



UFRJ

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA**  
**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA**  
**MONOGRAFIA DE GRADUAÇÃO**

**CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS E SULFETOS DO**  
***REAR ARC* DE IZU-BONIN-MARIANA, MAR DAS**  
**FILIPINAS (EXPEDIÇÃO 350 IODP)**

**BEATRIZ GOMES CAETANO**

**ORIENTADOR: Prof. EVERTON MARQUES BONGIOLO**  
**(Departamento de Geologia – UFRJ)**

**JULHO, 2019**

**RIO DE JANEIRO – RJ – BRASIL**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA**  
**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE**  
**GEOLOGIA**  
**MONOGRAFIA DE**  
**GRADUAÇÃO**

**CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS E SULFETOS**  
**DO REAR ARC DE IZU-BONIN-MARIANA,**  
**MAR DAS FILIPINAS (EXPEDIÇÃO 350 IODP)**

**BEATRIZ GOMES CAETANO**

**APROVADA POR:**

---

**Dr. Everton Marques Bongiolo**

---

**Dr. José Carlos Sícoli Seoane**

---

**Dr. Julio Cezar Mendes**

**JULHO, 2019**  
**RIO DE JANEIRO – RJ – BRASIL**

## FICHA CATALOGRÁFICA

**CAETANO, Beatriz Gomes**

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DE ÓXIDOS E SULFETOS DO REAR  
ARC DE IZU-BONIN-MARIANA, MAR DAS FILIPINAS (EXPEDIÇÃO 350 IODP)**

XV, 48 p., 29,7 cm (Instituto de Geociências – Departamento de Geologia – UFRJ,  
Monografia de Graduação, 2019).

Monografia: Universidade Federal do Rio de Janeiro, Departamento de Geologia.

- 1 – Rochas vulcanoclásticas
- 2 – Mineralogia
- 3 – *Rear arc*
- 4 – Izu-Bonin-Mariana
- 5 – *International Ocean Discovery Program*

I – IGEO/UFRJ

II – Título (série)

## RESUMO

CAETANO, B. G. **Caracterização mineralógica de óxidos e sulfetos do rear arc de Izu-Bonin-Mariana, Mar das Filipinas (Expedição 350 IODP)**. Ano 2019, XV, 48 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Geologia) – Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

A expedição 350 do *International Ocean Discovery Program* (IODP) perfurou pela primeira vez a região de *rear arc* de Izu-Bonin-Mariana (IBM). O furo foi locado em uma bacia restrita do tipo “*volcano-bounded*” próximo ao Monte Manji (ca. 7Ma), onde foram descritas pela primeira vez evidências de um sistema do tipo cobre-pórfiro submarino relacionado ao vulcanismo de *rear arc* no arco Izu. Resultados da expedição indicaram a presença de litoclastos de andesito com alteração potássica nas unidades com idade coerente a da mineralização, alteração propilítica pervasiva a partir de 680 metros abaixo do fundo oceânico (m.a.f.o.) até a base da última unidade perfurada (1806,50 m.a.f.o.), e evidências de percolação de fluidos anômalos. Outros estudos pós expedição mostraram progressiva modificação da mineralogia magnética (óxidos e sulfetos de ferro), devido a diagênese, ao longo de toda sucessão vulcanoclástica, e modificações pontuais em intervalos relacionados a incursão de fluidos modificados. Os objetivos deste estudo são: (i) identificar e caracterizar os óxidos e sulfetos com MEV/EDS ao longo das unidades litoestratigráficas com idades entre ~9 e 4,3 Ma; (ii) determinar a distribuição de óxidos e sulfetos ao longo das sucessões vulcanoclásticas; (iii) identificar influências de processos diagenéticos e autigênicos na sucessão vulcanoclástica estudada e (iv) estabelecer possíveis relações com processos magmático-hidrotermais ocorridos no *rear arc*. Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que os óxidos e sulfetos presentes são fases da série magnetita-titanomagnetita, ilmenita, pirita/greigita, esfalerita, calcopirita, galena e uma ocorrência de stannoidita. Os óxidos de ferro e titânio apresentaram texturas relacionadas a oxidação ao longo de todos os intervalos analisados e foi identificada a formação de pirita/greigita relacionada à perda de ferro por dissolução/oxidação da Ti-magnetita. Litoclastos de andesito com alteração potássica foram erodidos do Monte Manji e depositados nas sucessões vulcanoclásticas. Os sulfetos identificados em intervalos com idade entre 7,5 e 4,3 Ma, junto com ouro, prata, cerussita, anidrita e barita foram relacionados a atividade hidrotermal do tipo veios epitermais de Cu-Zn-Pb + Au ± Ag, relacionada ao sistema pórfiro do Monte Manji, como um estágio final de circulação de fluidos na bacia. As ocorrências de sulfetos nos intervalos com idades entre 9 e 7,5 Ma são consideradas de origem detrítica, e foram atribuídas a atividade hidrotermal ocorrida nos estágios iniciais de construção dos montes submarinos do *rear arc* de Izu.

## ABSTRACT

CAETANO, B. G. **Mineralogical characterization of oxide and sulfide from Izu-Bonin-Mariana rear arc, Philippine Sea (Expedition 350 IODP)**. Ano 2019, XV, 48 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Geologia) – Departamento de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

The expedition 350 of International Ocean Discovery Program drilled the first time the rear arc region of the Izu-Bonin-Mariana (IBM) arc. Hole U1437 lies in a volcano-bounded basin near Manji Seamount (ca. 7 Ma) which represents the first example of a submerged porphyry copper-type system related to rear arc volcanism at IBM. The expedition's scientific results reported altered andesite clasts with potassic alteration in units with coherent age of porphyry's mineralization, pervasive propylitic alteration from 680 meters below sea floor (mbsf) to the bottom of unit VII (1806.50 mbsf) and evidence of fluid input anomalies. Post expedition results reported progressive and punctuated magnetic mineral diagenesis due to fluid inputs. The main objectives of this study were: (i) to identify and characterize oxide and sulphide along lithostratigraphic units between 9 and 4.3 Ma using SEM/EDS; (ii) to determine the distribution of oxide and sulfide along volcanoclastic succession; (iii) to identify authigenic and diagenesis influences in the studied stratigraphic record and (iv) to establish possible relations with magmatic-hydrothermal processes in the Izu rear arc. Results consist of magnetite-titanomagnetite series, ilmenite, pyrite/greigite, sphalerite, chalcopyrite, galena and a single crystal of stannoidite. Iron and titanium oxides show oxidation textures in all studied intervals and pyrite/greigite precipitation occurs related to iron loss during dissolution of titanomagnetite. Altered lithic clasts with potassic alteration were eroded from Manji seamount and deposited in the volcanoclastic succession. The sulfide content in intervals between 7.5 and 4.3 Ma and associated Au, Ag, cerussite, anhydrite and barite were related to Manji Seamount porphyry system as a late stage fluid circulation within the basin. The sulfide content in intervals between 9 and 7.5 Ma is considered to be detritic and were attributed to a hydrothermal activity in the initial building volcanism of Izu rear arc seamounts cross chains.



## **Agradecimentos**

Ao meu Deus, criador de todas as coisas, por construir um planeta de tamanha complexidade e me dar a oportunidade de conhecer uma pequena fração da grandeza e beleza deste “pálido ponto azul”. Pelo amparo nos momentos difíceis e por me levar a lugares inimagináveis.

Aos meus pais, Gilcimar F. de C. Caetano e Maria das Graças G. da S. Caetano, pelo amor e presente incentivo a correr atrás dos meus sonhos. Sem o seu cuidado jamais teria chegado até aqui. Também, à minha irmã, Bárbara Caetano, pela amizade, exemplo e dedicação que me inspiram.

Ao meu orientador Everton Bongioio por compartilhar seu conhecimento, me orientando nos últimos 5 anos, e por acreditar no meu potencial.

A todos os professores, colegas e amigos da turma de 2013 que foram fundamentais não só na minha formação acadêmica, mas por dividirem experiências em campo por todo o Brasil e mundo a fora. Em especial, ao Charlys Vaz por todo o auxílio na finalização desta monografia, pelo companheirismo e compreensão neste final de graduação.

A todos do CETEM que me disponibilizaram o equipamento utilizado nessa monografia e todo o auxílio em operá-los, Reiner Neuman e Felipe Emerson.

A todos aqueles que me ajudaram a apresentar frutos deste trabalho na Nova Zelândia, por se engajarem e alegrarem com as minhas conquistas como se fossem as suas. Sem a sua confiança não seria possível dar este salto como pesquisadora.

## SUMÁRIO

CAPA .....	I
CONTRA-CAPA .....	II
FICHA CATALOGRÁFICA .....	III
RESUMO .....	IV
ABSTRACT .....	V
AGRADECIMENTOS .....	VII
SUMÁRIO .....	VIII
ÍNDICE DE TABELAS .....	X
ÍNDICE DE FIGURAS .....	XI
ÍNDICE DE ABREVIACÕES .....	XV
<b>1 – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Justificativa e objetivos .....</b>	<b>1</b>
<b>2 – LOCALIZAÇÃO .....</b>	<b>3</b>
<b>3 – CONTEXTO GEOLÓGICO .....</b>	<b>5</b>
<b>3.1 – Geologia Regional .....</b>	<b>5</b>
3.1.1 – Evolução do sistema de arcos Izu-Bonin-Mariana .....	6
3.1.2 – <i>Rear arc</i> do arco Izu-Bonin .....	7
3.1.2.1 – Monte Manji .....	8
<b>3.2 – Litoestratigrafia do sítio U1437 .....</b>	<b>9</b>
3.2.1 – Unidade litoestratigráfica II .....	12
3.2.2 – Unidade litoestratigráfica III .....	13
3.2.3 – Unidade litoestratigráfica IV .....	15
3.2.4 – Unidade litoestratigráfica V .....	17
<b>4 - METODOLOGIA .....</b>	<b>19</b>
<b>4.1 – Metodologias adotadas na Expedição 350 IODP .....</b>	<b>19</b>
4.1.1 – Esquema descritivo para rochas vulcanoclásticas .....	19
<b>4.2 – Metodologias utilizadas nesta monografia .....</b>	<b>20</b>
4.2.1 – Seleção dos intervalos analisados .....	21
4.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura com análises por EDS .....	21
4.2.3 – Etapas de escritório .....	22
4.2.3.1 – Cálculo de fórmula estrutural .....	22
<b>5 – RESULTADOS .....</b>	<b>24</b>
<b>5.1 – Óxidos e sulfetos no sítio U1437 .....</b>	<b>24</b>
5.1.1 – Série magnetita-titanomagnetita .....	24
5.1.2 – Ilmenita .....	31
5.1.3 – Pirita e greigita .....	32
5.1.4 – Esfalerita .....	34
5.1.5 – Calcopirita .....	36
5.1.6 – Galena .....	37
5.1.7 – Outras fases identificadas .....	38
<b>6 – DISCUSSÕES E CONCLUSÕES .....</b>	<b>39</b>
<b>6.1 – Modificações diagenéticas em óxidos e sulfetos de ferro .....</b>	<b>39</b>
6.1.1 – Oxidação .....	39
6.1.2 – Autigênese de sulfetos de ferro .....	40
<b>6.2 – Evidências de alteração e atividade hidrotermal .....</b>	<b>41</b>
6.2.1 – Intervalos mais velhos que 7 Ma .....	42
6.2.2 – Intervalos mais novos que 7 Ma .....	42
6.2.3 – Interpretação das atividades hidrotermais na evolução da bacia Enpo-Manji .....	43



<b>10 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>45</b>
--	-----------

**APÊNDICE A – Análises semi-quantitativas de química mineral de magnetita em elemento e óxidos normalizados**

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Distribuição de óxidos e sulfetos no sítio U1437 .....	25
--	----

## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Limites entre placas na região oeste do Pacífico, com destaque para a localização do sistema de arcos IBM indicada no retângulo vermelho. Imagem retirada do Google Earth. .... 3
- Figura 2.** (A) Localização e configuração do sistema de arcos IBM com retângulo destacando o arco Izu; (B) Mapa da região do arco Izu indicando os principais vulcões quaternários, sítios do programa OPD e sítios perfurados durante a expedição 350 do IODP. Modificado de Tamura *et al.* (2015a) ..... 4
- Figura 3.** Mapa batimétrico do leste do Mar das Filipinas destacando as principais estruturas do sistema de arcos Izu-Bonin-Mariana como o Alto de Kyushu-Palau, as bacias de *back arc* Shikoku e Parece Vela, frente vulcânica, *trench* da subducção, além de outras estruturas submarinas tais como lineamentos e altos. As estrelas azuis marcam os sítios de perfuração realizados durante a expedição 350 do IODP. Modificado de Tamura *et al.* (2015b). ..... 5
- Figura 4.** Modelo da evolução tectônica do sistema de arcos Izu-Bonin-Mariana. (A) em ~50 Ma se deu o estabelecimento primeiro arco Kyushu Palau com a subducção do NW da placa do Pacífico sob a placa das Filipinas; (B) início da abertura da bacia de *back arc* Parece-Vela ao sul; (C) os núcleos de abertura das bacias de *back arc* se juntam, o lineamento de vulcões Alto Kyushu-Palau foi rifteado do frente vulcânica pela abertura das bacias; (D) atual configuração do sistema de arcos Izu-Bonin-Mariana. As estrelas rosa, branca e cinza indicam respectivamente o sítio U1436, o sítio U1437 e o arco do Eoceno-Oligoceno. NNG = Norte da placa de Nova Guiné, FIL = placa das Filipinas, PAC = placa do Pacífico, AKP = alto de Kyushu-Palau, IBM = Izu-Bonin-Mariana. Modificado de Tamura *et al.* (2015b). ..... 7
- Figura 5.** Domínios vulcânico-tectônicos da região de *rear arc* do arco Izu. As estrelas brancas representam os sítios de perfuração realizados durante a expedição 350, com polígono destacando a locação do furo U1437 (detalhado na Figura 6) na região das cadeias vulcânicas do *rear arc* entre as cadeias Enpo-Manji. A região é dividida em três zonas tectônicas: (1) as cadeias vulcânicas de *rear arc* com rochas de composição basáltica a riolítica e idades entre ~17 a 3 Ma; (2) a zona extensional NNW, com cerca de 100 km de largura, magmatismo bimodal e rochas com idades mais novas que 3 Ma; (3) o rifte ativo, uma estreita zona extensional, composto por uma série de bacias do tipo rifte com orientação N-S, localizado logo atrás do frente vulcânico. Os maiores vulcões do frente vulcânico estão nomeados na figura. Modificado de Tamura *et al.* (2015b). ..... 8
- Figura 6.** Mapa batimétrico da região de *rear arc* do arco Izu (localização mostrada na Figura 5) indicando idades em Ma obtidas pelo método  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  para os montes submarinos (Ishizuka *et al.*, 2003). As idades ficam progressivamente mais jovens para leste. O sítio U1437 foi locado numa bacia restrita do tipo “*volcano-bounded basin*” delimitada por montes submarinos. Nota-se a proximidade da localização do furo U1437 em relação ao Monte Manji. Retirado de Tamura *et al.* (2015b). ..... 9
- Figura 7.** Unidades litoestratigráficas definidas a partir dos três furos de sondagem realizados no sítio U1437. As idades foram obtidas durante a expedição 350 do IODP por bioestratigrafia e paleomagnetismo. Modificado de Tamura *et al.* (2015b). ..... 11

- Figura 8.** Seção composta de testemunho (350-U1437D-31R; 708,7 a 715,78 m.a.f.o.) da unidade II mostrando as principais litologias. Modificado de Tamura *et al.* (2015b) ..... 12
- Figura 9.** *Scan* de seção de testemunho (350-U1437D-32R) com destaque para profundidade 701 m.a.f.o. exibindo grãos de pirita em intervalo de *lapilli*-tufo ..... 13
- Figura 10.** (A) Seção composta de testemunho (350-U1437D-41R; 805,80 a 821,66 m.a.f.o.) mostrando as principais litologias da unidade III; (B) contatos bioturbado e abrupto entre as litofácies lamito tufáceo e tufo evoluído; (C) intervalos alternados de lamito tufáceo, tufo evoluído e *lapilli*-tufo, com destaque da localização da Figura 11. Modificado de Tamura *et al.* (2015b). ..... 14
- Figura 11.** *Scan* de seção de testemunho no intervalo 350-U1437D-41R (811,22 a 811,49 m.a.f.o.) localizado na Figura 10, com tufo evoluído com contato inferior abrupto inclinado com lamito tufáceo e contato irregular bioturbado no topo. Nota-se a alteração de coloração esverdeada e intensa bioturbação. Modificado de Tamura *et al.* (2015b). ..... 15
- Figura 12.** (A) Argilominerais substituindo matriz vítrea em tufo evoluído no intervalo 999 m.a.f.o.; (B) cavidade preenchida por agregado de prehnita em tufo evoluído no intervalo 977 m.a.f.o. Modificado de Tamura *et al.* (2015b). ..... 15
- Figura 13.** *Scan* de seções de testemunhos (350-U1437D-65R, 1022,26-1022,84 m.a.f.o. à esquerda; 350-U1437D-69R-2, 1090,94-1091,33 m.a.f.o. à direita) e desenhos esquemáticos mostrando as litofácies presentes na unidade IV. Modificado de Tamura *et al.* (2015b). ..... 16
- Figura 14.** Feições microscópicas características de alteração na unidade IV. (A) textura vítrea mostrando a formação de esmectita no vidro vulcânico (1073 m.a.f.o.); (B) substituição pervasiva de esmectita em matriz vítrea (1032 m.a.f.o.); (C) Formação de esmectita na borda de litoclastos vulcânicos (1018 m.a.f.o.). Modificado de Tamura *et al.* (2015b). ..... 17
- Figura 15.** *Scan* de seção de testemunho e desenho esquemático mostrando falhas em tufo na unidade V (350-U1437E-22R-1; 1262,44-1262,70 m.a.f.o.). Modificado de Tamura *et al.* (2015b). ..... 17
- Figura 16.** Novo esquema descritivo utilizado durante a expedição 350. Modificado de Tamura *et al.* (2015c). ..... 20
- Figura 17.** Distribuição das lâminas estudadas ao longo das unidades perfuradas no sítio U1437. Modificado de Tamura *et al.* (2015a) ..... 21
- Figura 18.** Imagens de elétrons retroespalhados mostrando características dos cristais de Ti-magnetita. (A) cristal de Ti-magnetita com lamelas de ilmenita (Unidade II; 691,46 m.a.f.o.); (B) cristal de Ti-magnetita com lamelas de ilmenita seguindo os planos cristalográficos e inclusões de apatita (Unidade IV; 1071,86 m.a.f.o.). Ti-mag = Ti-magnetita. .... 30
- Figura 19.** Imagens de elétrons retroespalhados mostrando cristais de Ti-magnetita com textura similar à de gretas de contração (Unidade II; 691,46 m.a.f.o.). Ti-mag = Ti-magnetita. .... 30

- Figura 20.** Imagens de elétrons retroespalhados mostrando cristais de Ti-magnetita com sobrecrecimento de rutilo e pirita. (A) cristal de magnetita em tufo andesítico (Unidade III; 880,15 m.a.f.o.); (B) cristal de magnetita em tufo rico em cristais (Unidade III; 880,23 m.a.f.o.). Ti-mag = Ti-magnetita. .... 30
- Figura 21.** Imagens de elétrons retroespalhados mostrando diferentes ocorrências dos cristais de Ti-magnetita. (A) cristais de magnetita em litoclasto de andesito porfirítico (Unidade II; 691,46 m.a.f.o.); (B) cristais de Ti-magnetita inclusos em cristal de ortopiroxênio e cristal de Ti-magnetita na matriz vítrea (Unidade; 691,46 m.a.f.o.). Ti-mag = Ti-magnetita; Opx = ortopiroxênio. .... 31
- Figura 22.** Imagens de elétrons retroespalhados mostrando cristais de ilmenita contendo inclusões de apatita na matriz de tufo com cristais, partículas de vidro vulcânico e litoclastos vulcânicos alterados (Unidade II; 706,22 m.a.f.o.). Ilm = ilmenita ..... 31
- Figura 23.** Imagens de elétrons retroespalhados mostrando características de cristais de ilmenita. (A) cristal reliquiar de ilmenita contendo hematita em matriz vítrea de tufo (Unidade II; 701,21 m.a.f.o.); (B) cristais de ilmenita com padrão de gretas de contração em matriz vítrea de tufo (Unidade II; 691,46 m.a.f.o.)..... 32
- Figura 24.** Imagens de elétrons retroespalhados mostrando diferentes formas dos cristais de pirita. (A) cristais subédricos em matriz de tufo rico em púmice e cristais (Unidade II; 701,21 m.a.f.o.); (B) cristal euédrico de pirita em matriz de argilominerais (Unidade V; 1260 m.a.f.o.); (C) cristal anédrico de pirita na matriz de tufo rico em cristais e litoclastos vulcânicos (Unidade III; 880,4 m.a.f.o.); (D) cristal subédrico de pirita em matriz fina de tufo andesítico (Unidade III; 805,19 m.a.f.o.). Plag = plagioclásio; Py = pirita..... 33
- Figura 25.** Imagens de elétrons retroespalhados mostrando agregados de pirita. (A) e (B) agregados de pirita em matriz vítrea substituída por argilominerais em tufo (Unidade V; 1260 m.a.f.o.); (C) agregado de pirita sobre silicato (Unidade III; 805,19 m.a.f.o.)..... 33
- Figura 26.** Imagens de elétrons retroespalhados mostrando formação de pirita nos interstícios da matriz de tufo. (A) pirita preenchendo vazios em púmices de tufo andesítico (Unidade II; 701,21 m.a.f.o.); (B) pirita intersticial à matriz de tufo intercalado com lamito (Unidade V; 1146,59 m.a.f.o.). Py = pirita..... 34
- Figura 27.** Imagens de elétrons retroespalhados mostrando pirita/greigita em forma de agregados framboidais. (A) agregados em matriz de argilominerais próximos à microfraturas (Unidade IV; 1111,92 m.a.f.o.); (B) agregados no interior de carapaça de nanofóssil calcário (Unidade III; 811,34 m.a.f.o.)..... 34
- Figura 28.** Imagens de elétrons retroespalhados mostrando cristais de esfalerita na Unidade II. (A) litoclasto de andesito porfirítico com cristais de esfalerita (691,46 m.a.f.o.); (B) inclusão de esfalerita em cristal de pirita na matriz de um litoclasto de andesito alterado (706,22 m.a.f.o.). ..... 35
- Figura 29.** Imagens de elétrons retroespalhados mostrando cristais de esfalerita formando *patches* ao longo de microfraturas em matriz de argilominerais. (A) *patches* de esfalerita em matriz de argilominerais associados às microfraturas em *lapilli*-tufo (Unidade III; 956,85 m.a.f.o.); (B) cristal de esfalerita em matriz de argilominerais associados à cristais agregados framboidais de pirita/greigita em lamito tufáceo (Unidade IV; 1111,92 m.a.f.o. .... 35

