680	512	598	462,8	631,3
Ba	ppm 1695	1656	1716	1372,6	1648,3
Mo	ppm 455	334	435	319,6	159,0
Sr	ppm 1212	1066	1341	1349,7	1252,7
Y	ppm 166	154	184	255,8	249,7
V	ppm 515	573	855	927,1	1009,3
Pb	ppm 1777	1027	1108	1394,9	852,0
Cr	ppm 22,4	33,9	31	22,6	28,7
Cd	ppm 4,6	4,9	3,7	3,6	4,8
As	ppm 165	158	312	331,2	286,7
Be	ppm	16	8,3	10,8	12,7
Sc	ppm 6,4	14,4	17	13,2	12,4
Ga	ppm	14,5	12,7	35,6	33,3
Br	ppm	52,4	36	33,2	15,3
Ag	ppm 0,7	<4	<4	0,8	1,2
In	ppm	0,7	0,6	0,1	<0,1
Sb	ppm 24,4	39,5	62,7	53,5	45,9
Hf	ppm 7,4	53,8	14,8	8,1	9,0
W	ppm 93,3	82	77	75,6	26,5
Tl	ppm 33	107	95	101,8	94,6
Bi	ppm 9,6	23,9	15,3	52,6	25,4
Th	ppm 33	60,2	54,2	33,9	31,5
U	ppm 9,6	10,3	11	16,7	17,1
Rb	ppm		14	3,9	4,3
Zr	ppm 172	722	564	373,3	446,7
Nb	ppm	48,6	54,4	57,2	66,7
La	ppm 202		277	338,8	331,0
Ce	ppm 1105		1430	1675,6	1660,0
Pr	ppm 106		74,6	72,5	70,2
Nd	ppm 162		251	296,2	283,7
Sm	ppm 41,6		61,4	61,4	59,5
Eu	ppm 9,9		10,4	17,0	16,5
Gd	ppm 26		62,4	67,9	64,7
Tb	ppm 7,53		10	11,7	11,7

Dy	ppm	57,8	52,9	66,8	67,0
Ho	ppm	6,6	9,3	12,2	11,9
Er	ppm	31,9	31	35,6	34,7
Tm	ppm	4,3	3,6	5,2	5,1
Yb	ppm	17,7	23,8	32,2	31,2
Lu	ppm	3,3	4,3	4,8	4,6
Pt	ppb	777		223,0	77,0
Au	ppb		31	6	3,9
Ir	ppb		8	5	6,5
Rh	ppb		24	37	21,0

as crostas conhecidas do Atlântico, Índico e para as crostas associadas a margens continentais no Pacífico.

Segundo Hein et al. (2000), as crostas hidrógenas têm razões Fe/Mn que variam entre os 0.4 e os 1.2, com valores mais comuns no intervalo 0.7 ± 0.2 , enquanto as crostas que se formaram com alguma contribuição hidrotermal e as crostas hidrógenas de margem continental apresentam valores para esta razão entre 1 - 3, mais comumente entre 1.3 - 1.8. Na Tabela 2 podemos ver que as crostas dos montes submarinos a sul dos Açores se posicionam no intervalo das crostas puramente hidrógenas enquanto as crostas da EAFZ caem no intervalo das crostas hidrógenas típicas de margem continental e de crostas que se formaram com alguma contribuição hidrotermal. Segundo Usui et al. (1997) as crostas puramente hidrotermais têm valores de Mn/Fe iguais ou superiores a 40. As crostas presentes neste estudo têm valores desta razão entre 1.2 e 1.4, comparáveis com os valores observados por Muiños et al. (2013) nas crostas do Atlântico NE e com valores muito distantes dos valores tipicamente hidrotermais.

A presença de concentrações médias mais elevadas de Fe, Si e Al nas crostas da EAFZ do que nas crostas dos montes submarinos a sul dos Açores pode querer indicar uma contribuição detrítica mais forte, o que poderá estar associado à sua proximidade de uma zona de desnível com possíveis movimentações ao longo do tempo, ou até apenas pela proximidade muito maior do arquipélago dos Açores. O Al e o Si apresentam valores e comportamentos muito semelhantes, com razões próximas de 1 em todas as crostas, embora com concentrações ligeiramente mais elevadas nas crostas da EAFZ.

Os valores médios de fósforo são iguais nos dois tipos de crostas e apresentam valores de 0.5%, típicos da maioria das crostas de Fe-Mn não fosfatizadas.

5.2.1 - Metais com potencial económico

Os metais com maior potencial económico nas crostas são o cobalto (min. 2840 ppm; máx. 6380 ppm), o níquel (min. 1380 ppm; máx. 2640 ppm) e o cobre (min. 266 ppm; máx. 1120 ppm). Os teores destes três metais chegam aos 0.96wt.% (D22-007) quando considerados em conjunto, valor que fica bastante aquém dos 2.0% normalmente considerados como valor mínimo para exploração em nódulos (Hein & Koschinsky, 2013). O cobalto apresenta valores médios nas crostas a nível global que variam geralmente entre os 3000 e os 8000 ppm, embora sejam geralmente mais elevados nas crostas do Pacífico. O cobalto é elemento mais típico da precipitação hidrógena, e considera-se que mantém um fluxo constante nos oceanos independentemente da profundidade. Também aqui as crostas estudadas apresentam valores muito distintos se considerarmos as crostas dos montes submarinos e as crostas da EAFZ. A média observada para as crostas dos montes submarinos é bastante elevada, próxima da média conhecida para as crostas do Pacífico NW, e bastante mais elevada que a conhecida para crostas do Atlântico (Figura 29). As crostas da EAFZ por seu lado têm valores médios de cobalto bastante mais baixos, próximos dos 3000 ppm. O níquel é bastante homogéneo em todas as crostas deste estudo, apresentando valores médios muito inferiores aos das crostas conhecidas do Pacífico. O cobre apresenta uma tendência contrária ao cobalto, com uma concentração mais elevada nas crostas de Fe-Mn da Zona de Fratura Leste dos Açores, que apresentam médias de 838 ppm, próximas das conhecidas para o Atlântico, enquanto as crostas dos montes submarinos a sul dos Açores são especialmente pobres em cobre, com médias de 412 ppm, valor inferior a todas as médias descritas. Segundo Glasby (2006) as crostas hidrotermais dos oceanos atuais são caracterizadas por teores baixos de Ni (1-1400 ppm), Co (6-210 ppm) e Pb (0-93 ppm). As crostas de Fe-Mn estudadas apresentam sempre valores que excedem grandemente estes intervalos, indicando que todas parecem ser de origem hidrógena.

Os elementos do grupo da platina (PGE's, platina, paládio, ródio, ruténio e irídio), estão altamente enriquecidos nas crostas de Fe-Mn, relativamente às abundâncias litosféricas, excetuando o Pd. A platina tem sido considerada como um potencial subproduto, caso a exploração das crostas de Fe-Mn venha a ser uma realidade. No caso das crostas em estudo que foram analisadas para os elementos do grupo da platina, todos os valores

obtidos se encontram muito aquém dos valores descritos para as crostas do Pacífico por Hein et al. (2000) e Hein (2000).

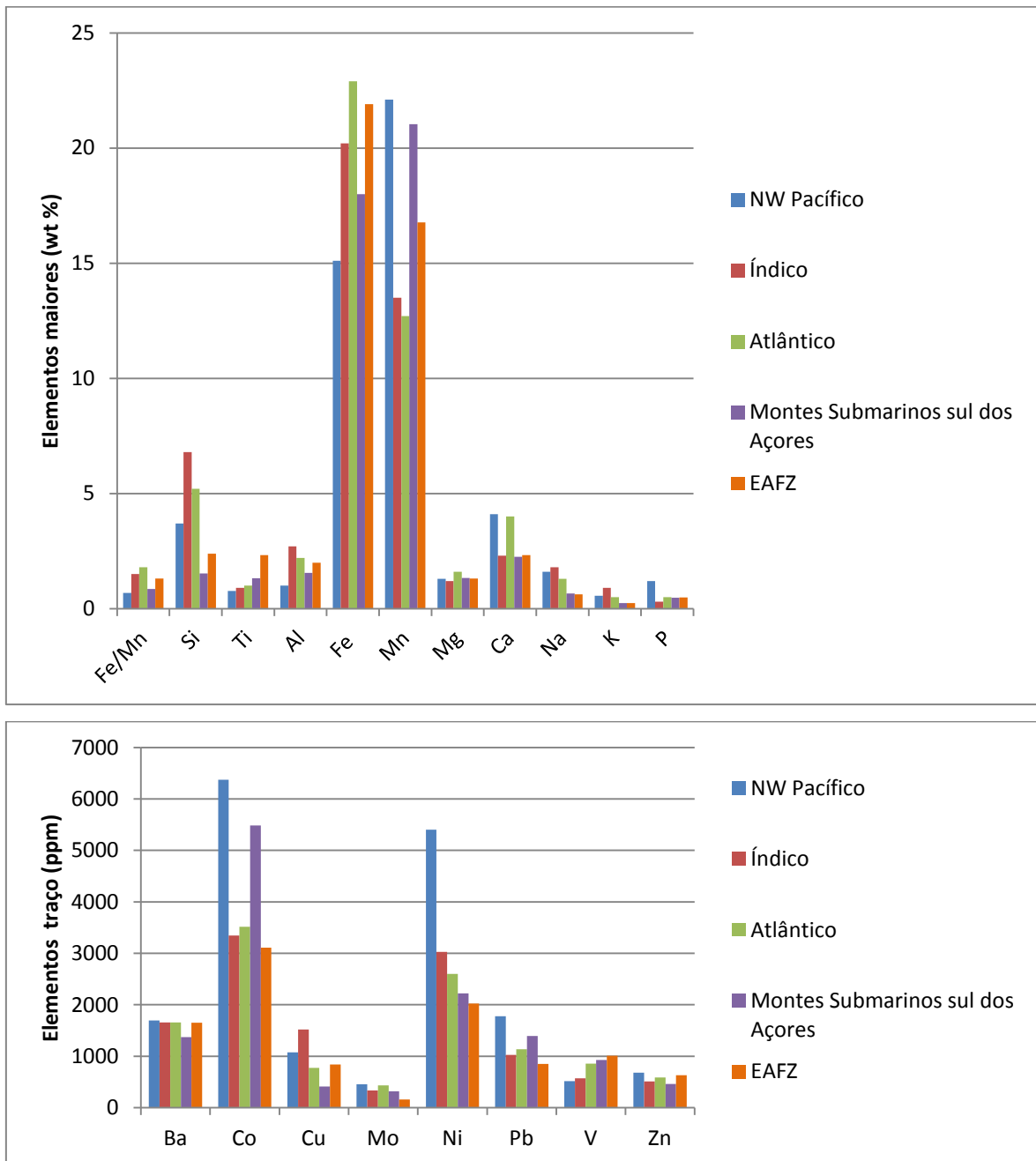


Figura 29 – Diagrama mostrando a comparação entre as médias dos valores das crostas dos vários oceanos com as amostras em estudo.

5.2.2 – Terras Raras

Os valores médios das terras raras estão também apresentados na Tabela 2 e os padrões de terras raras na Figura 30. Os valores médios de terras raras são muito enriquecidos em relação aos valores médios na água do mar e na crosta atingindo um valor máximo de terras raras totais de 0.33wt.% numa amostra do monte submarino Great Meteor.

A Figura 30 apresenta os padrões de terras raras com normalização PAAS (Post-Archean Australian Shales) e normalização condrítica utilizando os valores de Taylor & McLennan (1985). Os padrões resultantes são típicos de crostas de Fe-Mn hidrógenas: (1) uma anomalia positiva do Ce, e um padrão convexo nas terras raras intermédias, para o padrão normalizado para as PAAS (Nath et al., 1992; Usui et al., 1997) e; (2) uma anomalia positiva de Ce bem marcada, uma pequena anomalia positiva para o Gd, bem como um enriquecimento nas terras raras leves em relação às terras raras pesadas, para o padrão com normalização condrítica (Hein et al., 2000). Outra indicação da origem hidrógena destas crostas são os valores totais das terras raras, que segundo Hein et al. (1997) devem ser superiores a 1400 ppm. As crostas estudadas têm valores Σ REE entre 2158 ppm e 3311 ppm. Segundo Usui et al. (1997), uma anomalia negativa de Ce associada a anomalias positivas de Eu e valores de terras raras totais muito baixos (< 100 ppm), são indicativos de crostas hidrotermais. Nenhuma destas características está presente nas crostas em estudo.

