

**Ferromanganese crusts from the seamounts north
of the Madeira Island: composition, origin and
paleoceanographic conditions**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades

Dr. rer. nat.

an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Christian-
Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Susana Bolhão Muiños

Kiel, 2015

Referent:

Prof. Dr. Martin Frank

Koreferent:

Prof. Dr. Anton Eisenhauer

Tag der Disputation:

18. März 2015

Zum Druck genehmigt:

Kiel, 18 März, 2015

gez., Der Dekan

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Doktorarbeit selbständig und ohne Zuhilfenahme unerlaubter Hilfsmittel erstellt habe. Weiterhin versichere ich, dass der Inhalt dieser Arbeit weder in dieser, noch in veränderter Form, einer weiteren Prüfungsbehörde vorliegt. Ferner versichere ich, dass die Arbeit unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden ist.

Susana Bolhão Muiños

In Ode Marítima, Álvaro de Campos

In Maritime Ode, Álvaro de Campos

To my Father,

Acknowledgements

First, I would like to express my gratitude to my supervisor Prof. Dr. Martin Frank for accepting me as PhD student and for all his guidance, teaching, incentive, friendship, and enormous patience throughout all these years. Vielen herzlichen Dank!

I also want to sincerely thank my co-supervisors: Dr. James Hein and Dr. Fátima Abrantes. Jim, thank you very much for your support, teachings, friendship, and the amazing time I spent in sunny California. Doutora Fátima, muito obrigada por me ter “adoptado” e por me ter dado todo o seu apoio, amizade e compreensão ao longo destes anos.

Un agradecimiento especial también para Dr. Susana Martín Lebreiro por su apoyo y supervisión durante el primer par de años de la tesis doctoral. Muchas Gracias!

I acknowledge the chief-scientists, the onboard scientific teams, and the funding agencies of Meteor M51/1, Tore-Madeira and TTR-11 cruises for kindly providing me with the samples that made this study possible.

To those that directly helped in the analytical work: Brian Haley, Claudia Ehlert, Roland Stumpf, Jutta Heinz, Rachel Dunham, Tracey Conrad, thank you very much!

I express my gratitude to Dr. José Hipólito Monteiro and Dr. Luís Gaspar: You are responsible for my beginning in the marine authigenic minerals' field. Thank you for always being available and for believing in me.

To Dr. Antje Voelker I would like to express my sincere thanks for the readiness, availability, support, and help every time needed.

I must also thank the scientists who helped me and with whom I had fruitful discussions during my PhD work: Dr. Jürgen Fischer, Dr. Lothar Stramma, Prof. Dr. Francis E. Grousset, Prof. Dr. Michael Staubwasser. Prof. Luís M. Pinheiro, Prof. Dr. Luísa Duarte, Eng^o Luís Martins, Eng^o Silva Lopes, and Dr. Vieira Silva are also acknowledged.

I acknowledge the financial support from the Portuguese Foundation for Science and Technology (FCT) through fellowship grant SFRH/BD/22263/2005 (co-financed by POCI 2010/EU), project PDCT/MAR/56823/2004-CROSTAS, and travel support through the bilateral cooperation program (GRICES/DAAD).

Additional financial support was provided by Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG) and by Instituto Português do Mar e da Atmosfera (IPMA) fellowships. I thank Dr. Nuno Lourenço and Dr. Pedro Terrinha for their support during the final months while completing my thesis.

Thanks go to my colleagues from GEOMAR for the welcoming environment and for help, especially to Rina, Helena, Joana, Nabil, Karen, and Basak for their companionship, help and support during my stays in Kiel.

I also highly appreciate the support, incentive and friendship throughout all these years of my colleagues from the DivGM (and formerly DGM/UGM), in particular to Mário, Pedro, Margarida, Vasco, and Cristina.

To all my friends thank you for always being present and available and making my life full of joy. Thanks for the friendship, companionship, listening, good laughs, and for the not so good moments also. Obrigada!

Last but not least: To my family, thank you very much for all. You are amazing! To my sweet niece thank you very much for the overwhelming hugs and for making me notice the simplicity of life. A special word goes to my parents and Ricardo: Thank you for all your infinite love, support, strength, understanding, patience ... There are not enough words to express my gratitude. I would never have reached this far without you. I dedicate this work to my father, who sadly could not physically accompany me until the end of this journey, but who always has been and will be present in my days.

To you my beloved baby, thank you for enduring these last hectic days and for giving me the strength needed to finish this chapter of my(our) life(s). I am wishful for having you in my arms!