- Figura 30.** Imagem de elétrons retroespalhados mostrando cristal de esfalerita em matriz fina de *lapilli*-tufo com lamito tufáceo (Unidade V; 1294,06 m.a.f.o.). Sph = esfalerita..... 36
- Figura 31.** Imagens de elétrons retroespalhados mostrando cristal de calcopirita em matriz de argilominerais em tufo alterado rico em cristais (Unidade IV; 1111,92 m.a.f.o.). Cpy = calcopirita; Plag = plagioclásio. .... 36
- Figura 32.** Imagens de elétrons retroespalhados mostrando em: (A) cristal de calcopirita em matriz de argilominerais de litoclasto alterado em tufo andesítico (Unidade IV; 1071,86 m.a.f.o.); (B) cristais de calcopirita inclusos em silicato (Unidade III; 762,05 m.a.f.o.). Cpy = calcopirita. .... 37
- Figura 33.** Imagem de elétrons retroespalhados mostrando cristal de calcopirita em matriz fina de *lapilli*-tufo com lamito tufáceo (Unidade V; 1294,06 m.a.f.o.). Cpy = calcopirita ..... 37
- Figura 34.** Imagens de elétrons retroespalhados mostrando diferentes formas de ocorrência dos cristais de galena. (A) cristal de galena contendo inclusões de silicato e com cerussita associado (Unidade III; 762,05 m.a.f.o.); (B) cristais diminutos de galena disseminados em litoclasto vulcânico bastante alterado (Unidade III; 762,05); (C) galena associada com calcopirita em matriz de argilominerais de *lapilli*-tufo andesítico (Unidade III; 956,89 m.a.f.o.). Ti-mag = Ti-magnetita ..... 38
- Figura 35.** Imagens de elétrons retroespalhados mostrando outros minerais no sítio U1437. (A) cristais agregados de barita em tufo rico em púmice e cristais (Unidade II; 691,46 m.a.f.o.); (B) cristal de bismoclita (BiOCl) em matriz vítrea (Unidade II; 721,21 m.a.f.o.); (C) ouro em forma dendrítica em matriz fina alterada em *lapilli*-tufo andesítico (Unidade IV; 1085,69 m.a.f.o.) (D) prata em matriz alterada contendo argilominerais em *lapilli*-tufo andesítico (Unidade III; 956,85 m.a.f.o.)..... 38
- Figura 36.** Perfil de sulfato em análise geoquímica de água intersticial e perfil de metano no sítio U1437 com destaque do intervalo estudado neste trabalho. A linha vertical tracejada no perfil de sulfato indica composições da água do mar segundo a “*International Association for the Physical Sciences of the Oceans*”. Modificado de Tamura *et al.* (2015b). .... 40
- Figura 37.** Perfil de metano e porosidade (dados de Tamura *et al.*, 2015b) ao longo do sítio U1437 mostrando zonas de maior porosidade e acúmulo de metano onde há formação de greigita/pirita e dissolução de titanomagnetita e profundidades analisadas neste trabalho. Diferentes cores indicam zonas magnéticas distintas. Modificado de Kars *et al.* (2018). ..... 41
- Figura 38.** Perfis de salinidade, Li e Sr de análise geoquímica de água intersticial. As linhas verticais tracejadas nos perfis indicam composições da água do mar segundo a “*International Association for the Physical Sciences of the Oceans*”. A linha tracejada horizontal marca a profundidade onde houve troca de ferramenta de perfuração. APC = *Advanced Piston Coring*; XBC = *Extended Core Barrel*; RCB = *Rotary Core Barrel*. Modificado de Tamura *et al.* (2015b). .... 44
- Figura 39.** Estágios de evolução do vulcanismo e sedimentação da bacia Enpo-Manji e relações temporais com diferentes tipos de atividade hidrotermal. .... 44

## ÍNDICE DE ABREVIACÕES

HFSE	<i>High field strength element</i>
LILE	<i>Large ion lithophile element</i>
M.a.f.o.	Metros abaixo do fundo oceânico
R/V	<i>Research vessel</i>
VMS	<i>Volcanogenic massive sulfide</i>
wt%	Porcentagem em peso

# 1 INTRODUÇÃO

O *International Ocean Discovery Program* (IODP) é um programa de pesquisa marinha de colaboração internacional que investiga a história da Terra e sua dinâmica, realizando expedições oceânicas desde a década de 1960. Atualmente, o programa possui a colaboração de cientistas de vinte e três nações que participam a bordo das expedições onde são feitas perfurações e coletas de rochas e sedimentos do fundo oceânico.

As expedições realizadas em navios de pesquisa ao redor de todo o planeta buscam investigar a história da Terra, sua dinâmica, estruturas e processos, além de questões que permanecem como desafios como as mudanças climáticas e o limite da biosfera em águas profundas. Dessa forma, as expedições são desenvolvidas a partir de propostas científicas de perfuração em regiões cujo interesse científico se alinhe com estes tópicos.

A expedição 350 do IODP faz parte de um grupo de três expedições realizadas em sequência no sistema de arcos Izu-Bonin-Mariana (IBM). A integração das três expedições proporciona uma visão do sistema de arcos IBM e a compreensão dos processos evolutivos e dinâmicos em arcos, tal qual a formação de crosta oceânica e sua evolução para crosta continental.

O objetivo da expedição 350 foi perfurar pela primeira vez a região de *rear arc* no arco Izu, em uma bacia restrita situada atrás do arco e sobre crosta continental, e investigar a história da “parte perdida” gerada da subducção e registrada nos depósitos vulcanoclásticos. Esta região possui registro da atividade vulcânica ocorrida do Paleógeno ao Neógeno e apresenta uma assimetria geoquímica na assinatura do arco. Portanto, isto a torna importante para o entendimento de processos de diferenciação crustal e formação de crosta continental em arcos intraoceânicos (Tamura *et al.*, 2015a).

Este trabalho visa a caracterização de óxidos e sulfetos presentes ao longo das sucessões vulcanoclásticas com idades entre ~9 e 4,3 Ma perfuradas na região de *rear arc* do arco Izu, a fim de correlacioná-los com atividades de processos magmático-hidrotermais e identificar influências de processos diagenéticos e autigênicos.

## 1.1 Justificativa e objetivos

O sistema de arcos IBM está entre as margens convergentes mais bem estudadas e possui uma evolução marcada por sucessivos estágios de formação de arcos e abertura de bacias de *back arc*, portanto, é um dos arcos mais completos em termos de registro dos processos vulcânicos-tectônicos.



No arco Izu-Bonin são também reportadas mineralizações e atividade hidrotermal ao longo de diferentes zonas tectônicas e vulcânicas (*e.g.*, mineralizações do tipo Kuroko nos vulcões do fronte vulcânico; Iizasa *et al* 1999; Iizasa *et al.*, 2004; atividade hidrotermal tipo cobre-pórfiro em um dos montes submarinos na região de *rear arc*; Ishizuka *et al.*, 2002). Desse modo, a evolução do arco Izu-Bonin a torna uma região de interesse para o estudo de controles (tectônico, magmático) na formação de diferentes jazidas.

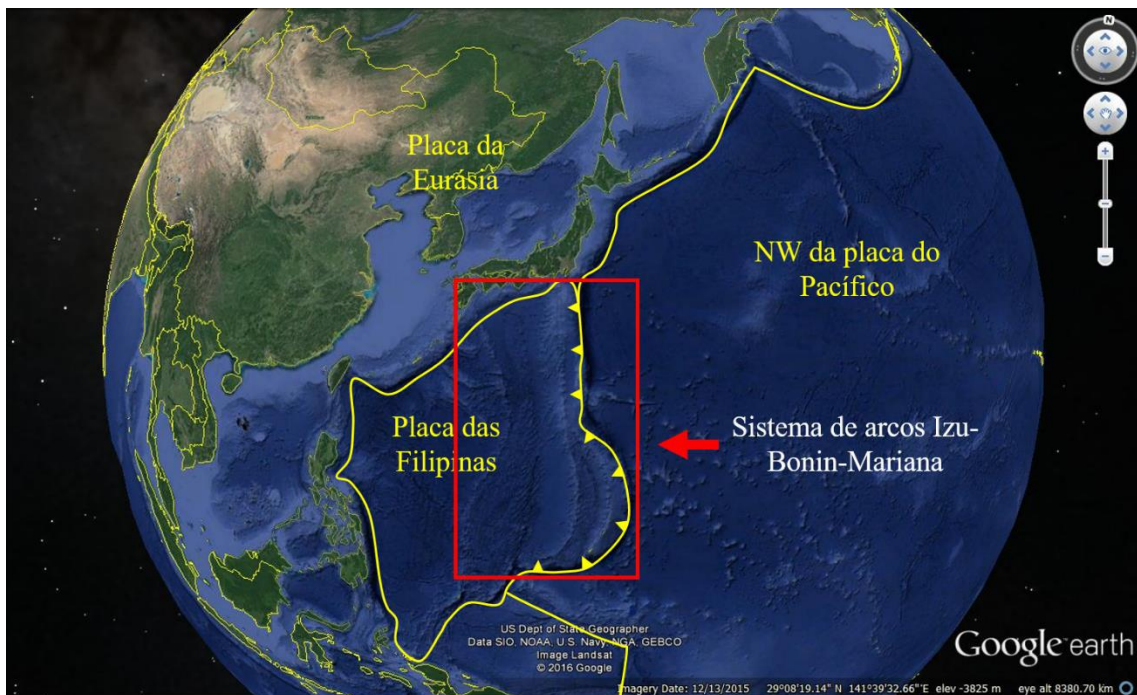
O sítio U1437 da expedição 350 do IODP foi locado em uma bacia restrita delimitada por montes submarinos vulcânicos (*i.e.*, *volcano-bounded basin*; Busby *et al.*, 2017) na região de *rear arc* do arco Izu. Ishizuka *et al.* (2002) reportaram evidências de atividade do tipo cobre-pórfiro em rochas com ~7 Ma do Monte Manji, o cone vulcânico mais próximo do sítio U1437, que forneceu expressiva contribuição vulcanoclástica à bacia.

Os resultados da expedição indicaram a presença de alteração pervasiva de coloração verde da unidade III (6,2 a 4,4 Ma; a partir de 680 m.a.f.o.) até a base da unidade VII (>11,85 Ma; 1806,50 m.a.f.o.), evidências de incursão de fluidos anômalos e presença de litoclastos vulcânicos hidrotermalmente alterados nas unidades IV (7,5 a 6,2 Ma) a VII. Estas expressões de alteração hidrotermal foram atribuídas a atividade magmático-hidrotermal do Monte Manji. Outros resultados pós-expedição revelaram modificações diagenéticas progressivas e pontuais nos minerais magnéticos e processos autigênicos de sulfetação, ambos relacionados à incursão de fluidos na bacia (Kars *et al.*, 2018; Musgrave *et al.*, 2019).

Os objetivos deste trabalho são: (i) identificar e caracterizar os óxidos e sulfetos ao longo das unidades litoestratigráficas com idades entre ~9 e 4,3 Ma; (ii) determinar a distribuição de óxidos e sulfetos ao longo das sucessões vulcanoclásticas; (iii) identificar influências de processos diagenéticos e autigênicos na sucessão vulcanoclástica estudada e (iv) estabelecer possíveis relações com processos magmático-hidrotermais ocorridos no *rear arc*.

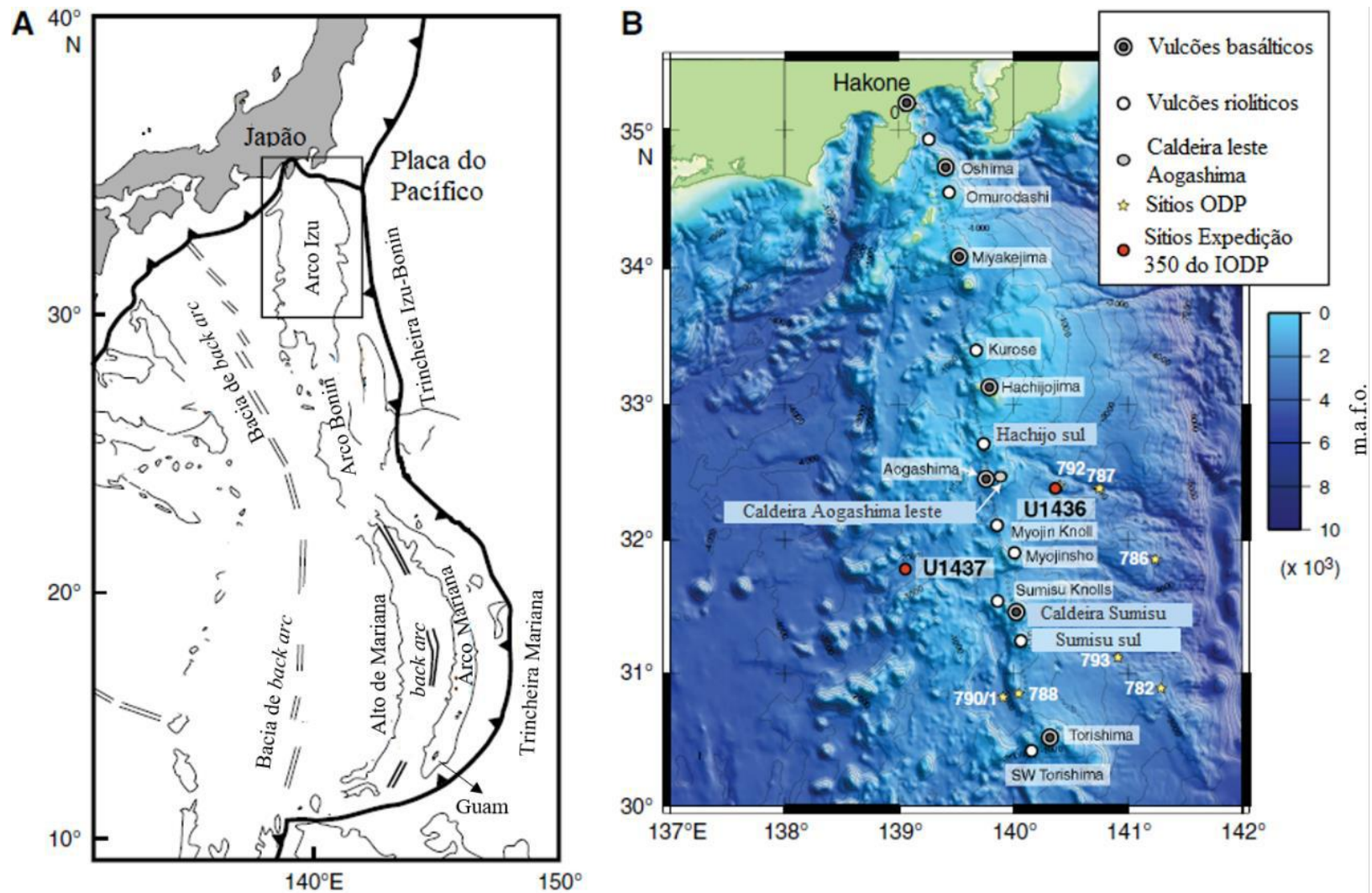
## 2 LOCALIZAÇÃO

O sistema de arcos Izu-Bonin-Mariana está localizado na margem leste da Placa das Filipinas, noroeste da região do Pacífico (Fig. 1), e se estende por cerca de 2800 km desde região sul do Japão até a ilha de Guam.



**Figura 1.** Limites entre placas na região oeste do Pacífico, com destaque para a localização do sistema de arcos IBM indicada no retângulo vermelho. Imagem retirada do Google Earth.

A expedição 350 do IODP perfurou dois sítios (U1436 e U1437) na região norte do sistema de arcos IBM (Fig. 2). O sítio U1437, cujas amostras foram utilizadas neste trabalho, está situado na região *rear arc* do arco Izu, há ~330 km a oeste do eixo da trincheira de Izu-Bonin e ~90km a norte dos vulcões do fronte vulcânico, Myojinsho e Myojin *Knoll* (Tamura *et al.*, 2015b).



**Figura 2.** (A) Localização e configuração do sistema de arcos IBM com retângulo destacando o arco Izu; (B) Mapa da região do arco Izu indicando os principais vulcões quaternários, sítios do programa ODP e sítios perfurados durante a expedição 350 do IODP. Modificado de Tamura *et al.* (2015a).

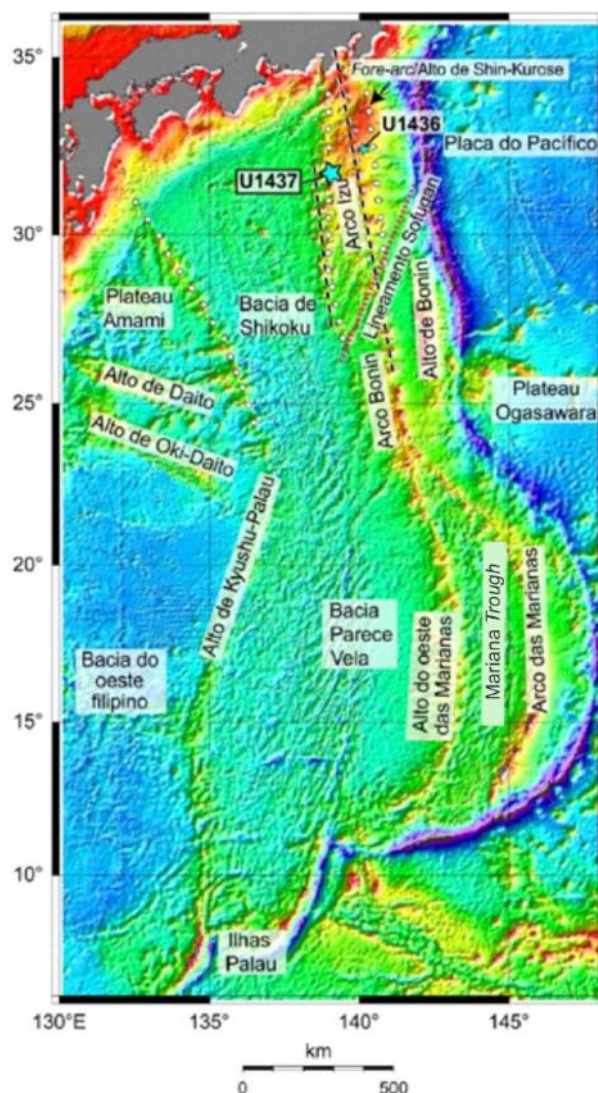


### 3 CONTEXTO GEOLÓGICO

#### 3.1 Geologia Regional

O sistema de arcos de ilhas intraoceânicas Izu-Bonin-Mariana (Fig. 3) é formado pela subducção do noroeste da Placa do Pacífico sob a Placa das Filipinas. A formação do sistema de arcos se iniciou pela subducção espontânea da Placa do Pacífico, há aproximadamente 52 Ma, com subsidência de crosta velha, fria e densa (Stern *et al.*, 2003) em resposta à reorganização de limites de placas no oeste do Pacífico (Okino *et al.*, 2004; Hall *et al.*, 2003; Whittaker *et al.*, 2007).

O sistema de arcos Izu-Bonin-Mariana é dividido em três segmentos, os arcos Izu e Bonin, separados pelo lineamento tectônico Sofugan, e o arco Mariana ao sul.



**Figura 3.** Mapa batimétrico do leste do Mar das Filipinas destacando as principais estruturas do sistema de arcos Izu-Bonin-Mariana como o Alto de Kyushu-Palau, as bacias de *back arc* Shikoku e Parece Vela, frente vulcânica, *trench* da subducção, além de outras estruturas submarinas tais como lineamentos e altos. As estrelas azuis marcam os sítios de perfuração realizados durante a expedição 350 do IODP. Modificado de Tamura *et al.* (2015b).

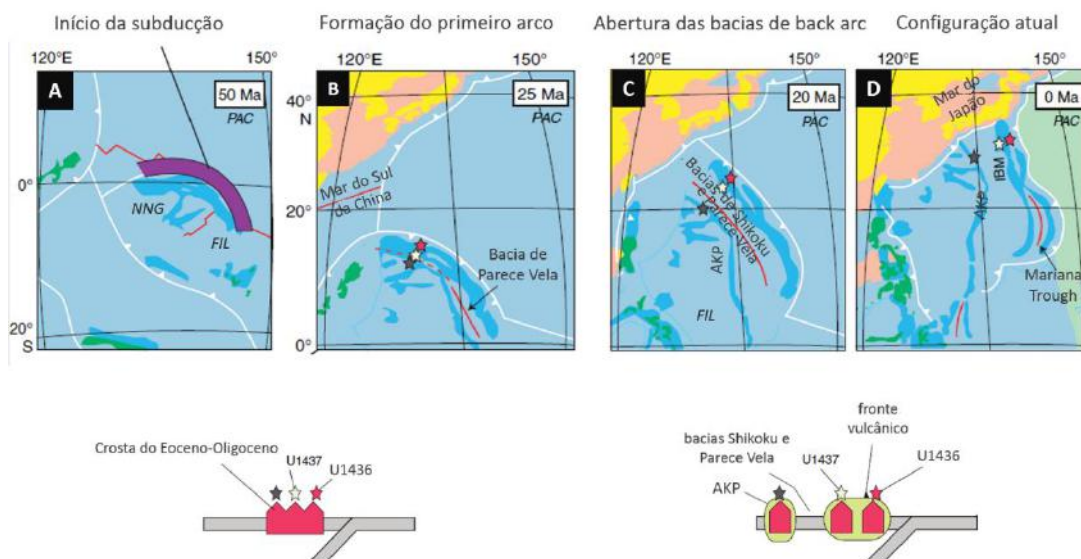
### 3.1.1 Evolução do sistema de arcos Izu-Bonin-Mariana

Durante os estágios iniciais, após estabelecimento da subducção entre ~52 e 47 Ma, a atividade magmática gerou boninitos, toleítos de baixo-K e subordinadamente riocacitos de baixo-K. Esse episódio magmático sugere que houve um soerguimento astenosférico seguido por fusão em uma grande região onde repousa o atual *fore arc* (Fig. 4A). O evento foi responsável pela formação do primeiro arco, Kyushu-Palau, durante o Eoceno-Oligoceno (~40-25 Ma) (Taylor, 1992; Ishizuka *et al.*, 2006, 2011).

Em aproximadamente 25 Ma, o alinhamento de vulcões presente no Alto de Kyushu-Palau foi rifteado do fronte vulcânico dando lugar à abertura das bacias de *back arc* Shikoku e Parece-Vela (Fig 4B e C). Durante a abertura das bacias de *back arc* e sucessivo desenvolvimento de crosta oceânica, o magmatismo no fronte vulcânico foi mínimo ou inexistente entre ~25-15 Ma. Após o hiato de magmatismo no fronte vulcânico e extinção do arco Kyushu-Palau, a atividade vulcânica só foi retomada com o desenvolvimento do arco no Neógeno que deu origem ao atual sistema de arcos Izu-Bonin-Mariana.