Quando comparamos os padrões das amostras recolhidas na EAFZ com os das recolhidas nos montes submarinos a sul, não se reconhecem diferenças nos padrões de terras raras, bem como não parece haver qualquer relação entre as profundidades de recolha das amostras com variações visíveis nos padrões.

As anomalias positivas de Ce resultam da adsorção de Ce^{4+} da água do mar pelos óxi-hidróxidos de ferro (Elderfield et al. 1981) e da retenção preferencial de Ce por oxidação superficial relativamente às outras terras raras (Bau et al. 1996).

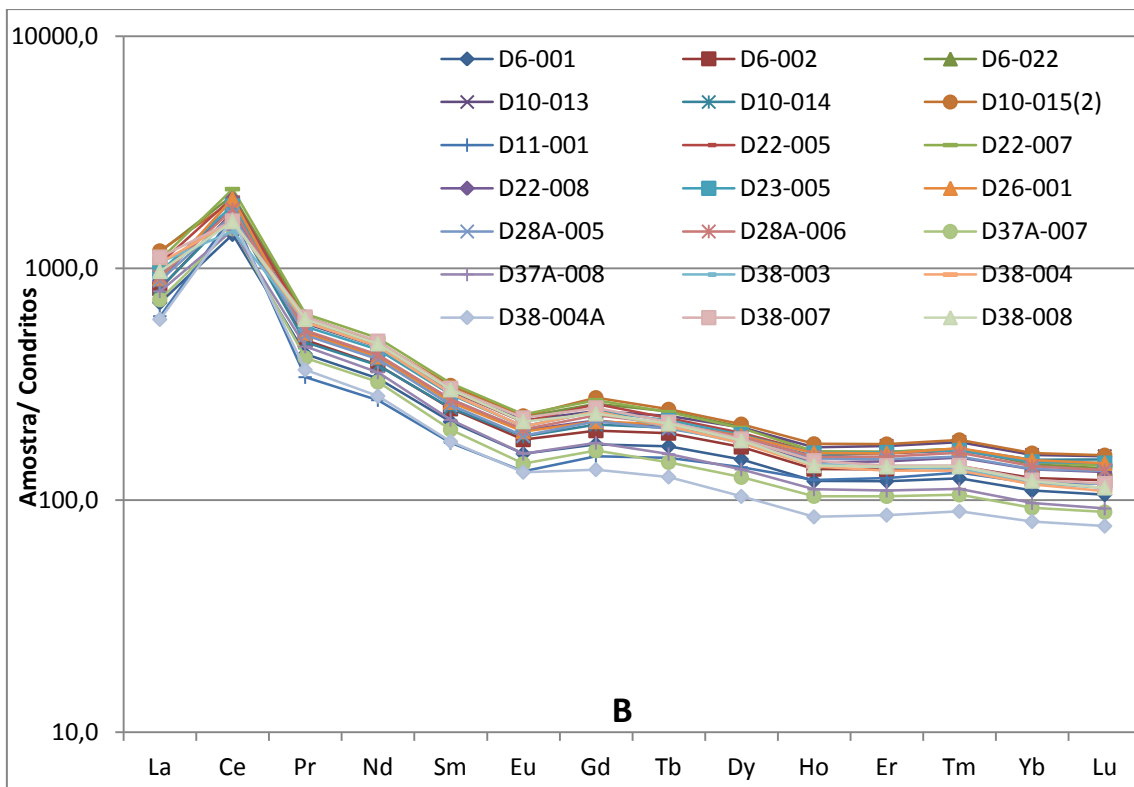
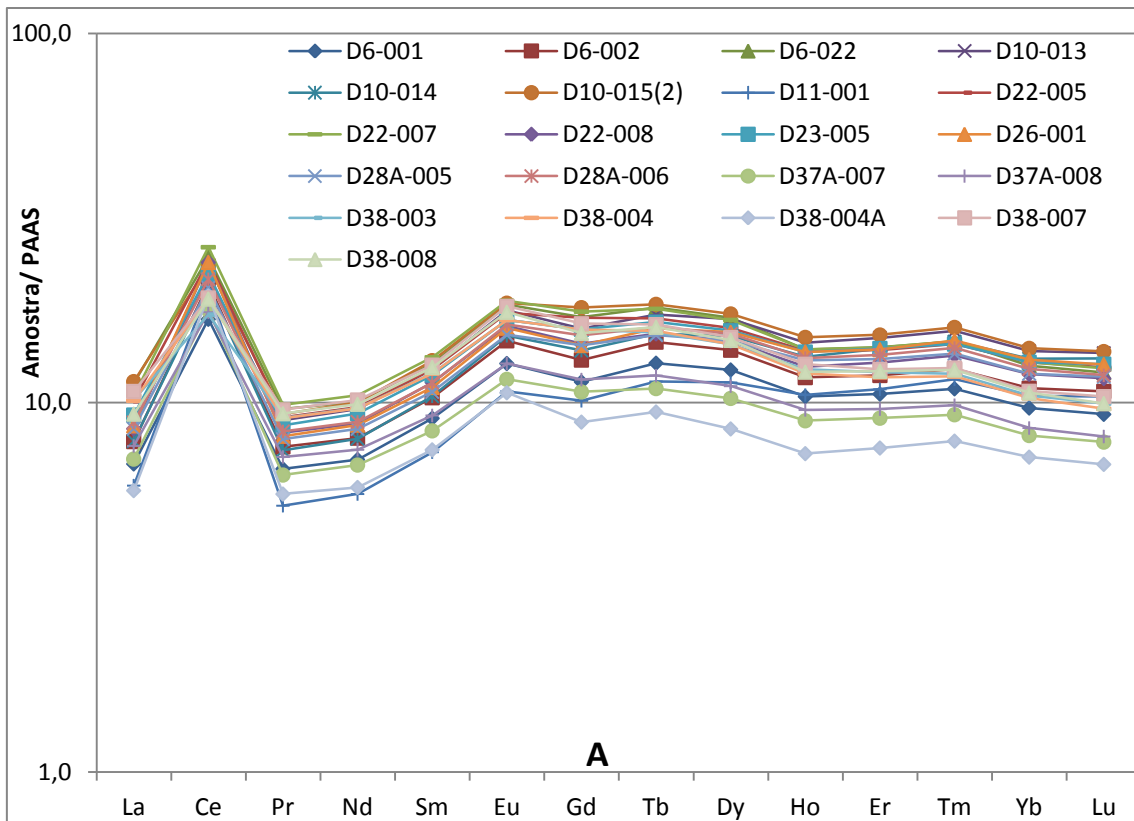


Figura 30 – Gráficos de Terras Raras após normalização PAAS (Post-Archean Australian Shales) utilizando os valores de normalização de Taylor & McLennan, 1985 – A e normalização condritica utilizando os valores descritos em Taylor & McLennan, 1985 - B para as amostras de crostas estudadas.

Como já referido, as crostas podem ser geneticamente classificadas como hidrógenas, hidrotermais, ou mistas (Hein et al., 2000). Se usarmos o diagrama ternário clássico de Bonatti et al. (1972) que relaciona os conteúdos de Mn de Fe e de Cu, Ni e Co para projetar as amostras deste estudo (Figura 31), podemos ver que todas as amostras se localizam no campo dos depósitos hidrógenos, exceto as amostras recolhidas na EAFZ que saem ligeiramente do campo situando-se na zona definida para as crostas de margem continental no Pacífico (Hein et al., 2000), ou seja entre o campo puramente hidrógeno e o campo das crostas hidrotermais. Esta tendência pode ser explicada por estas amostras se terem formado junto a uma das fraturas do sistema da Dorsal Média Atlântica, onde a componente hidrotermal está muito mais presente, ou pode apenas refletir a maior contribuição terrígena por unidade de área existente no Atlântico se comparado com a dimensão do Pacífico, principalmente de fontes fluviais e eólicas (Koschinsky et al. 1995; Hein et al. 2000). No entanto para justificar esta explicação, os restantes elementos de origem terrígena talvez tivessem de apresentar também eles valores mais elevados relativamente ao Pacífico, o que não é verdade. A composição das crostas em estudo, e os campos que ocupam no gráfico de Bonatti estão de acordo com a posição das crostas do Atlântico usadas por Hein et al. (2000). Em 2013 Muiños et al. analisaram 18 crostas provenientes de montes submarinos perto da Madeira, das Ilhas Canárias, dos Açores, bem como uma amostra do extremo oeste do mar mediterrâneo. Mais uma vez, algumas das amostras caem no campo das amostras hidrógenas enquanto outras se projetam na mesma zona das amostras estudadas da EAFZ, entre o campo das amostras hidrógenas e o campo hidrotermal. É de realçar que neste trabalho apenas foi estudada uma amostra da zona dos Açores, amostra esta que foi recolhida na zona da EAFZ, relativamente próxima das amostras deste estudo. A análise desta amostra é consistente com o que foi apresentado para as amostras da EAFZ aqui estudadas. Maior concentração de ferro que de manganês, com Fe/Mn de 1.7, 2.37% peso de titânio, bastante superior ao titânio presente nas restantes crostas, embora os valores de Cu e Ni sejam inferiores nesta amostra ao encontrado nas crostas da EAFZ, e o valor de cobalto seja superior à média. Chama-se a atenção para o fato de se tratar apenas de uma única amostra, o que deve ser levado em conta nas comparações com as médias.

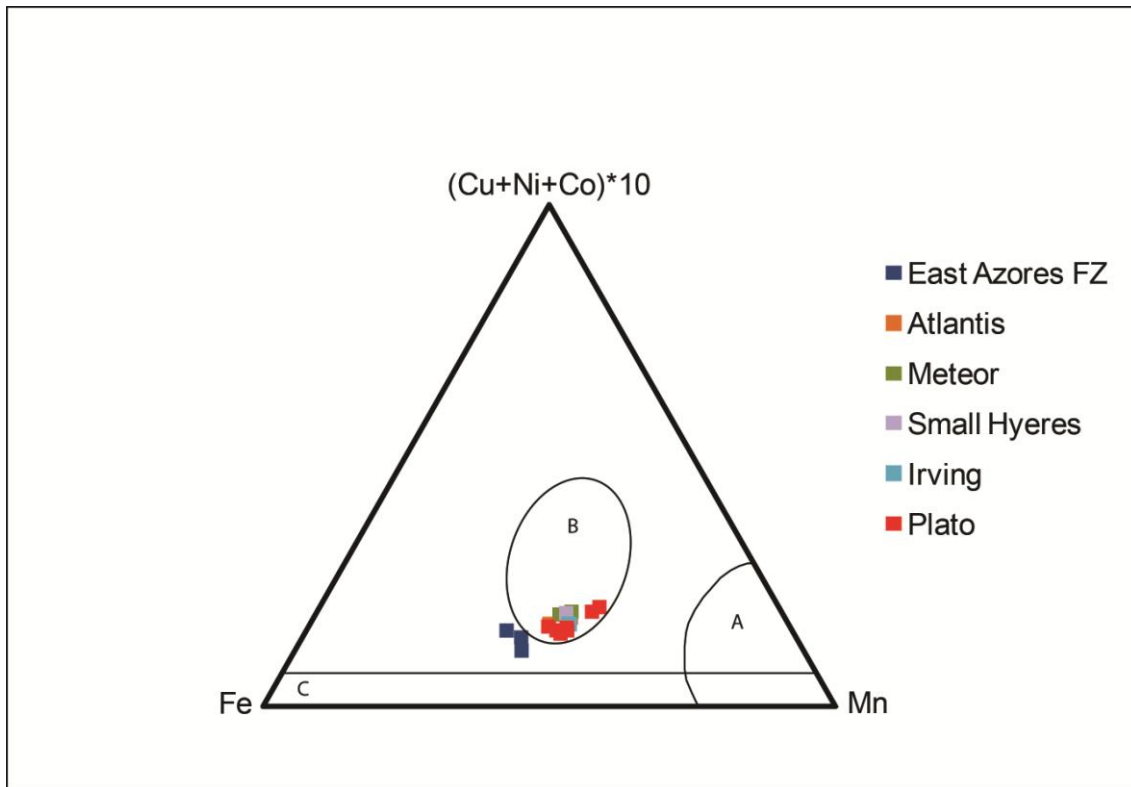


Figura 31 – Diagrama triangular de Fe:Mn:(Co+Ni+Cu)x10 para as amostras analisadas; O campo A define as amostras de origem diagenética; o campo B define as amostras de origem hidrógena e C define o campo das amostras hidrotermais.

