UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**Mineralogia autigênica em sedimentos quaternários da Bacia de Santos:
Evidências de liberações de metano no Oceano Atlântico Sudoeste**

RAFAELA CARDOSO DANTAS

Orientador: Prof. Dr. Luigi Jovane

São Paulo

2021

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**Mineralogia autigênica em sedimentos quaternários da Bacia de Santos:
Evidências de emissões de metano no Oceano Atlântico Sudoeste**

RAFAELA CARDOSO DANTAS

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de mestre em Ciências

Área de concentração: Recursos Minerais e Meio Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Luigi Jovane

São Paulo

2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Serviço de Biblioteca e Documentação do IGc/USP

Ficha catalográfica gerada automaticamente com dados fornecidos pelo(a) autor(a)
via programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de catalogação da publicação:

Sonia Regina Yole Guerra - CRB-8/4208 | Anderson de Santana - CRB-8/6658

Cardoso Dantas, Rafaela Mineralogia autigênica
em sedimentos quaternários da Bacia de Santos:
Evidências de emanções de metano no Oceano
Atlântico Sudoeste / Rafaela Cardoso Dantas;
orientador Luigi Jovane. -São Paulo, 2021.
58 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-
Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia) --
Instituto de Geociências, Universidade de São
Paulo, 2021.

1. emanção de metano. 2. diagênese. 3. pirita.
4. gipsita. 5. Oceano Atlântico Sul. I. Jovane,
Luigi, orient. II. Título.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

Mineralogia autigênica em sedimentos quaternários da bacia de Santos: Evidências de liberações de metano no Oceano Atlântico Sudoeste

RAFAELA CARDOSO DANTAS

Orientador: Prof. Dr. Luigi Jovane

Dissertação de Mestrado

Nº 875

COMISSÃO JULGADORA

Dr. Luigi Jovane

Dra. Cátia Fernandes Barbosa

Dr. Martino Giorgioni

SÃO PAULO
2021

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família por sempre me apoiar em minhas escolhas, incentivar e acreditar em mim. Sem o amor e o apoio de vocês, eu nada seria.

Ao meu orientador Dr. Luigi Jovane, pela oportunidade, pela confiança e pelo incentivo que foram fundamentais para a construção e conclusão desta dissertação de mestrado.

Aos meus amigos e colegas do CORE, cuja convivência, conversas e apoio foram essenciais no decorrer deste trabalho.

Aos técnicos do Instituto Oceanográfico (IO-USP) por todo o apoio durante as análises. À Prof^a Dr^a. Karen Costa pelas dicas preciosas em relação à bioestratigrafia e ao Dr. Sandro Petró pela grande ajuda na identificação dos foraminíferos.

A todos os meus amigos que me incentivaram a entrar no mestrado e que acompanharam de perto esse processo. Um agradecimento especial a Pepita, Tito, Eric, Fernando, Ronaldo, Marcela, Sandra, Michelle, Carol, Linda, Muhammad, Stephanie, Ricardinho e Maromba pela parceria, amizade, risadas e apoio de sempre.

Agradeço também a todos os que de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram para a conclusão desta dissertação de mestrado.

"Change is the essential process of all existence."

Spock

RESUMO

Uma associação mineralógica autigênica formada por pirita e gipsita foi encontrada em sedimentos marinhos em um testemunho coletado no talude continental da Bacia de Santos, Margem Continental Brasileira. Os cristais de pirita ocorrem principalmente como concreções tubulares formadas por agregados de framboides e os cristais de gipsita ocorrem majoritariamente como rosetas. A ocorrência conjunta desses minerais denota um ambiente marinho pobre em oxigênio que é típico de ambientes de emanções de gases, como o metano. Medidas de susceptibilidade magnética e de concentrações de elementos traço em amostra total também caracterizaram as condições de deposição e identificaram processos diagenéticos e condições redox do sistema. Nesta região do Oceano Atlântico, um campo de *pockmarks* com liberação de metano durante o Último Máximo Glacial (UMG) já havia sido reconhecido. As condições para a formação desses minerais, bem como a sua morfologia, indicam os efeitos de processos biogeoquímicos consistentes com ambientes de emissão de gases. Dessa forma, estes dados podem fornecer novas evidências sobre a ocorrência de uma atividade de gás metano no passado desta região.

Palavras-chave: emissão de metano, diagênese, pirita, gipsita, Oceano Atlântico Sul

ABSTRACT

An association of authigenic pyrite and gypsum has been found in deep-sea sediments from a core retrieved on the continental slope of the Santos Basin, South Atlantic. Pyrite occur mainly as tubular concretions formed by aggregates of framboids and gypsum crystals as rosettes. The concomitant occurrence of these minerals denotes an oxygen-poor marine environment which is typical of gas seepage environments. Magnetic susceptibility and redox sensitive trace elements concentrations in bulk sediments are also used to characterize the depositional conditions, diagenetic processes, and the redox conditions of the site. In this region, a pockmark field with methane release activity during the Last Glacial Maximum has already been recognized. The conditions for the formation of these minerals, as well as their morphology, indicate the effect of biogeochemical processes consistent with gas seepage environments. Therefore, our data can provide new evidence about the occurrence of a past gas activity in this area.

Keywords: methane seepage, diagenesis, pyrite, gypsum, South Atlantic Ocean

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS.....	16
2.1 Objetivo Geral	16
2.2 Objetivos Específicos.....	16
3 ÁREA DE ESTUDO	17
3.1 Contexto Geológico	17
3.1.1 Sedimentação quaternária na margem continental sudeste	19
3.2 Contexto Oceanográfico	21
3.3 <i>Pockmarks</i> e Emissões de Metano na Margem Continental Brasileira.....	22
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
4.1 Abertura e amostragem do testemunho	24
4.2 Bioestratigrafia	24
4.3 Morfologia dos Minerais Autigênicos.....	26
4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (MEV/EDS).....	26
4.3.2 Método de diâmetro dos framboides	26
4.4 Susceptibilidade Magnética	27
4.5 Elementos Traço	28
5 RESULTADOS.....	30
5.1 Descrição do Testemunho	30
5.2 Bioestratigrafia	31
5.3 Morfologia dos Minerais Autigênicos.....	31
5.3.1 Diâmetro dos framboides de pirita	37
5.4 Susceptibilidade Magnética	38
5.5 Elementos Traço	39
6 DISCUSSÃO	42
6.1 Formação dos Minerais Autigênicos.....	42
6.1.1 Precipitação de pirita (FeS_2).....	43
6.1.2 Precipitação de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).....	45
6.2 Condições Ambientais Diagenéticas	47
6.2.1 Enriquecimento em antimônio	47
6.2.2 Condições redox.....	48
7 CONCLUSÕES	49
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50
9 APÊNDICE – Artigo submetido a revista <i>Marine and Petroleum Geology</i>	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Área de estudo e ponto de amostragem do testemunho sedimentar GC03	17
Figura 2 – Carta estratigráfica da Bacia de Santos.....	18
Figura 3 – Distribuição vertical das massas de água que atuam na região da Bacia de Santos	21
Figura 4 – Fotografia do testemunho GC03 em cores reais	30
Figura 5 – Fotomicrografias de cristais representativos de pirita e gipsita	33
Figura 6 – Fotomicrografias (MEV) de concreções tubulares de pirita	34
Figura 7 – Fotomicrografias (MEV) de cristais de gipsita	35
Figura 8 – Fotomicrografias (MEV) de feições que indicam a formação de óxidos de ferro	36
Figura 9 – Composição química das amostras obtidas por EDS.....	37
Figura 10 – Diâmetro dos framboides <i>versus</i> distribuição dos diâmetros	38
Figura 11 – Perfis de susceptibilidade magnética de baixa frequência (χ_{lf}) e dependente da frequência (χ_{fd}).....	39
Figura 12 – Fatores de enriquecimento de elementos traço.	41
Figura 13 – Esquema simplificado dos estágios diagenéticos relacionados a precipitação de pirita (I) e gipsita (II).	46
Figura 14 – Modelo diagenético simplificado para a precipitação de pirita e gipsita	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados de coleta do testemunho estudado.	24
Tabela 2 – Idades limite entre as biozonas, baseadas na estratigrafia de <i>G. menardii</i> em estudos da Bacia de Santos.....	25
Tabela 3 – Razões elementares e valores indicativos de condições redox.	29
Tabela 4 – Idades limite das biozonas e intervalos correspondentes no testemunho GC03.....	31
Tabela 5 – Parâmetros estatísticos dos framboides analisados no testemunho GC03.....	37
Tabela 6 – Concentrações de elementos traço em ppm.....	40

LISTA DE ABREVIATURAS/SIGLAS

AAF	Água Antártica de Fundo
ACAS	Água Central do Atlântico Sul
AIA	Água Intermediária Antártica
APAN	Água Profunda do Atlântico Norte
AT	Água Tropical
CB	Corrente do Brasil
CORE	Centro Oceanográfico de Registros Estratigráficos
EDS	<i>Energy Dispersive System</i>
MCB	Margem Continental Brasileira
MEV	Microcopia Eletrônica de Varredura
MIS	<i>Marine Isotope Stage</i>
NOc.	Navio Oceanográfico
OAM	Oxidação anaeróbica de metano
OAeM	Oxidação aeróbica de metano
RMS	Redução microbiana de sulfato
SM	Susceptibilidade Magnética
UCC	<i>Upper Continental Crust</i> (Crosta Continental Superior)
UMG	Último Máximo Glacial
ZTSM	Zona de transição sulfato-metano

1 INTRODUÇÃO

Os sedimentos marinhos são formados por um conjunto de componentes: litogênicos, biogênicos e autigênicos (Calvert e Pedersen, 2007). Os componentes litogênicos compreendem materiais derivados de rochas continentais intemperizadas, erodidas e transportadas para as bacias oceânicas como partículas detríticas e/ou partículas vulcanogênicas. Os constituintes biogênicos são produzidos diretamente pela atividade de organismos ou pela acumulação de fragmentos esqueléticos. Os componentes autigênicos, por sua vez, são precipitados diretamente de soluções na coluna d'água ou nos sedimentos após a deposição (Schulz e Zabel, 2006). Tal composição heterogênea torna os sedimentos marinhos detentores de informações relevantes a respeito da interação entre tectônica, clima, circulação oceânica e evolução da vida (Kastner, 1999), sendo assim valiosos para o estudo de condições ambientais dos continentes e dos oceanos no passado da Terra.

A precipitação de minerais autigênicos marinhos é resultado das mudanças que ocorrem no ambiente de deposição, como atividades biológicas e fluxo de fluidos através dos sedimentos (Boles, 1978). O estudo desses processos tem sido extensivamente utilizado para o entendimento das condições biogeoquímicas de paleoambientes marinhos (Glenn e Filippelli, 2007). Tais condições são comumente encontradas em ambientes de emanções frias no assoalho oceânico.

As emanções frias são emissões de fluidos ricos em metano que migram verticalmente da coluna sedimentar para o assoalho oceânico e águas de fundo em temperatura ambiente. Esse fenômeno é comumente observado ao longo de margens continentais em uma escala global (Cavagna et al., 1999; Campbell, 2006; Suess, 2014). Os ambientes de emanção são caracterizados por condições de escassez de oxigênio, onde o metano atua como uma fonte energética para comunidades microbianas quimiossintéticas (Ge et al., 2010). O metano é consumido nos sedimentos, na zona de transição sulfato-metano (ZTSM), através do processo de oxidação anaeróbica de metano (OAM) acoplado com a redução microbiana de sulfato (RMS). Esse processo é mediado por uma associação microbiana entre arqueobactérias metanogênicas e bactérias redutoras de sulfato (Boetius et al., 2000; Ge et al., 2010; Lin et al., 2016d, 2016a).