A retomada da atividade vulcânica só ocorreu a partir de 17 Ma numa região denominada *rear arc* (ver seção 3.1.2) que se encontra atrás do fronte vulcânico. Os produtos do magmatismo nesta porção foram basaltos, andesitos, dacitos e riolitos de médio e alto-K (Ishizuka *et al.*, 1998, 2003; Hochstaedter *et al.*, 2000, 2001; Tollstrup *et al.*, 2010; Machida *et al.*, 2008).

Na porção sul do sistema de arcos Izu-Bonin-Mariana, um novo rifteamento iniciou em ~7 Ma no segmento Mariana formando uma bacia de *back arc* (Mariana Trough; Fig. 4D) entre 4 e 3 Ma (Yamazaki e Stern, 1997). O rifteamento se estendeu para o norte no segmento Izu-Bonin formando uma zona extensional entre 3,0 e 1,5 Ma e a formação de um rifte ativo após 1,5 Ma, na região atrás do fronte vulcânico. A partir de 1,5 Ma a atividade vulcânica no fronte vulcânico se resume a um magmatismo de baixo-K (Tamura e Tatsumi, 2002; Machida e Ishii, 2003; Tamura *et al.*, 2005, 2007).

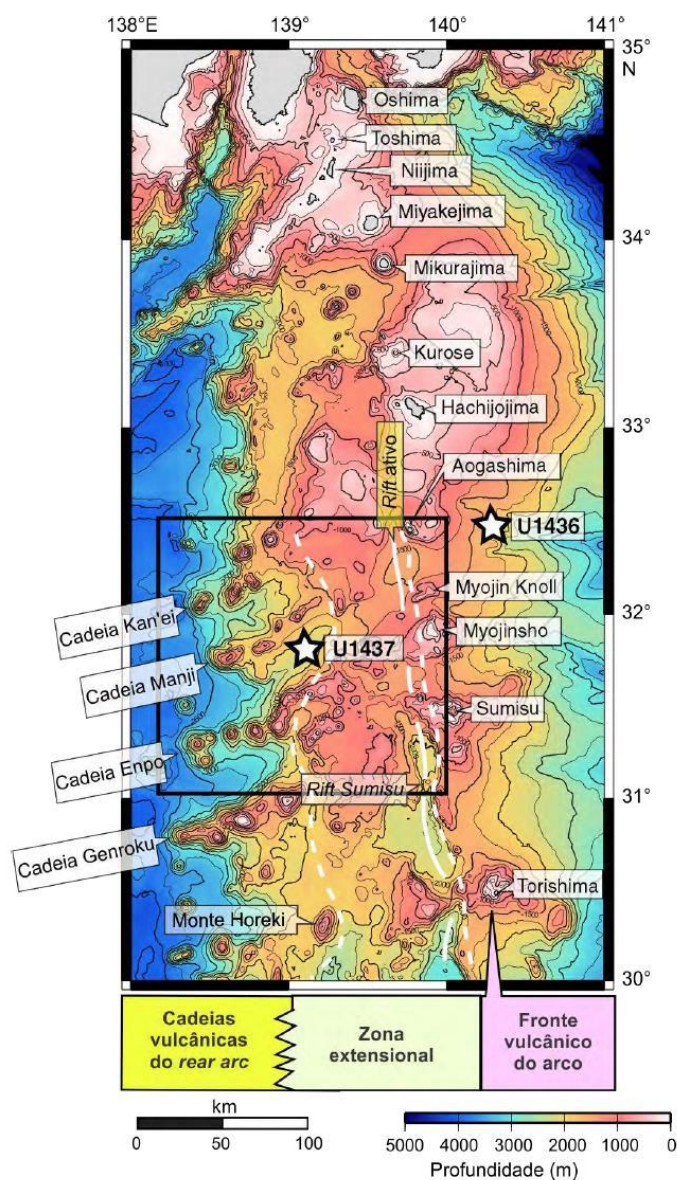


**Figura 4.** Modelo da evolução tectônica do sistema de arcos Izu-Bonin-Mariana. (A) em ~50 Ma se deu o estabelecimento primeiro arco Kyushu Palau com a subducção do NW da placa do Pacífico sob a placa das Filipinas; (B) início da abertura da bacia de *back arc* Parece-Vela ao sul; (C) os núcleos de abertura das bacias de *back arc* se juntam, o lineamento de vulcões Alto Kyushu-Palau foi rifteado do fronte vulcânico pela abertura das bacias; (D) atual configuração do sistema de arcos Izu-Bonin-Mariana. As estrelas rosa, branca e cinza indicam respectivamente o sítio U1436, o sítio U1437 e o arco do Eoceno-Oligoceno. NNG = Norte da placa de Nova Guiné, FIL = placa das Filipinas, PAC = placa do Pacífico, AKP = alto de Kyushu-Palau, IBM = Izu-Bonin-Mariana. Modificado de Tamura *et al.* (2015b).

### 3.1.2 *Rear arc* do arco Izu-Bonin

O *rear arc* (*i.e.*, região traseira do arco) de Izu-Bonin apresenta diferentes velocidades sísmicas, estrutura crustal e contrastes na assinatura geoquímica em relação a outras partes do arco, que o sugerem como uma região com geração de crosta continental (Tamura *et al.*, 2013).

As rochas contidas na região de *rear arc* correspondem a um evento magmático do Neógeno, e estão distribuídas em 3 principais zonas: as cadeias vulcânicas do *rear arc* (~17-3 Ma), a zona extensional (< 3 Ma) e o rifte ativo (< 1,5 Ma) (Fig. 5). Foram reconhecidas duas suítes magmáticas: uma bimodal do tipo rifte, para as rochas mais novas que 3 Ma, e outra contendo rochas basálticas, andesíticas, dacíticas e riolíticas com idades entre 17 e 3 Ma (Tamura *et al.*, 2015b).

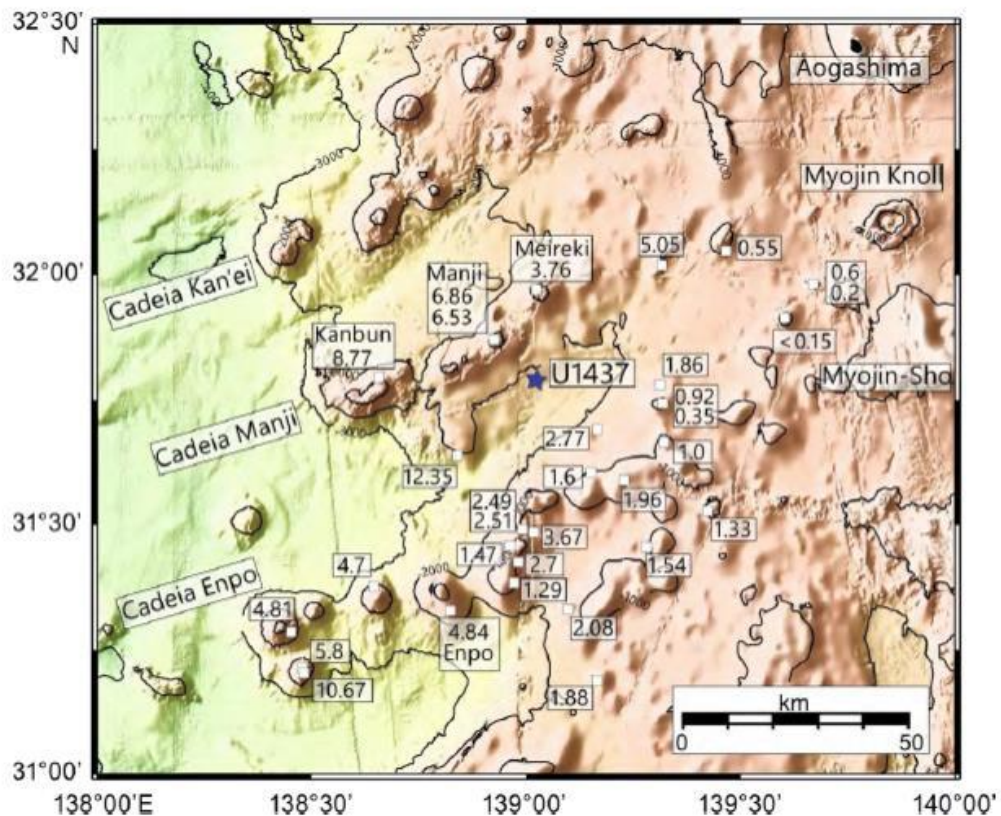


**Figura 5.** Domínios vulcânico-tectônicos da região de *rear arc* do arco Izu. As estrelas brancas representam os sítios de perfuração realizados durante a expedição 350, com polígono destacando a localização do furo U1437 (detalhado na Figura 6) na região das cadeias vulcânicas do *rear arc* entre as cadeias Enpo-Manji. A região é dividida em três zonas tectônicas: (1) as cadeias vulcânicas de *rear arc* com rochas de composição basáltica a riolítica e idades entre ~17 a 3 Ma; (2) a zona extensional NNW, com cerca de 100 km de largura, magmatismo bimodal e rochas com idades mais novas que 3 Ma; (3) o rifte ativo, uma estreita zona extensional, composto por uma série de bacias do tipo rifte com orientação N-S, localizado logo atrás do frente vulcânico. Os maiores vulcões do frente vulcânico estão nomeados na figura. Modificado de Tamura *et al.* (2015b).

### 3.1.2.1 Monte Manji

O magmatismo ocorrido entre 17 e 3 Ma nas cadeias de montes submarinos *en echelon* do *rear arc* possui idades que ficam mais jovens progressivamente para o leste (Ishizuka *et al.*, 2003; Fig. 6). O Monte Manji, o cone vulcânico mais próximo do sítio U1437, tem rochas com idades entre 7 e 6,3 Ma, hidrotermalmente alteradas, similares às rochas encontradas em jazidas do tipo cobre pórfiro, segundo Ishizuka *et al.* (2002).





**Figura 6.** Mapa batimétrico da região de *rear arc* do arco Izu (localização mostrada na Figura 5) indicando idades em Ma obtidas pelo método  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  para os montes submarinos (Ishizuka *et al.*, 2003). As idades ficam progressivamente mais jovens para leste. O sítio U1437 foi locado numa bacia restrita do tipo “*volcano-bounded basin*” delimitada por montes submarinos. Nota-se a proximidade da localização do furo U1437 em relação ao Monte Manji. Retirado de Tamura *et al.* (2015b).

As rochas vulcânicas e plutônicas que o compõe são majoritariamente andesitos a dacitos e subordinadamente basaltos andesíticos de médio a alto-K, com enriquecimento nos LILE e HFSE, hornblenda gabros e tonalitos (eventualmente porfiríticos).

As evidências da atividade hidrotermal encontradas nas rochas do Monte Manji compreendem zonas com alteração potássica e propilítica, ocorrência de *stockwork* de vênulas de quartzo e magnetita, mineralização de cobre (teores acima de 0,6%) e ocorrência de inclusões fluidas trapeando fluidos de alta temperatura (ca. 600°C) e salinidade (ca. 63 wt% de NaCl equivalente; Ishizuka *et al.*, 2002).

### 3.2 Litoestratigrafia do sítio U1437

O sítio U1437 foi locado entre as cadeias de monte submarinos Enpo-Manji, em uma bacia intra-arco restrita do tipo “*volcano-bounded basin*”, segundo a definição de Smith e Landis (1995). A região é topograficamente protegida de correntes de densidade vindas do fronte vulcânico, portanto o local foi escolhido por maximizar as chances de o registro



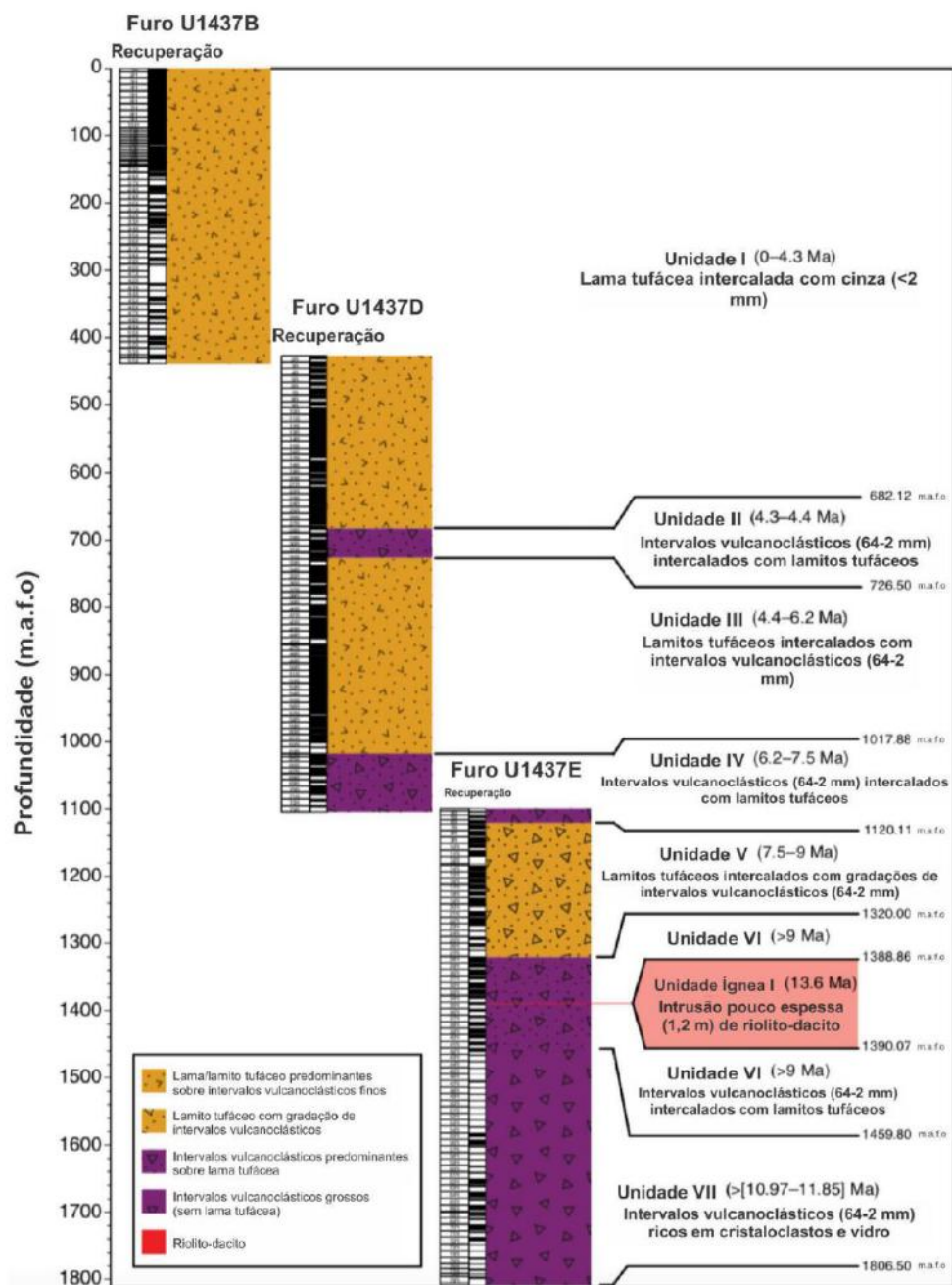
estratigráfico ter principal proveniência de sedimentos da região de *rear arc* (Tamura *et al.*, 2015a).

Durante a expedição 350 do IODP, foram descritas sete unidades litoestratigráficas vulcanoclásticas e uma unidade ígnea intrusiva a partir dos três furos de sondagem realizados no sítio U1437 (Fig. 7). As unidades, litologias e intervalos foram individualizados segundo um novo sistema descritivo baseado na abundância relativa de partículas vulcânicas, siliciclásticas, carbonáticas, químicas ou biogênicas (ver seção 4.1.1).

As unidades foram numeradas de ordem crescente com o aumento da profundidade e nomeadas como unidade litoestratigráfica I, II, III, IV, V, VI e VII e unidade Ígnea I, intrusiva à unidade litoestratigráfica VI.

A unidade litoestratigráfica I é composta majoritariamente por sedimentos e depósitos inconsolidados com maior abundância de partículas siliciclásticas, descritos como lama tufácea intercalada com cinza. A partir de 427,20 m.a.f.o. os depósitos foram considerados litificados.

As unidades II, IV, VI e VII são constituídas por depósitos de rochas vulcanoclásticas com granulometria mais grossa, descritos como vulcanoclásticas intercaladas ou não com lamitos tufáceos. Já as unidades III e V possuem maior abundância relativa de partículas siliciclásticas sobre partículas vulcânicas e são descritas como lamitos tufáceos intercalados com vulcanoclásticas. A unidade Ígnea I é um corpo intrusivo à unidade VI com 1,2 metros de espessura com composição riolítica-dacítica (Tamura *et al.*, 2015b).

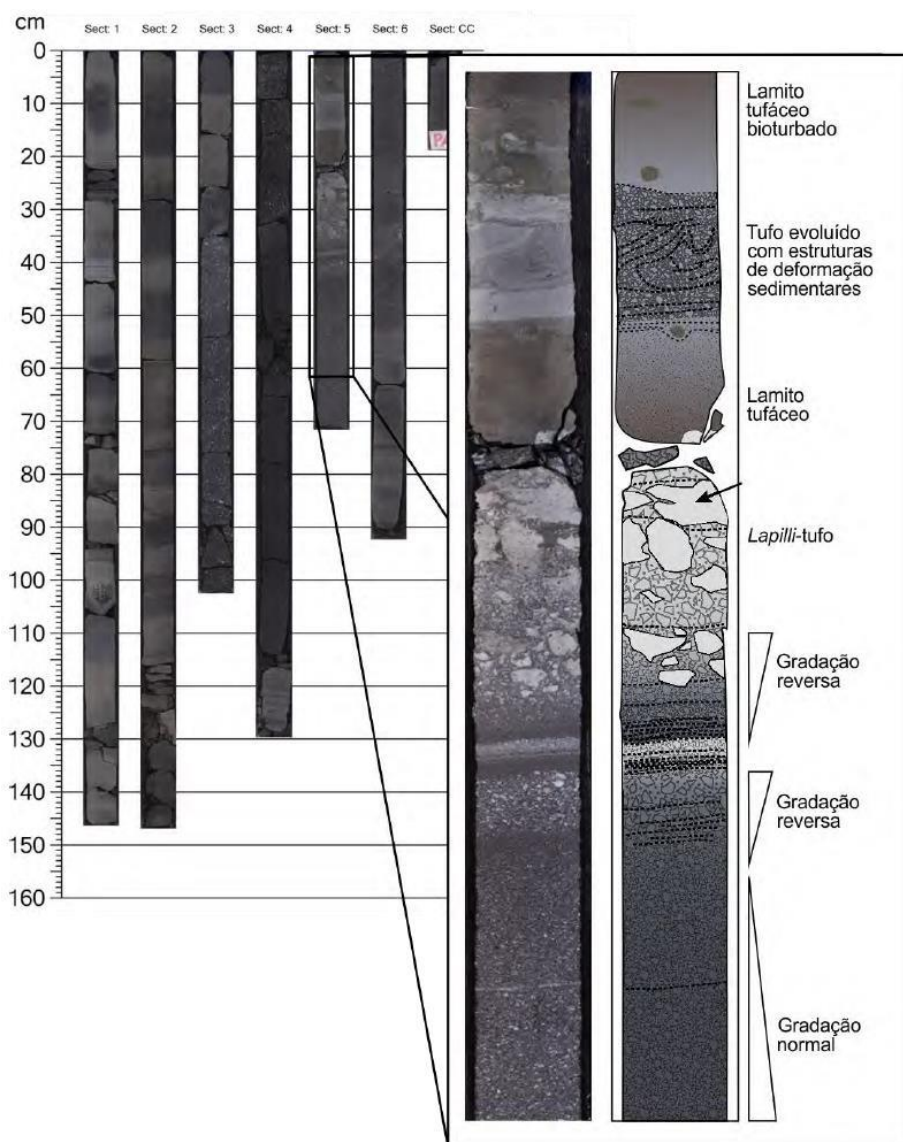


**Figura 7.** Unidades litoestratigráficas definidas a partir dos três furos de sondagem realizados no sítio U1437. As idades foram obtidas durante a expedição 350 do IODP por bioestratigrafia e paleomagnetismo. Modificado de Tamura *et al.* (2015b).

Nas subseções a seguir, são expostos aspectos litológicos e de alteração das unidades litoestratigráficas com idades entre ~9 e 4,3 Ma, que compreendem os intervalos estudados neste trabalho.

### 3.2.1 Unidade litoestratigráfica II

A unidade II possui idades entre ~4,4 e 4,3 Ma, compreende o intervalo entre 682,12 a 726,5 m.a.f.o. e é caracterizada por intervalos de *lapilli*-tufo e lapilito intercalados com lamito tufáceo (Fig. 8). Foram interpretadas três litofácies para esta unidade: (1) tufo evoluído intercalado com *lapilli*-tufo, lapilito rico em púmice e brecha tufácea; (2) tufo evoluído cinza escuro e (3) lamito tufáceo.

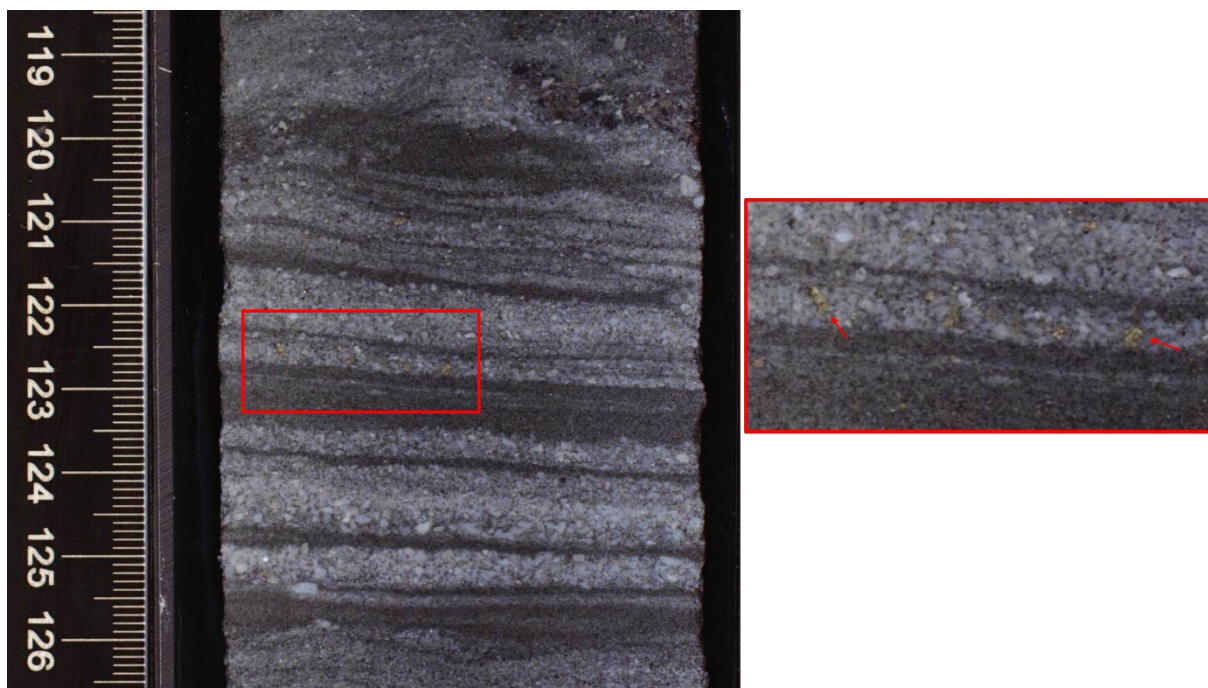


**Figura 8.** Seção composta de testemunho (350-U1437D-31R; 708,7 a 715,78 m..a.f.o.) da unidade II mostrando as principais litologias. Modificado de Tamura *et al.* (2015b).