5.3 - Co como geocronómetro

As velocidades de crescimento das crostas foram inicialmente calculadas usando as razões de $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ que permitem calcular as idades para as espessuras exteriores das crostas entre os 2 mm e os 20 mm. A datação radiométrica ou paleontológica do substrato permite saber a idade da base da crosta se assumirmos que a idade do substrato corresponde ao início da deposição da crosta. Para as zonas das crostas que ficam neste intervalo (geralmente para idade superiores a 10-12 Ma) não existe nenhum método de datação alternativo que possa ser usado. Nestas situações e quando existem medições isotópicas, a idade das crostas é calculada por extrapolação a partir das médias de crescimento baseadas nas razões isotópicas de Be. Estes métodos extrapolam a velocidade de crescimento das crostas e não têm em consideração mudanças na velocidade de crescimento, hiatos ou, no último método, o hiato que pode ocorrer entre a formação do substrato e o início da formação da crosta (Hein et al. 2000). Neste

trabalho, por razões económicas, não foi possível efetuar análises isotópicas para cálculo das velocidades de crescimento das crostas e conseqüentemente para cálculo de idades.

Halbach et al. (1983) concluíram que enquanto o fluxo de Mn e Ni são proporcionais à taxa de crescimento, o fluxo de Co se mantém constante. Isto traduz que a concentração de Co nas crostas é inversamente proporcional à taxa de crescimento. O fluxo de Co ser semelhante a diferentes profundidades significa que a quantidade de metal fornecido por unidade de área e tempo é constante ao longo da coluna de água. Estas condições permitiram a estes autores sugerir que a concentração de cobalto pode funcionar como indicador da taxa de acumulação das crostas, ou seja utilizar o Co como geocronómetro. Puteanus (1986) e Segl (1986) chegaram à mesma conclusão afirmando que a variação da concentração em metais nas crostas, em particular do Co, está relacionada com as variações de taxas de crescimento. Na sequência destas conclusões Puteanus e Halbach (1988) e Manheim e Lane-Bostwick (1988) criaram equações empíricas, que relacionam o conteúdo de Co com a velocidade de crescimento para vários tipos de crostas de Fe-Mn e de nódulos, utilizando assim a concentração deste elemento como geocronómetro.

Em 1988 Manheim e Lane-Bostwick utilizaram um algoritmo para estimar a idade das crostas do Pacífico Central em que:

$$R = 0.68 / (W_{Co}^n)^{1.67} \quad (1)$$

sendo R a taxa de acumulação em mm/Ma, e em que:

$$W_{Co}^n = W_{Co} \times 50 / W_{Fe+Mn}$$

$$W_{Fe+Mn} = \text{concentração \% de Fe + Mn}$$

Os autores consideraram que embora com valores aproximados, este algoritmo se mostrou muito consistente quando comparado com as idades obtidas pelas razões isotópicas do Be.

Em paralelo, Puteanus e Halbach (1988) avaliaram análises geoquímicas de 520 amostras de crostas de 250 áreas distintas do Pacífico Central concluindo que o fluxo de cobalto para as crostas se manteve constante ao longo de todo o período de crescimento destas. Com base nesta conclusão e utilizando 20 amostras datadas por ^{10}Be por Segl (1986) para comparação, estes autores definiram uma fórmula empírica que permite

datar as crostas através da concentração em Co. Baseado na relação entre a concentração em Co e a taxa de crescimento obtiveram através de regressão linear a seguinte expressão:

$$G = 1.28 / (Co - 0.24) \quad (2)$$

onde G é a taxa de crescimento em mm/Ma, e o Co expresso em %

Esta equação é considerada válida para concentrações de Co entre (0.24% <Co <2.0%)

Frank et al. (1999) testaram a validade das equações descritas anteriormente, utilizando as concentrações pontuais em Co ao longo de perfis transversais às bandas de crescimento, em sete crostas de Fe-Mn amostradas no oceano Atlântico, Pacífico e Índico. Os dados obtidos para as crostas ricas em Co do Pacífico Central validam a utilização da equação de Puteanus e Halbach (1988), mas concluem que a utilização da mesma equação para as crostas do Atlântico deve ser cautelosa. A equação (2) de Puteanus e Halbach (1988) foi usada para datar crostas Atlânticas por Koschinsky et al. (1995; 1996), mas a aplicabilidade destes cálculos em crostas do Atlântico é menos óbvia. Frank et al. (1999) comparam as taxas de crescimento obtidas por $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ com as obtidas pela equação referida para uma crosta do Atlântico NW. A concordância entre os dois métodos é menos clara do que para o Pacífico, mas Frank et al. (1999) sugerem que o método desenvolvido para as crostas ricas do Pacífico pode ser usado para crostas do Atlântico desde que relativamente ricas em cobalto. A equação (1) de Manheim e Lane-Bostwick (1988) foi também aplicada para outra crosta resultando numa boa concordância entre o método do cobalto e o $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ para os últimos 7 Ma, embora a taxa de crescimento baseada na equação fosse cerca de 30% mais alta.

Embora nas crostas agora estudadas não tenham sido feitas datações por $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$, faltando-nos assim o termo de comparação entre os valores calculados pelos métodos do Co e o método isotópico, apresentamos na Tabela 3 as idades das crostas calculadas usando as equações (1) e (2) com o Co total das análises geoquímicas. Da análise dos valores calculados podemos desde logo ver que a equação (1) calcula taxas de crescimento sistematicamente mais baixas que a equação (2) e que as amostras da EAFZ apresentam sempre taxas de crescimento mais elevadas que todas as outras amostras. Isto parece dever-se ao fato destas amostras serem mais empobrecidas em cobalto e as equações empíricas terem sido desenvolvidas com base nos resultados das

Tabela 3 – Cálculos das taxas de crescimento das crostas e respectivas idades utilizando as equações empíricas de Puteanus & Halbach (1988) e de Manheim & Lane-Bostwick (1988)

Amostra	Local.	Prof. (m)	Esp. (mm)	Manheim & Lane Bostwick		Puteanus & Halbach	
				Taxa1 (mm/Ma)	Idade1 (Ma)	Taxa (mm/Ma)	Idade (Ma)
D6-001	East Azores	2940	12	8,78	1,37	29,09	0,41
D6-002	East Azores	2940	15	8,12	1,85	15,61	0,96
D6-022	East Azores	2940	15	8,17	1,84	14,71	1,02
D10-013	Atlantis	2705	7	3,23	2,17	3,59	1,95
D10-014	Atlantis	2705	5	3,95	1,27	4,60	1,09
D10-015	Atlantis	2705	6	3,07	1,96	3,44	1,74
D11-001	Atlantis	2705	7	4,43	1,58	5,98	1,17
D22-005	Meteor	2854	13	3,09	4,21	3,61	3,61
D22-007	Meteor	2854	12	2,99	4,01	3,43	3,50
D22-008	Meteor	2854	12	2,83	4,24	3,27	3,67
D23-005	Meteor	2072	3	2,83	1,06	3,43	0,87
D26-001	Small Hyeres	2957	9	2,71	3,32	3,56	2,53
D28A-005	Irving	2100	8	3,79	2,11	4,37	1,83
D28A-006	Irving	2100	10	3,48	2,87	3,87	2,59
D37A-007	Plato	1716	40	2,47	16,23	3,47	11,53
D37A-008	Plato	1716	45	2,24	20,08	3,22	13,99
D38-003	Plato	2652	24	4,63	5,18	6,77	3,54
D38-004	Plato	2652	30	3,87	7,76	5,64	5,32
D38-004A	Plato	2652	40	4,15	9,64	7,90	5,06
D38-004Tot	Plato	2652	70	4,00	17,51	6,58	10,64
D38-007	Plato	2652	25	3,59	6,97	4,85	5,16
D38-008	Plato	2652	25	3,90	6,41	5,29	4,73

crostas ricas em cobalto do Pacífico. Exceto para as crostas da EAFZ ambas as equações geram taxas de crescimento que caem no intervalo de 1-6 mm/MA que é o intervalo mais aceite para o crescimento das crostas hidrógenas.

Utilizámos, igualmente os valores de cobalto adquiridos na microsonda eletrónica para a amostra D10-14 para calcular as taxas de crescimento ao longo do perfil transversal às bandas de crescimento utilizando as duas equações anteriores. O resultado obtido encontra-se expresso na Figura 32 onde é possível observar que os perfis são bastante semelhantes, embora mais uma vez as taxas de crescimento obtidas utilizando a equação de Manheim & Lane-Bostwick sejam sistematicamente mais baixas. As taxas médias obtidas através do cobalto calculado pela microsonda são mais baixas que a taxa obtida para esta amostra na Tabela 3. Quando analisamos a Figura 32 e a comparamos com os gráficos da Figura 18, podemos ver que praticamente todos os picos de maior taxa de acumulação das crostas correspondem a mínimos de cobalto e manganês e a máximos de ferro e de alumínio (em alguns). Este fato pode dever-se a alterações nas concentrações da coluna de água ou a uma maior contribuição detrítica, o que já foi