Esses processos metabólicos induzem mudanças significativas nos parâmetros químicos e nas condições intersticiais dos sedimentos (Hu et al., 2014), provocando a precipitação de

carbonatos e a liberação/absorção de elementos traço devido ao aumento da alcalinidade no sistema (Ge et al., 2010; Palomares et al., 2012). Além disso, esses processos favorecem a precipitação de sulfetos, a partir da reação de compostos de ferro, formando monossulfetos e posterior transformação em pirita (FeS_2) (Peckmann et al., 2001; Lin et al., 2016c; Zhang et al., 2018).

Processos diagenéticos secundários, como a oxidação da pirita, podem ocorrer nos ambientes de emanção, devido a presença de soluções intersticiais oxigenadas por atividade de bioturbação de fauna bentônica nos sedimentos. Esses eventos de oxidação posteriores, que ocorrem quando as emanções cessam, promovem a precipitação de minerais autigênicos como a gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Pierre et al., 2012; Pirlet et al., 2012; Lin et al., 2016b; Zhou et al., 2020).

A origem da gipsita é geralmente atribuída a ambientes evaporíticos em condições climáticas áridas e bacias semirrestritas, sendo raramente encontrada em sedimentos marinhos profundos, uma vez que a água do mar é insaturada em relação a esse mineral (Briskin e Schreiber, 1978; Liu et al., 2018). Entretanto, a coexistência de gipsita e pirita tem sido reportada por alguns autores como uma assembleia mineral típica de ambientes de emanções frias. O mecanismo de formação da gipsita autigênica é relacionado com a oxidação da pirita e com a evolução de depósitos de hidrocarbonetos subjacentes (Lin et al., 2016b; Pierre, 2017; Zhang et al., 2018; Zhou et al., 2020).

As emanções de metano provocam a dissolução redutiva dos minerais magnéticos detríticos primários convertendo-os em sulfetos de ferro, e consequentemente causando uma diminuição no sinal magnético dos sedimentos (Canfield e Berner, 1987; Gaikwad et al., 2021). Assim, o estudo das propriedades magnéticas de rochas e sedimentos, como a susceptibilidade magnética (SM), é muito útil para o entendimento dos processos diagenéticos que ocorrem em locais de emanções frias (Li et al., 2010; Atekwana et al., 2014) e para a localização da posição da ZTSM na coluna sedimentar (Riedinger et al., 2005).

Os elementos traço são indicadores redox relevantes e traçadores de processos geoquímicos no ambiente marinho (Ge et al., 2010; Tribovillard et al., 2012). Esses elementos são utilizados na investigação de processos diagenéticos iniciais (Haley et al., 2004; Rongemaille et al., 2011) e têm sido utilizados na reconstrução de mudanças nas fontes, composições de fluidos e nas condições redox durante a precipitação de minerais em ambientes

de emissões frias (Hu et al., 2014), visto que a liberação de metano pode causar condições subóxicas a anóxicas locais (Boetius e Wenzhöfer, 2013; Chen et al., 2020). As razões de elementos traço tais como Ni/Co, V/Cr, V/Ni, V/Sc e V/(V+Ni), são vastamente aplicadas como indicadores redox que podem avaliar as condições deposicionais, diagênese e enriquecimento de matéria orgânica em ambientes marinhos (Hatch e Leventhal, 1992; Jones e Manning, 1994; Kimura e Watanabe, 2001; Rimmer et al., 2004; Zhou e Jiang, 2009; Palomares et al., 2012; Overare et al., 2021).

As emissões de metano são geralmente associadas a estruturas de depressão circulares com diâmetros de dezenas ou centenas de metros conhecidas como *pockmarks* e assim podem ser identificadas através de dados geofísicos (Feng et al., 2018). O formato de cratera dos *pockmarks* indicam que essas estruturas são formadas a partir do escape vertical de fluidos através de sedimentos marinhos (Cathles et al., 2010).

Estudos recentes identificaram a ocorrência de campos de *pockmarks* na Margem Continental Brasileira (MCB) (Miller et al., 2015; Schattner et al., 2016; de Mahiques et al., 2017) relacionados a atividade de emissão em diferentes intervalos de tempo, como o atual (dos Santos et al., 2018) e durante o Último Máximo Glacial (Portilho-Ramos et al., 2018). Evidências bióticas de liberação de metano também foram encontradas nas bacias sedimentares de Santos e Pelotas, nas porções sudeste e sul da MCB (Sumida et al., 2004; Giongo et al., 2016).

Dentro deste contexto está inserida a presente dissertação de mestrado, que tem como proposta o estudo dos minerais autigênicos encontrados em um testemunho recuperado em uma área nas proximidades de um campo de *pockmarks* identificado previamente no talude continental da Bacia de Santos. Também é investigado se o conteúdo de elementos traço e a susceptibilidade magnética nos sedimentos podem indicar condições pós-deposicionais e diagenéticas. Ademais, é apresentada uma discussão inicial sobre a origem de pirita e gipsita autigênicas como uma evidência de paleo-emissões de metano no Oceano Atlântico Sul.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é compreender os processos pós-deposicionais e diagenéticos na Bacia de Santos ao longo do Quaternário Superior, que foram responsáveis pela precipitação de minerais autigênicos no talude continental, que evidenciam atividade de emanção de metano nesta região.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste estudo são:

- Verificar se há variações na mineralogia, nos elementos traço e na susceptibilidade magnética nos sedimentos marinhos, que são relacionáveis a processos formadores de minerais autigênicos;
- Identificar a possível relação entre minerais autigênicos e condições redox.

3 ÁREA DE ESTUDO

3.1 Contexto Geológico

A área de estudo, apresentada no mapa da Figura 1, está inserida no contexto geológico da Bacia de Santos, cuja carta estratigráfica que sintetiza sua geologia é mostrada na Figura 2. O testemunho sedimentar GC03, estudado no presente trabalho, foi coletado no talude continental da bacia.

Figura 1 – Área de estudo e ponto de amostragem do testemunho sedimentar GC03.

Figura 2 – Carta estratigráfica da Bacia de Santos (Moreira et al., 2007).

A Bacia de Santos está localizada na porção sudeste da MCB, sendo limitada ao norte com a Bacia de Campos pelo Alto de Cabo Frio e, ao sul, com a Bacia de Pelotas, pelo Alto de Florianópolis. Tem como limite leste o Platô de São Paulo e a oeste as cadeias de montanhas que compreendem a Serra do Mar e a Serra da Mantiqueira. A bacia ocupa uma área de cerca de 350.000 km² até a cota batimétrica de 3000 m, possuindo uma extensão de 800 km no sentido NE-SW em tendência paralela à linha de costa (Moreira et al., 2007, Duarte e Viana, 2007).

A origem e evolução tectônica da Bacia de Santos está associada com a ruptura do Supercontinente Gondwana que culminou na separação continental da África e da América do Sul e abertura do Oceano Atlântico Sul no Cretáceo. De acordo com Moreira et al. (2007), o arcabouço cronolitoestratigráfico da bacia pode ser dividido em três supersequências associadas à sua evolução: rifte, pós-rifte e drifte.

A fase rifte teve início no Cretáceo Inferior, sendo representada por rochas basálticas, sedimentos de leques aluviais e de ambiente lacustre das formações Camboriú, Piçarras e Itapema. A fase pós-rifte, desenvolvida no Aptiano, com o aumento gradual das incursões marinhas, é caracterizada por uma deposição de extensas camadas carbonáticas e evaporíticas, representadas, respectivamente, pelas formações Barra Velha e Ariri. A fase drifte, finalmente, é caracterizada por condições marinhas profundas e afogamento de plataforma carbonática. Esta

supersequência representa todos os sedimentos depositados do Albiano aos dias atuais, sendo constituída pelos grupos Camburi, Frade e Itamambuca (Moreira et al., 2007, Souza e Sgarbi, 2019).

A sequência sedimentar mais jovem da bacia – Sequência N50-N60 de Moreira et al. (2007) – engloba as Formações Sepetiba, Marambaia e o Membro Maresias e correspondem aos sedimentos do Plioceno e Pleistoceno cujo limite superior são os sedimentos atuais do fundo marinho. Segundo os autores, na porção plataformar ocorrem arenitos grossos a finos cinza esbranquiçados e coquinas de moluscos, briozoários e foraminíferos. Na porção do talude há predominância de sedimentos lamosos cortados por cânions e na porção bacinal ocorrem cunhas de diamictitos, lamais de água profunda e arenitos turbidíticos.

3.1.1 Sedimentação quaternária na margem continental sudeste

O Quaternário é caracterizado pela existência de várias oscilações do nível do mar, em decorrência das intercalações entre eventos glaciais e interglaciais que causaram episódios de regressões e transgressões marinhas. A influência desses eventos transgressivos e regressivos relacionados às mudanças no nível do mar foi maior que o controle morfotectônico sobre a sedimentação nesta região durante o Quaternário, especialmente durante o Último Máximo Glacial (UMG) (de Mahiques et al., 2004).

De acordo com de Mahiques et al. (2010), que utilizou como base os trabalhos anteriores de Suguio e Martin (1978), Vicalvi et al. (1978), Correa (1996), Martin et al. (2003), Conti, (2004) e Klein (2005), na margem continental do sudeste brasileiro são reconhecidas importantes mudanças do nível do mar durante o Quaternário, das quais se destacam: Transgressão Cananéia (120.000 anos, durante o Estágio Isotópico 5e - MIS 5e), o Estágio Isotópico 3 (MIS 3) entre 40.000 e 25.000 anos, o Último Máximo Glacial (18.000 anos) e a Transgressão Santos, no Holoceno.

O evento mais notável foi a regressão de proporções globais durante o Último Máximo Glacial (Regressão Wisconsiniana) em que o nível do mar regrediu a aproximadamente 130 metros abaixo da linha de costa atual, expondo a maioria das plataformas continentais do mundo a processos erosivos subaéreos. Os sistemas fluviais encontravam-se em conexão direta com a borda da plataforma, depositando sedimentos diretamente no talude, que eventualmente, eram transportados para o sopé continental via fluxos de massa (Kowsmann e Costa, 1979). Esse

evento regressivo foi seguido por três períodos de estabilização em 11.000 anos (entre -60 m e -70 m), 9.000 anos (entre -32 m e -45 m) e 8.000 anos (entre -20 m e -25 m) (Correa, 1996; de Mahiques et al., 2010).

Atualmente, a sedimentação na margem continental do sudeste brasileiro é dominada por processos hidrodinâmicos, que determinam a produtividade primária e a redistribuição de sedimentos na plataforma, devido à ausência de um aporte significativo de material fluvial (de Mahiques et al., 2004). Os processos sedimentares na plataforma continental média, externa e no talude superior são influenciados principalmente pelo fluxo da Corrente do Brasil (CB) e pela morfologia de fundo (de Mahiques et al., 2002).

O posicionamento da Serra do Mar em relação à linha de costa atual, condiciona a maioria dos sistemas de drenagem a correr para o sentido oeste, alimentando as bacias dos rios Paraná e La Plata e apenas pequenos rios são diretamente direcionados ao mar (de Mahiques et al., 2004). Não há, portanto, um aporte sedimentar de terrígenos significativo para a plataforma e talude atualmente e a plataforma é classificada como “faminta” por sedimentos (Kowsmann e Costa, 1979).

