

CARACTERIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA DE CROSTAS DE FeMn EM DENTES FÓSSEIS DE TUBARÃO DA ELEVAÇÃO DO RIO GRANDE (ATLÂNTICO SUL)Thales Chamarelli Felipe¹, Christian Millo²

1. Estudante de graduação do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IO-USP)
2. Professor Doutor do IO-USP - Departamento de Oceanografia Física, Química e Geológica/Orientador

Resumo

Óxidos de ferro (Fe) e manganês (Mn) são os principais constituintes dos depósitos polimetálicos marinhos. Esses depósitos ocorrem tipicamente em duas formas: crostas e nódulos. O presente estudo caracterizou incrustações de FeMn depositadas sobre 6 dentes fósseis de tubarão, coletados em um cruzeiro oceanográfico na Elevação do Rio Grande. Os dentes foram analisados através de microscopia eletrônica de varredura e tomografia computadorizada. Especificamente, foi avaliado se houve substituição dos tecidos dentários (esmalte e dentina) pelas crostas, visando entender o papel químico do substrato na precipitação. A MEV revelou a importância da topografia para a concreção dos óxidos de FeMn, por atenuar a ação dinâmica junto à superfície. As tomografias indicam que a dentina foi preenchida por minerais, enquanto o esmalte foi parcialmente modificado. Os dados sugerem que o Fe é adsorvido mais facilmente ao esmalte, comparado ao Mn.

Palavras-chave: Óxidos de FeMn; Dendritos; Diagênese;

Apoio financeiro: FAPESP (projeto temático Marine E-Tech, processo FAPESP 2014/50820-7)

Trabalho selecionado para a JNIC: Universidade de São Paulo (USP)

Introdução

O leito marinho possui grandes reservas minerais. Óxidos de ferro e manganês são os principais constituintes dos depósitos polimetálicos marinhos. Duas formas particularmente interessantes são as crostas de ferromanganês e nódulos polimetálicos, ambos originados pela precipitação química de metais dissolvidos na água do mar. São compostas por óxidos de uma variada gama de elementos químicos, mas majoritariamente de Fe e Mn (Glasby et al., 2015). A formação dos óxidos se dá por via hidrogenética (precipitação de óxidos na água de fundo) ou diagenética (precipitação de óxidos na água intersticial). Pode também ser relacionada à atividade hidrotermal em áreas adjacentes (Glasby et al., 2015; Marino et al., 2019).

A deposição de precipitados ocorre através da consolidação de películas micrométricas, aderidas à superfície de variados tipos de substrato. Isso ocorre com taxas de formação da ordem de 1mm por milhão de anos. Durante a concreção, os óxidos são enriquecidos em elementos raros na água do mar, como Co, Ti, Ni, Te, Mo e REE (Marino et al., 2018; Usui et al., 2020; Wang et al., 2009). Chamados de elementos acessórios, estes se ligam aos óxidos em suspensão na água do mar, principalmente, às suas formas coloidais. Também podem ser adsorvidos diretamente as estruturas hidratadas das crostas e nódulos (Koschinsky e Hein, 2003).

O mecanismo de formação inicial dos óxidos de FeMn ainda não foi completamente elucidado, assim como o processo de enriquecimento em elementos acessórios. De forma resumida, as primeiras camadas micrométricas de óxidos precipitam sobre um substrato preexistente (p. ex., rochas carbonáticas, basálticas e estruturas biogênicas). Porém, ainda é preciso esclarecer até que ponto as características químicas e estruturais do próprio substrato influenciam a precipitação dos óxidos.

Os objetivos deste trabalho foram:

- i. Verificar se houve formação dos óxidos de FeMn apenas sobre o esmalte dos dentes ou se, paralelamente a isso, ocorreu intrusão e substituição química da dentina, de forma a responder se houve modificação ou substituição dos tecidos dentários pelas crostas;
- ii. Avaliar a película micrométrica de óxidos de FeMn, seu padrão textural, conteúdo elementar e a presença de metais acessórios.

Metodologia

O estudo caracterizou incrustações de FeMn depositadas sobre 6 dentes fósseis de tubarão (Figura 1), com diferentes estágios de cobertura pelos óxidos. As amostras foram coletadas em um cruzeiro oceanográfico na porção oeste da Elevação do Rio Grande, através de dragagem científica, durante o cruzeiro oceanográfico DY094 do navio de pesquisa britânico RRS Discovery (estação 53). Isto ocorreu na parte oeste da Elevação do Rio Grande (ERG), no âmbito do projeto temático *Marine E-Tech* (processo FAPESP 2014/50820-7). O ponto de início da dragagem se localiza na latitude -31,009° e longitude -35,924°, a 901 m de profundidade.