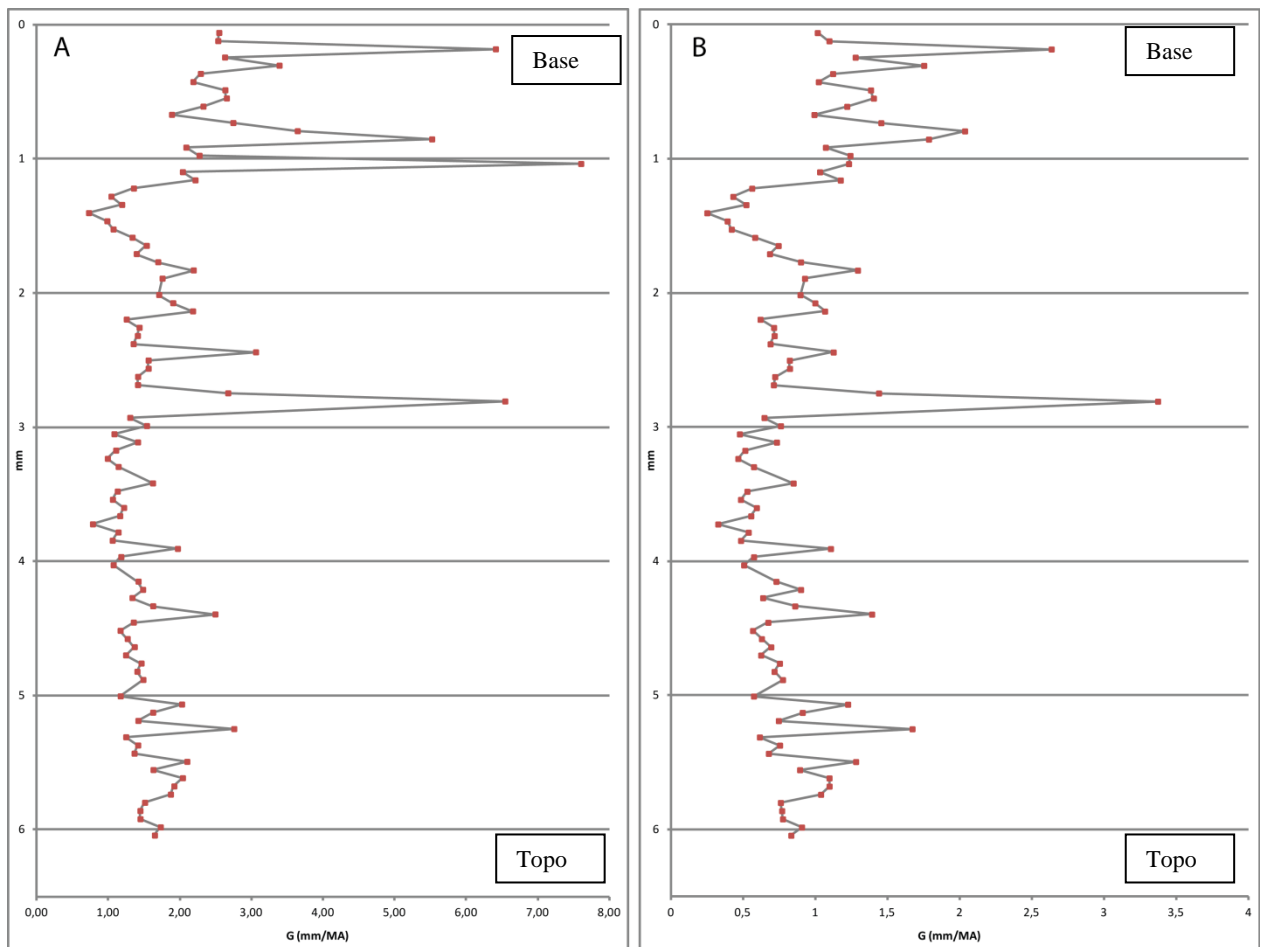


Figura 32 – Taxas de crescimento da crosta D10-014 calculadas com base no método Co. Cobalto calculado em perfil de 100 pontos da microsonda. A: Perfil calculado utilizando a equação de Puteanus e Halbach (1988); B: Perfil calculado utilizando a equação de Manheim & Lane-Bostwick (1988).

descrito para o Atlântico por Koschinsky et al. (1996) uma vez que as equações só têm em conta a quantidade de cobalto na equação (2) e a quantidade de cobalto e de ferro e manganês na equação (1). Entre os dois perfis da Figura 32 existe um máximo logo abaixo do 1 mm de profundidade no perfil A o qual não se observa no perfil B resultando na diferença mais óbvia entre estes perfis. Neste ponto não só a concentração de cobalto e de manganês apresentam um valor mínimo, como também a concentração do ferro diminui, enquanto a do silício e do alumínio apresentam valores máximos. Este fato pode dever-se ao perfil ter intercetado alguma partícula detrítica neste ponto.

Seria importante ter no futuro algumas datações isotópicas para que pudéssemos comparar e aferir a precisão das duas equações empíricas nos montes submarinos a sul dos Açores. Estes montes estão localizados a meio do oceano, mais longe da influência continental que qualquer das crostas do Atlântico NE anteriormente estudadas, por isso

não conseguimos determinar a efetiva aplicabilidade destas equações a este ambiente específico.

6 - Conclusões

Neste trabalho estão apresentados os resultados obtidos na caracterização do primeiro estudo efetuado em crostas de ferro e manganês ricas em cobalto recolhidas em vários montes submarinos a sul dos Açores (Atlântico Central). O trabalho desenvolvido envolveu vários métodos de estudo e análise, de modo a fazer uma caracterização o mais completa possível deste potencial recurso, uma vez que se tratam de amostras raras e valiosas, com possível importância estratégica para Portugal, a médio prazo. Algumas metodologias não deram resultados satisfatórios. No entanto, o conjunto do trabalho apresentado e a análise crítica dos resultados contribuiu para incrementar em grande medida o conhecimento sobre este recurso através da sua caracterização petrográfica, mineralógica e geoquímica.

Três conclusões principais podem ser retiradas deste estudo:

1. Texturalmente, as crostas de Fe-Mn ricas em cobalto estudadas são bastante homogêneas, apresentando na generalidade três microestruturas que são do topo para a base, (1) microestruturas de crescimento botroidais, seguido de (2) microestruturas laminares e (3) junto da base da crosta, microestruturas irregulares e desordenadas. Estas estruturas estão presentes na maior parte das amostras e as transições entre elas parecem semelhantes nas diferentes crostas, podendo refletir variações de energia durante a sua deposição. Algumas das crostas estudadas eram demasiado finas, e nestas nem todas as três microestruturas são visíveis. As crostas apresentam evidências de que o seu crescimento foi numerosas vezes interrompido, o que se pode deduzir pela existência de laminações sedimentares intercaladas, bem como pela existência de inúmeros níveis truncados por níveis homogêneos mais recentes de crosta. Isto significa que o crescimento das crostas não é regular e uniforme. Haverá porventura hiatos (alguns cuja existência não é de todo possível apreender), com predominância de períodos erosivos e, posteriormente, novo episódio de deposição. De igual modo, é possível considerar que existem pausas no crescimento das crostas de Fe-Mn devido ao aumento da deposição sedimentar típica de mar profundo.

2. A razão Fe/Mn (0.63 a 1.4), os padrões e concentrações de terras raras, a inexistência aparente de todorokite e a grande homogeneidade das crostas, sem a ocorrência de crostas com valores de metais traço muito empobrecidos ou anómalos, levam à conclusão que as crostas estudadas neste trabalho são, sem exceção, de origem hidrógena, precipitando lentamente a partir da água do mar. Embora seja visível uma diferença química nas crostas recolhidas junto da *East Azores Frature Zone*, as análises químicas e os valores obtidos para a razão Fe/Mn nestas crostas permitem afirmar que têm uma origem semelhante às restantes, resultando a diferença de uma maior proximidade a uma zona mais ativa (EAFZ), com diferenças na quantidade e tipo de metais fornecidos, na contribuição detrítica e nas condições das correntes de fundo. Com efeito, estes fatores podem ser substancialmente diferentes dos existentes na zona dos montes submarinos a sul dos Açores.
3. O conteúdo em Fe e Mn das amostras estudadas é consistente com os dados disponíveis para o Atlântico. As concentrações de Ni e Cu são bastante mais baixas do que as descritas no Pacífico e, equivalentes às restantes amostras descritas para o Atlântico. A concentração média de cobalto existente nas amostras é comparável com os valores médios mais altos descritos para o Pacífico. Estes montes submarinos estão localizados num ambiente diferente da maioria dos montes submarinos onde foram recolhidas e estudadas crostas de Fe-Mn no Atlântico NE. São mais centrais no oceano e situam-se mais longe da influência continental, o que pode ser a razão das maiores concentrações de cobalto, uma vez que as crostas se depositam num ambiente com uma influência continental menor, como as crostas centrais do Pacífico. As restantes crostas de Fe-Mn recolhidas no Atlântico Central estão todas associadas a ambientes de rift.

7 - Trabalhos Futuros

A importância dos recursos minerais dos oceanos é atualmente matéria de horário nobre, e reveste-se da maior importância para Portugal uma avaliação profunda e completa dos recursos disponíveis na nossa plataforma continental, definida ao abrigo do artigo 76º da CNUDM. Se o limite exterior atual da plataforma continental Portuguesa for aceite pela CLPC, a área do solo e subsolo que fica sob jurisdição portuguesa engloba uma grande extensão de crista média oceânica, bem como os montes submarinos estudados, áreas que se podem revelar de uma grande importância estratégica para Portugal, se a mineração submarina se tornar uma realidade como parece vir a ser o caso a breve trecho. Torna-se assim de importância capital, o aproveitamento de todas as oportunidades que possam existir para aumentar o nosso conhecimento.

A exploração e cartografia dos montes submarinos aqui amostrados são de extrema importância para a compreensão da extensão e padrão da cobertura das crostas, de modo a ter uma visão mais geral e integrada dos recursos existentes. A aquisição de imagens e de amostragem detalhada feita com o recurso a veículos operados remotamente (ROV) e a recolha de novas crostas de Fe-Mn, poderão também esclarecer se a homogeneidade que se admite neste trabalho é real ou fruto da amostragem disponível, que é limitada. O uso de um ROV na recolha de novas amostras poderia ajudar a estabelecer se existe alguma relação entre a profundidade das amostras e as concentrações das fases manganíferas e ferríferas, e respetivos elementos associados, como foi proposto por Koschinsky et al. (1995) para alguns montes do Atlântico NE, e que as amostras deste estudo, recolhidas por dragas não permitiram avaliar.

Para perceber melhor a evolução e o potencial económico das crostas estudadas, alguns dos métodos de estudo poderiam ter sido aplicados de maneira diferente de modo a possibilitar um conhecimento mais fino da evolução das crostas e das diferenças que podem estar associadas a essa evolução. A aquisição de geoquímica de pormenor, com métodos que permitam acesso a elementos em traço em perfis perpendiculares ao crescimento das crostas permitiria uma melhor perceção sobre a evolução, e as diferenças de composição das crostas ao longo do tempo. A aquisição, se possível, de

dados isotópicos de $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ que permitam a datação das crostas e a comparação dessas datações em diferentes montes submarinos poderá no futuro trazer nova luz sobre a paleoceanografia do Atlântico Central.

O comportamento e a associação de espécies químicas na formação das crostas, especialmente do alumínio ficou por esclarecer neste trabalho. O Al é descrito nas crostas como estando sempre associado a fases detríticas ou, em conjunto com o Si, a uma fase correlacionada com a fase amorfa de ferro provavelmente formada por precipitação de colóides de Si e Al a partir da coluna de água (Koschinsky & Halbach, 1995). No entanto, da análise efetuada durante este trabalho, o Al parece também, por vezes, estar correlacionado com o Mn, em zonas sem contribuição detrítica.

8 - Referências Bibliográficas

Abreu, M., Coelho, P., Lourenço, N., Campos, A., Conceição, P., Costa, R., Dias, F., Calado, A., Martins, M., Neves, M., & EMEPC Team (2012). Extensão da Plataforma Continental, Um Projeto de Portugal - Seis anos de missão (2004-2010). Pentaedro, 227pp.

Anderson, R., McKenzie, D., Sclater, J. (1973). Gravity, bathymetry and convection in the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 18, 391–407.

Bau M., Koschinsky A., Dulski P., Hein J. R. (1996). Comparison of the partitioning behaviors of yttrium, rare earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 1709-1725.

Bender, M., Klinkhammer, G., Spencer, D. (1977). Manganese in seawater and the marine manganese balance. *Deep-sea Research*, 24, 799-812.

Bonatti, E., Kraemer, T., Rydell, H., (1972). Classification and Genesis of Submarine iron-manganese deposits. *In: Ferromanganese Deposits on the Ocean Floor*, Horn, D.R. (Ed.), Arden House, Harriman, New York, 149pp.

Bougault, H. & M. Treuil (1980). Mid-Atlantic Ridge: zero-age geochemical variations between Azores and 22°N. *Nature* 286: 209 - 212

Bowin, C., Thompson, G., Schilling, J. (1984). Residual geoid anomalies in Atlantic Ocean Basin: Relationship to mantle plumes. *Journal of Geophysical Research*, 89, 9905–9918.

Bruland, K. (1983). Trace elements in sea-water. *In: Chemical Oceanography*, Riley, J.P. & Chester R. (eds.), Academic Press, London, 157-220.

Bruland, K., Oriens, K., Cowen, J. (1994). Reactive trace metals in the stratified central North Pacific. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 3171-3182.

Bruland, K. & Lohan, M. (2004). Controls of trace metals in seawater. *In: The Oceans and Marine Geochemistry*. H. Holland & K. Turekian (eds.), Elsevier. volume 6: 23-47.

Cazenave, A., Houry, S., Lago, B., Dominh, K. (1992). Geosat-derived geoid anomalies at medium wavelength. *Journal of Geophysical Research*, 97, 7081–7096.