As taxas de sedimentação holocênicas na plataforma continental e no talude variam de 2 a 68 cm ka⁻¹ (de Mahiques et al., 2011) e nos setores mais ao sul da plataforma sudeste a sedimentação é fortemente influenciada pelo aporte terrígeno oriundo do Rio de La Plata, levando à formação de depocentros de lama (de Mahiques et al., 2017). A sedimentação nesta região é essencialmente terrígena, representada por areias e lamas de natureza quartzosa, predominantemente resultante do retrabalhamento de sedimentos originados em eventos de transgressão no Quaternário (Tessler, 2001). Ao sul da ilha de São Sebastião, há um aumento gradual do conteúdo de lama em direção às partes mais profundas da plataforma continental (de Mahiques et al., 2004).

Os sedimentos entre a plataforma interna e a externa variam, respectivamente, de siliciclásticos a carbonáticos e o talude, por sua vez, é caracterizado pela deposição de sedimentos hemipelágicos e turbiditos (Ferreira et al., 2012). O talude continental é caracterizado pelo predomínio de sedimentos lamosos com a ocorrência de lamas arenosas em regiões próximas à quebra da plataforma (Figueiredo e Madureira, 2004).

3.2 Contexto Oceanográfico

A margem sudeste brasileira é caracterizada pela presença de cinco massas de água de diferentes temperaturas e salinidades nos primeiros 3 km de profundidade, conforme é mostrado no esquema da Figura 3: Água Tropical - AT, Água Central do Atlântico Sul - ACAS, Água Intermediária Antártica - AIA, Água Profunda do Atlântico Norte - APAN, Água Antártica de Fundo - AAF. As águas mais superficiais, representadas pela AT e ACAS, são fortemente influenciadas pelo padrão de circulação atmosférica e são direcionadas ao sul por influência da CB, associada ao Giro Subtropical do Atlântico Sul (Duarte e Viana, 2007).

Figura 3 – Distribuição vertical das massas de água que atuam na região da Bacia de Santos (modificado de Duarte e Viana, 2007).

A CB flui para sul ao longo da MCB até a Zona de Convergência Subtropical (33-38°S), onde se une à Corrente das Malvinas e se separa da costa (Silveira et al., 2000). No contexto da Bacia de Santos, a CB flui ao longo do limite entre a plataforma continental e o talude, levando a AT a profundidades de até 200 m e a ACAS até 500 – 600 m (Duarte e Viana, 2007), desenvolvendo uma termoclina pronunciada (Tessler, 2001).

Segundo de Mahiques et al. (2004), as oscilações da CB são responsáveis por diferentes taxas de sedimentação ao longo de seu deslocamento, sendo as áreas com baixas taxas aquelas associadas ao fluxo principal da corrente, que impede a deposição sedimentar. A sedimentação na Bacia de Santos do Neógeno ao Recente é influenciada principalmente pela circulação oceânica que redistribui os sedimentos transferidos para a bacia durante os períodos de níveis

de mar alto e baixo (Duarte e Viana, 2007). De acordo com os autores, apesar do crescente conhecimento sobre os padrões oceanográficos dessa área, ainda é escasso o conhecimento sobre as influências das diferentes massas d'água que atuaram na Bacia de Santos no passado, pois a complexidade do padrão moderno de circulação dificulta a reconstrução da paleocirculação na área.

3.3 *Pockmarks* e Emissões de Metano na Margem Continental Brasileira

Pockmarks são depressões aproximadamente circulares formadas em locais de escape de fluidos no fundo do oceano. Essas estruturas são localizadas em áreas de ocorrência de gases em sedimentos próximos da superfície e podem indicar presença de petróleo, sendo, portanto, de grande interesse para a exploração de gás e óleo. Além disso, são considerados pontos de descarga de gases de efeito estufa, tendo também importantes implicações climáticas (Cathles et al., 2010).

Na Margem Continental Brasileira foram reconhecidos campos de *pockmarks* com possíveis ocorrências de acumulação de hidrato de gás e zonas de fluxo de metano. Importantes ocorrências foram comprovadas por Miller et al. (2015) no Cone do Rio Grande, na Bacia de Pelotas. Esses autores reportaram a presença de gás metano em testemunhos coletados no campo de *pockmarks*. Posteriormente, Giongo et al. (2016) demonstraram a ocorrência de comunidades bióticas baseadas em quimiossíntese em *pockmarks* na mesma bacia sedimentar, evidenciando a ocorrência de emissões de gases.

No contexto da Bacia de Santos, Sumida et al. (2004) relataram a presença de organismos típicos de ambientes redutores em um levantamento realizado em *pockmarks* indicando a possibilidade de emissões de gases na bacia. Posteriormente, Schattner et al. (2016) e de Mahiques et al. (2017b) reconheceram um extenso campo de 984 *pockmarks* no talude continental a partir de um levantamento batimétrico *multibeam* de alta resolução e de dados de sísmica de reflexão. Esses autores sugerem que essas estruturas estão associadas ao desenvolvimento de domínios extensionais relacionados a diápiros de sal em subsuperfície.

Portilho-Ramos et al. (2018) confirmaram a ocorrência de emissões de metano durante o Último Máximo Glacial (40–20 ka), a partir de dados isotópicos e mineralógicos. Os autores atribuem uma forte relação entre as emissões e as mudanças paleoceanográficas glaciais – interglaciais (mudanças no nível do mar, temperatura das águas de fundo e velocidade das

correntes oceânicas). Evidências de atividade recente de emissões de metano em *pockmarks* também foram apresentadas por dos Santos et al. (2018), a partir da análise geoquímica de sedimentos coletados no talude continental da Bacia de Santos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O testemunho GC03 foi coletado no talude continental da Bacia de Santos (Figura 1), a bordo do Navio Oceanográfico (NOc.) Alpha Crucis, em uma expedição que ocorreu em janeiro de 2018. A coleta do testemunho ocorreu com o auxílio de amostrador do tipo *gravity corer*, a uma profundidade de 518 m, com recuperação de 400 cm. Na Tabela 1 são apresentados os dados da coleta do testemunho estudado na presente dissertação.

Tabela 1 – Dados de coleta do testemunho estudado.

Testemunho	Coordenadas	Profundidade coluna d'água	Tamanho
GC03	24° 54' 22,8" S 44° 35' 22,4" W	518 m	400 cm

O testemunho foi acondicionado sob refrigeração até posterior abertura no Centro Oceanográfico de Registros Estratigráficos (CORE), no Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo (IO-USP).

4.1 Abertura e amostragem do testemunho

O testemunho GC03 foi aberto longitudinalmente com o auxílio de uma serra elétrica de disco circular, sendo dividido em duas metades. Após a abertura, o testemunho foi fotografado e descrito macroscopicamente. Posteriormente, realizou-se a amostragem em diferentes resoluções para cada tipo de análise, conforme será detalhado nos subitens a seguir.

4.2 Bioestratigrafia

No presente estudo, a bioestratigrafia foi realizada com o objetivo de estimar a idade do testemunho GC03. Para este fim, amostras foram coletadas a cada 10 cm, com algumas amostras extras em intervalos de interesse, totalizando 70 amostras. Os sedimentos foram lavados e secados a 50° C em estufa e separados por uma peneira de malha de 150 µm para a análise dos foraminíferos planctônicos.

Os foraminíferos planctônicos são microrganismos amplamente utilizados para correlação cronoestratigráfica em bacias sedimentares da MCB, incluindo a Bacia de Santos (Portilho-Ramos et al., 2006; Ferreira et al., 2012; Vicalvi, 2013; Costa et al., 2018). O zoneamento bioestratigráfico é baseado na presença/ausência e abundância relativa de

determinados foraminíferos que são sensíveis a oscilações climáticas (Portilho-Ramos et al., 2006).

A maioria dos estudos que utilizam a bioestratigrafia das bacias do sudeste da MCB utilizam como referência o estudo pioneiro conduzido por Ericson e Wollin (1968) que descreveram 10 biozonas, de Q (início do Pleistoceno) a Z (Holoceno) para os sedimentos quaternários do Atlântico, baseados na ausência/presença do plexo *Globorotalia menardii*. Este plexo, que inclui os táxons *G. menardii*, *G. fimbriata*, *G. flexuosa* e *G. tumida*, é sensível à temperatura, sendo indicativo de águas quentes. Assim, sua presença/abundância denota intervalos interglaciais, enquanto sua ausência/escassez indica intervalos glaciais (Ericson e Wollin, 1968; Vicalvi, 1997).

Alguns estudos posteriores tais como os de Vicalvi (1997,1999), consideram outros eventos bioestratigráficos regionais no biozoneamento do Quaternário do sudeste da MCB. Esses estudos consideram o desaparecimento de *Globorotalia flexuosa* no final do último intervalo interglacial, a 84 mil anos, marcando o limite da Zona X-Y. Além disso, o autor considerou o gênero *Pulleniatina* para subdivisão das biozonas, considerando que seus desaparecimentos e reaparecimentos nos últimos 175 mil anos são climaticamente controlados. Dessa forma, a Zona X (último interglacial) e Zona Z (Holoceno) foram subdivididas com base na variação percentual do plexo *G. menardii* em relação à fauna total de foraminíferos planctônicos, enquanto a Zona Y (último glacial) foi subdividida a partir da frequência do plexo *Pulleniatina* (Sanjinés, 2004).

Posteriormente, Costa et al. (2018) refinou a cronoestratigrafia por foraminíferos menardiformes para a Bacia de Santos, indicando novas idades limite e suas correlações com Estágios Isotópicos Marinhos (*Marine Isotope Stages – MIS*), conforme se observa na Tabela 2.

Tabela 2 – Idades limite entre as biozonas, baseadas na estratigrafia de *G. menardii* em estudos da Bacia de Santos (modificado de Costa et. al, 2018).

Biozonas	Portilho-Ramos et al. (2006)	Ferreira et al. (2012)	Costa et al. (2018)	MIS - Costa et al. (2018)
Z/Y	11,5 ka	11 ka	9,7 ±5 ka	1
Y/X	84 ka	84 ka	85,4 ±2 ka	5b
X/W	-	130 ka	128,2 ±3 ka	5e
W/V	-	186 ka	156,6 ±9 ka	6c
V/U	-	485 ka	499,3 ±4 ka	13a
U/T	-	610 ka	646,1 ±10 ka	16b

4.3 Morfologia dos Minerais Autigênicos

As amostras destinadas a análise da morfologia dos minerais foram coletadas em intervalos de 2 cm, pesadas e secadas a 60° C em estufa. Posteriormente foi utilizada uma peneira de 150 µm para separação dos minerais autigênicos do sedimento. Dois intervalos marcados pela presença abundante de pirita e gipsita foram identificados nas amostras, sob observação em estereomicroscópio (Stemi DV4, Carl Zeiss). Amostras localizadas no intervalo inferior (287 – 400 cm) e no intervalo superior (36 – 107 cm) foram selecionadas para análise mais detalhada por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (MEV/EDS)

Cristais representativos dos minerais pirita e gipsita foram selecionados para análise morfológica e caracterização química em microscópio eletrônico de varredura no modo de espectroscopia por energia dispersiva (MEV/EDS). Foram utilizados os microscópios eletrônicos de varredura Stereoscan S440 e Quanta 650 FEG, no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Universidade de São Paulo.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica analítica utilizada para a análise em escala milimétrica a nanométrica de materiais sólidos a partir de feixes de elétrons que geram imagens de alta resolução espacial e alta profundidade. Essas imagens podem fornecer informações estruturais e químicas de uma amostra (Joy e Howitt, 2003). O sistema EDS (*Energy Dispersive System*) pode ser acoplado ao MEV, possibilitando assim a caracterização composicional qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos (Duarte et al., 2003).