Os dentes foram analisados através de métodos não destrutivos, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e tomografia computadorizada (TC) de feixe cônico, de forma a preservá-los para análises futuras. A TC foi realizada na Faculdade de Odontologia da USP, em parceria com o LABI-3D (Laboratório de Imagem em 3D

da Faculdade de Odontologia). O equipamento é o modelo ProMax 3D Max da Planmeca (Planmeca, 2020). Em tomógrafos, a fonte emissora produz um feixe de elétrons contra a amostra e o sistema de detecção, posicionado no lado oposto, os capta. A partir da quantidade de partículas que colidem contra o detector, se obtém a atenuação do feixe ao atravessar o material analisado. Assim, são geradas seções transversais da amostra de forma a diferenciar a densidade das estruturas.

Figura 1: Amostras A1-A6 (Seis dentes de tubarão com cobertura por crostas de FeMn)



Foi usado um MEV de modelo canhão de emissão de campo (Field Emission Gun) FEG Quanta 250 da FEI, pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Instituto de Geociências da USP. O MEV possui diversos tipos de detecção, das quais foram utilizados detectores de elétrons secundários (ES), elétrons retro espalhados (ER) e espectroscopia de raio-X por dispersão de energia (EDX). É capaz de trabalhar em modos de alto ou baixo vácuo (Dufek, 2010). Por meio dessas técnicas, foram feitas micrografias de alta resolução que mapearam microestruturas dos dendritos de FeMn e do esmalte da amostra A1. Por meio deste equipamento, foram obtidos dados composicionais, mineralógicos e topográficos. O dente A1 foi asseado usando papel, de forma a retirar partículas interferentes. A análise foi conduzida com pressão de 60 Pa e voltagem de aceleração do feixe de 20kv. Estes parâmetros foram aferidos durante a análise, garantindo aporte suficiente de elétrons para os detectores, além de alta resolução. A distância de trabalho permaneceu entre 10 e 12mm. Foram usadas as seguintes magnificações: 3, 40, 100 e 700 para produzir as micrografias. Por fim, foram coletados espectros de raios-x para 8 pontos de interesse por detector EDX e produzidos mapas elementais das micrografias. Os pontos foram selecionados para análise baseado na aparência das feições superficiais.

Resultados e Discussão

Nas tomografias, houve interferência causada pela presença dos óxidos de FeMn, mas isso não impactou a análise. De modo geral os dentes apresentaram homogeneidade e solidez interna, com exceção da amostra A4, que possui uma rede de canais preservada em seu núcleo. Assim, há indicação de que os dentes são preenchidos por um material denso. No trabalho de Iyer (1999), são descritos dentes de tubarão preenchidos por grãos siliciclásticos. As amostras que este autor discute possuem concreções de FeMn, porém, estas não progridem à cavidade interior do dente. Em Banakar e Sudhakar (1988), a cavidade interna dos dentes também é preenchida por grãos siliciclásticos. Porém, as crostas se pronunciam em seu entorno, e progridem pelas bordas internas (dentina) e externas do esmalte.

Foi observada uma atenuação da densidade em direção ao núcleo das amostras, o que pode indicar que sua composição interna não é totalmente homogênea. O estudo de Enax et al. (2012) mostra que raízes e dentina são significativamente mais porosas que o esmalte. Sob esse aspecto, é possível sugerir que a intrusão e precipitação dos óxidos de FeMn ocorra preferencialmente em tais tecidos. Além dos canais, não vemos outras estruturas (e.g. fraturas, dendritos, grãos e dentina) que detenham indicações sobre o estado dos

tecidos dentários e propagação das crostas. Seria necessária uma averiguação mais precisa do interior dos dentes, seja por micro-TC (que dispõe de maior quantidade de radiação) ou técnicas destrutivas.

As micrografias, geradas por MEV, mostram texturas complexas, com feições distintas ao longo da superfície. Há um contraste entre a área recoberta por óxidos, de aspecto mosqueado, e o esmalte. Isso se deve a diferença na rugosidade e número atômico dos elementos presentes nestas superfícies. Cristalitos formados por óxidos de FeMn, alisados e com fraturas intergranulares expostas, estão espalhados pela superfície. Apresentam uma configuração micro textural distinta da botrioidal - hábito que é mais comum para crostas de FeMn (Hein, 2003; Yeo et al., 2018). Encaixadas entre estas estruturas, são visíveis inclusões de morfologia e composição diversas. No esmalte, poros e cicatrizes ocorrem em grandes proporções (Figura 2).