Donat, J., & Bruland, K. (1995). Trace elements in the oceans. *Trace elements in natural waters*. CRC, 247-281.

Dosso, L., Bougault, H., Langmuir, C., Bollinger, C., Bonnier, O., Etoubleau, J. (1999). The Age and Distribution of Mantle Heterogeneity along the Mid-Atlantic Ridge (31-41°N). *Earth and Planetary Science Letters* 170: 269-286

Elderfield, H., Hawkesworth, C., Greaves, M., Calvert, S. (1981). Rare earth element geochemistry of oceanic ferromanganese nodules and associated sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 513-528.

- Frank, M. (2002). Radiogenic Isotopes: Tracers of Past Ocean Circulation and Erosional Input. *Geophysics* 40, 1: 1-38.
- Frank, M., O'Nions, R., Hein, J., Banakar, V. (1999). 60 Myr records of major elements and Pb–Nd isotopes from hydrogenous ferromanganese crusts: Reconstruction of seawater paleochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63(11/12): 1689-1708.
- Gente, P., (1987). Etude morphostructurale comparative de dorsales océaniques à taux d'expansion variés. Thèse de doctorat, Univ. de Bretagne Occidentale, Brest, France, 371 pp.,
- Gente, P., Dyment, J., Maia, M., Goslin, J. (2003). Interaction between the Mid-Atlantic Ridge and the Azores hot spot during the last 85 Myr: Emplacement and rifting of the hot spot-derived plateaus. *Geochemistry Geophysics and Geosystems*. G3 4(10).
- Glasby, G. (1974). Mechanism of incorporation of manganese and associated trace elements in marine manganese nodules. *Oceanography and Marine Biology: An Annual Review*, 12, 11-40.
- Glasby, G. (1988). Manganese deposition through geological time: Dominance of the Post-Eocene environment. *Ore Geology Reviews*, 4, 135-144.
- Glasby, G. (2006). Manganese: Predominant Role of Nodules and Crusts. *In: Marine Geochemistry* Shultz. H. D. & Zabel M. (eds.). Berlin, Springer-Verlag: 371-427.
- Glasby, G., Mountain, B., Vineesh, T., Banakar, V., Rajani, R., Ren, X. (2010). Role of Hydrology in the Formation of Co-rich Mn Crusts from the Equatorial N Pacific, Equatorial S Indian Ocean and the NE Atlantic Ocean. *Resource Geology* 60(2): 165-177.
- Halbach, P., Segl, M., Puteanus, D., Mangini, A. (1983). Co-fluxes and growth rates in ferromanganese deposits from central Pacific seamount area. *Nature* 304: 716-719.
- Halbach, P., & Puteanus, D (1984). The influence of the carbonate dissolution rate on the growth and composition of Co-rich ferromanganese crusts from Central Pacific seamount areas. *Earth and Planetary Science Letters*, 68, 73-87.
- Hein, J. (2000). Cobalt-Rich Ferromanganese Crusts: Global Distribution, Composition, Origin and Research Activities. *In: Minerals other than Polymetallic nodules of the International Seabed Area*, Kingston, ISA, 53pp.
- Hein J., Koschinsky, A., Halbach, P., Manheim, F., Bau, M., Kang, J.-K., Lubick, N. (1997). Iron and manganese oxide mineralization in the Pacific. *In: Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits*, Nicholson, K., Hein, J., Buhn, B., Dasgupta, S. (eds.), Special Publication 119. Geological Society of London. pp. 123–138.
- Hein, R. & Morgan, C. (1999). Influence of substrate rocks on Fe-Mn crust composition. *Deep-sea Research* 46(1): 855-875.

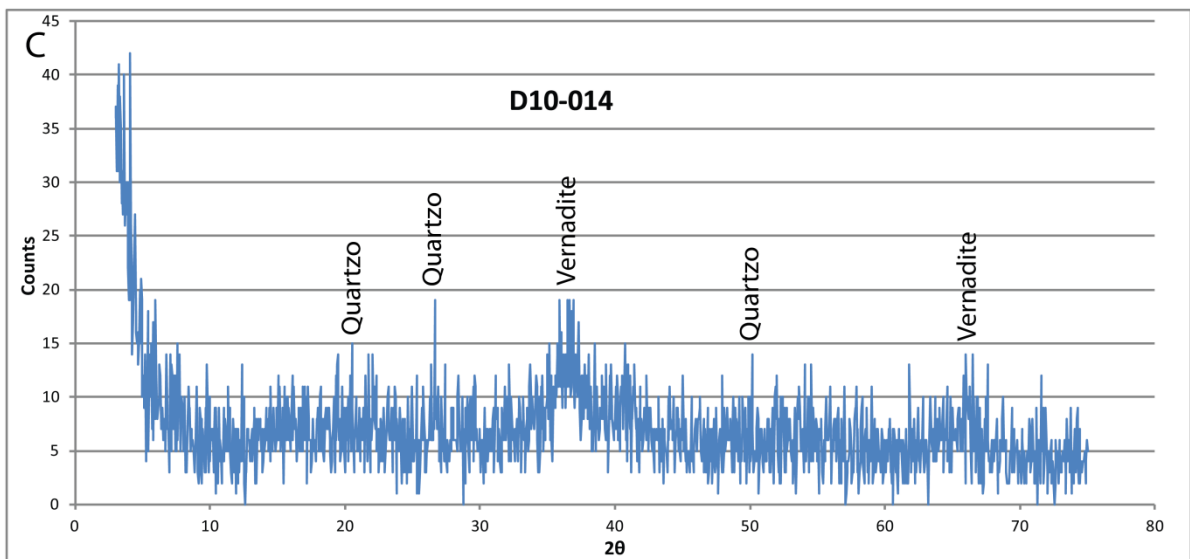
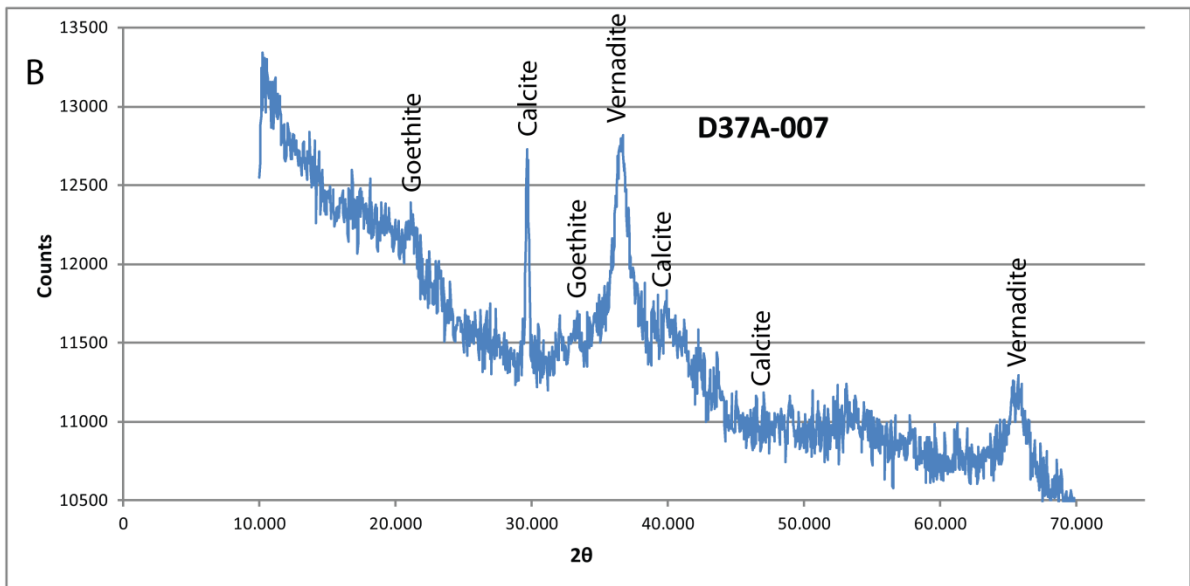
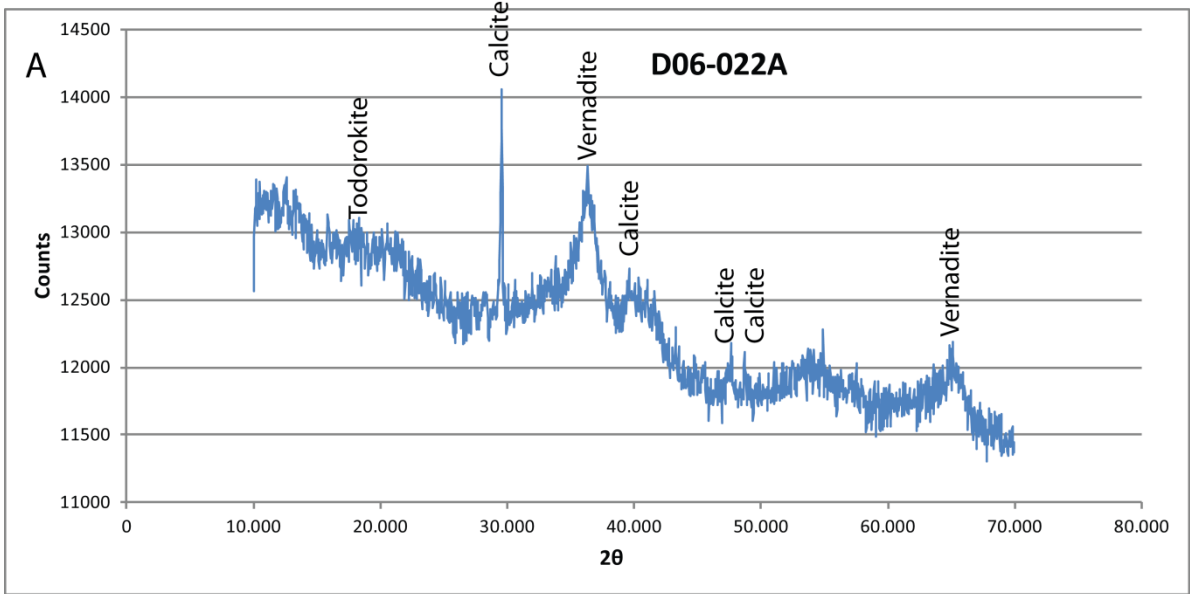
- Hein, J., Koschinsky, A., Bau, M., Manheim, F., Kang, J.K., Roberts L. (2000). Cobalt-rich Ferromanganese Crusts in the Pacific. In: *Handbook of marine mineral deposits*. D. S. Cronan (ed.): 239-279.
- Hein, J., Koschinsky, A., Halliday, A. (2003). Global occurrence of tellurium-rich ferromanganese crusts and a model for the enrichment of tellurium. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67(6): 1117-1127.
- Hein, J., Conrad, T., Staudigel, H., (2010). Seamount mineral deposits, a source of rare metals for high-technology industries. *Oceanography* 23, 184-189.
- Hein, J., Conrad, T., Frank, M., Christl, M., Sager W. (2012). Copper-nickel-rich, amalgamated ferromanganese crust-nodule deposits from Shatsky Rise, NW Pacific. *Geochemistry Geophysics and Geosystems*. G3 13(10): 23 pp.
- Hein, J., Mizell, K., Koschinsky, A., Conrad, T. (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*: 14pp.
- Johnson, K., Coale, K., Berelson, W., Gordon, R. (1996). On the formation of the manganese maximum in the oxygen minimum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 1291-1299.
- Johnson, K., Gordon, R., Coale, K. (1997). What controls dissolved iron in the world ocean? *Marine Chemistry* 57, 137-161.
- Kim, J., Hyeong, K., Yoo, C., Moon, J.-W., Kim, K.-H., Ko., Y.-T., Lee, I. (2005). Textural and Geochemical Characteristics of Fe-Mn Crusts from four Seamounts near the Marshall Islands, western Pacific. *Geosciences Journal* 9(4): 331-338.
- Kitchingman, A. & Lai, S. (2007). Inferences on Potential Seamount Locations from Mid-Resolution Bathymetric Data. In: *Seamounts: Ecology, Fisheries & Conservation*. Morato, T, & Pauly B. (Eds), Wiley-Blackwell: 552 pp.
- Klitgord, K. & Schouten, H. (1986). Plate kinematics of the central Atlantic. In: *The Western North Atlantic Region, GSA DNAG* Vogt, P. & Tucholke, B., (eds.), vol. M, pp. 351-378.
- Koschinsky, A. & Halbach, P. (1995). Sequential leaching of marine ferromanganese precipitates: Genetic implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59: 5113-5132.
- Koschinsky, A., van Gerven, M., Halbach, P. (1995). First investigations of massive ferromanganese crusts in the NE Atlantic in comparison with hydrogenetic Pacific occurrences. *Marine Georesources and Geotechnology*, 13, 375-391.
- Koschinsky, A., Halbach, P., Hein, J., Mangini, A. (1996). Ferromanganese crusts as indicators for paleoceanographic events in the NE Atlantic. *Geologisch Rundschau* 85: 567-576.
- Koschinsky, A., & Hein, J. (2003). Uptake of elements from seawater by ferromanganese crusts: solid-phase associations and seawater speciation. *Marine Geology* 198: 331-351.