As partículas tamanho *lapilli* dominantes são *shards* de vidro vulcânico incolor ou marrom claro e cristaloclastos de plagioclásio, clinopiroxênio, ortopiroxênio e anfibólio nas

litofácies 1 e 2. Os intervalos de lamito tufáceo contém bioclastos e se encontram bastante bioturbados. A composição modal dos cristais classifica a unidade como andesítica.

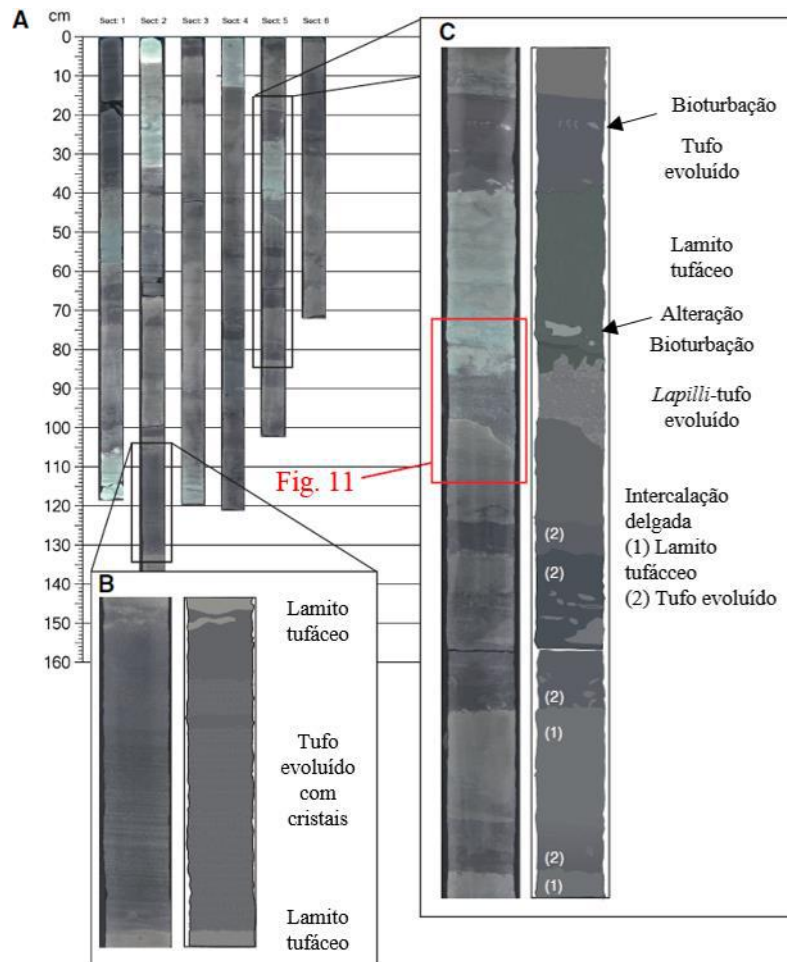
Os aspectos de alteração na unidade II estão associados à bioturbação presente no lamito tufáceo e são caracterizados como finas camadas esverdeadas paralelas ao acamamento sedimentar, compostas por argilominerais verdes, como esmectita, além de glauconita e pirita (Fig. 9). Nos intervalos predominantemente vulcanoclásticos, os púmices encontram-se devitrificados ou substituídos por palagonita, zeolita, argilominerais ou oxi-hidróxidos. Também foram observados clastos vulcânicos contendo epidoto, biotita, argilominerais e minerais opacos na matriz.



**Figura 9.** Scan de seção de testemunho (350-U1437D-32R) com destaque para profundidade 701 m.a.f.o. exibindo grãos de pirita em intervalo de *lapilli*-tufo.

### 3.2.2 Unidade litoestratigráfica III

A unidade III compreende o intervalo entre 726,5 a 1017,88 m.a.f.o., com idades entre ~6,2 e 4,4 Ma e é predominantemente composta por lamito tufáceo. Foram interpretadas quatro litofácies nesta unidade (1) lamito tufáceo, a mais abundante; (2) tufo evoluído (subdivido em tufo evoluído cinza escuro e tufo evoluído intercalado verde acinzentado a branco); (3) *lapilli*-tufo e (4) brecha tufácea consolidada suportada pela matriz com *lapilli* e intraclastos deformados de lamito tufáceo (Fig. 10).



**Figura 10.** (A) Seção composta de testemunho (350-U1437D-41R; 805,80 a 821,66 m.a.f.o.) mostrando as principais litologias da unidade III; (B) contatos bioturbado e abrupto entre as litofácies lamito tufáceo e tufo evoluído; (C) intervalos alternados de lamito tufáceo, tufo evoluído e *lapilli*-tufo, com destaque da localização da Figura 11. Modificado de Tamura *et al.* (2015b).

Os intervalos de lamito tufáceo contém bioclastos, encontram-se bastante bioturbados e o conteúdo de partículas vulcânicas geralmente é maior que 25%. Nos tufos, as partículas dominantes são púmice ou *fiamme*, fragmentos de vidro vulcânico e cristais de feldspato, clinopiroxênio, ortopiroxênio, minerais opacos, ocasionalmente hornblenda e litoclastos vulcânicos. O conteúdo de fragmentos de cristais sugere composições predominantemente andesítica a riolítica-dacítica.

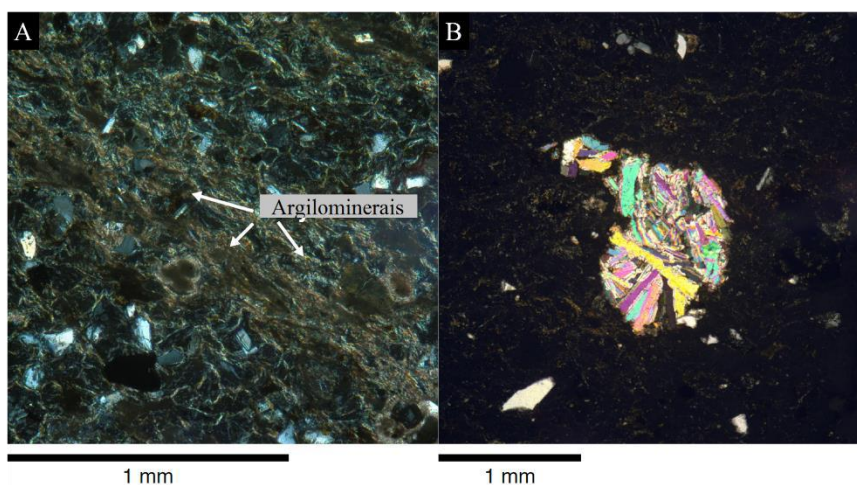
O topo da unidade III possui aspectos de alteração bastante similares à unidade II com níveis de argilominerais verde escuro e glauconita no topo de camadas de tufo. A partir de ~805 m.a.f.o. até a base da unidade III, a litofácies de tufo evoluído exibe uma alteração de coloração esverdeada (Fig. 11). Há pirita disseminada associada a intervalos bioturbados de lamito tufáceo e tufo. Fragmentos de vidro vulcânico se encontram bastante alterados para argilominerais criptocristalinos de cor marrom a cinza (Fig. 12A), oxi-hidróxidos e localmente zeolita. Cristais de anfibólio estão parcialmente substituídos por clorita e algumas camadas de tufo exibem



agregados de prehnita na matriz (Fig. 12B). A alteração esverdeada que ocorre na matriz foi interpretada como clorita e interestratificado clorita-esmectita.



**Figura 11.** Scan de seção de testemunho no intervalo 350-U1437D-41R (811,22 a 811,49 m.a.f.o.) localizado na Figura 10, com tufo evoluído com contato inferior abrupto inclinado com lamito tufáceo e contato irregular bioturbado no topo. Nota-se a alteração de coloração esverdeada e intensa bioturbação. Modificado de Tamura *et al.* (2015b).

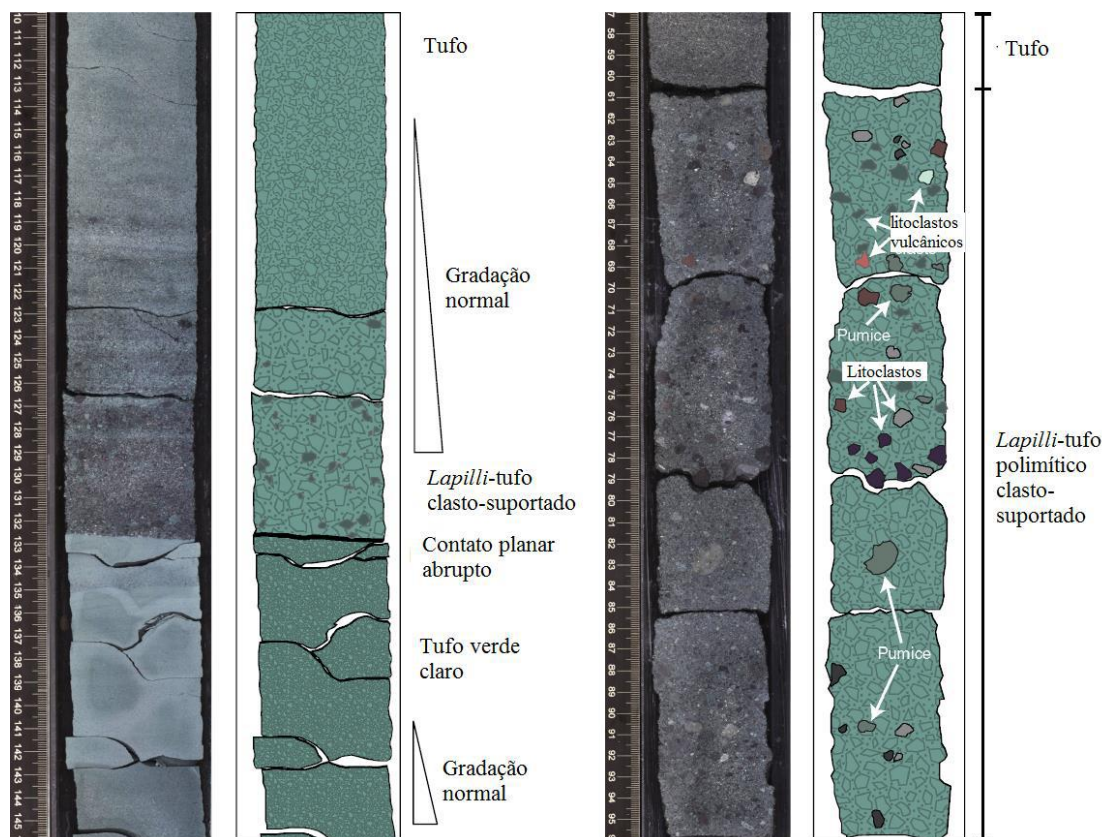


**Figura 12.** (A) Argilominerais substituindo matriz vítrea em tufo evoluído no intervalo 999 m.a.f.o.; (B) cavidade preenchida por agregado de prehnita em tufo evoluído no intervalo 977 m.a.f.o. Modificado de Tamura *et al.* (2015b).

### 3.2.3 Unidade litoestratigráfica IV

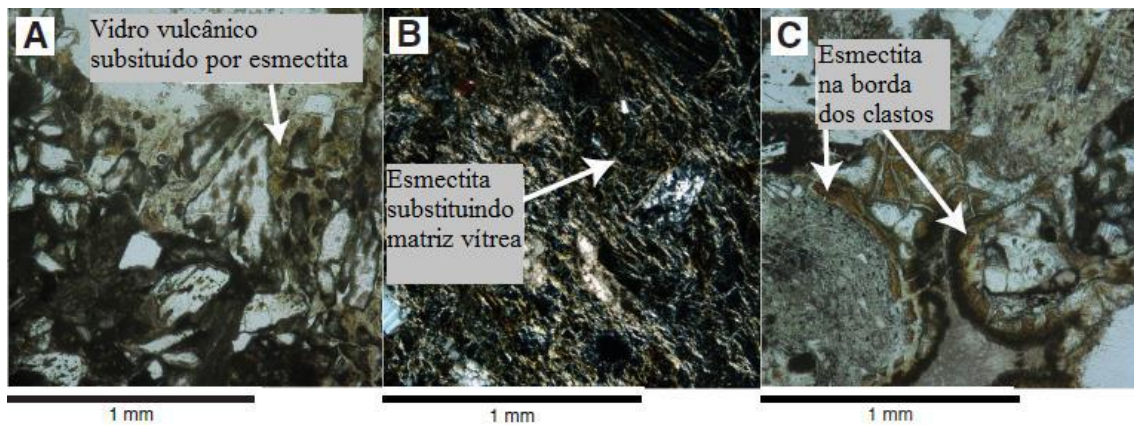
A unidade IV possui idades entre ~7,5 e 6,2 Ma, compreende o intervalo de 1017,88 a 1120,11 m.a.f.o. e é composta por tufo evoluído, *lapilli*-tufo polimítico com lamito tufáceo subordinado. Nesta unidade foram identificadas quatro litofácies: (1) tufo com gradação

normal, *lapilli*-tufo polimítico e lapilito; (2) tufo verde claro; (3) tufo cinza escuro rico em cristais e (4) lamito tufáceo (Fig. 13).



**Figura 13.** Scan de seções de testemunhos (350-U1437D-65R, 1022,26-1022,84 m.a.f.o. à esquerda; 350-U1437D-69R-2, 1090,94-1091,33 m.a.f.o. à direita) e desenhos esquemáticos mostrando as litofácies presentes na unidade IV. Modificado de Tamura *et al.* (2015b).

Nos aspectos de alteração, a unidade IV apresenta alteração pervasiva que modifica todo o material vítreo (*shards*, púmice e *fiamme*; Fig. 14A). A litofácies de tufo verde claro possui matriz substituída por argilominerais (clorita-esmectita; Fig. 14B) e as litofácies tufo cinza escuro rico em cristais e *lapilli*-tufo polimítico exibem uma alteração de coloração marrom na matriz e na borda dos clastos que foram interpretados como esmectita, similar à que ocorre na unidade III (Fig. 14C). Também, veios de zeolita em menor quantidade cortam os intervalos.

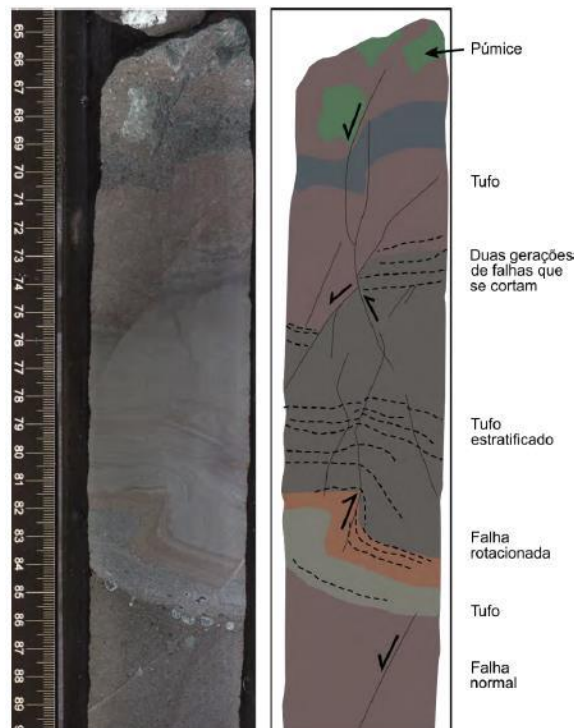


**Figura 14.** Feições microscópicas características de alteração na unidade IV. (A) textura vítrea mostrando a formação de esmectita no vidro vulcânico (1073 m.a.f.o.); (B) substituição pervasiva de esmectita em matriz vítrea (1032 m.a.f.o.); (C) Formação de esmectita na borda de litoclastos vulcânicos (1018 m.a.f.o.). Modificado de Tamura *et al.* (2015b).

### 3.2.4 Unidade litoestratigráfica V

A unidade V ocorre entre as profundidades 1120,11 e 1320 m.a.f.o., possui idades entre ~9 e 7,5 Ma e é formada por *lapilli*-tufo monomítico com gradação inversa com lamito, lamito tufáceo, em menor proporção tufo evoluído e raramente *lapilli*-tufo e lapilito.

Nesta unidade há deformação, geralmente falhas normais anastomosadas nos intervalos de lamito tufáceo e tufo (Fig. 15), com aumento progressivo da deformação em intervalos mais profundos.



**Figura 15.** Scan de seção de testemunho e desenho esquemático mostrando falhas em tufo na unidade V (350-U1437E-22R-1; 1262,44-1262,70 m.a.f.o.). Modificado de Tamura *et al.* (2015b).



A alteração pervasiva de coloração esverdeada continua ao longo da unidade V. Intervalos de tufo e *lapilli*-tufo encontram-se bastante alterados, com vidro vulcânico irreconhecível e partículas tamanho *lapilli* com argilominerais. A matriz e clastos vítricos estão alteradas para o interestratificado clorita-esmectita e calcedônia com pouca prehnita.

## 4 METODOLOGIA

Neste capítulo são abordadas as metodologias utilizadas durante a expedição 350 do IODP e as etapas de laboratório e escritório referentes a esta monografia. Na primeira seção, estão descritas de forma breve as metodologias referentes a coleta de amostras e esquema de descrição das rochas recuperadas, que são os materiais analisados neste estudo. Na segunda seção, são discutidos os métodos adotados neste Trabalho Final de Curso.

### 4.1 Metodologias adotadas na Expedição 350 IODP

A Expedição 350 do IODP, tripulada por diversos técnicos e pesquisadores, foi operada no navio de pesquisa *R/V JOIDES Resolution*, que realiza perfurações em fundo oceânico com coleta de testemunhos de sondagem.

A estratégia de perfuração e coleta da Expedição 350 consistiu em alcançar a maior profundidade possível em um único sítio. No sítio U1437, foram realizados os furos U1437B, U1437D e U1437E devido à troca de ferramentas de perfuração com avanço da profundidade e consequente mudança na resistência das rochas. Ao total foram recuperados 1085,6 metros, alcançando uma profundidade máxima de 1806,5 metros abaixo do fundo oceânico. As taxas de recuperação correspondem a 55%, 74% e 55% para os furos U1437B, D e E, respectivamente (Tamura *et al.*, 2015c).

Durante a expedição foram realizadas a descrição da litoestratigrafia incluindo um novo esquema descritivo para rochas vulcanoclásticas, análises de geoquímica orgânica e inorgânica, propriedades físicas, paleomagnetismo, bioestratigrafia, além de perfilagem geofísica.

#### 4.1.1 Esquema descritivo para rochas vulcanoclásticas

Foi desenvolvido um novo esquema descritivo, não-genético, para rochas vulcanoclásticas e sedimentos não-vulcanoclásticos recuperados durante a expedição (Fig. 16). O esquema elaborado durante quatro dias antes da saída da expedição 350 foi formulado para atender as expedições 350, 351 e 352 do IODP. Para as rochas vulcânicas coerentes, a descrição realizada durante a expedição segue as normas estabelecidas pela *International Union of Geological Sciences* (IUGS). O esquema de descrição foi sistematizado em uma tabela de Excel e utilizado tanto para descrições macroscópicas dos testemunhos, quanto para descrições microscópicas de lâminas petrográficas e *smear slides*.

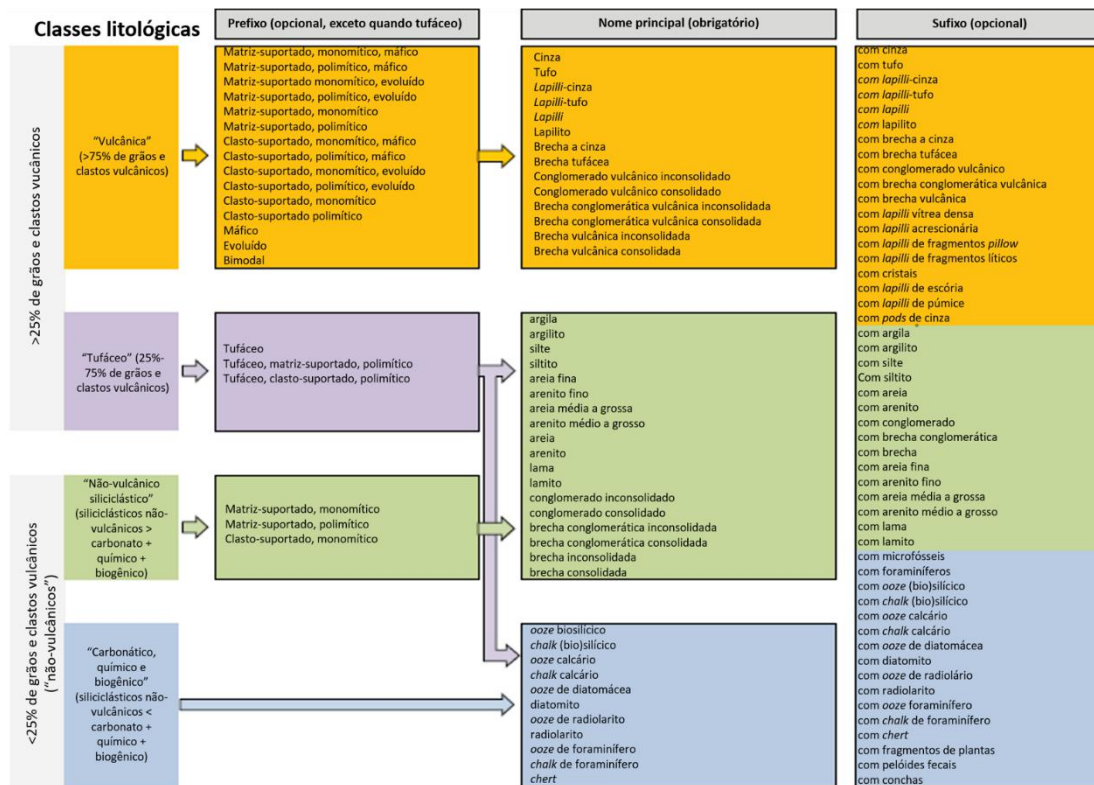


Figura 16. Novo esquema descritivo utilizado durante a expedição 350. Modificado de Tamura *et al.* (2015c).