Como esperado, a composição do esmalte é indicativa de apatita biogênica. Porém, possui conteúdo pronunciado de metais componentes das crostas. Outro aspecto interessante é que o conteúdo de Fe transpõe a borda das películas de FeMn e se distribui por superfícies apatíticas, diferentemente do Mn (Figura 3). As crostas, por sua vez, são enriquecidas em Ca e P, com presença de metais acessórios (Ni, Na, Mg, Al, Ti e Co). O espectro elementar gerado pelos cristalitos, enriquecido em Ca, se deve à influência de estruturas dentárias. Assim, a liberação deste íon pelo esmalte e dentina implicaria em captura pelos óxidos. Isso é esperado, visto que moléculas de MnO_2 são carregadas negativamente, e têm afinidade por cátions (Koschinsky e Hein, 2017).

Figura 2: Análise de partículas (porosidade do esmalte)

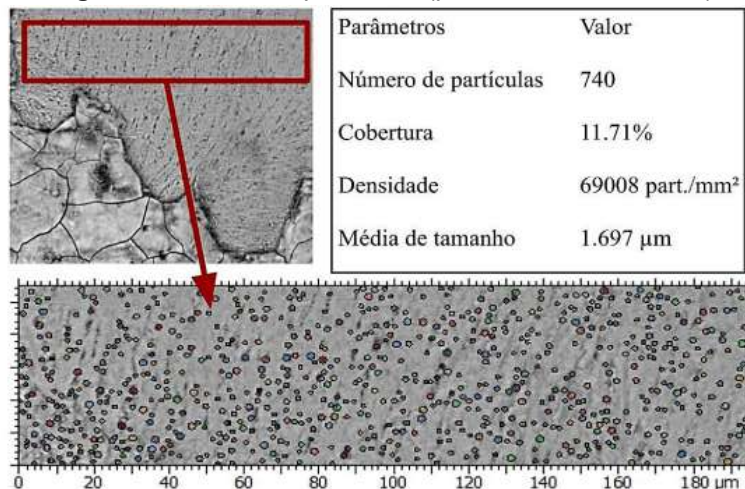
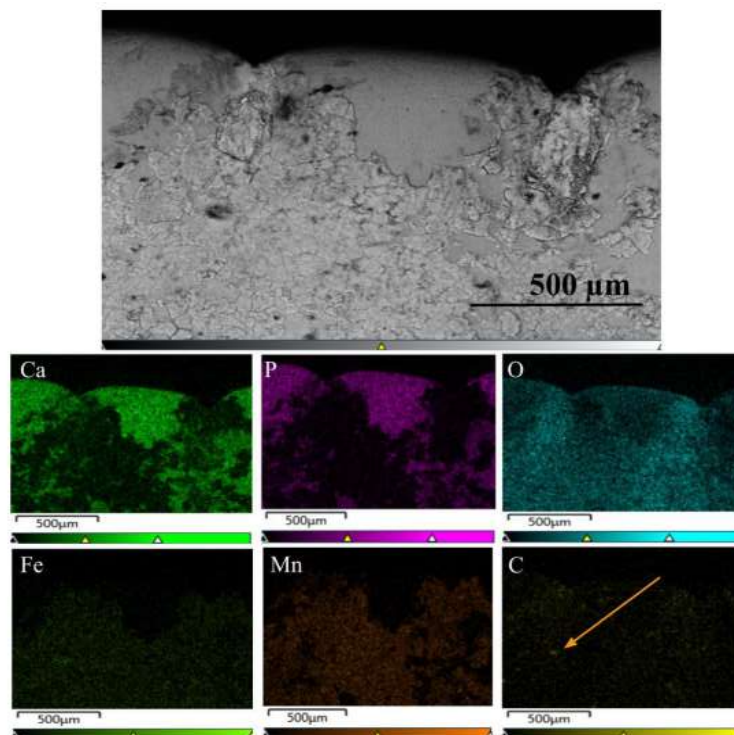


Figura 3: Distribuição elemental no serrilhamento do dente.
Cores intensas indicam maior conteúdo do elemento



Conclusões

O interior dos dentes é sólido, o que indica que foram preenchidos durante o processo de fossilização. Isso pode ter ocorrido devido à precipitação hidrogenética de óxidos de FeMn, mas também pela entrada de

partículas diversas, o que é corroborado pela bibliografia (Usui et al., 2020; Iyer, 1999).