Abstract

Ferromanganese oxyhydroxides in the oceans occur as nodules, crusts, and massive beds. They can be classified as diagenetic, hydrogenetic, hydrothermal, and mixed-type deposits. Studies carried out on northeast Atlantic seamounts indicate the prevailing presence of ferromanganese deposits of hydrogenetic origin. Hydrogenetic ferromanganese crusts (Fe-Mn crusts) form by the direct precipitation, on hard-rock substrates, of colloidal hydrated metal oxides that are scavenged from the water column. The hydrogenetic precipitation promotes the enrichment of Fe-Mn crusts in trace metals, most of which are of economic interest, such as Co, Ni, Te, rare earth elements, and platinum-group elements, among others. Beyond their economic potential Fe-Mn crusts are considered condensed stratigraphic sections and proxy records obtained from crusts can be used as indicators of the oceanic and climatic history of the past 75 Ma.

The present work aims to study ferromanganese deposits from the northeast Atlantic Ocean in an integrated way, considering them both as paleoceanographic archives and as potentially economic resources.

Chapter III deals with the reconstruction of the isotopic composition of water masses from the northeast Atlantic. In this study three Fe-Mn crusts, distributed over a water depth profile comprising the present-day depths of Mediterranean Outflow Water (MOW) and North East Atlantic Deep Water (NEADW), were analyzed and new time series of the lead (Pb) and neodymium (Nd) isotope evolution of northeast Atlantic water masses over the past 15 Ma are presented. The similarity between the Pb and Nd time series patterns of the studied crusts of the northeastern with those of the northwestern Atlantic over the past 4 Ma shows that there has been efficient mixing between the two basins. However, the changes occurred 1-3 Ma earlier in the eastern basin indicating that the northeastern Atlantic led the major change in Pb and Nd isotope composition, probably due to an efficient export of Labrador Sea Water to the eastern Atlantic *via* a northern route such as across the Charlie-Gibbs Fracture Zone rather than through the equatorial fractures zones. The Pb

isotope evolution during the Pliocene-Pleistocene can be explained by a mixture between two principal end-members corresponding to MOW and NEADW. The invariant Pb isotope composition of the shallowest crust, which grew within the present-day MOW, however, indicates that external sources such as Saharan dust are likely to have played a role as well.

In order to obtain information on the external sources and the climatic changes in weathering inputs contributing to the study area over the past ~12 Ma, the findings of Chapter III are revisited in Chapter IV but considering the radiogenic isotope composition of Pb, Nd and Sr in the detrital fraction of 31 crust surfaces scrapings, 15 samples from depth profiles of 3 selected crusts for time-series studies, and 6 accompanying sediment samples. These data provided information on the detrital inputs showing that the sources of detrital material contributing to the northeast Atlantic over the last ~12 Ma comprise essentially North African sources. More importantly, the data reveal that the prevailing climatic conditions have not changed significantly over the past ~12 Ma.

The study of the composition and considerations of the resource potential of the deposits from the study area is the subject of Chapter V. Eighteen deep-sea Fe-Mn crusts from 10 seamounts in the northeast Atlantic were studied. Based on the mineralogical and chemical compositions, the studied crusts are typical hydrogenetic crusts adjacent to continental margins and exhibit a Co+Cu+Ni maximum of 0.96 wt%. Platinum-group element contents analyzed for five samples showed Pt contents from 153 to 512 ppb. The study of the enrichment of trace metals of economic interest in Fe-Mn crusts is of specific interest for the evaluation of the resource potential of these deposits. Tonnages for specific metals in chosen areas, in and adjacent to the Portuguese Exclusive Economic Zone, were calculated. The results indicate that the study area is comparable to parts of the central Pacific Ocean indicating that these Atlantic deposits may be an important future resource.

This integrated study demonstrates the potential of Fe-Mn crusts for the study of paleoclimatic and paleoceanographic changes in the northeast Atlantic over the last ~15 Ma, and the importance that these deposits might represent in the future as potential sources of critical metals.

Kurzfassung

Eisen-Mangan-Oxyhydroxide kommen im Weltmeer als Knollen, Krusten und massive Ablagerungen in Sedimenten vor. Sie werden als diagenetische, hydrogenetische oder Mischtyp-Ablagerungen klassifiziert. Studien an Tiefseebergen im Nordostatlantik belegen überwiegend Eisenmanganablagerungen hydrogenetischen Ursprungs. Hydrogenetische Eisen-Mangan-(Fe-Mn)-Krusten bilden sich auf harten Untergründen als direkte Ausfällungen kolloidaler, hydratisierter Metalloxide aus der Wassersäule. Hydrogenetische Bildungsmechanismen fördern die Anreicherung von Spurenelementen in den Fe-Mn-Krusten, von denen Co, Ni, Ti, seltene Erden oder Elemente der Platingruppe, von wirtschaftlichem Interesse sind. Zusätzlich zu ihrem wirtschaftlichen Potenzial stellen Fe-Mn-Krusten kondensierte, stratigraphische Aufzeichnungen dar und Zeitserien von Parametern, die in den Krusten archiviert wurden, sind Anzeiger der ozeanischen und klimatischen Geschichte der letzten 75 Millionen Jahre.