O novo esquema descritivo proposto classifica a rocha em “classe litológica”, segundo a abundância relativa de partículas vulcânicas e não-vulcânicas (siliciclástica, carbonática, química ou biogênica), e “nome principal”, dado pela granulometria da rocha. Prefixos descritivos da composição como máfico, bimodal e evoluído (*i.e.* félsico) e/ou proporções de arcabouço e matriz, e sufixos descritivos de componentes subordinados são opcionais.

Para a classificação da classe litológica como “vulcânica” (>75% de grãos e clastos vulcânicos), o nome principal segue a classificação granulométrica de rochas piroclásticas de Fischer (1966). Para a classificação como “não-vulcânica” (< 25% de grãos e clastos vulcânicos), o nome principal segue a classificação granulométrica de Wentworth (1922).

O esquema descritivo desenvolvido permitiu a definição das unidades litoestratigráficas, unidades litológicas e intervalos descritivos.

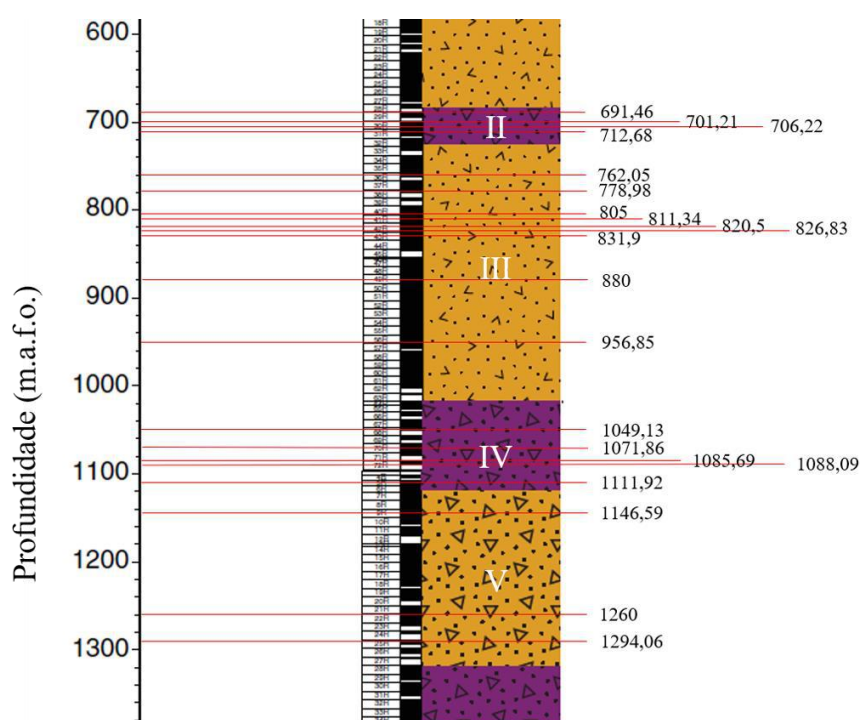
## 4.2 Metodologias utilizadas nesta monografia

Neste trabalho, foram utilizadas 25 lâminas petrográficas delgadas e polidas, confeccionadas a partir de amostras de intervalos nos testemunhos durante a expedição 350 do IODP. As 25 lâminas estão contidas em um espaço amostral correspondente as Unidades II a V definidas durante a expedição 350. Estas unidades têm idades entre 9 e 4,4 Ma, conforme modelo obtido através de bioestratigrafia e magnetoestratigrafia (Tamura *et al.*, 2015b). Em

virtude da maior proporção de depósitos inconsolidados na Unidade I, esta foi desconsiderada das análises feitas neste trabalho.

#### 4.2.1 Seleção dos intervalos analisados

As 25 lâminas delgadas foram confeccionadas durante a expedição 350 e requeridas pelo prof. Dr. Everton Bongioiolo após o término da expedição. Elas foram selecionadas de um acervo maior de lâminas com base nas descrições macroscópicas e microscópicas previamente realizadas a bordo. Preferencialmente foram escolhidos intervalos de tufos, *lapilli*-tufos, lapilitos que continham minerais opacos e/ou de alteração ao longo das Unidades II a V (Fig. 17).



**Figura 17.** Distribuição das lâminas estudadas ao longo das unidades perfuradas no sítio U1437. Modificado de Tamura *et al.* (2015a)

#### 4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura com análise por EDS

Para a identificação e determinação da composição química semi-quantitativa de óxidos e sulfetos presentes nas rochas vulcanoclásticas, foi utilizado microscópio eletrônico de varredura (MEV) com espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS).

A microanálise por EDS consiste na identificação de raios-X emitidos pela amostra através da incidência de um feixe de elétrons. Deste modo, é possível determinar a composição

química no ponto escolhido sobre a lâmina (*spot mode*). Este método foi escolhido pela rápida análise mineralógica qualitativa e aquisição da composição química de forma semi-quantitativa.

O estudo foi conduzido nos aparelhos MEV/EDS modelos Hitachi TM3030 *Plus Tabletop Microscope* equipado com EDS Bruker Nano Quantax 70 e *FEI Quanta 400*, com espectrômetro EDS *Bruker Quantax 800* e detector *XFlash 5010* nas instalações do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM, RJ). As lâminas delgadas e polidas foram previamente limpas com acetona para a remoção de impurezas decorrentes do manuseio e, posteriormente, metalizadas com uma fina camada de carbono para a obtenção de uma superfície condutora. As análises no modelo Hitachi foram obtidas em *spot mode*, em alto vácuo, com tensão de aceleração de elétrons 15 kV, distância de trabalho de 1mm e tempo médio de análise de 100s e alto-vácuo, tensão de aceleração de elétrons de 20kV e *spot size 5* no aparelho *FEI Quanta 400*.

As imagens foram geradas por detector de elétron retroespalhados (BSD - *backscatter electrons detector*), em que a tonalidade de cinza em cada pixel da imagem é proporcional ao peso atômico médio dos elementos. Desta forma, a imagem gerada em escala de cinza é uma representação visual de diferentes fases químicas presentes na rocha, sendo tons mais claros representantes de fases de peso atômico mais elevado e tons mais escuros, fases de menor peso atômico.

#### 4.2.3 Etapas de escritório

As etapas de escritório consistiram na compilação, tratamento e interpretação dos dados obtidos através das análises por EDS. Os dados de química mineral, fornecidos em tabelas de Excel, foram interpretados de forma qualitativa utilizando o banco de dados de mineralogia, *Mineralogy Database*, disponível *online* e de forma gratuita.

Nesta etapa também foi desconsiderada a quantificação de carbono nas análises devido ao processo de metalização da lâmina e os resultados de análises que indicaram a presença de wolframato de Fe, Co e Mn devido ao uso de materiais compostos por tungstatos no processo de polimento da lâmina.

##### 4.2.3.1 Cálculo de fórmula estrutural

O uso do cálculo da fórmula estrutural de um mineral tem como objetivos a obtenção de uma fórmula química específica para uma fase mineral e a identificação substituições nos sítios de ocupação na estrutura do mineral.

Para este trabalho, foi testado o cálculo da fórmula estrutural para magnetita (fórmula geral  $X_3O_4$ , em que “X” é ocupado por  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ ), normalizando para a base de 4 átomos de oxigênio.

Vale ressaltar que o método de análise por MEV/EDS não diferencia  $Fe^{2+}$  de  $Fe^{3+}$ , portanto, para o cálculo das fases na solução sólida magnetita-ulvoespínélio, são utilizados cálculos teóricos para a repartição do Fe em  $Fe_2O_3$  e FeO (*e.g.* Droop, 1987). Devido ao tamanho diminuto dos cristais e resolução do equipamento, os resultados das análises ficaram imprecisos, provavelmente devido à detecção de elementos químicos provenientes de cristais vizinhos inerente ao modo de análise do equipamento EDS. Portanto, se sugere que estudos posteriores utilizem dados de química mineral obtidos a partir de equipamento com WDS como a microsonda eletrônica.

Os resultados das análises químicas em cristais de magnetita encontram-se no Apêndice A.

## 5 RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos em MEV-EDS para óxidos e sulfetos em caráter qualitativo.

### 5.1 Óxidos e sulfetos no sítio U1437

Os óxidos e sulfetos presentes ao longo das unidades II a V, no sítio U1437, ocorrem como minerais acessórios, em tamanhos diminutos da ordem de micrômetros, presentes na matriz, como inclusões em cristais ou em litoclastos de rochas vulcânicas.

Os óxidos presentes são componentes da solução sólida entre magnetita e titanomagnetita (ulvoespínélio), sendo a magnetita rica em titânio a principal fase mineral presente ao longo de toda sucessão vulcanoclástica, além de ilmenita em menor proporção. Os sulfetos encontrados são pirita, pirita autigênica/greigita ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ), esfalerita, calcopirita, galena e uma única ocorrência de stannoidita (sulfeto de Cu, Fe, Zn e Sn). A distribuição de óxidos e sulfetos ao longo das unidades II a V pode ser vista na Tabela 1.

#### 5.1.1 Série magnetita-titanomagnetita

As análises semi-quantitativas realizadas em MEV/EDS mostraram a presença de magnetita com diferentes teores de titânio, que são fases da solução sólida entre magnetita e titanomagnetita (ulvoespínélio). A fase mais abundante nos intervalos estudados é a magnetita rica em titânio referida neste trabalho como “Ti-magnetita”. Também foram identificadas substituições menores de cromo, manganês, magnésio e alumínio nos sítios ocupados pelo ferro (ver Apêndice A).

Os cristais de Ti-magnetita e magnetita variam em forma de euédricos a anédricos, possuem tamanhos variados atingindo até 250  $\mu\text{m}$ , podem conter inclusões, texturas de exsolução como lamelas de ilmenita (Fig. 18 A e B), por vezes apresentam padrões irregulares curvados similares à gretas de dissecação (Fig. 19 A e B). Alguns cristais exibem sobrecrecimento de rutilo e pirita (Fig. 20 A e B). Os cristais ocorrem disseminados na matriz, contidos em litoclastos ou como inclusões em silicatos (Fig. 21 A e B).



**Tabela 1** – Distribuição de óxidos e sulfetos no sítio U1437

Unidade	Litologia	Prof. (m.a.f.o.)	Óxidos	Sulfetos	Litoclastos	Outras fases presentes na matriz	Observações
II	Tufo andesítico acamadado com níveis de <i>lapilli</i> púmice e camadas ricas em cristais (feldspato e piroxênio)	691,46	Ti-magnetita; ilmenita	Pirita	esfalerita; magnetita	apatita; barita	Dissolução
	Tufo andesítico acamadado com níveis microcristalinos de vidro, feldspato, 2 anfibólios, clinopiroxênio, biotita e pouco quartzo intercalados com púmice e feldspato	701,21	ilmenita	pirita; pirita autigênica	-	barita	Sulfetação
	Tufo andesítico com cristais (plagioclásio e anfibólio) e vidro vulcânico (com e sem devitrificação)	706,22	Ti-magnetita; ilmenita	Pirita	pirita; Ti-magnetita	bismoclita; allanita com inclusão de monazita	
	Tufo andesítico com vidro vulcânico (com e sem devitrificação) com cristais (plagioclásio e pouco anfibólio)	712,68	Ti-magnetita; ilmenita; Cr-magnetita	Pirita	ilmenita; Ti-magnetita; pirita; esfalerita	barita; monazita; bismoclita	
III	Tufo andesítico com feldspato e clinopiroxênio	762,05	Ti-magnetita; magnetita; ilmenita	galena; esfalerita; calcopirita; pirita	galena; pirita; ilmenita; Ti-magnetita	anidrita; cerussita	

**Tabela 1 (continuação)** – Distribuição de óxidos e sulfetos no sítio U1437

Unidade	Litologia	Prof. (m.a.f.o.)	Óxidos	Sulfetos	Litoclastos	Outras fases presentes na matriz	Observações
<b>III</b>	Tufo andesítico com alteração	778,98	Ti-magnetita; ilmenita	esfalerita; pirita autigênica	ilmenita	cromita	
	Tufo andesítico vítrico alterado com <i>shards</i> de vidro vulcânico vesicular, pouco feldspato e piroxênio	805,19	Ti-magnetita	pirita; pirita autigênica	pirita; ilmenita; Ti-magnetita	barita	Sulfetação
		805,88	Ti-magnetita	pirita; calcopirita	Ti-magnetita	-	
	Lamito tufáceo com tufo andesítico vítrico com foraminíferos e bastante devitrificado	811,34	Ti-magnetita	pirita autigênica; esfalerita	-	anidrita	esfalerita disseminada nas fraturas; sulfetação
	Tufo andesítico com <i>lapilli</i> púmice bastante alterado, plagioclásio e raro piroxênio em matriz argilosa	820,5	Ti-magnetita; ilmenita	esfalerita; pirita autigênica	Ti-magnetita	-	esfalerita disseminada nas fraturas; sulfetação
	Tufo andesítico bastante alterado com cristais e vidro vulcânico com devitrificação	826,5	Ti-magnetita	galena; esfalerita; calcopirita; pirita autigênica; stannoidita	-	anidrita	matriz bastante alterada, oxidada

**Tabela 1 (continuação) – Distribuição de óxidos e sulfetos no sítio U1437**

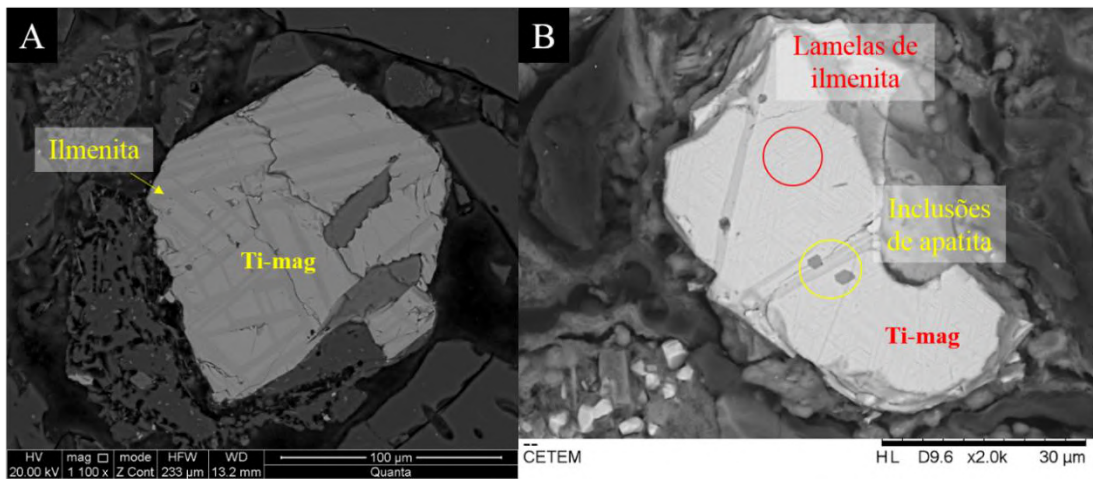
Unidade	Litologia	Prof. (m.a.f.o.)	Óxidos	Sulfetos	Litoclastos	Outras fases presentes na matriz	Observações
III	Tufo polimítico grosso alterado com líticos, púmice, fenocristais (plag., piroxênio subordinado e anfibólio raro) e foraminíferos em matriz argilosa	826.83	Ti-magnetita	-	-	ouro	matriz bastante alterada, oxidada
	<i>Lapilli</i> -tufo alterado com clastos de púmice em lamito rico em nanofósseis	831.9	Ti-magnetita	esfalerita; calcopirita; pirita autigênica	Ti-magnetita	barita	sulfetos em matriz de argilominerais
	Tufo andesítico alterado com cristais e matriz vítrea com devitrificação	880.15	Ti-magnetita; magnetita; ilmenita	esfalerita; pirita autigênica; pirita	pirita	barita	dissolução e sulfetação
	Tufo com cristais de plagioclásio, piroxênio, anfibólio e líticos	880.23	Ti-magnetita; magnetita	pirita; pirita autigênica; esfalerita	ilmenita; pirita	barita; prata	dissolução e sulfetação
	Tufo bandado rico em cristais de plagioclásio, piroxênio, anfibólio e fragmentos de rocha vulcânica	880.4	Ti-magnetita; ilmenita	esfalerita; pirita	esfalerita	-	
	<i>Lapilli</i> -tufo andesítico com vidro, plag., cpx e pouca hornblenda	956.85	Ti-magnetita; magnetita; ilmenita	esfalerita; galena; calcopirita; pirita autigênica	Ti-magnetita	ouro; prata	dissolução e sulfetação; esfalerita em fraturas com argilominerais

**Tabela 1 (continuação) – Distribuição de óxidos e sulfetos no sítio U1437**

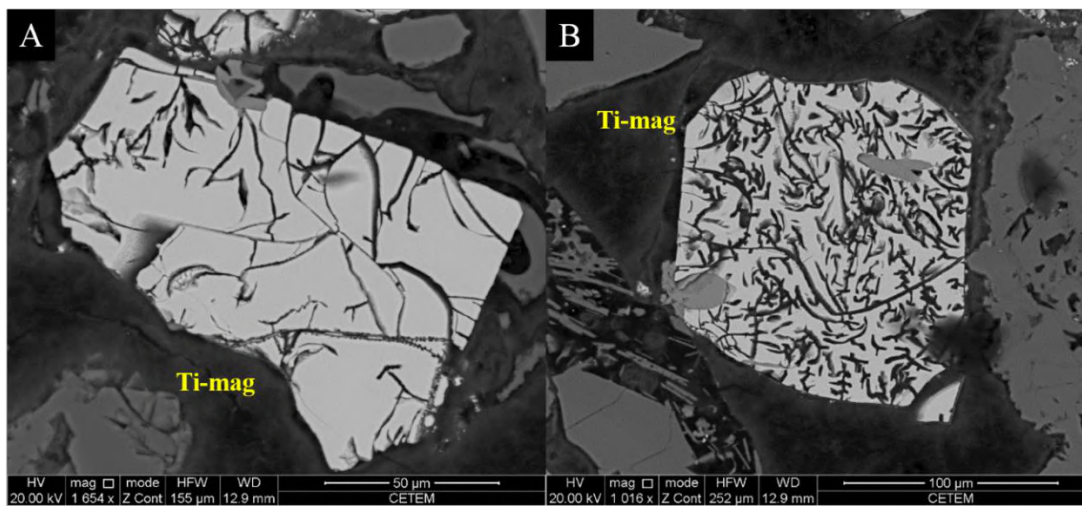
Unidade	Litologia	Prof. (m.a.f.o.)	Óxidos	Sulfetos	Litoclastos	Outras fases presentes na matriz	Observações
IV	Lamito tufáceo com clasto de andesito porfirítico com hornblenda acessória	1049,13	Ti-magnetita	pirita autigênica; galena	-	-	
	Tufo andesítico com cristais de plagioclásio, clinopiroxênio., óxidos com uma seção de lamito tufáceo com cristais	1071,86	Ti-magnetita; magnetita	calcopirita; pirita autigênica	Ti-magnetita; magnetita	-	
	<i>Lapilli</i> -tufo andesítico com plag. e clasto de vidro vulcânico alterado para palagonita	1085,69	Ti-magnetita; Cr-magnetita	calcopirita, pirita	calcopirita	ouro; cerussita; barita	
	Tufo andesítico rico em cristais com clastos vulcânicos de andesito	1088,09	Ti-magnetita; Cr-magnetita	esfalerita; calcopirita, pirita autigênica	Ti-magnetita; hematita	barita; cerussita em litoclasto	
	Contato entre lamito tufáceo rico em cristais e microfósseis e tufo evoluído alterado com cristais	1111,92	Ti-magnetita	esfalerita; calcopirita; pirita; pirita autigênica	-	-	sulfetação; esfalerita com argilominerais

**Tabela 1 (continuação)** – Distribuição de óxidos e sulfetos no sítio U1437

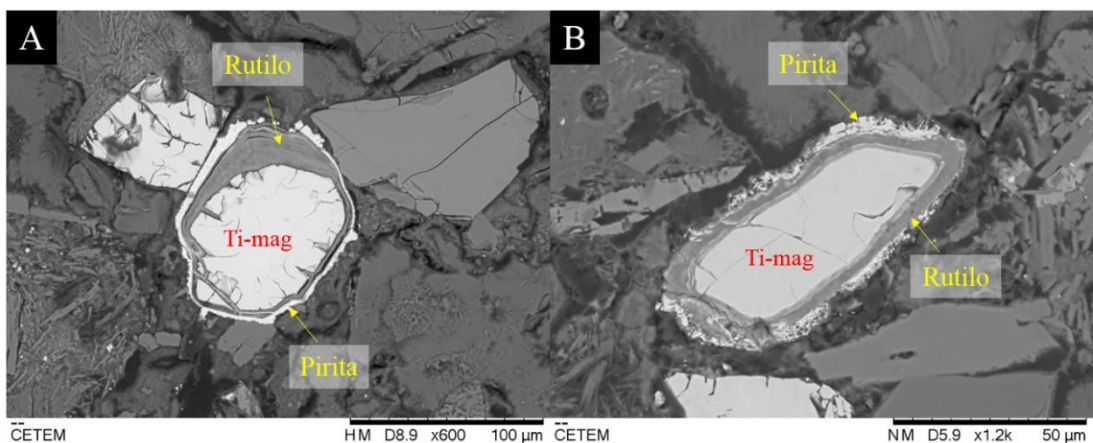
Unidade	Litologia	Prof. (m.a.f.o.)	Óxidos	Sulfetos	Litoclastos	Outras fases presentes na matriz	Observações
V	Tufo com pirita intersticial intercalado com lamito	1146,59	Ti-magnetita	pirita; pirita autigênica; calcopirita	-	barita	Sulfetação
	Intercalação de tufo matriz-suportado, tufo clasto-suportado e tufo rico em cristais	1260	Ti-magnetita; Cr-magnetita; magnetita	pirita	magnetita	-	Dissolução
	<i>Lapilli</i> -tufo matriz-suportado com <i>fiamme</i> e lamito tufáceo	1294,06	magnetita	pirita; pirita autigênica; esfalerita; calcopirita	-	monazita	Sulfetação



**Figura 18.** Imagens de elétrons retroespalhados mostrando características dos cristais de Ti-magnetita. (A) cristal de Ti-magnetita com lamelas de ilmenita (Unidade II; 691,46 m.a.f.o.); (B) cristal de Ti-magnetita com lamelas de ilmenita seguindo os planos cristalográficos e inclusões de apatita (Unidade IV; 1071,86 m.a.f.o.). Ti-mag = Ti-magnetita.