Ao observar as microestruturas, fica evidente que a configuração topográfica das amostras e a velocidade das correntes que agiam em sua superfície foram fatores importantes durante a concreção das crostas. Em especial, o serrilhamento do esmalte cria um ambiente abrigado, o que explica a presença de crostas mais pronunciadas e com aspecto botrioidal nestas depressões. Nesse sentido, pôde ser proposto que a rugosidade na superfície cumpre o mesmo papel que os corpos globulares descritos por Yeo et al. (2018), e propiciam a deposição de óxidos de FeMn em seus entalhes. Os cristalitos planos são feições alisadas pela ação de correntes intensas.

A distribuição do conteúdo de Fe e Mn (no esmalte há mais ferro do que manganês, nas crostas isso se inverte) se deve à maior propensão dos óxidos de Fe para formarem precipitados, comparado aos óxidos de Mn. Também é possível que o Fe dissolvido na água seja absorvido mais facilmente, substituindo o Ca nas moléculas de hidroxiapatita. O Fe age como catalisador da precipitação dos óxidos de Mn (Burns e Mee Burns, 1975). Isso pode ser observado nas micrografias, uma vez que a razão Fe/Mn tende a aumentar no esmalte, e diminuir em crostas mais desenvolvidas (cristalitos).

As inclusões de coloração escura foram interpretadas como partículas detritais orgânicas. Já as partículas brilhantes, com alto valor de número atômico, são interpretadas como grãos de elementos terras raras (REE). A associação com grãos siliciclásticos e microfósseis é indicada por Usui et al. (2020) como facilitadora para a precipitação dos óxidos, por criar um ambiente textural abrigado. Por fim, o espectro elementar é indicativo de crostas jovens, com elevado conteúdo de C e O.

Referências bibliográficas

- Banakar VK, Sudhakar M. Ferro-Manganese Oxide Growth on Shark Teeth from Central Indian Ocean Basin. *Indian J. Mar. Sci.* 1988. 17(4):265-269.
- Burns RG, Burns VM. Mechanism for nucleation and growth of manganese nodules. *Nature.* 1975; 255:130–131. <https://doi.org/10.1038/255130a0>.
- Dufek M. The Quanta FEG 250/450/650 User Operation Manual. FEI Company. 2010.
- Enax J, et al. Structure, composition, and mechanical properties of shark teeth. *Journal of Structural Biology.* 2012; 178:290–299. <https://doi.org/10.1016/j.jsb.2012.03.012>.
- Glasby GP, Li J, Sun Z. Deep-Sea Nodules and Co-rich Mn Crusts. *Marine Georesources and Geotechnology.* 2015; 33:72–78. <https://doi.org/10.1080/1064119X.2013.784838>.
- Hein JR. Cobalt-rich ferromanganese crusts: global distribution, composition, origin and research activities. In *Minerals other than Polymetallic Nodules of the International Seabed Authority (ISA Technical study)*, vol. 2, International Seabed Authority. 2003; p. 36–89.
- Iyer SD. Ferromanganese oxides on sharks' teeth from the Central Indian Ocean Basin. *Indian Journal of Marine Sciences.* 1999. 28:263-269.
- Koschinsky A, Hein JR. Uptake of elements from seawater by ferromanganese crusts: Solid- phase associations and seawater speciation. *Marine Geology.* 2003; 198:331–351. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(03\)00122-1](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(03)00122-1).
- Koschinsky A, Hein JR. Marine Ferromanganese Encrustations: *Archives of Changing Oceans. Elements*, 2017; 13:177–182. <https://doi.org/10.2113/gselements.13.3.177>.
- Marino E, et al. High-resolution analysis of critical minerals and elements in Fe–Mn crusts from the canary island seamount province (Atlantic Ocean). *Minerals.* 2018. <https://doi.org/10.3390/min8070285>.
- Marino E, et al. Hydrogenetic, diagenetic and hydrothermal processes forming ferromanganese crusts in the canary island seamounts and their influence in the metal recovery rate with hydrometallurgical methods. *Minerals.* 2019. <https://doi.org/10.3390/min9070439>.
- Planmeca. Planmeca ProMax@3D Max & Planmeca Maximity user's manual. 2020.
- Usui A, Hino H, Suzushima D, Tomioka N, Suzuki Y, Sunamura M, et al. Modern precipitation of hydrogenetic ferromanganese minerals during on-site 15-year exposure tests. *Scientific Reports.* 2020. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-60200-5>.
- Wang X, Müller WEG. Marine biominerals: perspectives and challenges for polymetallic nodules and crusts. *Trends in Biotechnology.* 2009; 27:375–83. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2009.03.004>.
- Yeo IA, et al. Assessment of the mineral resource potential of Atlantic ferromanganese crusts based on their growth history, microstructure, and texture. *Minerals.* 2018; 8:327. <https://doi.org/10.3390/min8080327>.