- Lavelle, J., Cowen, J., Massoth, G. (1992). A model for the deposition of hydrothermal manganese near mid-ocean ridge crests. *Journal of Geophysical Research*, 97, 7413-7427.
- Le Douaran, S., & Francheteau, J. (1981). Axial depth anomalies from 10 to 50° north along the Mid-Atlantic Ridge: Correlation with other mantle properties. *Earth and Planetary Science Letters*, 54, 29–47.
- Manheim, F. T. (1986). Marine Cobalt Resources. *Science* 232: 600-608.
- Manheim, F., & Lane-Bostwick, C. (1988). Cobalt in ferromanganese crusts as a monitor of hydrothermal discharge on the Pacific sea floor. *Nature* 335: 59-62.
- MBARI (2008) The MBARI chemical sensor program periodic table of elements in the ocean. Available from URL: <http://www.mbari.org/chemsensor/pteo.htm>.
- Moffett, J. (1990). Microbially mediated cerium oxidation in sea water. *Nature*, 345, 421.
- Moreira, M., Geoffroy, L., Pozzi, J.-P. (1999). Magmatic flow in Azores hot spot dykes: preliminary results with anisotropy of magnetic susceptibility (AMS) in San Jorge Island. *Earth & Planetary Sciences*, 329, 15-22.
- Muiños, S., Hein, J., Franck, M., Monteiro, J., Gaspar, L., Conrad, T., 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.
- Murray, J., & Brewer, P. (1977). Mechanism of removal of manganese, iron and other trace metals from seawater. In: *Marine Manganese Deposits*, Glasby, G. (ed.), Elsevier, Amsterdam, 291-325.
- Nath, B. N. (2007). Processes of formation of ferromanganese manganese nodules and crusts. Refresher course on marine geology and geophysics. *Lecture notes. National Institute of Oceanography, India*: 62-69.
- Nath, B., Balaram, V., Sudhakar, M. Plueger, E. (1992). Rare-earth element geochemistry of ferromanganese deposits from the Indian Ocean. *Marine Chemistry* 38: 185–208.
- Puteanus, D. (1986). Geologie und Geochemie von Manganerzkrusten auf submarinen Gerbirgen des Zentralpazifiks – Ein Beitrag zur Entwicklungsgeschichte mariner Erzkrusten. *Arbeitsgruppe Meerestechnik und marine Mineralrohstoffe*, Technische Universität Clausthal, 9: 168.
- Puteanus, D. & P. Halbach (1988). Correlation of Co concentration and growth rate - a method for age determination of ferromanganese crusts. *Chemical Geology* 69: 73-85.
- Rudnicki, M. D. & H. Elderfield (1993). A chemical model of the buoyant and neutrally buoyant plume above the TAG vent field, 26 degrees N, Mid-Atlantic Ridge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57(13), 2939-2957.
- Schilling, J. G. (1977). Rare Earth abundances in the DSDP sites 332, 334, and 335, and inferences on the Azores mantle blob activity with time. Washington, *Deep Sea Drilling Project*: 591-598.

- Segl, M. (1986). Beschleuniger-massenspektrometrische ^{10}Be -Messungen anwendungen in der marinen geologie. *Dissertation, University of Heidelberg*, 150pp.
- Taylor S. R. and McLennan S. M. (1985). *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Oxford, London, Edinburgh, Boston, Palo Alto, Melbourne: Blackwell Scientific, 312 pp.
- Tebo, B., Ghiorse, W., van Waasbergen, I., Siering, P., Caspi, R. (1997). Bacterially-mediated mineral formation: Insights into manganese (II) oxidation from molecular genetic and biochemical studies. *Reviews in Mineralogy*, 35, 225-266.
- Tebo, B., Bargar, J., Clement, B., Dick, G., Murray, K., Parker, D., Verity, R., Webb, S. (2004). Biogenic manganese oxides: Properties and mechanisms of formation. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 32, 287-328.
- Thibaud, R., Gente, P., Maia, M. (1998). A systematic analysis of the Mid-Atlantic Ridge morphology and gravity between 15°N and 40°N: Constraints of the thermal structure. *Journal of Geophysical Research* 103: 24,223-24,243.
- Toth, J. (1980). Deposition of submarine crusts rich in manganese and iron. *Geological Society of America Bulletin* 91(1): 44-54.
- Tucholke, B. & Smoot, N. (1990). Evidence for age and evolution of Corner seamounts and Great Meteor seamount Chain from multibeam bathymetry. *Journal of Geophysical Research* 95(B11): 17555-17569.
- Usui, A., Bau, M., Yamazaki, T., (1997). Manganese microchimneys buried in the Central Pacific pelagic sediments: evidence of intraplate water circulation? *Marine Geology* 141, 269-285.
- Verhoef, J., (1984) A geophysical study of the Atlantis-Meteor seamount Complex. *Geologica Ultraiectina, Instituut voor Aardwetenschappen der Rijksuniversiteit te Utrecht*, 38, 151pp.
- Verhoef, J.; Collette, B.; Williams, C. (1986). Hawaiian hotspot volcanism mainly during geomagnetic normal intervals. *Geology*, vol. 13, Issue 4, 314-315.
- Vogt, P. (1976). Plumes, sub-axial pipe flow, and topography along the mid-oceanic ridge. *Earth & Planetary Science Letters* 29: 309-325.
- Wessel, P., Sandwell, D., Kim, S.-S. (2010). The global seamount census. *Oceanography*, 23(1):24–33.
- White, W., Tapia, M., Schilling, J.-G. (1979). The Petrology and Geochemistry of the Azores Islands. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 69, 201-233.
- Yu, D., Fontignie, D., Schilling, J.-G. (1997). Mantle Plume-ridge interactions in the Central North Atlantic: A Nd Isotope Study of Mid-Atlantic Ridge Basalts from 30°N to 50°N. *Earth and Planetary Science Letters* 146: 259-272.

ANEXO A.1

Difração de Raios X



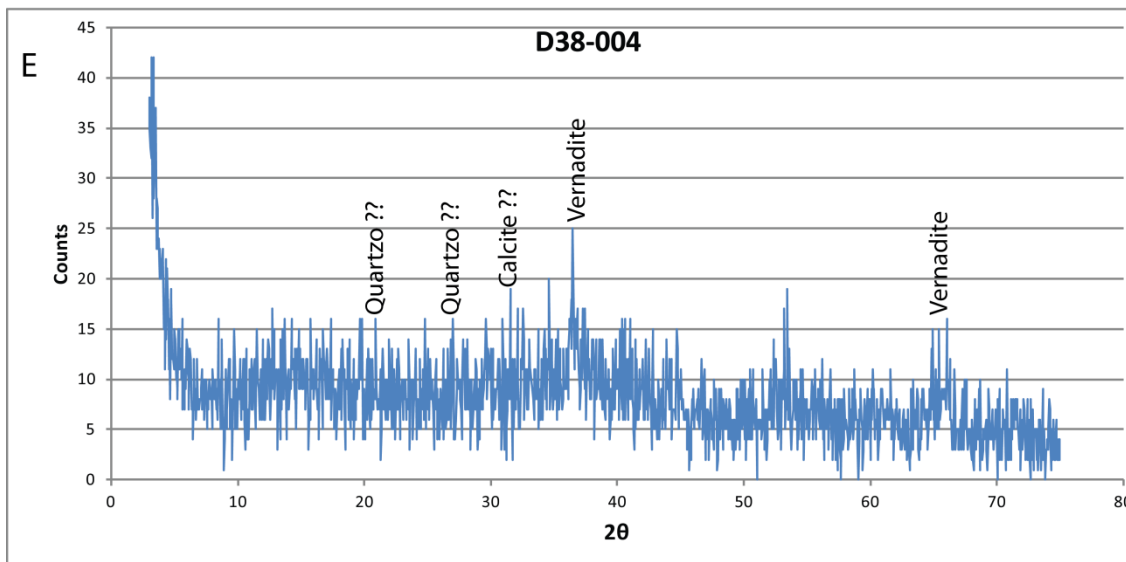
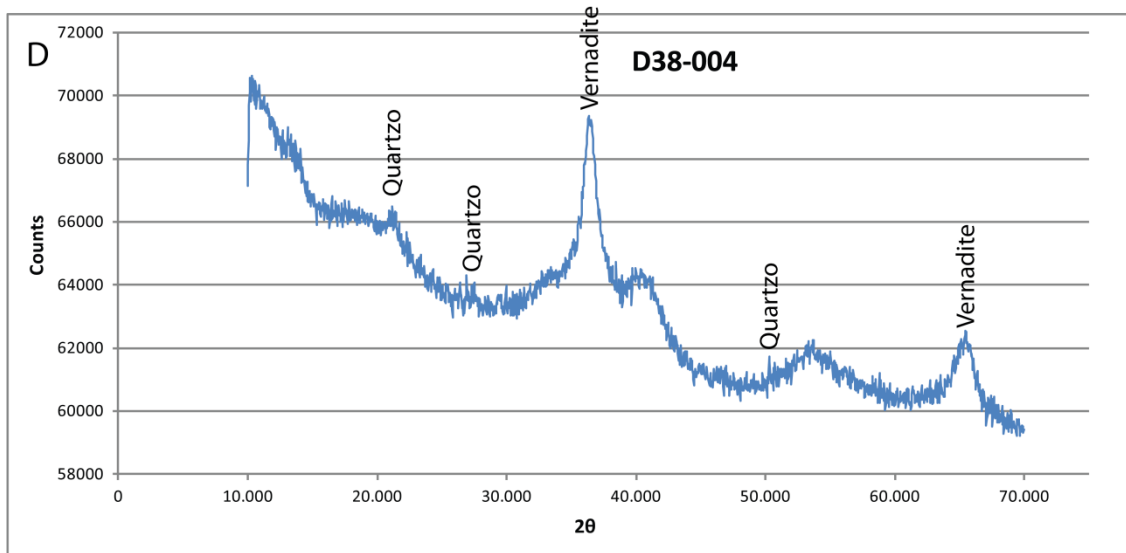


Figura A-1.1 – Padrões difratométricos das amostras estudadas. Os padrões C e E foram efetuados na Universidade de Évora e os restantes no IFREMER.