4.3.2 Método de diâmetro dos framboides

A textura framboidal é dominante e facilmente identificada nos cristais de pirita do testemunho GC03. Foram selecionadas 9 amostras para medidas dos diâmetros dos framboides a partir das fotomicrografias (MEV). Para cada amostra foram medidos 100 framboides.

A textura framboidal é muito comum em cristais de pirita de origem sedimentar, apesar de não ser restrita a sedimentos. Essa textura é caracterizada por agrupamento esferoidais a subesferoidais de microcristais de pirita, aproximadamente equidimensionais (Rickard, 2012). O diâmetro dos framboides é utilizado como indicador redox em sedimentos em diversos estudos (Wilkin et al., 1996; Wignall e Newton, 1998; Xiao et al., 2018).

Este método leva em consideração que framboides de origem diagenética possuem uma maior variação em tamanho e os valores de desvio padrão/assimetria são maiores do que os dos framboides singenéticos (Liu et al., 2019a). Assim, médias < 6 μm e uma faixa de distribuição de diâmetros limitada indicam condições euxínicas-anóxicas de formação, enquanto valores médios de diâmetros maiores e com ampla variação indicam condições disóxicas-óxicas (Wignall e Newton, 1998; Xiao et al., 2018).

4.4 Susceptibilidade Magnética

As medidas de susceptibilidade magnética (SM) foram realizadas no CORE, IO-USP. A susceptibilidade magnética normalizada à massa (χ) foi medida nas amostras em uma resolução de 2 cm com a utilização do magnetômetro Agico Kappabridge MFK1-FA nas frequências baixa (976 Hz) e alta (15615 Hz). A susceptibilidade dependente da frequência (χ_{fd}) foi calculada como $\chi_{fd} = (\chi_{lf} - \chi_{hf}) / \chi_{lf} \times 100\%$, onde χ_{lf} e χ_{hf} são as medidas de SM em baixa e alta frequência, respectivamente.

A susceptibilidade magnética é definida como a medida da resposta magnética de um material a um campo magnético externo. Todos os materiais possuem susceptibilidade magnética, que pode ser positiva (ferromagnética ou paramagnética) ou negativa (diamagnética) (Hunt et al., 1995; Jovane et al., 2013, 2021). Os materiais diamagnéticos possuem valores de susceptibilidade menores que zero, da ordem de -10^{-6} em unidades do SI, e sua magnetização induzida é fraca e oposta ao campo aplicado. Por sua vez, os materiais paramagnéticos apresentam valores de susceptibilidade maiores que zero, variando de 10^{-5} a 10^{-4} em unidades do SI. Este grupo tem como característica uma magnetização induzida proporcional à força do campo aplicado e paralela à sua direção. Os materiais ferromagnéticos tais como ferro, óxidos, sulfetos, dentre outros, são aqueles que possuem valores de susceptibilidade muito maiores que zero, possuindo como característica importante o fato de manter parte da magnetização, após a retirada do campo magnético indutor. Esta é a chamada magnetização remanescente (Butler, 1992).

Óxidos e hidróxidos de ferro são importantes detentores do sinal magnético em sedimentos marinhos. Esses minerais sofrem diversas alterações a partir dos processos pós-deposicionais, como a diagênese inicial. Processos importantes como a reação com sulfeto de hidrogênio (H₂S) via redução de sulfato e oxidação anaeróbica de metano (OAM) convertem minerais primários (ferrimagnéticos) como a magnetita em sulfetos de ferro (paramagnéticos), levando à diminuição do sinal magnético (Riedinger et al., 2005). Dessa forma, a formação diagenética de sulfetos de ferro em sedimentos marinhos tem um efeito relevante na susceptibilidade magnética e a interpretação do sinal magnético deve levar em consideração esses processos pós-deposicionais.

4.5 Elementos Traço

A quantificação de elementos traço (Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sb, Ba, Hf, Ta, Pb, Th, U, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga e Sc) foi realizada em 20 amostras com a utilização de um espectrômetro de massa de setor por plasma indutivamente acoplado (SF-ICP-MS Element XR Thermo) no Laboratório de Geologia Isotópica, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Foram utilizadas porções-teste (0,1 g) das amostras, que foram dissolvidas em uma mistura de ácidos nítrico e fluorídrico em bombas de digestão. A determinação do limite de detecção (LD) foi realizada a partir da média ($\bar{x}$) adicionada à 3 desvios-padrão (s) de 10 medidas do branco: $LD = \bar{x} + 3s$.

Os elementos traço, importantes indicadores de condições redox em ambientes marinhos, são comumente empregados em estudos que investigam locais de emanções frias, para a avaliação de condições biogeoquímicas e processos diagenéticos (Haley et al., 2004; Rongemaille et al., 2011; Hu et al., 2014). Geralmente são utilizadas as razões de elementos traço para determinar as condições redox do ambiente deposicional. Sob condições anóxicas os elementos Ni e V são concentrados na matéria orgânica e as concentrações de Co, Cr e Sc não são afetadas, uma vez que esses elementos são relacionados aos componentes detríticos dos sedimentos (Kimura e Watanabe, 2001; Zhao et al., 2016). Desse modo, os valores das razões Ni/Co, V/Cr, V/Sc e $V/(V + Ni)$ decrescem com o aumento dos níveis de oxigênio no ambiente de deposição (Jones e Manning, 1994; Zeng et al., 2015). Na Tabela 3 tem-se um resumo das razões elementares utilizadas neste estudo e seus valores indicativos de condições redox.

Tabela 3 – Razões elementares e valores indicativos de condições redox.

Razão elementar	Condições euxínicas	Condições anóxicas	Condições subóxicas	Condições óxicas
Ni/Co ^a		> 7	5 – 7	< 5
V/Cr ^a		> 4,25	2 – 4,25	< 2
V/Ni ^b		> 3,0	1,9–3,0	< 1,9
V/Sc ^c				< 9,1
V/(V+Ni) ^a	> 0,84	0,54 – 0,82		0,46 – 0,60

a: Jones e Manning (1994); b: Galarraga et al., (2008); c: Kimura e Watanabe (2001)

O cálculo dos fatores de enriquecimento (EF) de elementos traço é um procedimento comum de normalização que verifica o enriquecimento de um determinado elemento em relação aos valores médios da crosta terrestre ou de padrões de folhelhos, facilitando assim a interpretação dos dados (Tribovillard et al., 2006). Os EF são calculados pela fórmula: $X_{EF} = [(X/Sc)_{amostra}/(X/Sc)_{referência}]$, onde X e Sc representam, respectivamente, os conteúdos do elemento X e de Sc, em ppm. O escândio (Sc), por ser um elemento conservativo, foi utilizado como normalizador neste estudo.

Os conteúdos de elementos traço deste estudo foram normalizados aos valores da crosta continental superior (UCC) de McLennan (2001). Valores de EF maiores que 1 indicam o enriquecimento de um elemento em relação aos valores crustais médios, enquanto valores menores que 1 indicam empobrecimento. Em termos práticos, entretanto, se considera enriquecido, elementos com valores de $EF > 3$; EFs > 10 representam um grau de enriquecimento forte (Algeo e Tribovillard, 2009; Deng et al., 2020).

5 RESULTADOS

5.1 Descrição do Testemunho

O testemunho GC03 é composto de sedimentos de granulometria fina, com predominância de lama, com lentes milimétricas a centimétricas de areia fina e silte e marcas de bioturbação nos primeiros 31 e 20 cm, respectivamente. Ao longo do testemunho, foram observadas lentes centimétricas de lama rica em matéria orgânica, fragmentos de conchas e intervalos onde ocorrem laminações milimétricas plano paralelas incipientes. A coloração dos sedimentos varia de cinza (5Y 4/1), cinza oliva escuro (2.5GY 4/1) a cinza esverdeado escuro (7.5GY 4/1), como se observa na Figura 4.

Figura 4 – Fotografia do testemunho GC03 em cores reais, incluindo fotografias das zonas ricas em pirita e gipsita e as zonas bioestratigráficas baseadas no complexo *Globorotalia menardii*.

5.2 Bioestratigrafia

Neste estudo, as biozonas X, Y e Z foram identificadas com base na presença/ausência do plexo *Globorotalia menardii*. O intervalo que inclui a base até 370 cm do testemunho foi identificado como pertencente a biozona X, devido à presença abundante do plexo *Globorotalia menardii*, incluindo a espécie *Globorotalia flexuosa*, típica desta biozona (Portilho-Ramos et al., 2014). Esta biozona está localizada temporalmente entre 128,2 e 85,4 ka (Costa et al., 2018). A partir da profundidade de 370 cm até 42 cm do testemunho foi detectada a ausência de organismos menardiformes, caracterizando a biozona Y (85,4 a 9,7 ka). Nesta biozona foram reconhecidos espécimes abundantes de *G. truncatulinoides* e *G. inflata*. O intervalo compreendido entre 42 cm até o topo do testemunho é caracterizado pelo reaparecimento do plexo *Globorotalia menardii*, indicando a biozona Z, que tem início no limite Pleistoceno-Holoceno. A Tabela 4 correlaciona as idades dos limites das biozonas obtidas por Costa et al. (2018) para a Bacia de Santos e os limites obtidos nesta dissertação para o testemunho GC03.

Tabela 4 – Idades limite das biozonas (Costa et al, 2018) e intervalos correspondentes no testemunho GC03.

Biozona	Idade (ka)	MIS	GC03
Z/Y	9,7 $\pm$ 5	1	0 – 42 cm
Y/X	85,4 $\pm$ 2	5b	42 cm – 370 cm
X/W	128,2 $\pm$ 3	5e	não alcançado

5.3 Morfologia dos Minerais Autigênicos

Ao longo do testemunho GC03, foram identificados dois intervalos bem delimitados caracterizados pela abundância de cristais de pirita e gipsita: um intervalo inferior, de 287 a 400 cm e um intervalo superior, de 36 a 107 cm de profundidade. Outros níveis com presença discreta desses minerais também foram identificados ao longo do testemunho. As Figuras 5 a 8 apresentam a morfologia dos minerais autigênicos do testemunho GC03.

Os cristais de pirita ocorrem predominantemente como concreções de formato tubular de cor escura, formada por agrupamentos de framboides (Fig. 5A). Os framboides são assembleias esferoidais a subesferoidais de microcristais de pirita e seus diâmetros variam em tamanho de 1,5 a 28,1 μ m. Concreções de pirita de formato irregular também foram identificadas, apresentando também a textura framboidal. Microcristais octaédricos isolados de pirita são observados ao longo do testemunho, mas em menor quantidade que a pirita

framboidal (Fig. 6E-H). De modo geral, a pirita tubular é encontrada em abundância no intervalo inferior (287–400 cm), enquanto as concreções irregulares são dominantes no intervalo superior (36–107 cm).

Os cristais de gipsita são milimétricos em tamanho e ocorrem predominantemente como rosetas, apresentando cor amarela de aspecto translúcido a opaco (Fig. 5B). Em determinados níveis, é observada a presença de cristais lamelares e aciculares (Fig. 7E-H), associados a feições de oxidação de cristais de pirita. Sob as fotomicrografias de MEV se observa que as rosetas são bem formadas, sem feições de retrabalhamento e abrasão nos limites dos cristais (Fig. 7A-C), contudo, microfissuras paralelas na superfície dos cristais podem ser observadas (Fig. 7D). Há, ainda, a presença de inclusões de argilominerais e de microfósseis nos cristais de gipsita (Fig. 5D-E, Fig. 7B-C).