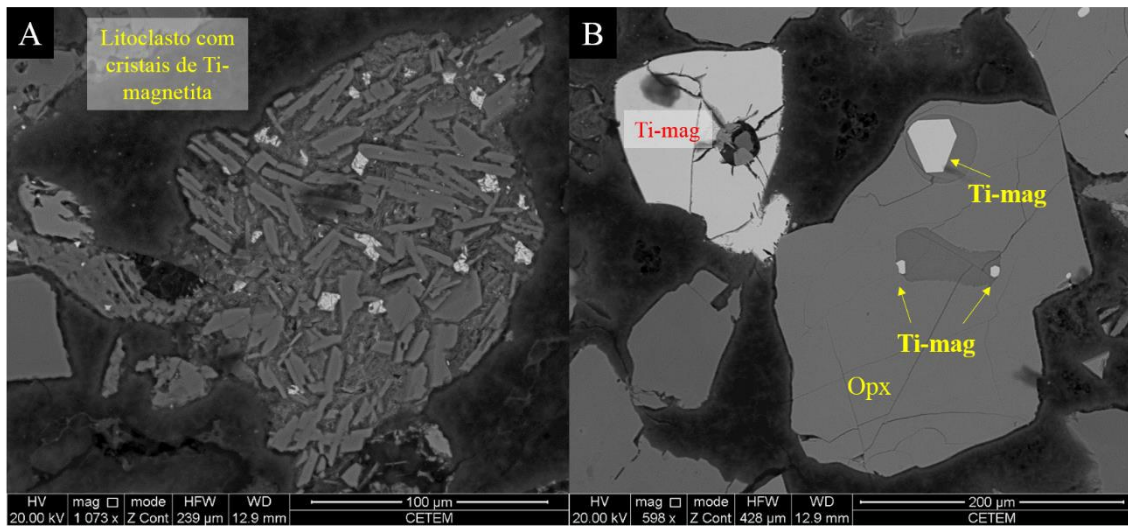


**Figura 19.** Imagens de elétrons retroespalhados mostrando cristais de Ti-magnetita com textura similar à de gretas de contração (Unidade II; 691,46 m.a.f.o.). Ti-mag = Ti-magnetita.



**Figura 20.** Imagens de elétrons retroespalhados mostrando cristais de Ti-magnetita com sobrecrecimento de rutilo e pirita. (A) cristal de magnetita em tufo andesítico (Unidade III; 880,15 m.a.f.o.); (B) cristal de magnetita em tufo rico em cristais (Unidade III; 880,23 m.a.f.o.). Ti-mag = Ti-magnetita.



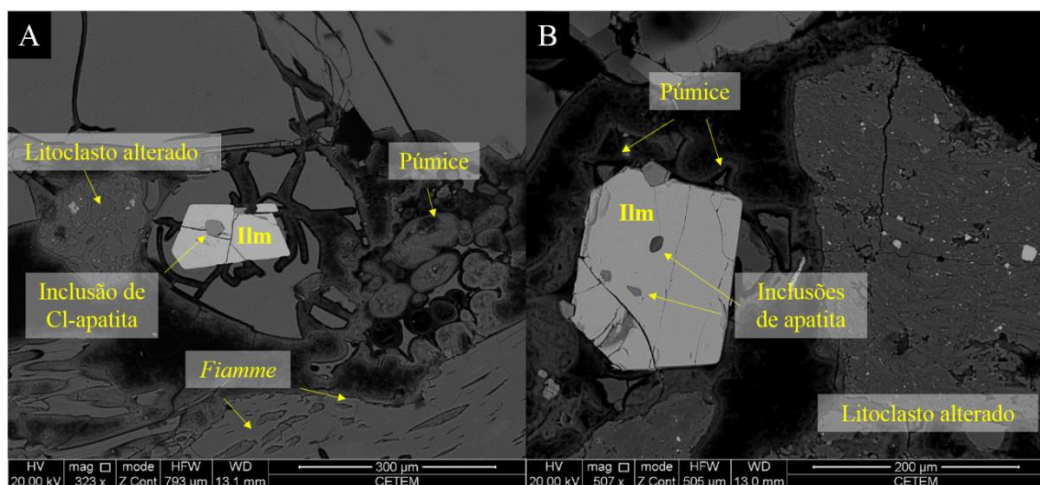


**Figura 21.** Imagens de elétrons retroespalhados mostrando diferentes ocorrências dos cristais de Ti-magnetita. (A) cristais de magnetita em litoclasto de andesito porfírico (Unidade II; 691,46 m.a.f.o.); (B) cristais de Ti-magnetita inclusos em cristal de ortopiroxênio e cristal de Ti-magnetita na matriz vítrea (Unidade; 691,46 m.a.f.o.). Ti-mag = Ti-magnetita; Opx = ortopiroxênio.

As ocorrências de Ti-magnetita e magnetita estão distribuídas por todos os intervalos analisados das unidades II a V, com exceção da profundidade 701,26 m.a.f.o., onde há maior sulfetação.

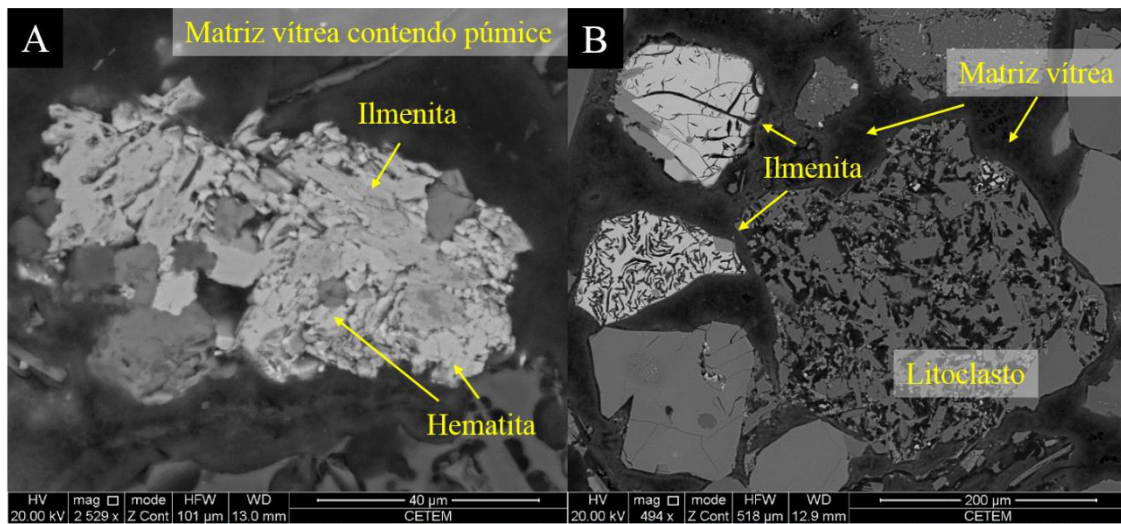
### 5.1.2 Ilmenita

Os cristais de ilmenita variam em forma de euédricos a anédricos, possuem tamanhos variados e atingem até 300 µm. Os cristais normalmente têm inclusões (Fig. 22 A e B) e ocorrem na matriz das rochas ou em litoclastos vulcânicos. Alguns apresentam textura do tipo greta de contração e lamelas reliquiarias de hematita (Fig. 23 A e B).



**Figura 22.** Imagens de elétrons retroespalhados mostrando cristais de ilmenita contendo inclusões de apatita na matriz de tufo com cristais, partículas de vidro vulcânico e litoclastos vulcânicos alterados (Unidade II; 706,22 m.a.f.o.). Ilm = ilmenita



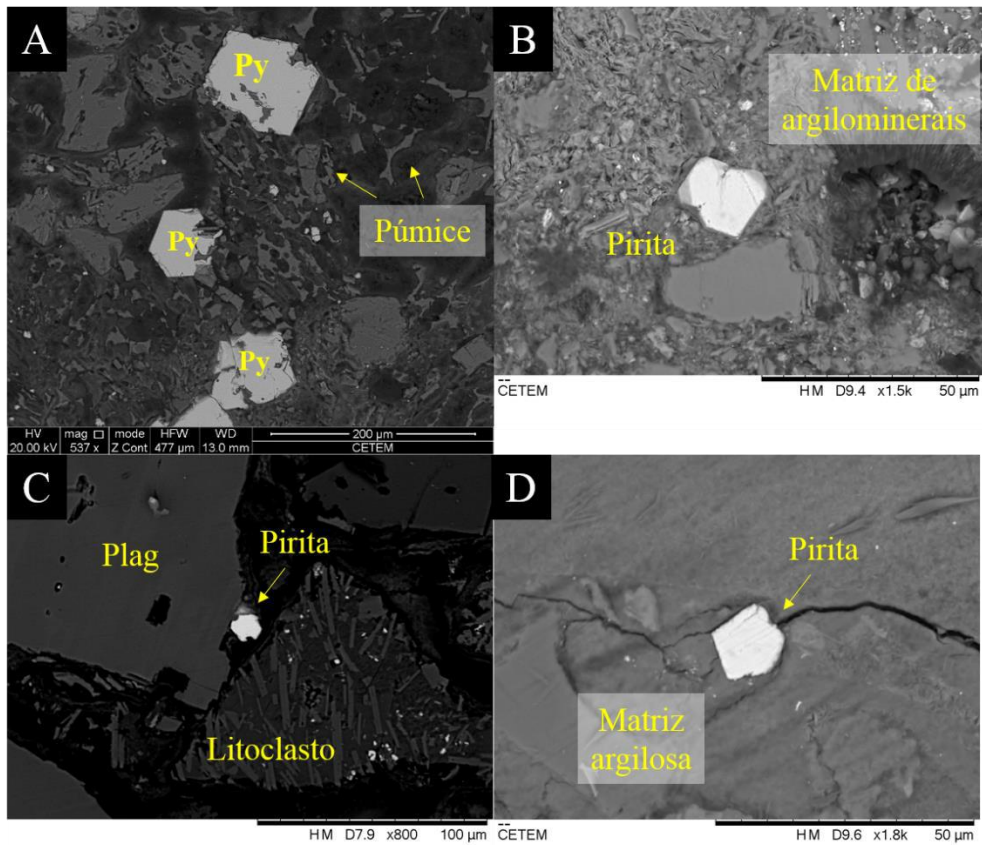


**Figura 23.** Imagens de elétrons retroespalhados mostrando características de cristais de ilmenita. (A) cristal reliquiar de ilmenita contendo hematita em matriz vítrea de tufo (Unidade II; 701,21 m.a.f.o.); (B) cristais de ilmenita com padrão de gretas de contração em matriz vítrea de tufo (Unidade II; 691,46 m.a.f.o.).

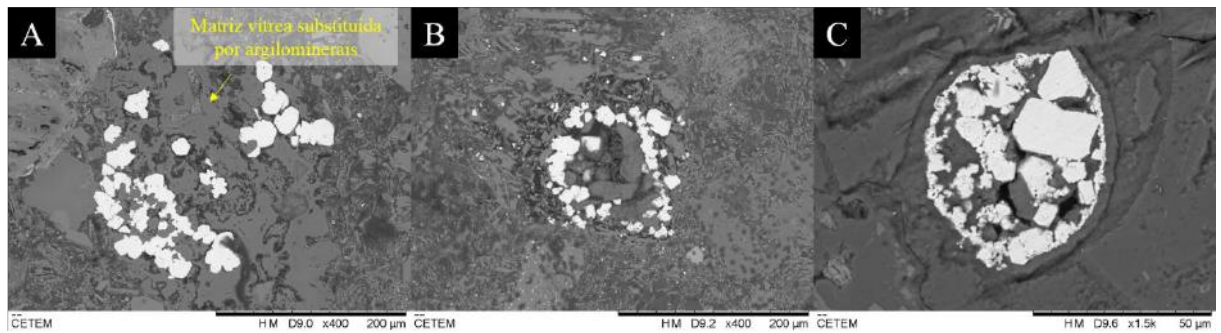
A distribuição de ilmenita ocorre ao longo de intervalos das unidades II e III.

### 5.1.3 Pirita e greigita

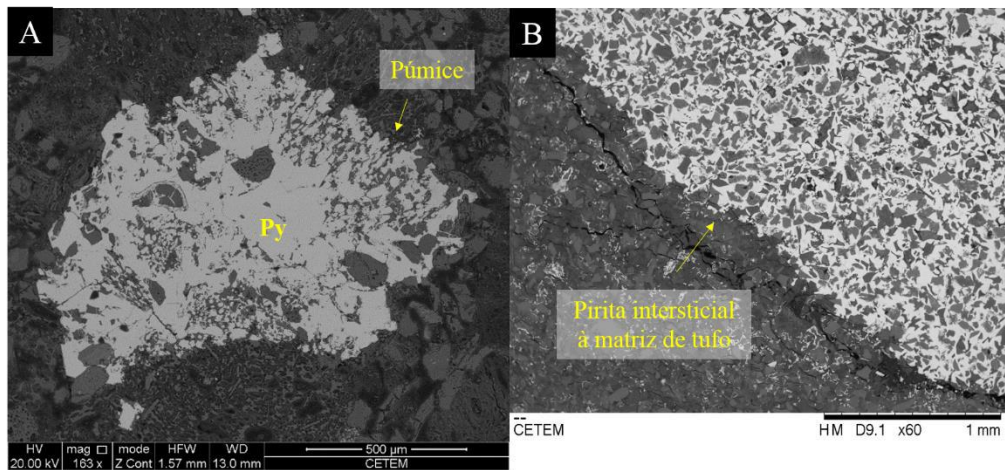
Os cristais de pirita ocorrem de variados tamanhos, subédricos a anédricos, na matriz de tufos, *lapilli*-tufos e lamitos tufáceos (Fig 24). Os cristais podem ocorrer como agregados framboidais, estar inclusos em cristais ou litoclastos vulcânicos, sobrecrecidos sobre magnetita, como agregados na matriz (Fig. 25) ou intersticial à matriz dos tufos (Fig 26).



**Figura 24.** Imagens de elétrons retroespalhados mostrando diferentes formas dos cristais de pirita. (A) cristais subédricos em matriz de tufo rico em púmice e cristais (Unidade II; 701,21 m.a.f.o.); (B) cristal euédrico de pirita em matriz de argilominerais (Unidade V; 1260 m.a.f.o.); (C) cristal anédrico de pirita na matriz de tufo rico em cristais e litoclastos vulcânicos (Unidade III; 880,4 m.a.f.o.); (D) cristal subédrico de pirita em matriz fina de tufo andesítico (Unidade III; 805,19 m.a.f.o.). Plag = plagioclásio; Py = pirita.

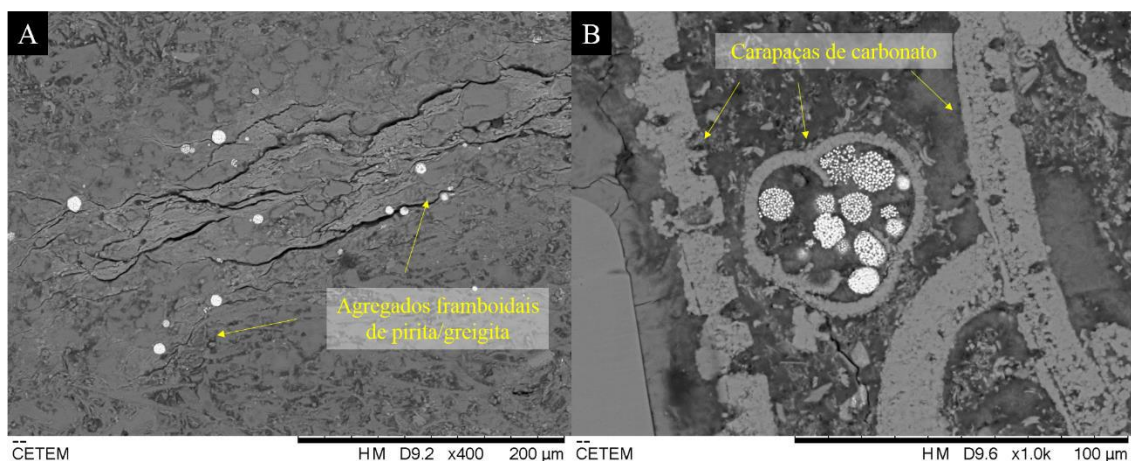


**Figura 25.** Imagens de elétrons retroespalhados mostrando agregados de pirita. (A) e (B) agregados de pirita em matriz vítrea substituída por argilominerais em tufo (Unidade V; 1260 m.a.f.o.); (C) agregado de pirita sobre silicato (Unidade III; 805,19 m.a.f.o.).



**Figura 26.** Imagens de elétrons retroespalhados mostrando formação de pirita nos interstícios da matriz de tufo. (A) pirita preenchendo vazios em púmices de tufo andesítico (Unidade II; 701,21 m.a.f.o.); (B) pirita intersticial à matriz de tufo intercalado com lamito (Unidade V; 1146,59 m.a.f.o.). Py = pirita.

Os agregados framboidais são de pirita e/ou greigita e normalmente se formam em matriz de argilomineraias próximo à fraturas (Fig 27A) ou dentro de carapaças de nanofósseis (Fig. 27B).



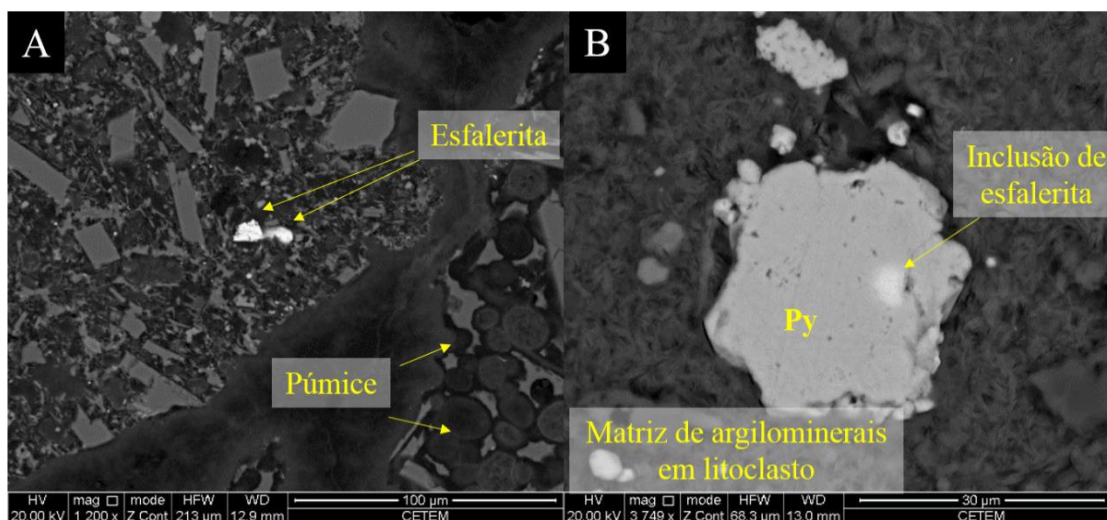
**Figura 27.** Imagens de elétrons retroespalhados mostrando pirita/greigita em forma de agregados framboidais. (A) agregados em matriz de argilomineraias próximos à microfraturas (Unidade IV; 1111,92 m.a.f.o.); (B) agregados no interior de carapaça de nanofóssil calcário (Unidade III; 811,34 m.a.f.o.).

A pirita ocorre ao longo de todos os intervalos das unidades II a V.

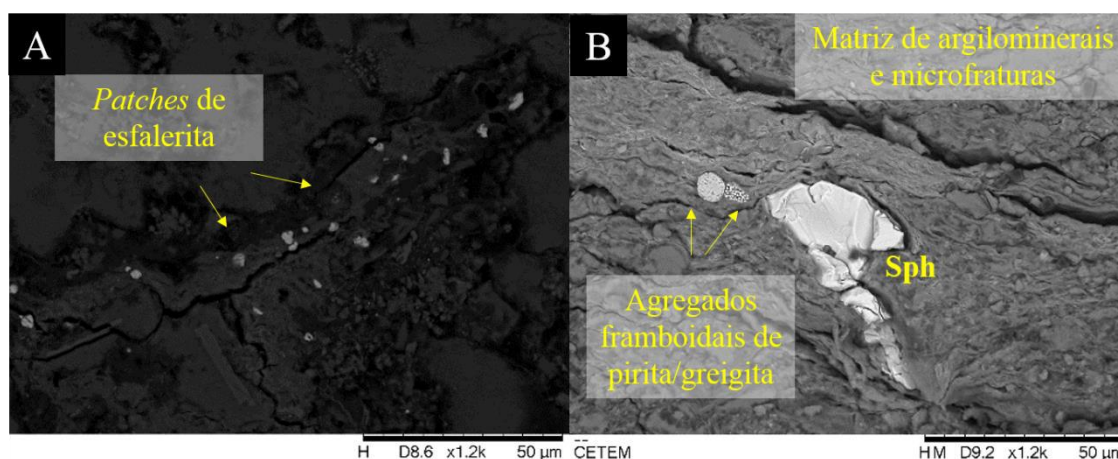
#### 5.1.4 Esfalerita

Os cristais de esfalerita são anédricos a subédricos, com 25 µm de tamanho em média e ocorrem na matriz de tufos, lamitos tufáceos e *lapilli*-tufos andesíticos ou em litoclastos de andesito alterado (Fig. 28 A e B). Os cristais de esfalerita também formam *patches* ao longo de microfraturas preenchidas por argilomineraias (Fig. 29 A e B).



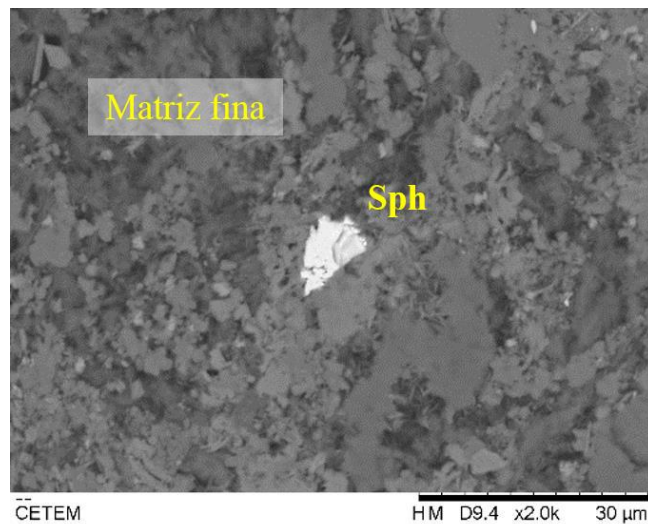


**Figura 28.** Imagens de elétrons retroespalhados mostrando cristais de esfalerita na Unidade II. (A) litoclasto de andesito porfirítico com cristais de esfalerita (691,46 m.a.f.o.); (B) inclusão de esfalerita em cristal de pirita na matriz de um litoclasto de andesito alterado (706,22 m.a.f.o.).



**Figura 29.** Imagens de elétrons retroespalhados mostrando cristais de esfalerita formando *patches* ao longo de microfraturas em matriz de argilominerais. (A) *patches* de esfalerita em matriz de argilominerais associados às microfraturas em *lapilli*-tufo (Unidade III; 956,85 m.a.f.o.); (B) cristal de esfalerita em matriz de argilominerais associados à cristais agregados framboidais de pirita/greigita em lamito tufáceo (Unidade IV; 1111,92 m.a.f.o.).