Die vorliegende Studie basiert auf Eisen-Manganablagerungen aus dem nordöstlichen Atlantik und integriert paläoozeanographische Aufzeichnungen und potentielle wirtschaftliche Ressourcen.

Das dritte Kapitel behandelt die Rekonstruktion der isotopischen Zusammensetzung der Wassermassen im Nordostatlantik. In dieser Studie wurden drei Fe-Mn-Krusten, die ein Tiefenprofil durch die heutige Ausdehnung des Mittelmeeraustromwasser (MOW) und des nordostatlantischen Tiefenwassers (NEADW) bilden, untersucht und neue Zeitserien der Blei-(Pb)- und Neodym (Nd)-Isotopie nordostatlantischer Wassermassen während der letzten 15 Millionenjahre präsentiert. Die Ähnlichkeiten zwischen den Pb- und Nd-Zeitserien der untersuchten Krusten aus dem Nordostatlantik und aus dem Nordwestatlantik belegen eine effektive Mischung der Wassermassen beider Becken während der letzten 4 Millionen Jahre. Allerdings traten signifikante Änderungen im östlichen Becken 1-3 Millionen Jahre früher ein, was nahelegt, daß sich die Ursachen einschneidender Änderungen der Pb und Nd-Isotopenzusammensetzung im Nordostatlantik

unmittelbarer auswirkten, wahrscheinlich aufgrund eines effizienten Exports von Labradorseewasser in den Ostatlantik über eine direkte nördliche Route wie die Charlie-Gibbs Störungszone anstatt über die äquatoriale Bruchzonen. Die Pb-Isotopenentwicklung während des Plio-Pleistozäns läßt sich durch die Mischung zweier Endglieder, dem MOW und dem NEADW, erklären. Die stabile, unveränderte Pb-Isotopenzeitserie der Kruste aus der niedrigsten Wassertiefe, die im heutigen Tiefenbereich des MOW wuchs, zeigt allerdings, daß externe Quellen wie Saharastaub wahrscheinlich ebenfalls eine Rolle spielten.

Die Ergebnisse des dritten Kapitels werden im vierten wieder aufgegriffen, um Informationen über die externen Quellen und klimabedingte Änderungen im Erosionseintrag in das Untersuchungsgebiet während der letzten 12 Millionen Jahre zu erhalten. Dafür wurden die Verhältnisse der radiogenen Isotope Pb, Nd und Sr in der detritischen Fraktion der Oberflächen von 31 Krusten, die durch Abkratzen der Krustenoberfläche gewonnen wurden, in 15 Proben aus Tiefenprofilen der drei für Zeitserienanalysen ausgewählten Krusten und in 6 benachbarten Sedimentproben bestimmt. Die Daten zum Detrituseintrag zeigen, daß die Quellen des detritischen Materials, das während der letzten ca. 12 Millionen Jahre in den Nordostatlantik eingetragen wurde, überwiegend in Nordafrika lagen. Als wichtiges Ergebnis belegen die Daten, daß sich die vorherrschenden Klimabedingungen während der letzten ca. 12 Millionen Jahre nicht signifikant geändert haben.

Kapitel V behandelt die geochemische Zusammensetzung der Ablagerungen im Untersuchungsgebiet im Hinblick auf ihr Lagerstättenpotenzial. Achtzehn Tiefsee-Fe-Mn-Krusten von 10 submarinen Bergen des Nordostatlantiks wurden untersucht. Aufgrund ihrer mineralogischen und geochemischen Zusammensetzungen sind die untersuchten Krusten typische hydrogenetische Krusten wie sie auf Kontinentalhängen gefunden werden und haben Co+Cu+Ni-Maximalkonzentrationen von 0.96 Gewichtsprozent. Elemente der Platingruppe, die für fünf Proben bestimmt wurden, zeigen Pt-Gehalte von 153 bis 512 ppb. Die Studie zur Anreicherung von Spurenelementen in den Fe-Mn-Krusten, die von wirtschaftlichem Interesse sind, ist von direkter Bedeutung für die Einschätzung des Ressourcenpotenzials dieser Ablagerungen. Förderleistungen für bestimmte Metalle wurden für ausgewählte Gebiete innerhalb und in Nachbarschaft zur exklusiven portugiesischen Wirtschaftszone berechnet. Die Ergebnisse zeigen, daß das

Untersuchungsgebiet vergleichbar zu Bereichen des zentralen Pazifiks ist und daß diese atlantischen Ablagerungen wichtige, zukünftige Ressourcen darstellen könnten.

Diese integrierte Studie veranschaulicht das Potenzial von Fe-Mn-Krusten als Archive von paläoklimatischen und paläoozeanographischen Änderungen im Nordostatlantik während der letzten ca. 15 Millionen Jahre und die Bedeutung dieser Ablagerungen als zukünftige, mögliche Quellen für wirtschaftlich bedeutende Metalle.