ANEXO A.2

Geoquímica de rocha total

Tabela A-2.1

		limite deteção	método	D6-001	D6-002	D6-022	D10-013	D10-014	D10-015(2)	D11-001		
				EAFZ			ATLANTIS					
SiO₂	%	0.01	FUS-ICP	6,78	4,93	3,64	2,85	4,3	2,72	4		
Al₂O₃	%	0.01	FUS-ICP	4,6	3,81	2,93	3,34	4,1	3,09	4,45		
Fe₂O₃(T)	%	0.01	FUS-ICP	30,67	31,43	31,87	27,79	27,13	27,12	27,65		
MnO	%	0.001	FUS-ICP	19,36	22,52	23,08	29,17	28,6	29,4	24,92		
MgO	%	0.01	FUS-ICP	2,45	2,14	1,9	2,55	2,67	2,48	2,72		
CaO	%	0.01	FUS-ICP	3,51	2,7	3,56	3,04	2,87	3,04	3,45		
Na₂O	%	0.01	FUS-ICP	0,83	0,54	1,14	0,6	0,65	0,69	0,38		
K₂O	%	0.01	FUS-ICP	0,41	0,21	0,27	0,2	0,25	0,26	0,22		
TiO₂	%	0.001	FUS-ICP	4,138	3,807	3,686	2,637	2,52	2,475	2,6		
P₂O₅	%	0.01	FUS-ICP	1,12	1,14	1,12	1,23	1,24	1,18	1,74		
LOI	%	0.01	FUS-ICP	24,4	25,61	25,49	27,05	26,62	27,63	27,31		
Total	%	0.01	FUS-ICP	98,27	98,83	98,69	100,5	100,9	100,1	99,43		
Be	ppm	1	FUS-ICP	12	13	13	11	11	11	12		
V	ppm	5	FUS-ICP	948	1006	1074	1016	967	1009	997		
Cd	ppm	0.5	TD-ICP	5,4	5,3	3,7	4,7	5,7	4,6	5,7		
Co	ppm	1	FUS-MS	2840	3220	3270	5970	5180	6120	4540		
Ni	ppm	1	TD-ICP	2570	2120	1380	2540	2610	2460	2640		
Cu	ppm	1	TD-ICP	1120	978	416	421	454	409	467		
Zn	ppm	1	TD-ICP	675	648	571	522	515	503	563		
Ag	ppm	0.5	TD-ICP	1,8	0,6	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5		
Pb	ppm	5	TD-ICP	732	850	974	1380	1270	1430	1100		
Ga	ppm	1	FUS-MS	31	36	33	41	42	36	34		
Ge	ppm	0.5	FUS-MS	2,2	2,1	2,2	1,7	1,6	1,7	1,5		
Rb	ppm	1	FUS-MS	6	4	3	3	4	2	4		
Sr	ppm	2	FUS-ICP	1123	1236	1399	1467	1372	1444	1357		
Y	ppm	0.5	FUS-MS	209	249	291	334	306	319	236		
Zr	ppm	1	FUS-MS	651	424	265	234	291	226	558		
Nb	ppm	0.2	FUS-MS	93,1	85,7	21,3	57,3	66,9	55,2	84,1		
Mo	ppm	2	FUS-MS	136	200	141	359	319	356	286		
In	ppm	0.1	FUS-MS	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1		
Sn	ppm	1	FUS-MS	6	6	3	5	6	5	6		
Sb	ppm	0.2	FUS-MS	45,1	49,3	43,2	53,4	56,1	50	75,6		
Cs	ppm	0.1	FUS-MS	0,2	0,1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1		
Ba	ppm	3	FUS-ICP	1349	1779	1817	1352	1284	1338	1373		
Bi	ppm	0.1	FUS-MS	15,2	31,2	29,9	64,5	60,5	65,3	75,1		

FUS-ICP – Fusion Induced Coupled Plasma Emission

FUS-MS – Inductively Coupled Plasma Emission Mass Spectrometry

TD – ICP – Total Digestion Induced Coupled Plasma Emission

NI-FINA – Ni Sulphide Fire Assay combined with Instrumental Neutron Activation Analysis

INAA - Instrumental Neutron Activation Analysis

Tabela A-2.1 (continuação)

		limite deteção	método	D6-001	D6-002	D6-022	D10-013	D10-014	D10-015(2)	D11-001
				EAFZ			ATLANTIS			
La	ppm	0.05	FUS-MS	261	300	432	352	301	436	228
Ce	ppm	0.05	FUS-MS	1340	1670	1970	1720	1640	1870	1620
Pr	ppm	0.01	FUS-MS	58,5	67,1	84,9	79,2	65,6	82,3	46,5
Nd	ppm	0.05	FUS-MS	238	272	341	326	271	340	192
Sm	ppm	0.01	FUS-MS	50,4	57,3	70,8	68,5	57,8	72,2	40,8
Eu	ppm	0.005	FUS-MS	13,8	15,9	19,9	19,2	16,4	20,1	11,6
Gd	ppm	0.01	FUS-MS	53,3	61,1	79,8	74,2	64,8	84,7	47,4
Tb	ppm	0.01	FUS-MS	9,91	11,3	14	13,4	11,9	14,3	8,84
Dy	ppm	0.01	FUS-MS	57,2	64,7	79,1	78,5	70,6	81,1	52,9
Ho	ppm	0.01	FUS-MS	10,3	11,6	13,8	14,4	13,2	14,9	10,4
Er	ppm	0.01	FUS-MS	30,1	33,8	40,3	42,7	39,9	43,5	31
Tm	ppm	0.005	FUS-MS	4,42	5	5,93	6,34	5,93	6,48	4,69
Yb	ppm	0.01	FUS-MS	27,3	30,9	35,5	38,9	37,1	39,6	29,4
Lu	ppm	0.002	FUS-MS	4,03	4,65	5,23	5,9	5,71	5,96	4,5
Hf	ppm	0.1	FUS-MS	12,2	8,9	5,9	5,5	6,7	5,4	9,9
Ta	ppm	0.01	FUS-MS	2,98	3,64	0,5	1,01	1,54	0,94	2,31
W	ppm	0.5	FUS-MS	29,3	40,9	9,2	78,3	70,9	79,2	67,4
Tl	ppm	0.05	FUS-MS	103	125	55,7	129	152	124	114
S	%	0.001	TD-ICP	0,142	0,157	0,242	0,246	0,252	0,276	0,191
Th	ppm	0.05	FUS-MS	26,2	32,7	35,6	39,6	33,4	41,4	24,9
U	ppm	0.01	FUS-MS	15,3	17,2	18,9	20,9	20,8	20,2	20,5
Os	ppb	2	NI-FINA	--	--	< 2	--	--	< 2	--
Ir	ppb	0.1	NI-FINA	--	--	3,5	--	--	5,7	--
Ru	ppb	5	NI-FINA	--	--	< 5	--	--	< 5	--
Rh	ppb	0.2	NI-FINA	--	--	9	--	--	17	--
Pt	ppb	5	NI-FINA	--	--	77	--	--	150	--
Pd	ppb	2	NI-FINA	--	--	< 2	--	--	< 2	--
Au	ppb	0.5	NI-FINA	--	--	2,6	--	--	4,2	--
Re	ppb	5	NI-FINA	--	--	< 5	--	--	< 5	--
Au	ppb	2	INAA	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
As	ppm	0.5	INAA	292	256	312	367	376	361	346
Br	ppm	0.5	INAA	< 0.5	8,6	22	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Cr	ppm	5	INAA	39	31	16	21	< 5	27	< 5
Ir	ppb	5	INAA	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Sc	ppm	0.1	INAA	12,7	12,1	12,4	15,1	15	14	10,4
Se	ppm	3	INAA	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
Sb	ppm	0.2	INAA	88,5	65,7	84,4	85,5	95,1	88	118

FUS-ICP – Fusion Induced Coupled Plasma Emission

FUS-MS – Inductively Coupled Plasma Emission Mass Spectrometry

TD – ICP – Total Digestion Induced Coupled Plasma Emission

NI-FINA – Ni Sulphide Fire Assay combined with Instrumental Neutron Activation Analysis

INAA - Instrumental Neutron Activation Analysis

Tabela A-2.2

		limite detecção	método	D22-005	D22-007	D22-008	D23-005	D26-001	D28A-005	D28A-006
				METEOR				SMALL HYERES	IRVING	
SiO₂	%	0.01	FUS-ICP	3,84	3,5	4,24	5,93	3,92	3,21	2,91
Al₂O₃	%	0.01	FUS-ICP	3,16	2,84	3,35	3,7	3,61	2,68	2,65
Fe₂O₃(T)	%	0.01	FUS-ICP	26,56	27	26,52	27,26	25,21	27	27,67
MnO	%	0.001	FUS-ICP	28,61	28,82	28,98	26,82	26,29	28,92	29,27
MgO	%	0.01	FUS-ICP	2,17	2,11	2,27	2,51	2,34	2,24	2,23
CaO	%	0.01	FUS-ICP	3,04	3,62	3,21	3,06	3	2,83	2,91
Na₂O	%	0.01	FUS-ICP	0,91	0,93	0,88	0,29	1,55	0,7	0,68
K₂O	%	0.01	FUS-ICP	0,28	0,28	0,28	0,53	0,33	0,26	0,25
TiO₂	%	0.001	FUS-ICP	2,41	2,372	2,433	2,786	2,596	2,255	2,196
P₂O₅	%	0.01	FUS-ICP	1,08	1,11	1,09	1,1	1,16	1,1	1,11
LOI	%	0.01	FUS-ICP	27,21	27	26,83	26,24	30,14	28,41	28,64
Total	%	0.01	FUS-ICP	99,25	99,58	100,1	100,2	100,1	99,6	100,5
Be	ppm	1	FUS-ICP	10	11	11	13	11	11	11
V	ppm	5	FUS-ICP	937	952	896	940	866	1024	1041
Cd	ppm	0.5	TD-ICP	3,5	3,2	3,9	3,2	5,2	3,2	2,9
Co	ppm	1	FUS-MS	5950	6130	6310	6130	6000	5330	5710
Ni	ppm	1	TD-ICP	2560	2240	2630	2260	2230	2400	2300
Cu	ppm	1	TD-ICP	527	551	637	579	490	377	360
Zn	ppm	1	TD-ICP	494	493	499	525	497	475	450
Ag	ppm	0.5	TD-ICP	0,8	< 0,5	0,8	< 0,5	0,5	< 0,5	0,6
Pb	ppm	5	TD-ICP	1440	1420	1410	1530	1350	1400	1400
Ga	ppm	1	FUS-MS	35	37	40	34	36	34	41
Ge	ppm	0.5	FUS-MS	1,7	1,7	1,5	1,6	1,5	1,6	1,5
Rb	ppm	1	FUS-MS	4	4	5	9	4	3	3
Sr	ppm	2	FUS-ICP	1437	1373	1312	1297	1253	1459	1457
Y	ppm	0.5	FUS-MS	267	283	260	292	302	264	264
Zr	ppm	1	FUS-MS	524	190	253	543	245	476	178
Nb	ppm	0.2	FUS-MS	49,9	50,1	57,3	66,6	55,7	62,6	47,9
Mo	ppm	2	FUS-MS	253	338	323	519	269	374	394
In	ppm	0.1	FUS-MS	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Sn	ppm	1	FUS-MS	9	5	6	5	5	6	5
Sb	ppm	0.2	FUS-MS	52,4	56,5	64,1	25	54	58,1	57,6
Cs	ppm	0.1	FUS-MS	0,1	0,2	0,1	0,3	0,1	< 0,1	< 0,1
Ba	ppm	3	FUS-ICP	1468	1364	1323	1295	1225	1448	1424
Bi	ppm	0.1	FUS-MS	92,8	54,7	49,6	31,3	58,5	66,6	61,3

FUS-ICP – Fusion Induced Coupled Plasma Emission

FUS-MS – Inductively Coupled Plasma Emission Mass Spectrometry

TD – ICP – Total Digestion Induced Coupled Plasma Emission

NI-FINA – Ni Sulphide Fire Assay combined with Instrumental Neutron Activation Analysis

INAA - Instrumental Neutron Activation Analysis

Tabela A-2.2 (continuação)