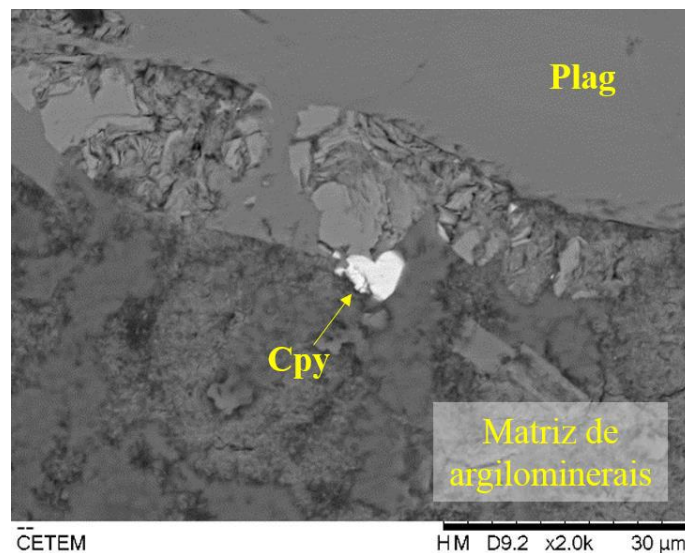
A esfalerita ocorre em intervalos das unidades II a V. Na unidade II, a esfalerita ocorre somente em litoclastos de andesito porfirítico ou litoclastos de andesito bastante alterados. Já na unidade III, onde é mais abundante, comumente forma *patches* ao longo de microfraturas associados à formação de argilominerais. Nas unidades IV e V, os cristais de esfalerita ocorrem na matriz fina das rochas (Fig 30).



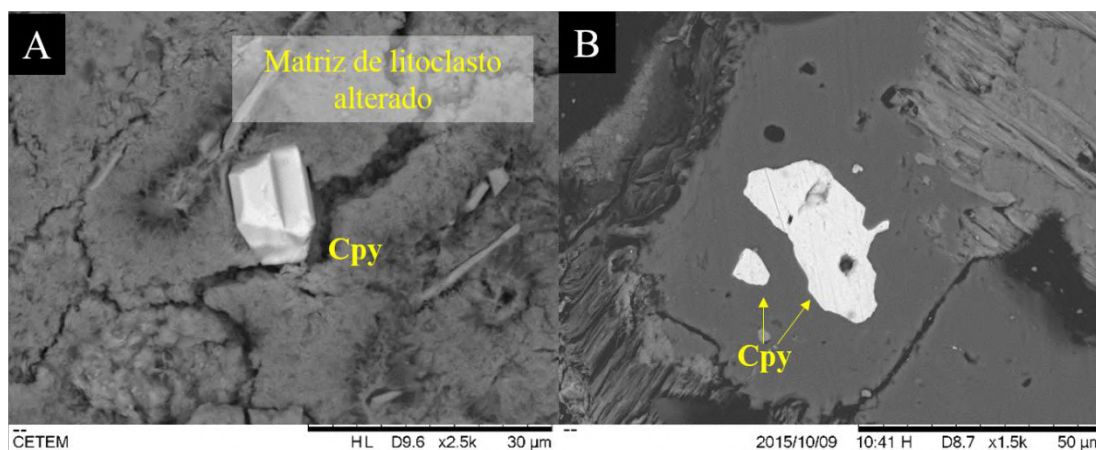
**Figura 30.** Imagem de elétrons retroespalhados mostrando cristal de esfalerita em matriz fina de *lapilli*-tufo com lamito tufáceo (Unidade V; 1294,06 m.a.f.o.). Sph = esfalerita.

### 5.1.5 Calcopirita

Os cristais de calcopirita variam em forma de euédricos a anédricos, tem em média 10  $\mu\text{m}$  podendo atingir até 50  $\mu\text{m}$  e normalmente ocorrem em matriz fina de argilominerais (Fig. 31) ou em microfraturas em tufos e *lapilli*-tufos andesíticos. Também foram identificados em menor quantidade cristais de calcopirita inclusos em silicato ou em litoclasto vulcânico bastante alterado (Fig. 32 A e B). Os cristais de calcopirita podem ter pirita associada ou galena.

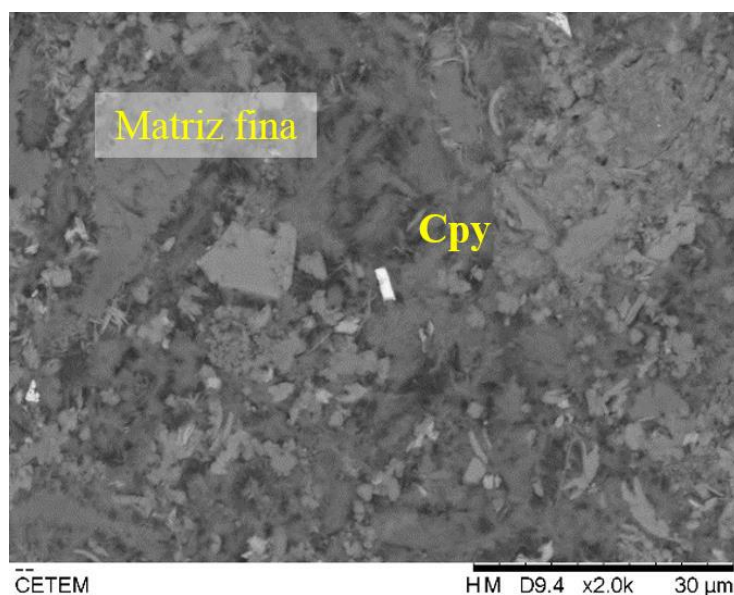


**Figura 31.** Imagens de elétrons retroespalhados mostrando cristal de calcopirita em matriz de argilominerais em tufo alterado rico em cristais (Unidade IV; 1111,92 m.a.f.o.). Cpy = calcopirita; Plag = plagioclásio.



**Figura 32.** Imagens de elétrons retroespalhados mostrando em: (A) cristal de calcopirita em matriz de argilominerais de litoclasto alterado em tufo andesítico (Unidade IV; 1071,86 m.a.f.o.); (B) cristais de calcopirita inclusos em silicato (Unidade III; 762,05 m.a.f.o.). Cpy = calcopirita.

A calcopirita está presente em intervalos das unidades III a V, associada à formação de argilominerais e/ou próximo à microfraturas, sendo mais abundante na unidade IV. Na unidade V a calcopirita ocorre na matriz fina de tufos e *lapilli*-tufos (Fig. 33).

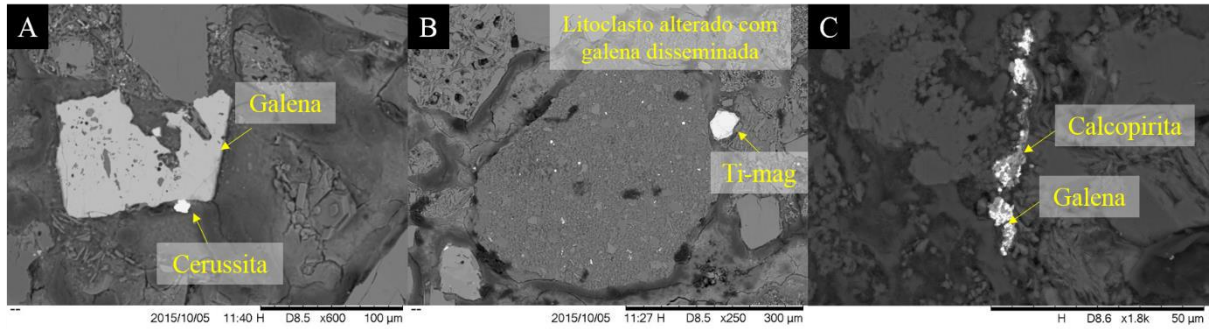


**Figura 33.** Imagem de elétrons retroespalhados mostrando cristal de calcopirita em matriz fina de *lapilli*-tufo com lamito tufáceo (Unidade V; 1294,06 m.a.f.o.). Cpy = calcopirita.

#### 5.1.6 Galena

Os cristais de galena são anédricos, ocorrem em litoclastos de andesito alterado ou na matriz de tufos e *lapilli*-tufos andesíticos (Fig 34), são menores que 10 µm, com exceção de um cristal de 130 µm contendo inclusões de silicato (Fig 34A) e podem ter cerussita ou calcopirita associadas (Fig 34 A e C). Os cristais de galena foram identificados em quatro profundidades, três na unidade III (762,05; 826,5 e 956,85 m.a.f.o.) e uma no início da unidade IV (1049,13 m.a.f.o.).

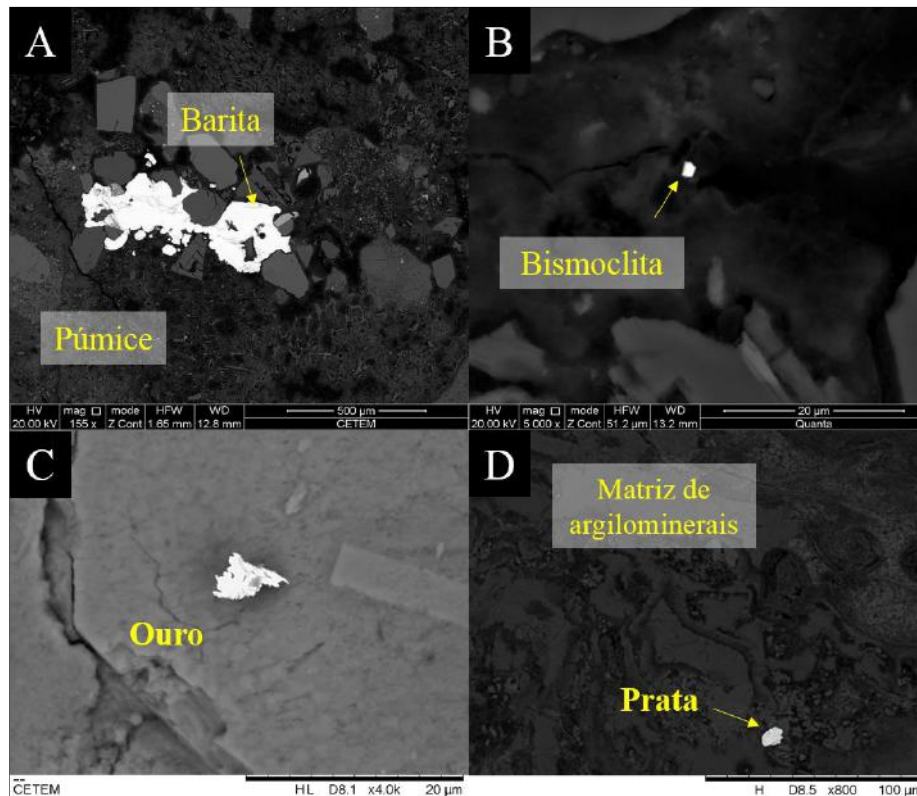




**Figura 34.** Imagens de elétrons retroespalhados mostrando diferentes formas de ocorrência dos cristais de galena. (A) cristal de galena contendo inclusões de silicato e com cerussita associado (Unidade III; 762,05 m.a.f.o.); (B) cristais diminutos de galena disseminados em litoclasto vulcânico bastante alterado (Unidade III; 762,05); (C) galena associada com calcopirita em matriz de argilominerais de *lapilli*-tufo andesítico (Unidade III; 956,89 m.a.f.o.). Ti-mag = Ti-magnetita.

### 5.1.7 Outras fases identificadas

Outras fases minerais identificadas foram barita, anidrita, bismoclita (oxicloreto de bismuto), stannoidita (sulfeto de Cu, Fe, Zn, Sn) ouro e prata (Fig 35).



**Figura 35.** Imagens de elétrons retroespalhados mostrando outros minerais no sítio U1437. (A) cristais agregados de barita em tufo rico em púmice e cristais (Unidade II; 691,46 m.a.f.o.); (B) cristal de bismoclita ( $\text{BiOCl}$ ) em matriz vítrea (Unidade II; 721,21 m.a.f.o.); (C) ouro em forma dendrítica em matriz fina alterada em *lapilli*-tufo andesítico (Unidade IV; 1085,69 m.a.f.o.) (D) prata em matriz alterada contendo argilominerais em *lapilli*-tufo andesítico (Unidade III; 956,85 m.a.f.o.).



## 6 DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

### 6.1 Modificações diagenéticas em óxidos e sulfetos de ferro

Modificações diagenéticas e/ou precipitação de minerais de ferro ocorrem em diferentes condições redox em zonas óxicas, sulfetadas e ricas em metano (Roberts, 2015). Kars *et al.* (2018) e Musgrave *et al.* (2019) relataram a influência de diagênese nos minerais magnéticos de ferro (*e.g.* titanomagnetita, pirita, greigita) e crescimento de minerais autigênicos (*e.g.* pirita/greigita) de forma progressiva e pontual em zonas anômalas de concentração de metano nos testemunhos do sítio U1437.

#### 6.1.1 Oxidação

Em sedimentos de ambiente marinho profundo, a oxidação parcial (superficial) de magnetita ocorre devido à presença de duas valências do ferro e consequente instabilidade termodinâmica. Em temperaturas mais baixas, a magnetita oxida para maghemita e em mais altas temperaturas para hematita.

Na interface sedimento-água ocorre rápida maghemitização na superfície (Torii, 1997), onde o oxigênio difunde para dentro do cristal e o  $Fe^{2+}$  migra para fora da estrutura cristalina do espinelio. O processo de maghemitização em sedimentos marinhos também ocorre progressivamente a baixas temperaturas durante o soterramento (Smirnov e Tarduno, 2000; Kawamura *et al.*, 2012). Essas modificações alteram a estrutura cristalina do mineral e produzem um padrão irregular curvado similar ao de “gretas de contração”, comumente observado em cristais de titanomagnetita oxidados em basaltos de fundo oceânico (*e.g.* *shrinkage cracks*; Petersen e Vali, 1987).

Alguns cristais de Ti-magnetita apresentam esta textura (*shrinkage cracks*; Fig. 19) ao longo do intervalo analisado. A ocorrência do padrão está limitada a cristais maiores que 5  $\mu m$  (Petersen e Vali, 1987) e normalmente é mais aparente na superfície dos cristais.

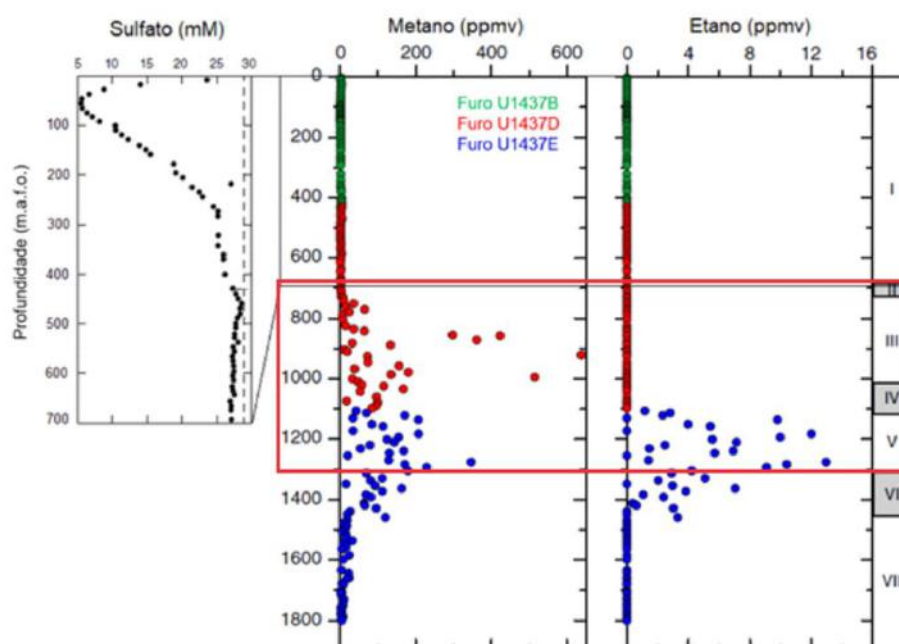
O padrão similar às gretas de contração também foi identificado em cristais de ilmenita no intervalo de 691,46 m.a.f.o. (Fig. 23 B). A ilmenita se altera em reações contínuas para pseudorutilo e leucóxênio (Mücke e Chadhuri, 1991) e também produz padrão de *shrinkage cracks* devido à reorganização da estrutura cristalina com a perda de ferro.

A presença de cristais de Ti-magnetita e ilmenita com estas feições características sugere que a oxidação é um processo que ocorre ao longo de toda a sucessão vulcanoclástica.

### 6.1.2 Autigênese de sulfetos de ferro

Outros importantes processos biogeoquímicos que ocorrem durante a diagênese estão relacionados a sulfetação, com transformação de óxidos e hidróxidos de ferro em sulfetos de ferro (Berner, 1984; Canfield e Berner, 1987; Roberts e Weaver, 2005). O  $\text{HS}^-$  dissolvido, produzido durante a redução do sulfato por sulfato-redução organoclastica (Berner, 1981) e oxidação anaeróbica de metano (*i.e.* AOM; Knittel & Boetius, 2009; Treude et al., 2005), reage com  $\text{Fe}^{2+}$  dissolvido na zona de transição sulfato-metano, que ocorre poucos centímetros abaixo do assoalho oceânico até as primeiras dezenas de metros.

No sítio U1437, a zona de transição sulfato-metano ocorre excepcionalmente em profundidades elevadas (abaixo de 850 m.a.f.o.; Tamura *et al.*, 2015b; Fig. 36), devido a um influxo ascendente de sulfato. Kars *et al.* (2018) e Musgrave *et al.* (2019) identificaram, através de estudos de propriedade dos minerais magnéticos do sítio U1437, evidências de redução de ferro, dissolução de titanomagnetita e autigênese de greigita/pirita em intervalos associados à zona profunda com alta concentração de metano.

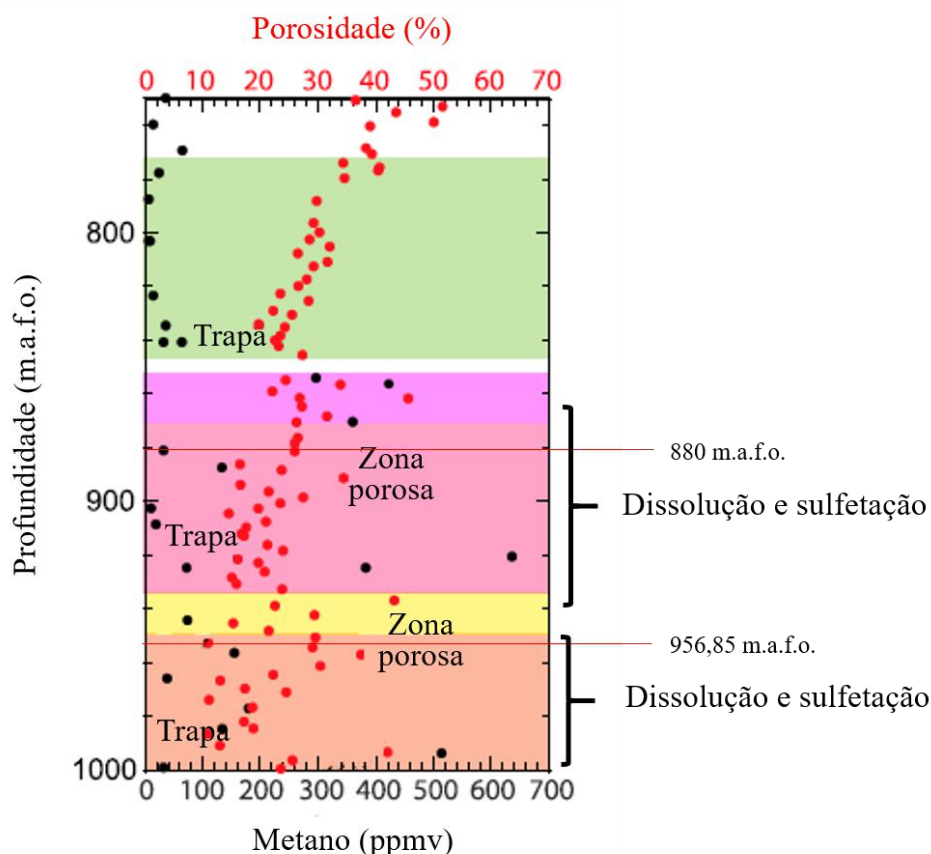


**Figura 36.** Perfil de sulfato em análise geoquímica de água intersticial e perfil de metano no sítio U1437 com destaque do intervalo estudado neste trabalho. A linha vertical tracejada no perfil de sulfato indica composições da água do mar segundo a “International Association for the Physical Sciences of the Oceans”. Modificado de Tamura *et al.* (2015b).

As expressões dessas modificações são observadas na formação de agregados framboidais de pirita/greigita, sobrecrecimento de pirita sobre cristais de Ti-magnetita e massas de pirita intersticial na matriz de tufos e *lapilli*-tufos dos intervalos analisados (Fig. 20,

25, 26, 27). A formação de pirita e/ou greigita é controlada pela disponibilidade de ferro através da dissolução/oxidação de Ti-magnetita.

Também foi verificado que as zonas de maior concentração de metano e alteração da mineralogia magnética (dissolução e formação de pirita/greigita), identificadas por Kars *et al.* (2018), coincidem com intervalos onde há feições proeminentes do processo de dissolução de Ti-magnetita e sobrecrescimento de pirita (Fig. 37) e coincidem com intervalos onde há evidências de atividade hidrotermal (880 e 956,85 m.a.f.o.).



**Figura 37.** Perfil de metano e porosidade (dados de Tamura *et al.*, 2015b) ao longo do sítio U1437 mostrando zonas de maior porosidade e acúmulo de metano onde há formação de greigita/pirita e dissolução de titanomagnetita e profundidades analisadas neste trabalho. Diferentes cores indicam zonas magnéticas distintas. Modificado de Kars *et al.* (2018).

## 6.2 Evidências de alteração e atividade hidrotermal

Os resultados da expedição 350 do IODP indicaram a presença de alteração pervasiva de coloração verde a partir de 806 m.a.f.o., da unidade III até a unidade VII, devido a abundância de Fe-clorita e interestratificados clorita-esmectita. Nas unidades IV a VII, foram identificados litoclastos vulcânicos alterados, com alteração em fenocristais de feldspato, vesículas preenchidas por zeolitas, ocorrência de argilominerais, epidoto, biotita secundária e

prehnita. Também são relatadas evidências de incursão de fluidos anômalos e modificação de propriedades físicas em diversos intervalos (Tamura *et al.*, 2015b).

Essas características de alteração hidrotermal podem ser relacionadas a eventos ocorridos durante a evolução do *rear arc* de Izu, como o desenvolvimento do sistema pórfiro do Monte Manji (ca. 7 Ma).

#### 6.2.1 Intervalos mais velhos que 7 Ma

Considerando a idade de mineralização nas rochas do Monte Manji, foi possível atribuir às ocorrências de sulfetos, nos intervalos com idade maior que 7 Ma, uma origem relacionada a eventos prévios ao estabelecimento do sistema pórfiro do Monte Manji. Além disso, a forma de ocorrência dos cristais de esfalerita e calcopirita na unidade V (~9 a 7,5 Ma; Fig. 30, 33), nos 3 intervalos analisados, sugere que estes são cristais detríticos na matriz de tufos e *lapillitufos*.