Em determinados níveis do testemunho, a partir das fotomicrografias de MEV, foi verificada a formação de óxidos de ferro em torno de cristais octaédricos de pirita (Fig. 8). Essas feições sinalizam o processo de oxidação da pirita que resultam na formação de gipsita. As análises realizadas por espectrometria por Energia Dispersiva de Raios X (EDS) confirmaram a composição química dos cristais de pirita e gipsita, além da formação de óxidos de ferro e são mostradas na Figura 9.

Figura 5 – Fotomicrografias (estereomicroscópio) de cristais representativos de pirita e gipsita coletados a uma profundidade de 330 cm do testemunho GC03: (A) concreções milimétricas de pirita tubular; (B) rosetas milimétricas de gipsita de cor amarela; (C) visão geral da amostra com cristais de gipsita, pirita tubular e microfósseis; (D) cristal de gipsita com inclusão de foraminífero, indicando o caráter autigênico do mineral; (E) imagem ampliada de D.

Figura 6 – Fotomicrografias (MEV) de concreções tubulares de pirita: (A) concreção tubular de pirita formada por framboides; (B) detalhe da textura frambooidal de concreção tubular de pirita; (C) detalhe de framboides formados por microcristais de pirita; (D) detalhe da textura frambooidal de concreção tubular de pirita exibindo tamanhos variados de framboides; (E) framboides e cristais octaédricos isolados de pirita; (F) cristal octaédrico de pirita e framboides; (G) framboides e microcristais evidenciando dois tipos diferentes de textura de pirita; (H) microcristais octaédricos de pirita.

Figura 7 – Fotomicrografias (MEV) de cristais de gipsita: (A) (B) (C) cristal milimétrico de gipsita em formato de roseta; (D) superfície de cristal de gipsita exibindo feições paralelas de dissolução; (E) (F) cristais aciculares de gipsita associados a oxidação de pirita framboidal; (G) (H) formação de gipsita a partir da oxidação de pirita (com formação de óxidos de Fe).

Figura 8 – Fotomicrografias (MEV) de feições que indicam a formação de óxidos de ferro por oxidação da pirita: (A) framboide de pirita oxidado; (B) cristais octaédricos de pirita com borda de oxidação; (C) (D) (E) núcleos de cristais de pirita com borda de óxido de ferro, indicando o processo de oxidação.

Figura 9 – Composição química das amostras obtidas por EDS: (A) cristal de pirita tubular do intervalo superior; (B) cristal de pirita tubular do intervalo inferior; (C) cristal de gipsita do intervalo superior; (D) cristal de gipsita do intervalo inferior; (E) (F) óxidos de ferro em níveis onde ocorre a oxidação da pirita.

5.3.1 Diâmetro dos framboides de pirita

O diâmetro dos framboides foi medido em 9 amostras de cristais de pirita e os parâmetros estatísticos relevantes foram determinados e estão disponíveis na Tabela 5. Para cada amostra, 100 framboides tiveram os seus diâmetros medidos. A média dos diâmetros dos framboides e seus desvios padrão variaram, respectivamente, de 5,0 a 14,3 μm e de 1,8 a 5,3.

Tabela 5 – Parâmetros estatísticos dos framboides analisados no testemunho GC03.

Framboide	Profundidade (cm)	Média dos diâmetros (μm)	Desvio Padrão dos diâmetros	Condições redox inferidas
1	50	5,6	2,8	Disoxia
2	60	5,2	2,7	Disoxia
3	70	7,6	2,8	Disoxia
4	80	6,5	1,8	Disoxia-anoxia
5	98	5,0	2,3	Disoxia-anoxia
6	107	11,3	5,3	Disoxia
7	305	8,6	2,5	Disoxia
8	332	8,6	2,8	Disoxia
9	377	14,3	2,1	Disoxia

A partir desses dados, o gráfico da média de diâmetro *versus* desvios padrão de cada framboide foi elaborado e é mostrado na Figura 10. O gráfico indica que a maioria das amostras foram formadas em condições disóxicas, embora duas amostras apresentem origem em condições transicionais anóxicas-disóxicas.

Figura 10 – Diâmetro dos framboides (média em μm) *versus* distribuição dos diâmetros (desvio padrão em μm) para reconstrução das condições redox deposicionais. Os campos de anoxia/euxinia e disoxia são separados pela linha tracejada (valores de Wilkin et al., 1996).

5.4 Susceptibilidade Magnética

A partir dos valores de susceptibilidade magnética de baixa frequência (χ_{lf}), que variaram de $8,07 \times 10^{-8}$ a $3,35 \times 10^{-7} \text{ m}^3\text{kg}^{-1}$, quatro zonas magnéticas puderam ser definidas, conforme se observa na Figura 11. A Zona I, na base do testemunho, é marcada pelos menores valores de SM. Nesta zona são encontrados cristais tubulares de pirita framboidal bem formados. A Zona II é também representada por baixos valores de SM, mas é caracterizada pela ausência de pirita.

A Zona III possui os valores mais altos de SM do testemunho, com um pico proeminente em 142 cm. A análise de EDS em amostras coletadas nessa profundidade detectou a presença de óxidos de ferro (Fig. 9F). A Zona IV exibe valores intermediários de SM, com uma gradual diminuição para o topo, e engloba o intervalo superior com a presença de concreções de formato irregular de pirita, raramente tubulares. O gráfico da susceptibilidade magnética dependente da frequência (χ_{fd}) mostra apenas três intervalos bem-marcados: do topo do testemunho até 107 cm, entre 107 e 287 cm e de 287 cm até a base.

Figura 11 – Perfis de susceptibilidade magnética de baixa frequência (χ_{lf}) e dependente da frequência (χ_{fd}) do testemunho GC03.

5.5 Elementos Traço

As concentrações de elementos traço dos sedimentos do testemunho GC03 são mostradas na Tabela 6. Os fatores de enriquecimento (EF) foram calculados para identificação do enriquecimento autógeno dos elementos.

Tabela 6 – Concentrações de elementos traço em ppm.

Profundidade	Concentrações de elementos traço (ppm)										
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Sb	Ba	Hf	Ta	Pb
6	62,28	565,86	20,31	269,31	10,00	0,37	0,46	286,65	6,98	0,66	13,08
42	89,13	431,91	23,87	263,28	14,98	0,82	0,52	306,23	6,96	0,95	18,65
54	83,15	351,15	23,31	241,91	15,24	0,78	0,51	297,69	6,55	0,99	18,59
66	89,79	400,55	24,81	239,58	16,32	0,84	0,47	296,35	6,48	1,62	19,16
72	81,15	349,86	23,53	248,98	15,15	0,81	0,48	299,25	6,69	0,98	18,72
101	74,90	318,36	23,58	232,86	15,48	0,90	0,52	294,29	6,39	1,05	17,66
113	78,19	309,50	23,41	220,03	15,30	0,88	0,50	293,39	5,97	1,01	17,67
137	86,79	327,16	23,86	229,60	15,81	1,19	0,51	307,05	6,26	1,04	19,09
155	80,77	300,77	23,98	249,09	15,67	1,13	0,51	309,11	6,68	1,02	18,12
179	82,18	316,18	23,78	255,95	15,74	1,09	0,49	312,57	6,89	1,02	18,90
227	78,71	376,34	22,29	251,15	15,15	0,88	0,46	311,60	6,72	0,99	17,76
233	91,01	416,66	19,86	138,84	15,31	0,77	0,49	309,35	4,01	0,96	18,85
251	81,95	461,51	21,76	258,13	12,98	0,83	0,42	306,14	6,86	0,81	16,41
281	97,43	212,86	23,57	217,04	15,31	0,81	0,56	304,78	5,88	0,99	18,22
299	116,21	225,39	23,39	149,33	15,90	1,46	0,61	323,60	4,26	1,02	20,80
317	105,99	201,50	25,13	196,55	16,95	0,99	0,57	311,50	5,35	1,06	19,52
335	109,10	263,47	25,63	219,68	16,14	1,81	0,61	335,51	6,05	1,04	19,30
353	92,37	276,15	22,87	200,08	14,61	1,10	0,58	310,59	5,44	0,94	17,04
377	93,96	306,86	23,07	199,72	14,79	0,72	0,62	311,64	5,52	1,02	17,50
395	111,68	291,07	20,97	133,48	15,01	0,77	0,70	316,65	3,79	0,97	17,52
Profundidade	Th	U	Sc	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
6	6,77	2,59	7,01	59,75	42,44	233,08	5,76	14,88	9,11	37,57	9,71
42	9,74	3,28	11,05	98,20	62,22	309,62	9,07	18,20	11,77	53,50	13,91
54	10,00	2,92	11,76	106,64	64,11	326,42	9,85	18,97	11,60	57,37	14,66
66	10,50	2,92	11,63	104,22	64,94	321,34	9,43	18,48	11,50	58,62	14,47
72	9,70	2,76	11,37	103,59	63,89	320,90	9,47	17,99	11,74	56,01	14,40
101	9,81	2,65	11,72	109,43	66,46	316,64	9,50	18,72	12,21	65,42	14,98
113	9,85	2,64	11,85	110,11	66,09	299,42	9,52	18,59	11,86	55,93	14,98
137	10,18	2,77	12,61	114,20	70,16	307,21	9,98	19,34	11,92	58,71	15,71
155	10,05	2,55	11,79	106,72	65,94	297,99	9,14	17,99	11,55	54,49	14,99
179	10,15	2,87	11,86	106,72	66,17	302,97	9,45	18,61	12,09	57,46	15,19
227	9,92	2,76	11,14	98,74	64,06	281,27	8,99	17,96	11,91	54,85	14,48
233	10,34	2,89	11,20	93,58	64,03	274,67	8,96	18,03	11,72	55,96	14,39
251	9,22	2,69	9,94	85,22	59,84	260,99	7,84	15,85	10,94	51,02	12,89
281	10,23	2,39	14,15	130,37	67,04	294,16	11,26	22,03	15,17	66,30	17,08
299	11,17	3,12	14,74	126,27	66,12	326,73	12,33	22,24	15,29	72,74	17,28
317	11,00	2,64	15,02	140,59	69,79	314,67	12,05	22,61	16,24	72,35	17,82
335	10,88	2,91	14,64	133,46	70,72	332,41	11,88	24,39	16,35	72,21	17,56
353	9,78	2,90	13,38	114,58	64,86	322,31	11,41	24,11	15,86	68,31	15,94
377	10,00	2,97	13,20	111,23	62,94	343,83	11,69	25,10	16,19	67,76	15,98
395	10,39	2,89	13,52	108,71	65,25	345,67	11,49	25,21	16,89	68,31	16,37

A partir do gráfico da Figura 12, que representa os fatores de enriquecimento dos elementos traço, um notável enriquecimento em antimônio (Sb) foi detectado. Foram também observados enriquecimentos leves de Sr, Y, Zr, Nb, Hf, Ta, Pb, Th, U, V e empobrecimento em Mo, Ba, Cr, Mn, Co, Ni e Cu.

Enriquecimento em antimônio é um processo já reportado por alguns autores em sedimentos de emanções frias (Cangemi et al., 2010; Tribovillard et al., 2013; Hu et al., 2014). Duas hipóteses são consideradas em relação aos altos valores desse elemento traço: enriquecimento via atividade de emanção de fluidos (Cangemi et al., 2010) ou via um processo eficiente de transporte de partículas de óxidos e hidróxidos de ferro e manganês (Tribovillard et al., 2013; Hu et al., 2014).