			D22-005	D22-007	D22-008	D23-005	D26-001	D28A-005	D28A-006	
	<i>limite detecção</i>	<i>método</i>	<i>METEOR</i>				<i>SMALL HYERES</i>	<i>IRVING</i>		
La	ppm	0.05	FUS-MS	386	399	325	354	331	325	338
Ce	ppm	0.05	FUS-MS	1930	2100	1910	1780	1910	1630	1720
Pr	ppm	0.01	FUS-MS	80,6	87,2	73,3	76,7	71,7	70,4	73,9
Nd	ppm	0.05	FUS-MS	330	355	298	317	295	288	301
Sm	ppm	0.01	FUS-MS	68,4	73,7	63	66	61,1	59,4	62,9
Eu	ppm	0.005	FUS-MS	18,9	20,4	17,4	18,1	17,2	16,5	17,6
Gd	ppm	0.01	FUS-MS	79,4	82,6	67,6	74	66,9	67	71,2
Tb	ppm	0.01	FUS-MS	13,1	13,9	11,9	12,8	12,3	11,8	12,4
Dy	ppm	0.01	FUS-MS	74,3	78,1	68,4	73	72,3	68,6	71,6
Ho	ppm	0.01	FUS-MS	13,7	13,8	12,4	13,6	13,6	12,9	13,1
Er	ppm	0.01	FUS-MS	39,6	40,2	36,6	40	39,7	37,4	38,4
Tm	ppm	0.005	FUS-MS	5,84	5,95	5,44	5,84	5,97	5,5	5,7
Yb	ppm	0.01	FUS-MS	36,3	36,3	33,7	36,3	36,9	33,8	34,8
Lu	ppm	0.002	FUS-MS	5,4	5,36	5,04	5,51	5,5	5,09	5,14
Hf	ppm	0.1	FUS-MS	7,6	4,9	6	8,4	5,5	7,2	4,3
Ta	ppm	0.01	FUS-MS	0,76	0,61	0,93	1,09	0,81	0,88	0,58
W	ppm	0.5	FUS-MS	52,4	85,6	78,8	45,1	60,2	94,9	95,1
Tl	ppm	0.05	FUS-MS	102	97,8	108	80,8	57,5	114	148
S	%	0.001	TD-ICP	0,251	0,227	0,224	0,17	0,309	0,255	0,232
Th	ppm	0.05	FUS-MS	37,8	41,5	39,2	47,2	37,6	29,8	32,7
U	ppm	0.01	FUS-MS	17,8	17,3	16,9	18	17,9	17,9	18,6
Os	ppb	2	NI-FINA	< 2	< 2	--	< 2	11	< 2	--
Ir	ppb	0.1	NI-FINA	6,5	6,6	--	6,4	6,3	6,3	--
Ru	ppb	5	NI-FINA	< 5	< 5	--	< 5	< 5	< 5	--
Rh	ppb	0.2	NI-FINA	23	22	--	20	20	20	--
Pt	ppb	5	NI-FINA	205	186	--	162	159	199	--
Pd	ppb	2	NI-FINA	< 2	< 2	--	< 2	< 2	< 2	--
Au	ppb	0.5	NI-FINA	3,7	2,4	--	5,5	4,5	4,2	--
Re	ppb	5	NI-FINA	< 5	< 5	--	< 5	< 5	< 5	--
Au	ppb	2	INAA	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
As	ppm	0.5	INAA	320	322	279	394	320	336	325
Br	ppm	0.5	INAA	< 0.5	16,7	< 0.5	< 0.5	43,9	< 0.5	< 0.5
Cr	ppm	5	INAA	< 5	< 5	12	< 5	< 5	20	14
Ir	ppb	5	INAA	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Sc	ppm	0.1	INAA	16	15	14,7	16,1	14,1	12,2	11,5
Se	ppm	3	INAA	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
Sb	ppm	0.2	INAA	150	140	100	103	94,3	94,9	86,9

FUS-ICP – Fusion Induced Coupled Plasma Emission

FUS-MS – Inductively Coupled Plasma Emission Mass Spectrometry

TD – ICP – Total Digestion Induced Coupled Plasma Emission

NI-FINA – Ni Sulphide Fire Assay combined with Instrumental Neutron Activation Analysis

INAA - Instrumental Neutron Activation Analysis

Tabela A-2.3

			D37A-007	D37A-008	D38-003	D38-004A	D38-004	D38-007	D38-008
			PLATO						
	limite deteção	método							
SiO₂	%	0.01 FUS-ICP	1,71	1,23	2,45	5,6	2,49	2,09	2,08
Al₂O₃	%	0.01 FUS-ICP	1,68	1,5	1,98	4,73	2,32	1,81	1,75
Fe₂O₃(T)	%	0.01 FUS-ICP	21,26	20,14	25,57	23,64	25,42	25,08	25,16
MnO	%	0.001 FUS-ICP	27,82	28,33	25,28	21,12	24,31	26,11	26,29
MgO	%	0.01 FUS-ICP	2,08	2,06	1,68	2,31	1,8	1,76	1,71
CaO	%	0.01 FUS-ICP	5,77	4,51	2,45	2,09	2,66	2,63	2,55
Na₂O	%	0.01 FUS-ICP	0,69	1,18	0,82	1,35	1,1	1,24	1,23
K₂O	%	0.01 FUS-ICP	0,2	0,32	0,3	0,61	0,31	0,23	0,16
TiO₂	%	0.001 FUS-ICP	1,648	1,332	2,048	1,287	2,138	2,099	1,995
P₂O₅	%	0.01 FUS-ICP	0,93	0,85	0,88	0,8	0,92	0,92	0,91
LOI	%	0.01 FUS-ICP	36,43	38,52	35,89	36,17	37,15	36,7	36,58
Total	%	0.01 FUS-ICP	100,2	99,98	99,35	99,7	100,6	100,7	100,4
Be	ppm	1 FUS-ICP	12	9	12	8	10	10	11
V	ppm	5 FUS-ICP	850	889	909	623	920	937	915
Cd	ppm	0.5 TD-ICP	1,7	1,3	2	7,2	2,4	2	2,1
Co	ppm	1 FUS-MS	6090	6380	4290	4020	4670	5040	4820
Ni	ppm	1 TD-ICP	2120	2280	1770	1850	1620	1760	1700
Cu	ppm	1 TD-ICP	298	266	336	389	290	275	290
Zn	ppm	1 TD-ICP	387	369	434	407	397	400	401
Ag	ppm	0.5 TD-ICP	0,6	< 0.5	< 0.5	1,7	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Pb	ppm	5 TD-ICP	2050	2020	1270	918	1240	1230	1250
Ga	ppm	1 FUS-MS	30	35	32	33	30	35	36
Ge	ppm	0.5 FUS-MS	1,1	1,1	1,6	1,2	1,7	1,6	1,6
Rb	ppm	1 FUS-MS	2	2	2	12	3	2	2
Sr	ppm	2 FUS-ICP	1306	1485	1311	987	1336	1352	1289
Y	ppm	0.5 FUS-MS	179	192	234	151	231	250	240
Zr	ppm	1 FUS-MS	511	440	535	236	416	434	429
Nb	ppm	0.2 FUS-MS	63,1	67,9	66,7	13,9	61,3	51,4	51,4
Mo	ppm	2 FUS-MS	98	373	367	71	329	363	362
In	ppm	0.1 FUS-MS	0,1	< 0.1	< 0.1	0,1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Sn	ppm	1 FUS-MS	6	7	8	2	6	6	6
Sb	ppm	0.2 FUS-MS	42,5	59,2	63,8	21,5	55	57,6	59,9
Cs	ppm	0.1 FUS-MS	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0,4	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Ba	ppm	3 FUS-ICP	1310	1302	1588	1180	1528	1467	1437
Bi	ppm	0.1 FUS-MS	29,8	82,3	24,2	14,8	32,7	42,3	40,9

FUS-ICP – Fusion Induced Coupled Plasma Emission

FUS-MS – Inductively Coupled Plasma Emission Mass Spectrometry

TD – ICP – Total Digestion Induced Coupled Plasma Emission

NI-FINA – Ni Sulphide Fire Assay combined with Instrumental Neutron Activation Analysis

INAA - Instrumental Neutron Activation Analysis

Tabela A-2.3 (continuação)

			D37A-007	D37A-008	D38-003	D38-004A	D38-004	D38-007	D38-008	
			PLATO							
	limite detecção	método								
La	ppm	0.05	FUS-MS	269	292	389	221	387	410	356
Ce	ppm	0.05	FUS-MS	1420	1400	1380	1550	1530	1530	1520
Pr	ppm	0.01	FUS-MS	56,3	63	80,3	50	80,2	84,5	82,5
Nd	ppm	0.05	FUS-MS	230	253	328	200	327	345	336
Sm	ppm	0.01	FUS-MS	46,6	51,3	66,8	41,4	66,6	70,2	69,2
Eu	ppm	0.005	FUS-MS	12,5	13,8	18,1	11,5	18,1	19,7	19
Gd	ppm	0.01	FUS-MS	50,1	54,1	73,8	41,5	73,8	76,6	72,2
Tb	ppm	0.01	FUS-MS	8,46	9,17	12	7,31	12,1	12,6	12,4
Dy	ppm	0.01	FUS-MS	47,9	51,7	67,1	39,6	67,1	70	68,8
Ho	ppm	0.01	FUS-MS	8,86	9,48	12,2	7,22	11,9	12,6	12
Er	ppm	0.01	FUS-MS	25,9	27,4	34,5	21,5	33,4	35,1	34,7
Tm	ppm	0.005	FUS-MS	3,76	3,99	4,85	3,19	4,77	5,03	4,97
Yb	ppm	0.01	FUS-MS	23	24,1	29,5	20,1	29	30,3	30
Lu	ppm	0.002	FUS-MS	3,39	3,51	4,31	2,95	4,17	4,5	4,31
Hf	ppm	0.1	FUS-MS	10,8	9,6	11,8	10,6	10,8	10,1	10
Ta	ppm	0.01	FUS-MS	1,14	0,74	1,27	0,12	0,85	0,27	0,38
W	ppm	0.5	FUS-MS	66,2	99,4	99,3	11,2	91,2	91	93,7
Tl	ppm	0.05	FUS-MS	105	87,7	80,6	101	85	72,3	73,8
S	%	0.001	TD-ICP	0,286	0,294	0,251	0,269	0,259	0,267	0,261
Th	ppm	0.05	FUS-MS	29,7	29,6	26,2	33,3	29,7	29,1	28,1
U	ppm	0.01	FUS-MS	13,7	14	14,2	9,63	14,1	14,6	14,3
Os	ppb	2	NI-FINA	< 2	--	< 2	< 2	< 2	8	--
Ir	ppb	0.1	NI-FINA	8,9	--	5,9	6,9	5,9	5,5	--
Ru	ppb	5	NI-FINA	< 5	--	< 5	< 5	< 5	< 5	--
Rh	ppb	0.2	NI-FINA	29	--	20	23	18	17	--
Pt	ppb	5	NI-FINA	346	--	243	297	150	169	--
Pd	ppb	2	NI-FINA	< 2	--	< 2	< 2	< 2	< 2	--
Au	ppb	0.5	NI-FINA	2,2	--	3,8	4,4	3,7	4,3	--
Re	ppb	5	NI-FINA	< 5	--	< 5	< 5	< 5	< 5	--
Au	ppb	2	INAA	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2
As	ppm	0.5	INAA	324	319	305	333	303	317	315
Br	ppm	0.5	INAA	30,4	29,5	26,1	43,9	31,9	41,4	34,9
Cr	ppm	5	INAA	< 5	42	< 5	< 5	22	< 5	< 5
Ir	ppb	5	INAA	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Sc	ppm	0.1	INAA	7,9	8,1	13,3	15,9	12,6	12,7	12,3
Se	ppm	3	INAA	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3	< 3
Sb	ppm	0.2	INAA	108	146	116	127	98,5	104	106

FUS-ICP – Fusion Induced Coupled Plasma Emission

FUS-MS – Inductively Coupled Plasma Emission Mass Spectrometry

TD – ICP – Total Digestion Induced Coupled Plasma Emission

NI-FINA – Ni Sulphide Fire Assay combined with Instrumental Neutron Activation Analysis

INAA - Instrumental Neutron Activation Analysis