#### 6.2.2 Intervalos mais novos que 7 Ma

Com base na distribuição de sulfetos nas unidades III e IV e na sua forma de ocorrência (*e.g.* cristais de esfalerita ao longo de microfraturas em matriz alterada; Fig. 29 A e agregados de calcopirita com galena associada; Fig. 34 C), é possível atribuir uma origem hidrotermal. As ocorrências de pirita, esfalerita, calcopirita, galena e cerussita em menor proporção, junto com ouro, prata, anidrita, barita e interestratificados clorita-esmectita são similares aos produtos da atividade hidrotermal em sistemas de veios epitermais de Cu-Zn-Pb + Au ± Ag. Também, foram encontrados cristais de bismoclita (oxicloreto de bismuto) e stannoidita (sulfeto de Cu, Fe, Zn, Sn), relatados respectivamente em sistemas pórfiro (*e.g.* Testa *et al.*, 2016) e veios xenotermais (*i.e.* minerais de alta e baixa temperatura superimpostos nos mesmos veios; *e.g.* Kato e Fujiki, 1969). Entretanto, não foi possível estabelecer ligação direta destes cristais com a atividade hidrotermal, podendo se tratar de cristais detríticos.

Nas unidades II, III e IV foram identificados litoclastos de andesito porfirítico alterado, contendo minerais secundários como sulfetos (esfalerita e/ou calcopirita) epidoto, biotita e feldspatos potássicos. Estes litoclastos possivelmente tem proveniência das rochas com alteração potássica do Monte Manji.

### 6.2.3 Interpretação das atividades hidrotermais na evolução da bacia Enpo-Manji

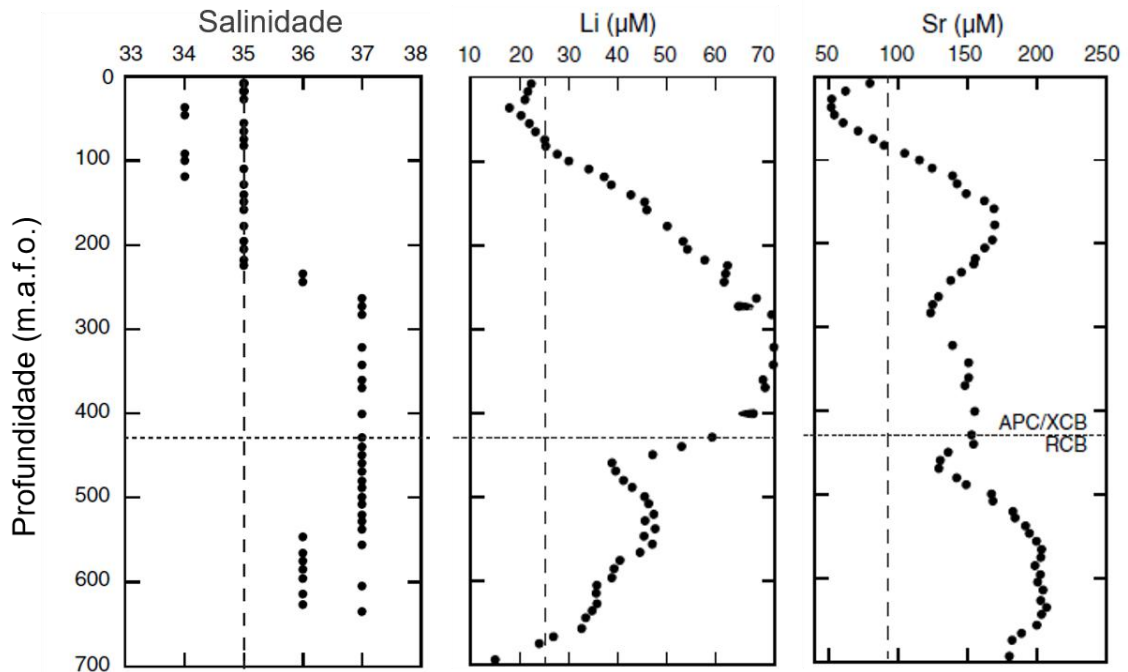
A alteração pervasiva de cor esverdeada, devido à presença de argilominerais como esmectita, o interestratificado clorita-esmectita, além de veios de zeolita, ocorrência de prehnita e clorita, assemelha-se à alteração propilítica. O desenvolvimento dessa alteração nas sucessões vulcanoclásticas miocênicas a pliocênicas do sítio U1437 é bastante similar à alteração propilítica que ocorre na região de “Green Tuff” no Japão e na Península Izu (norte do sistema IBM), que é caracterizada por depósitos vulcanoclásticos submarinos de idade miocênica, onde ocorrem diversos depósitos do tipo Kuroko e veios epitermais de metais base + Au ± Ag (Shikazono, 2003).

Nos intervalos mais velhos que 7 Ma, foi possível atribuir para as ocorrências de esfalerita e calcopirita uma origem relacionada a eventos prévios ao estabelecimento do sistema pórfiro do Monte Manji. A formação destes cristais detríticos pode estar relacionada aos estágios iniciais de construção de montes submarinos, em que há surgimento de fumarolas negras e brancas no assoalho oceânico, semelhante à atividade hidrotermal desenvolvida em jazidas VMS do tipo Kuroko.

Nos intervalos mais novos que 7 Ma, ocorrem litoclastos com alteração potássica, possivelmente provenientes do Monte Manji, que foram erodidos e depositados nas unidades II, III e IV.

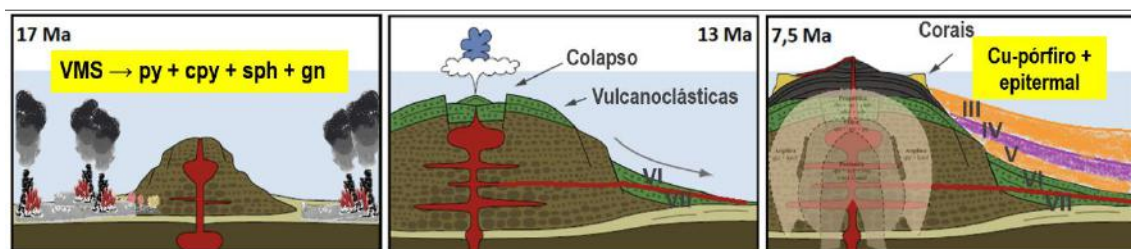
Nas unidades III e IV, há evidências do desenvolvimento de atividade hidrotermal similar à de veios epitermais, que pode estar relacionado ao sistema pórfiro no Monte Manji (ca. 7 Ma), como um estágio final de circulação de fluidos na bacia.

Os resultados da expedição 350 também corroboram com a circulação de fluidos modificados na bacia. As evidências são mostradas nos perfis de salinidade que indicam desvios em relação à água do mar, nos perfis de Li e Sr (Fig. 38) que sugerem fluidos de alta temperatura, nas modificações das propriedades físicas (*e.g.* aumento da porosidade) no intervalo entre 780 e 1200 m.a.f.o. e a ocorrência da transição sulfato-metano em profundidade anômala (Tamura *et al.*, 2015b).



**Figura 38.** Perfis de salinidade, Li e Sr de análise geoquímica de água intersticial. As linhas verticais tracejadas nos perfis indicam composições da água do mar segundo a “*International Association for the Physical Sciences of the Oceans*”. A linha tracejada horizontal marca a profundidade onde houve troca de ferramenta de perfuração. APC = *Advanced Piston Coring*; XCB = *Extended Core Barrel*; RCB = *Rotary Core Barrel*. Modificado de Tamura *et al.* (2015b).

A evolução da bacia Enpo-Manji e a relação com os eventos hidrotermais foram resumidos em um modelo ilustrado na Figura 39. Em 17 Ma, durante o estágio inicial do vulcanismo das cadeias de montes submarinos do *rear arc*, ocorreu uma atividade hidrotermal similar à observada no desenvolvimento de depósitos do tipo VMS, com precipitação de sulfetos em fumarolas negras e brancas. Estes sulfetos foram transportados e depositados nas unidades da base do furo U1437 com idades entre ~15 e 7,5 Ma. Em ~7,5 Ma ocorre atividade vulcânica no Monte Manji e mineralização do tipo cobre-pórfiro. Os litoclastos de andesito com alteração potássica são erodidos e depositados nas unidades com idades coerentes, e um estágio final de circulação de fluidos do sistema pórfiro desenvolve características de alteração hidrotermal similar a de veios epitermais nas unidades III e IV.



**Figura 39.** Estágios de evolução do vulcanismo e sedimentação da bacia Enpo-Manji e relações temporais com diferentes tipos de atividade hidrotermal.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Berner, R. A. 1981. A new geochemical classification of sedimentary environments. *J. Sediment. Petrol.*, 51: 359–365.
- Berner, R. A. 1984. Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 605–615.
- Busby, C. J., Tamura, Y., Blum, P., Guèrin, G., Andrews, G. D. M., Barker, A. K., Berger, J.L. R., Bongiolo, E. M., Bordiga, M., DeBari, S. M., Gill, J. B., Hamelin, C., Jia, J., John, E.H., Jonas, A.-S., Jutzeler, M., Kars, M. A. C., Kita, Z. A., Konrad, K., Mahony, S. H., Martini, M., Miyazaki, T., Musgrave, R. J., Nascimento, D. B., Nichols, A. R. L., Ribeiro, J.M., Sato, T., Schindlbeck, J. C., Schmitt, A. K., Straub, S. M., Vautravers, M. J., Yang, Y. 2017. The missing half of the subduction factory: Shipboard results from the Izu rear arc, IODP expedition 350: *International Geology Review*, p. 1–32.
- Canfield, D. E., Berner, R. A. 1987. Dissolution and pyritization of magnetite in anoxic marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: 645–659.
- Droop, G. T. R. 1987. A general equation for estimating Fe<sup>3+</sup> concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analysis, using stoichiometric criteria. *Mineralogical Magazine*, 51: 431-435.
- Fischer, R. V. 1966. Rocks composed of volcanic fragments. *Earth Science Reviews*, 1: p. 287-298.
- Hall, C. E., Gurnis, M., Sdrolias, M., Lavier, L. L., Dietmar Müller, R. 2003. Catastrophic initiation of subduction following forced convergence across fracture zones. *Earth and Planetary Science Letters*, 212: 15–30.
- Hochstaedter, A. G., Gill, J. B., Taylor, B., Ishizuka, O., Yuasa, M., Morita, S. 2000. Across-arc geochemical trends in the Izu-Bonin arc: constraints on source composition and mantle melting. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 105: 495–512.
- Hochstaedter, A., Gill, J., Peters, R., Broughton, P., Holden, P., Taylor, B. 2001. Across-arc geochemical trends in the Izu-Bonin arc: contributions from the subducting slab. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2: 10-19.
- Iizasa, K., Fiske, R. S., Ishizuka, O., Yuasa, M., Hashimoto, J., Ishibashi, J., Koyama, S. 1999. A Kuroko-type polymetallic sulfide deposit in a submarine silicic caldera. *Science*, 283: 975-977.
- Iizasa, K., Sasaki, M., Matsumoto, K., Shiokawa, S., Tanahashi, M. 2004. A first extensive hydrothermal field associated with Kuroko-type deposit in a silicic submarine caldera in a nascent rift zone, Izu-Ogasawara (Bonin) Arc, Japan. *In OCEANS'04. MTTs/IEEE TECHNO-OCEAN'04*, 2: 991-996.
- Ishizuka, O., Uto, K., Yuasa, M., and Hochstaedter, A. G. 1998. K-Ar ages from seamount chains in the back-arc region of the Izu-Ogasawara arc. *Island Arc*, 7: 408–421.



- Ishizuka, O., Yuasa, M., Uto, K. 2002. Evidence of porphyry copper-type hydrothermal activity from a submerged remnant back-arc volcano of the Izu-Bonin arc: implications for the volcanotectonic history of back-arc seamounts. *Earth and Planetary Science Letters*, 198: 381–399.
- Ishizuka, O., Uto, K., Yuasa, M. 2003. Volcanic history of the back-arc region of the Izu-Bonin (Ogasawara) arc. In Larter, R.D., and Leat, P.T. (Eds.), *Tectonic and Magmatic Processes. Geological Society Special Publication*, 219: 187–205.
- Ishizuka, O., Taylor, R.N., Milton, J.A., Nesbitt, R.W., Yuasa, M., Sakamoto, I. 2006. Variation in the mantle sources of the northern Izu arc with time and space—constraints from high-precision Pb isotopes. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 156: 266–290.
- Ishizuka, O., Taylor, R. N., Yuasa, M., Ohara, Y. 2011. Making and breaking an island arc: a new perspective from the Oligocene Kyushu-Palau arc, Philippine Sea. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 12: 1-40.
- Kars, M., Musgrave, R. J., Hoshino, T., Jonas, A.-S., Bauersachs, T., Inagaki, F., Kodama, K. 2018. Magnetic mineral diagenesis in a high temperature and deep methanic zone in Izu rear arc marine sediments, northwest Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 123: 8331–8348.
- Kato, A., Fujiki, Y., 1969. The occurrence of stannoidites from the xenothermal ore deposits of the Akenobe, Ikuno, and Tada mines, Hyogo Prefecture, and Fukoku mine, Kyoto Prefecture, Japan. *Mineralogical Journal*. 5: 417-433.
- Kawamura, N., Ishikawa, N., Torii, M., 2012. Diagenetic alteration of magnetic minerals in Labrador Sea sediments (IODP sites U1305, U1306, and U1307). *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 13: 1-16.
- Knittel, K., Boetius, A., 2009. Anaerobic oxidation of methane: progress with an unknown process. *Annu. Rev. Microbiol.*, 63: 311–334.
- Machida, S., and Ishii, T., 2003. Backarc volcanism along the en echelon seamounts: the Enpo Seamount chain in the northern Izu-Ogasawara arc. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 4: 1 – 20.
- Machida, S., Ishii, T., Kimura, J.-I., Awaji, S., Kato, Y., 2008. Petrology and geochemistry of cross-chains in the Izu-Bonin back arc: three mantle components with contributions of hydrous liquids from a deeply subducted slab. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 9: 1 – 31.
- Mücke, A., Chaudhuri, J.N.B., 1991. The continuous alteration of ilmenite through pseudorutile to leucoxene. *Ore Geology Reviews*, 6: 25-44.
- Musgrave, R. J., Kars, M., Veja, M. E., 2019. Progressive and punctuated magnetic mineral diagenesis: the rock magnetic record of multiple fluid inputs and progressive pyritization in a volcano-bounded basin, IODP Site U1437, Izu rear arc. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 124: 1 – 22.
- Okino, K., Matsuda, K., Christie, D.M., Nogi, Y., Koizumi, K., 2004. Development of oceanic detachment and asymmetric spreading at the Australian-Antarctic Discordance. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 5: 1 – 22.

- Petersen, N., Vali, H., 1987. Observation of shrinkage cracks in ocean floor titanomagnetites. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 46: 197–205
- Roberts, A. P., & Weaver, R. (2005). Multiple mechanisms of remagnetization involving sedimentary greigite (Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>). *Earth and Planetary Science Letters*, 231: 263–277.
- Roberts, A. P. (2015). Magnetic mineral diagenesis. *Earth-Science Reviews*, 151: 1–47.
- Shikazono, N. 2003. *Geochemical and tectonic evolution of arc-barckarc hydrothermal systems: implication for the origin of Kuroko and epithermal vein-type mineralizations and the global geochemical cycle*. Ed. Elsevier, 463p.
- Smirnov, A. V., Tarduno, J. A., 2000. Low-temperature magnetic properties of pelagic sediments (Ocean Drilling Program Site 805C): tracers of maghemitization and magnetic mineral reduction. *J. Geophys. Res.*, 105: 16457–16471.
- Smith, G. A. & Landis, C. 1995. Intra-arc basins. In Busby, C.J., and Ingersoll, R.V. (Eds.), *Tectonics of Sedimentary Basins*: Oxford (Blackwell Science Publishing), 263–298.
- Stern, R. J., Fouch, M. J., Klemperer, S. 2003. An overview of the Izu-Bonin-Mariana subduction factory. In Eiler, J. (Ed.), *Inside the Subduction Factory. Geophysical Monograph*, 138: 175–222.
- Tamura, Y. & Tatsumi, Y., 2002. Remelting of an andesitic crust as a possible origin for rhyolitic magma in oceanic arcs: an example from the Izu-Bonin arc. *Journal of Petrology*, 43: 1029–1047.
- Tamura, Y., Tani, K., Ishizuka, O., Chang, Q., Shukuno, H., Fiske, R.S., 2005. Are arc basalts dry, wet, or both? Evidence from the Sumisu Caldera Volcano, Izu-Bonin arc, Japan. *Journal of Petrology*, 46: 1769–1803.
- Tamura, Y., Tani, K., Chang, Q., Shukuno, H., Kawabata, H., Ishizuka, O., Fiske, R.S., 2007. Wet and dry basalt magma evolution at Torishima Volcano, Izu-Bonin arc, Japan: the possible role of phengite in the downgoing slab. *Journal of Petrology*, 48: 1999–2031.
- Tamura, Y., Busby, C., Blum, P. 2013. Izu-Bonin-Mariana Rear Arc: the missing half of the subduction factory. *International Ocean Discovery Program Scientific Prospectus*, 350.
- Tamura, Y., Busby, C. J., Blum, P., Guèrin, G., Andrews, G. D. M., Barker, A. K., Berger, J. L. R., Bongiolo, E. M., Bordiga, M., DeBari, S. M. , Gill, J. B., Hamelin, C., Jia, J., John, E. H., Jonas, A.-S., Jutzeler, M., Kars, M. A. C., Kita, Z. A., Konrad, K., Mahony, S. H., Martini, M., Miyazaki, T., Musgrave, R. J., Nascimento, D. B., Nichols, A. R. L., Ribeiro, J. M., Sato, T., Schindlbeck, J. C., Schmitt, A. K., Straub, S. M., Vautravers, M. J., Yang, Y. 2015a. Expedition 350 Summary. In: Tamura, Y., Busby, C. J., Blum, P., and the Expedition 350 Scientists, *Proceedings of the International Ocean Discovery Program. Expedition 350: Izu-Bonin-Mariana Rear Arc. International Ocean Discovery Program, College Station, TX.*

- Tamura, Y., Busby, C. J., Blum, P., Guèrin, G., Andrews, G. D. M., Barker, A. K., Berger, J. L. R., Bongiollo, E. M., Bordiga, M., DeBari, S. M., Gill, J. B., Hamelin, C., Jia, J., John, E. H., Jonas, A.-S., Jutzeler, M., Kars, M. A. C., Kita, Z. A., Konrad, K., Mahony, S. H., Martini, M., Miyazaki, T., Musgrave, R. J., Nascimento, D. B., Nichols, A. R. L., Ribeiro, J. M., Sato, T., Schindlbeck, J. C., Schmitt, A. K., Straub, S. M., Vautravers, M. J., Yang, Y. 2015b. Site U1437. In: Tamura, Y., Busby, C. J., Blum, P., and the Expedition 350 Scientists, *Proceedings of the International Ocean Discovery Program. Expedition 350: Izu-Bonin-Mariana Rear Arc. International Ocean Discovery Program, College Station, TX.*
- Tamura, Y., Busby, C. J., Blum, P., Guèrin, G., Andrews, G. D. M., Barker, A. K., Berger, J. L. R., Bongiollo, E. M., Bordiga, M., DeBari, S. M., Gill, J. B., Hamelin, C., Jia, J., John, E. H., Jonas, A.-S., Jutzeler, M., Kars, M. A. C., Kita, Z. A., Konrad, K., Mahony, S. H., Martini, M., Miyazaki, T., Musgrave, R. J., Nascimento, D. B., Nichols, A. R. L., Ribeiro, J. M., Sato, T., Schindlbeck, J. C., Schmitt, A. K., Straub, S. M., Vautravers, M. J., Yang, Y. 2015c. Expedition 350 Methods. In: Tamura, Y., Busby, C. J., Blum, P., and the Expedition 350 Scientists, *Proceedings of the International Ocean Discovery Program. Expedition 350: Izu-Bonin-Mariana Rear Arc. International Ocean Discovery Program, College Station, TX.*
- Taylor, B. 1992. Rifting and the volcanic-tectonic evolution of the Izu-Bonin-Mariana arc. In: B. Taylor, K. Fujioka *et al.* (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, College Station, TX*, 126: 627–651.
- Testa, F. J., Cooke, D. R., Zhang, L., Mas, G. R., 2016. Bismoclite (BiOCl) in the San Francisco de los Andes Bi-Cu-Au deposit, Argentina. First occurrence of a bismuth oxychloride in a magmatic-hydrothermal breccia pipe and its usefulness as an indicator phase in mineral exploration. *Minerals*, 6: 1 – 22.
- Tollstrup, D., Gill, J., Kent, A., Prinkey, D., Williams, R., Tamura, Y., Ishizuka, O., 2010. Across-arc geochemical trends in the Izu-Bonin arc: contributions from the subducting slab, revisited. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 11: 1 – 27.
- Torii, M., 1997. Low-temperature oxidation and subsequent downcore dissolution of magnetite in deep-sea sediments, ODP Leg 161 (western Mediterranean). *J. Geomagn. Geoelectr.*, 49, 1233–1245.
- Treude, T., Niggemann, J., Kallmeyer, J., Wintersteller, P., Schubert, C. J., Boetius, A., Jørgensen, B. B., 2005. Anaerobic oxidation of methane in the sulfate-methane transition along the Chilean continental margin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69: 2767–2779.
- Wentworth, C.K. (1922). A scale of grade and class terms for clastic sediments. *Journal of Geology*, 30: 377–392.
- Whittaker, J.M., Müller, R.D., Leitchenkov, G., Stagg, H., Sdrolias, M., Gaina, C., Goncharov, A., 2007. Major Australian-Antarctic plate reorganization at Hawaiian-Emperor Bend time. *Science*, 318: 83–86.
- Yamazaki, T., Stern, R. J. (1997). Topography and magnetic vector anomalies in the Mariana Trough. *JAMSTEC Deep Sea Research*, 13: 31–45.











Unidade V			
	1294,06		
Elementos			
O	29,57	34,24	30,15
Si	4,58	5,49	5,89
Ti	5,95	7,64	6,87
Al	0,00	0,00	0,00
Fe	48,16	44,50	45,82
Mn	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,00
Na	0,00	0,00	0,00
Cr	0,00	0,00	0,00
S	0,00	0,00	0,00
Total	88,26	91,87	88,73
Óxidos normalizados			
SiO <sub>2</sub>	11,87	14,22	15,03
TiO <sub>2</sub>	12,02	15,45	13,68
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00
FeO	76,11	70,33	71,30
MnO	0,00	0,00	0,00
MgO	0,00	0,00	0,00
CaO	0,00	0,00	0,00
Na <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00
SO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00
Total	100	100	100