Figura 12 – Fatores de enriquecimento (valores médios) de elementos traço e seus desvios padrão dos sedimentos do testemunho GC03.

Os valores de $V/(V + Ni)$ e de V/Ni , variaram de 0,80 a 0,86 (média de 0,84) e de 4,02 a 6,22 (média de 5,43), indicando condições redutoras de deposição (Hatch e Leventhal, 1992; Galarraga et al., 2008). Os valores da razão V/Sc , por sua vez, variaram de 8,04 a 9,36 (média de 8,87), indicando condições pobres em oxigênio (subóxicas) (Kimura e Watanabe, 2001). As razões Ni/Co (1,80 a 2,58) e V/Cr (1,41 a 2,01), em contrapartida, indicaram condições mais oxidantes. Valores de V/Cr em torno de 1 são indicativos da interface O_2-H_2S nos sedimentos (Jones e Manning, 1994).

6 DISCUSSÃO

Variações no fluxo de metano em locais de emanção são responsáveis por mudanças nas condições redox e no deslocamento das zonas biogeoquímicas (Birgel et al., 2011; Ruban et al., 2020). Essas mudanças na intensidade da emanção podem controlar as condições diagenéticas que conduzem à precipitação de diferentes minerais. Neste trabalho, considera-se que essas variações foram responsáveis pela formação de pirita sob condições anóxicas a subóxicas e pela formação de gipsita em condições oxidantes.

6.1 Formação dos Minerais Autigênicos

A formação de minerais autigênicos em ambientes de emanções frias é dependente das condições redox e é induzida por fatores como o suprimento de sulfato, o fluxo de metano, a disponibilidade de matéria orgânica e de ferro ativo (Zhang et al., 2018). Assim sendo, a mineralogia, textura e geoquímica desses depósitos são indicadores excepcionais das condições envolvidas em suas origens (Núñez-Useche et al., 2018).

A matéria orgânica preservada nos sedimentos em zonas óxicas a subóxicas no assoalho oceânico pode migrar para baixo e sofrer degradação por processos de redução de sulfato (Jørgensen, 1982). O metano pode migrar para cima reagindo com o sulfato na zona de transição sulfato-metano (ZTSM) (Korchela, 2013). No caso da Bacia de Santos, o fluxo rico em metano é facilitado por falhas relacionadas a diápiros de sal subjacentes (de Mahiques et al., 2017b).

No testemunho GC03, a presença de pirita e gipsita autigênicas expressa a ocorrência de pelo menos dois estágios diagenéticos. O primeiro estágio envolve a precipitação de pirita com textura predominantemente framboidal, relacionada a reações metabólicas entre sulfato e metano na ZTSM. O segundo estágio compreende a precipitação de gipsita a partir da oxidação da pirita.

Os intervalos onde ocorrem esses estágios diagenéticos foram bem delimitados a partir dos resultados de susceptibilidade magnética. As zonas que englobam os menores valores de SM são as mais abundantes em pirita, indicando processos de conversão de minerais magnéticos primários em sulfeto de ferro (paramagnético) com a diminuição do sinal magnético. Por outro lado, dentro da zona onde ocorrem os valores mais altos de SM (Zona III da Fig. 11), tem-se intervalos ricos em óxidos de ferro, formados pelo processo de oxidação da pirita.

6.1.1 Precipitação de pirita (FeS₂)

Nos sistemas de emanção de metano, o processo de oxidação anaeróbica de metano (OAM) acoplado com a redução microbiana de sulfato (RMS) (Boetius et al., 2000) possibilita a precipitação de pirita autigênica (Lin et al., 2016d, 2016c). Nesse contexto, a formação de pirita tem início nos primeiros estágios da diagênese, onde o sulfato (SO₄²⁻) dissolvido na água do mar reage com o metano (CH₄) de depósitos subjacentes pela ação de bactérias redutoras de sulfato e arqueobactérias metanogênicas pelo processo de OAM (equação 1).

A remineralização da matéria orgânica pelo processo de RMS também pode propiciar a formação de pirita, a partir do sulfato que reage com a matéria orgânica (CH₂O) presente nos sedimentos (equação 2).

O resultado desses processos é a reação de HS⁻ formado por OAM e/ou por RMS (equações 1 e 2) com o ferro ativo de minerais ricos nesse elemento para formação de sulfetos de ferro metaestáveis (mackinawita, pirrotita, greigita) que serão transformados em pirita estável posteriormente (Peckmann et al., 2001; Lim et al., 2011; Zhang et al., 2014) (equações 3 a 5).

O processo de redução de sulfato afeta a composição isotópica de enxofre da pirita. Assim, os sulfetos de ferro (FeS e FeS₂) formados por OAM são mais enriquecidos em ³⁴S (Wang et al., 2015). Entretanto, para identificar a origem principal do sulfeto – pelo processo de OAM ou resultante do processo de RMS – medidas de isótopos de enxofre são necessárias, levando em consideração que o primeiro tipo de pirita possui valores mais altos de δ³⁴S em comparação a pirita do segundo tipo (Lin et al., 2016d, 2016c).

6.1.1.1 Textura Framboidal da Pirita

O processo de formação da textura framboidal da pirita é um indicador confiável de processos metabólicos. O processo é associado a substituição de fases progressivamente mais ricas em S: de mackinawita (Fe_9S_8) e greigita (Fe_3S_4) até pirita (FeS_2) (Wilkin et al., 1996). A formação de greigita e pirita framboidal estão intimamente ligadas a zonas de transição óxico-anóxicas, uma vez que a greigita é formada por um processo redox-dependente que necessita de sulfeto dissolvido, ferro ferroso e um oxidante, que são especificamente limitados a regiões de transição (como a interface sedimento-água) (Wilkin et al., 1996).

O diâmetro dos framboides de pirita é utilizado como um indicador das condições paleoredox, uma vez que a pirita com essa textura é formada em bacias marinhas em condições euxínicas/disóxicas e o seu tamanho varia em função do nível de oxigênio na coluna d'água (Wilkin et al., 1996; Tian et al., 2014). Os dados gerados neste estudo pela análise estatística dos tamanhos dos framboides indicaram uma deposição em ambiente disóxico e são semelhantes aos relatados em estudos de sedimentos marinhos modernos e antigos formados sob as mesmas condições (Wilkin et al., 1996; Wilkin e Barnes, 1997; Wignall e Twitchett, 2002; Wignall et al., 2005).

6.1.1.2 Morfologia Tubular da Pirita

Três hipóteses para a formação da estrutura tubular são consideradas em estudos morfológicos em cristais de pirita em ambientes de emanção de metano: formação de microcanais pela difusão de metano e sulfeto de hidrogênio nos sedimentos, produto de bioturbação ou como relictos de organismos tubulares (Rao et al., 2008; Zhang et al., 2014; Lin et al., 2016a, 2016c). Todas essas hipóteses são plausíveis para os dados deste estudo.

Considerando que um domínio extensional relacionado ao diapirismo de sal foi identificado no substrato por estudos sísmicos (de Mahiques et al., 2017b), os microcanais de difusão de fluido podem ter sido preenchidos por pirita framboidal. Existem também numerosos microfósseis de organismos bentônicos de formato tubular no testemunho GC03 que indicam bioturbação no substrato e/ou que podem ter servido como molde durante a precipitação da pirita.

6.1.2 Precipitação de gipsita (CaSO₄.2H₂O)

No presente estudo, a morfologia dos cristais de gipsita, observada por fotomicrografias de MEV e de microscopia estereoscópica, indica uma origem autigênica para este mineral. Embora a gipsita possa ser precipitada durante o armazenamento do testemunho ou durante a preparação das amostras (Siesser e Rogers, 1976; Lin et al., 2016b; Liu et al., 2019b), as rosetas e agulhas milimétricas sem feições de retrabalhamento, com algumas inclusões de microfósseis sugerem uma formação *in situ* para este mineral. Além disso, neste estudo, os cristais de gipsita se encontram em dois intervalos estratigráficos bem definidos, em associação com a pirita, que também indica uma formação autigênica deste mineral.

Em ambientes marinhos, a gipsita não-evaporítica pode ser precipitada quando a saturação é alcançada a partir da adição de íons Ca²⁺ e SO₄²⁻ no sistema. Os possíveis mecanismos de enriquecimento desses íons são descritos por alguns autores e incluem fluidos de dissolução de depósitos evaporíticos subjacentes, alteração de material vulcânico que pode aumentar a concentração de íons Ca²⁺ na água intersticial para níveis de supersaturação ou em ambientes de emanções frias, onde processos biogeoquímicos podem aumentar notavelmente as concentrações de SO₄²⁻, permitindo a precipitação e dissolução de minerais autigênicos em sedimentos anóxicos (Hoareau et al., 2011; Lin et al., 2016b; Pierre, 2017; Zhou et al., 2020).

A oxidação de minerais de sulfeto como a pirita, pode aumentar a concentração de SO₄²⁻ nas águas intersticiais (equação 6). Uma grande concentração de Ca²⁺ também é necessária para a precipitação de gipsita autigênica. Entre as possíveis fontes deste íon, tem-se a dissolução de carbonatos (equação 7) que é resultado da formação de H⁺ pelo processo de oxidação da pirita (Pierre et al., 2012; Lin et al., 2016b).

A dissolução de CaCO₃ também pode ocorrer através de CO₂ produzido por oxidação aeróbica de metano (OAeM) ou por H₂SO₄ produzido por oxidação de pirita. Ambas as reações dependem de oxigênio (O₂) que é disponibilizado ao ambiente através das águas de fundo ou pela ação de organismos bioturbadores (Lin et al., 2016b). A precipitação de gipsita ocorre, portanto, quando o produto das concentrações de SO₄²⁻ e Ca²⁺ excede o produto de solubilidade deste mineral (Liu et al., 2018) (equação 8).

Figura 14 – Modelo diagenético simplificado para a precipitação de pirita e gipsita no testemunho GC03 (modificado de Liu et al., 2018).

6.2 Condições Ambientais Diagenéticas

6.2.1 Enriquecimento em antimônio

O enriquecimento em Sb reportado em outros locais de emanção é normalmente acompanhado por enriquecimento simultâneo de Mo e As. Duas hipóteses diferentes são atribuídas ao mecanismo de enriquecimento nesses elementos traço. A primeira, proposta por Cangemi et al. (2010), considera o enriquecimento nos fluidos intersticiais e nos sedimentos por emanções ascendentes de fluidos; a segunda, apresentada por Tribovillard et al. (2013) e confirmada por Hu et al. (2014), sugere que os metais traço são derivados da água do mar e removidos por óxidos-hidróxidos de Fe-Mn e então acumulados nos sedimentos através do processo de transporte de partículas.

Embora os sedimentos do testemunho GC03 não exibam um enriquecimento em Mo, a hipótese de transporte de partículas não é completamente descartada. Alguns estudos indicam uma remoção substancial de Sb (e As) da água do mar por Fe-óxidos-hidróxidos (Cutter et al.,

2001; Hu et al., 2014). Além disso, a formação de sulfetos pelo processo de OAM captura elementos calcófilos e previne a perda de Sb e As para a coluna d'água após redução dos oxidróxidos de ferro em sedimentos anóxicos (Hu et al., 2014).

Um contexto similar de não-enriquecimento em Mo é observado em algumas amostras de carbonatos de emanções frias apresentadas por Hu et al. (2014), que atribui condições de oxigenação intermitente para a ausência de enriquecimento desse elemento traço. Para esses autores, é possível que o fluxo descendente de água do mar rica em O_2 tenha desencadeado a oxidação de parte do sulfeto de hidrogênio gerado por OAM, não permitindo o enriquecimento em Mo. Esta situação é verificada nas amostras do testemunho GC03, pela presença de gipsita (formada pela oxidação da pirita) e por microfósseis de organismos tubulares que indicam bioturbação, permitindo o acesso esporádico de oxigênio ao sistema.

6.2.2 Condições redox

A razão $V/(V+Ni)$ tem sido utilizada frequentemente para estimar a presença ou ausência de H_2S em ambientes deposicionais (Lewan e Maynard, 1982; Lewan, 1984; Hatch e Leventhal, 1992). Hatch e Leventhal (1992) relataram a existência de uma relação positiva entre o grau de piritização (DOP, do inglês *degree of pyritization*) e a razão $V/(V+Ni)$. Os autores concluíram que um DOP de 0,7, que marca o limite entre águas de fundo disóxicas/anóxicas e euxínicas, é equivalente a uma razão $V/(V+Ni)$ entre 0,7 e 0,8. Adicionalmente, foi observada uma relação entre o alto conteúdo de carbono orgânico com os altos valores de $V/(V+Ni)$ ($> 0,75$). Embora o grau de piritização – definido como a razão de ferro da pirita/(ferro da pirita + ferro reativo) que pode ser relacionada ao ambiente de deposição de um sedimento (Leventhal e Taylor, 1990) – não tenha sido medido nas amostras do testemunho GC03, é possível inferir que esses valores são altos nas amostras devido a essas relações com a razão $V/(V+Ni)$ (média de 0,84 nas amostras deste estudo). Os valores de V/Ni (média de 5,43) e V/Sc (média de 8,87) das amostras de GC03 e a presença da textura framboidal dominante também indicam condições pobres em oxigênio na formação diagenética da pirita.

Por outro lado, as razões elementares Ni/Co e V/Cr apresentaram valores indicativos de condições mais oxidantes, de interface O_2-H_2S nos sedimentos. Essas condições oxidantes, causadas por atividade de bioturbação, foram dominantes no estágio de formação de gipsita através da oxidação da pirita.

7 CONCLUSÕES

Neste estudo, foi identificada a coexistência de pirita e gipsita autigênicas em um testemunho coletado no talude continental da Bacia de Santos, na margem continental brasileira. A presença conjunta desses minerais em uma região reconhecida como um campo de *pockmarks* é uma forte evidência da presença de emanções de metano nesse local durante o Pleistoceno.

O enriquecimento em antimônio e empobrecimento em molibdênio, combinados com a presença de textura framboidal da pirita, dos valores de susceptibilidade magnética e das razões de elementos traço indicam dois estágios diagenéticos registrados nas amostras do testemunho. O estágio inicial corresponde a formação de pirita, sob condições de redução, através do processo de oxidação anaeróbica de metano acoplado com a redução microbiana de sulfato. O segundo estágio, sob condições oxidantes, corresponde a formação de gipsita autigênica e óxidos de ferro, através do processo de oxidação da pirita.

Os intervalos ricos em pirita e gipsita, que correspondem a zonas com decréscimo significativo na susceptibilidade magnética, podem demarcar zonas de transição sulfato-metano (ZTSM). Tais zonas, marcadas pela ocorrência de processos metabólicos que caracterizam a diagênese de sedimentos marinhos, podem ser utilizadas como indicadoras de depósitos de metano subjacentes. Os dados relatados nesta dissertação, portanto, podem trazer novas percepções sobre a existência de um geosistema de metano no Atlântico Sul.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Algeo, T.J., Tribovillard, N., 2009, Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation: *Chemical Geology*, v.268, p.211–225, doi:10.1016/j.chemgeo.2009.09.001.
- Atekwana, E.A., Mewafy, F.M., Abdel Aal, G., Werkema, D.D., Revil, A., Slater, L.D., 2014, High-resolution magnetic susceptibility measurements for investigating magnetic mineral formation during microbial mediated iron reduction: *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, v. 119, p. 80–94, doi:10.1002/2013JG002414.
- Birgel, D., Feng, D., Roberts, H.H., Peckmann, J., 2011, Changing redox conditions at cold seeps as revealed by authigenic carbonates from Alaminos Canyon, northern Gulf of Mexico: *Chemical Geology*, v. 285, p. 82–96, doi:10.1016/j.chemgeo.2011.03.004.
- Boetius, A., Ravensschlag, K., Schubert, C.J., Rickert, D., Widdel, F., Gleseke, A., Amann, R., Jørgensen, B.B., Witte, U., Pfannkuche, O., 2000, A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation methane: *Nature*, v. 407, p. 623–626, doi:10.1038/35036572.
- Boetius, A., Wenzhöfer, F., 2013, Seafloor oxygen consumption fuelled by methane from cold seeps: *Nature Geoscience*, v. 6, p. 725–734, doi:10.1038/ngeo1926.
- Boles, J.R., 1978, Authigenesis, in *Sedimentology: Encyclopedia of Earth Science*: Berlin, Heidelberg, Springer, p. 45–50, doi:10.1007/3-540-31079-7_13.
- Briskin, M., Schreiber, B.C., 1978, Authigenic gypsum in marine sediments: *Marine Geology*, v. 28, p. 37–49, doi:10.1016/0025-3227(78)90095-6.
- Butler, R., 1992, *Paleomagnetism: Magnetic Domains to Geologic Terranes*: Boston, Blackwell Scientific Publications, 238p.
- Calvert, S.E., Pedersen, T.F., 2007, Elemental Proxies for Palaeoclimatic and Palaeoceanographic Variability in Marine Sediments: Interpretation and Application: *Developments in Marine Geology*, v. 1, p. 567–644, doi:10.1016/S1572-5480(07)01019-6.
- Campbell, K.A., 2006, Hydrocarbon seep and hydrothermal vent paleoenvironments and paleontology: Past developments and future research directions: *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 232, p. 362–407, doi:10.1016/j.palaeo.2005.06.018.
- Canfield, D.E., Berner, R.A., 1987, Dissolution and pyritization of magnetite in anoxic marine sediments: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 51, p. 645–659, doi:10.1016/0016-7037(87)90076-7.
- Cangemi, M., Di Leonardo, R., Bellanca, A., Cundy, A., Neri, R., Angelone, M., 2010, Geochemistry and mineralogy of sediments and authigenic carbonates from the Malta Plateau, Strait of Sicily (Central Mediterranean): Relationships with mud/fluid release from a mud volcano system: *Chemical Geology*, v. 276, p. 294–308, doi:10.1016/j.chemgeo.2010.06.014.
- Cathles, L.M., Su, Z., Chen, D., 2010, The physics of gas chimney and pockmark formation, with implications for assessment of seafloor hazards and gas sequestration: *Marine and Petroleum Geology*, v. 27, p. 82–91, doi:10.1016/j.marpetgeo.2009.09.010.
- Cavagna, S., Clari, P., Martire, L., 1999, The role of bacteria in the formation of cold seep carbonates: Geological evidence from Monferrato (Tertiary, NW Italy): *Sedimentary Geology*, v. 126, p. 253–270, doi:10.1016/S0037-0738(99)00044-5.
- Chen, L., Jin, M., Wang, X., Wang, H., Li, N., 2020, The effects of diagenetic processes and fluid migration on rare earth element and organic matter distribution in seep-related sediments: A case study from the South China Sea: *Journal of Asian Earth Sciences*, v. 191, p. 104233,

doi:10.1016/j.jseae.2020.104233.

- Conti, L.A., 2004, Geomorfologia da plataforma continental do Estado de São Paulo [Tese de Doutorado]: São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, 179 p.
- Correa, I.C.S., 1996, Les variations du niveau de la mer durant les dreniers 17.500 ans BP: l'exemple de la plate-forme continentale du Rio Grande do Sul – Brésil: *Mar. Geol.*, v. 130, p. 163-178.
- Costa, K.B., Camillo Jr, E., Santarosa, A.C.A., Iwai, F.S., Quadros, J.P. de, Leipnitz, I.I., Toledo, F.A. de L., 2018, Menardiiform planktonic foraminifera stratigraphy from Middle Pleistocene to Holocene in the Western South Atlantic: *Revista Brasileira de Paleontologia*, v. 21, p. 225–237, doi:10.4072/rbp.2018.3.03.
- Cutter, G.A., Cutter, L.S., Featherstone, A.M., Lohrenz, S.E., 2001, Antimony and arsenic biogeochemistry in the western Atlantic Ocean: Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, v. 48, p. 2895–2915, doi:10.1016/S0967-0645(01)00023-6.
- Deng, Y., Chen, F., Hu, Y., Guo, Q., Cao, J., Chen, H., Zhou, J., Jiang, X., Zhu, J., 2020, Methane seepage patterns during the middle Pleistocene inferred from molybdenum enrichments of seep carbonates in the South China Sea: *Ore Geology Reviews*, v.125, doi:10.1016/j.oregeorev.2020.103701.
- Duarte, L. da C., Juchem, P.L., Pulz, G.M., de Brum, T.M.M., Chodur, N., Liccardo, A., Fischer, A.C., Acauan, R.B., 2003, Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros: *Pesquisas em Geociências*, v. 30, p. 3, doi:10.22456/1807-9806.19585.
- Duarte, C.S.L., Viana, A.R., 2007, Santos Drift System: Stratigraphic organization and implications for late Cenozoic palaeocirculation in the Santos Basin, SW Atlantic Ocean: *Geological Society Special Publication*, v. 276, p. 171–198, doi:10.1144/GSL.SP.2007.276.01.09.
- Ericson, D.B., Wollin, G., 1968, Pleistocene Climates and Chronology in Deep-Sea Sediments: *Science*, v. 162, p. 1227–1234, doi:10.1126/science.162.3859.1227.
- Feng, D. et al., 2018, Cold seep systems in the South China Sea: An overview: *Journal of Asian Earth Sciences*, v. 168, p. 3–16, doi:10.1016/j.jseae.2018.09.021.
- Ferreira, F., Leipnitz, I.I., Vicalvi, M.A., Sanjinés, A.E.S., 2012, Zoneamento paleoclimático do quaternário da bacia de Santos com base em foraminíferos planctônicos: *Revista Brasileira de Paleontologia*, v. 15, p. 173–188, doi:10.4072/rbp.2012.2.06.
- Figueiredo, A.G.J., Madureira, L.S.P., 2004, Topografia, composição, refletividade do substrato marinho e identificação de províncias sedimentares na Região Sudeste-Sul do Brasil: *Série Documentos REVIZEE – Score Sul*, São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto Oceanográfico, 65 p.
- Gaikwad, V., Badesab, F., Dewangan, P., Kotha, M., 2021, Diagenesis of Magnetic Minerals in Active/Relict Methane Seep: Constraints From Rock Magnetism and Mineralogical Records From Bay of Bengal: *Frontiers in Earth Science*, v. 9, p. 1–25, doi:10.3389/feart.2021.638594.
- Galarraga, F., Reategui, K., Martínez, A., Martínez, M., Llamas, J.F., Márquez, G., 2008, V/Ni ratio as a parameter in palaeoenvironmental characterisation of nonmature medium-crude oils from several Latin American basins: *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 61, p. 9–14, doi:10.1016/j.petrol.2007.10.001.
- Ge, L., Jiang, S.Y., Swennen, R., Yang, T., Yang, J.H., Wu, N.Y., Liu, J., Chen, D.H., 2010, Chemical environment of cold seep carbonate formation on the northern continental slope of South China Sea: Evidence from trace and rare earth element geochemistry: *Marine Geology*, v. 277, p. 21–30, doi:10.1016/j.margeo.2010.08.008.

- Giongo, A. et al., 2016, Discovery of a chemosynthesis-based community in the western South Atlantic Ocean: Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, v. 112, p. 45–56, doi:10.1016/j.dsr.2015.10.010.
- Glenn, C.R., Filippelli, G.M., 2007, Authigenic mineral formation in the marine environment: Pathways, processes and products: Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, v. 54, p. 1141–1146, doi:10.1016/j.dsr2.2007.05.001.
- Haley, B.A., Klinkhammer, G.P., McManus, J., 2004, Rare earth elements in pore waters of marine sediments: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 68, p. 1265–1279, doi:10.1016/j.gca.2003.09.012.
- Hatch, J.R., Leventhal, J.S., 1992, Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U.S.A.: *Chemical Geology*, v. 99, p. 65–82, doi:10.1016/0009-2541(92)90031-Y.
- Hoareau, G., Monnin, C., Odonne, F., 2011, The stability of gypsum in marine sediments using the entire ODP/IODP porewater composition database: *Marine Geology*, v. 279, p. 87–97, doi:10.1016/j.margeo.2010.10.014.
- Hu, Y., Feng, D., Peckmann, J., Roberts, H.H., Chen, D., 2014, New insights into cerium anomalies and mechanisms of trace metal enrichment in authigenic carbonate from hydrocarbon seeps: *Chemical Geology*, v. 381, p. 55–66, doi:10.1016/j.chemgeo.2014.05.014.
- Hunt, C.P., Moskowitz, B.M., Banerjee, S.K., 1995, *Magnetic Properties of Rocks and Minerals: Rock Physics & Phase Relations: A Handbook of Physical Constants*, p. 189–204, doi:https://doi.org/10.1029/RF003p0189.
- Jones, B., Manning, D.A.C., 1994, Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones: *Chemical Geology*, v. 111, p. 111–129, doi:10.1016/0009-2541(94)90085-X.
- Jørgensen, B.B., 1982, Mineralization of organic matter in the sea bed - The role of sulphate reduction: *Nature*, v. 296, p. 643–645, doi:10.1038/296643a0.
- Jovane, L., Hinnov, L., Housen, B.A., Herrero-Barvera, E., 2013, Magnetic methods and the timing of geological processes: *Geological Society, London, Special Publications*, v. 373, p. 1–12, doi:10.1144/SP373.17.
- Jovane, L., Kodama, K.P., Hinnov, L.A., 2021, Editorial: Multi-Disciplinary Applications in Magnetic Chronostratigraphy: *Frontiers in Earth Science*, v.8, doi:10.3389/feart.2020.634790.
- Joy, D.C., Howitt, D.G., 2003, Scanning Electron Microscopy, *in* *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Elsevier, p. 457–467, doi:10.1016/B0-12-227410-5/00674-8.
- Kastner, M., 1999, Oceanic minerals: Their origin, nature of their environment, and significance: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 96, p. 3380–3387, doi:10.1073/pnas.96.7.3380.
- Kimura, H., Watanabe, Y., 2001, Oceanic anoxia at the Precambrian-Cambrian boundary: *Geology*, v. 29, p. 995–998, doi:10.1130/0091-7613(2001)029<0995:OAATPC>2.0.CO;2.
- Klein, D.A., 2005, Registros de variações ambientais no Canal de São Sebastião (Estado de São Paulo), durante o Último Ciclo Glacial [Tese de Doutorado]: São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, 85 p.
- Kocherla, M., 2013, Authigenic Gypsum in Gas-Hydrate Associated Sediments from the East Coast of India (Bay of Bengal): *Acta Geologica Sinica - English Edition*, v.87, p.749–760, doi:10.1111/1755-6724.12086.

- Kowsmann, R., Costa, M., 1979, Sedimentação quaternária da margem continental brasileira e das áreas oceânicas adjacentes *in* Projeto REMAC - Reconhecimento Global da Margem Continental Brasileira: Rio de Janeiro, Petrobrás, Cenpes, Dintep, v. 8, p. 1–55.
- Leventhal, J., Taylor, C., 1990, Comparison of methods to determine degree of pyritization: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 54, p. 2621–2625, doi:10.1016/0016-7037(90)90249-K.
- Lewan, M.D., 1984, Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 48, p. 2231–2238, doi:10.1016/0016-7037(84)90219-9.
- Lewan, M.D., Maynard, J.B., 1982, Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 46, p. 2547–2560, doi:10.1016/0016-7037(82)90377-5.
- Li, H., Zhang, S., Bai, L., Fang, N., 2010, Diagenetic control of magnetic susceptibility variation in Core MD98-2172 from the Eastern Timor Sea: *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, v. 28, p. 1350–1361, doi:10.1007/s00343-010-9079-1.
- Lim, Y.C., Lin, S., Yang, T.F., Chen, Y.G., Liu, C.S., 2011, Variations of methane induced pyrite formation in the accretionary wedge sediments offshore southwestern Taiwan: *Marine and Petroleum Geology*, v. 28, p. 1829–1837, doi:10.1016/j.marpetgeo.2011.04.004.
- Lin, Z., Sun, X., Lu, Y., Xu, L., Gong, J., Lu, H., Teichert, B.M.A., Peckmann, J., 2016a, Stable isotope patterns of coexisting pyrite and gypsum indicating variable methane flow at a seep site of the Shenhu area, South China Sea: *Journal of Asian Earth Sciences*, v. 123, p. 213–223, doi:10.1016/j.jseas.2016.04.007.
- Lin, Q., Wang, J., Algeo, T.J., Su, P., Hu, G., 2016b, Formation mechanism of authigenic gypsum in marine methane hydrate settings: Evidence from the northern South China Sea: *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, v. 115, p. 210–220, doi:10.1016/j.dsr.2016.06.010.
- Lin, Q., Wang, J., Algeo, T.J., Sun, F., Lin, R., 2016c, Enhanced framboidal pyrite formation related to anaerobic oxidation of methane in the sulfate-methane transition zone of the northern South China Sea: *Marine Geology*, v. 379, p. 100–108, doi:10.1016/j.margeo.2016.05.016.
- Lin, Q., Wang, J., Taladay, K., Lu, H., Hu, G., Sun, F., Lin, R., 2016d, Coupled pyrite concentration and sulfur isotopic insight into the paleo sulfate-methane transition zone (SMTZ) in the northern South China Sea: *Journal of Asian Earth Sciences*, v. 115, p. 547–556, doi:10.1016/j.jseas.2015.11.001.
- Liu, Z., Chen, D., Zhang, J., Lü, X., Wang, Z., Liao, W., Shi, X., Tang, J., Xie, G., 2019a, Pyrite morphology as an indicator of paleoredox conditions and shale gas content of the Longmaxi and Wufeng shales in the middle Yangtze area, South China: *Minerals*, v. 9, doi:10.3390/min9070428.
- Liu, C., Jiang, S.Y., Su, X., Huang, C.Y., Zhou, Y., Bian, X., Yang, T., 2019b, An effective method to distinguish between artificial and authigenic gypsum in marine sediments: *Marine and Petroleum Geology*, v. 110, p. 706–716, doi:10.1016/j.marpetgeo.2019.07.044.
- Liu, X., Li, A., Dong, J., Zhuang, G., Xu, F., Wan, S., 2018, Nonevaporative origin for gypsum in mud sediments from the East China Sea shelf: *Marine Chemistry*, v. 205, p. 90–97, doi:10.1016/j.marchem.2018.08.009.
- de Mahiques, M.M. et al., 2017a, Inorganic and organic geochemical fingerprinting of sediment sources and ocean circulation on a complex continental margin (São Paulo Bight, Brazil): *Ocean Science*, v. 13, p. 209–222, doi:10.5194/os-13-209-2017.
- de Mahiques, M.M., de Mello e Sousa, S.H., Furtado, V.V., Tessler, M.G., de Lima Toledo, F.A., Burone, L., Figueira, R.C.L., Klein, D.A., Martins, C.C., Alves, D.P.V., 2010, The Southern Brazilian shelf: General characteristics, quaternary evolution and sediment distribution: *Brazilian Journal of Oceanography*, v. 58, p. 25–34, doi:10.1590/s1679-87592010000600004.

- de Mahiques, M.M., Schattner, U., Lazar, M., Sumida, P.Y.G., Souza, L.A.P. de, 2017b, An extensive pockmark field on the upper Atlantic margin of Southeast Brazil: spatial analysis and its relationship with salt diapirism: *Heliyon*, v. 3, p. e00257, doi:10.1016/j.heliyon.2017.e00257.
- de Mahiques, M.M., Da Silveira, I.C.A., De Mello e Sousa, S.H., Rodrigues, M., 2002, Post-LGM sedimentation on the outer shelf-upper slope of the northernmost part of the São Paulo Bight, southeastern Brazil: *Marine Geology*, v. 181, p. 387–400, doi:10.1016/S0025-3227(01)00225-0.
- de Mahiques, M.M., Sousa, S.H.M., Burone, L., Nagai, R.H., Silveira, I.C.A., Figueira, R.C.L., Soutelino, R.G., Ponsoni, L., Klein, D.A., 2011, Radiocarbon geochronology of the sediments of the São Paulo Bight (southern Brazilian upper margin): *Anais da Academia Brasileira de Ciencias*, v. 83, p. 817–834, doi:10.1590/S0001-37652011005000028.
- de Mahiques, M.M., Tessler, M.G., Maria Ciotti, A., Da Silveira, I.C.A., E Sousa, S.H.D.M., Figueira, R.C.L., Tassinari, C.C.G., Furtado, V.V., Passos, R.F., 2004, Hydrodynamically driven patterns of recent sedimentation in the shelf and upper slope off Southeast Brazil: *Continental Shelf Research*, v. 24, p. 1685–1697, doi:10.1016/j.csr.2004.05.013.
- Martin, L.; Dominguez, J.M.L.; Bittencourt, A.C.S.P, 2003, Fluctuating Holocene sea levels in eastern and southeastern Brazil: Evidence from multiple fossil and geometric indicators: *J. coast. Res.*, v. 19, p. 101-124.
- McLennan, S.M., 2001, Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust: *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, v. 2, p. n/a-n/a, doi:10.1029/2000GC000109.
- Miller, D.J. et al., 2015, Natural gas hydrates in the Rio Grande Cone (Brazil): A new province in the western South Atlantic: *Marine and Petroleum Geology*, v. 67, p. 187–196, doi:10.1016/j.marpetgeo.2015.05.012.
- Moreira, J.L.P., Valdetaro, C., Gil, J.A., Machado, M.A.P., 2007, Bacia de Santos: *Boletim de Geociencias da Petrobras*, v. 15, p. 531–549.
- Núñez-Useche, F., Canet, C., Liebetrau, V., Puig, T.P., Ponciano, A.C., Alfonso, P., Berndt, C., Hensen, C., Mortera-Gutierrez, C., Rodríguez-Díaz, A.A., 2018, Redox conditions and authigenic mineralization related to cold seeps in central Guaymas Basin, Gulf of California: *Marine and Petroleum Geology*, v. 95, p. 1–15, doi:10.1016/j.marpetgeo.2018.04.010.
- Overare, B., Azmy, K., Garzanti, E., Osokpor, J., Ogbe, O.B., Avwenagha, E.O., 2021, Decrypting geochemical signatures in subsurface Niger delta sediments: Implication for provenance, weathering, and paleo-environmental conditions: *Marine and Petroleum Geology*, v. 126, p. 104879, doi:10.1016/j.marpetgeo.2020.104879.
- Palomares, R.M., Hernandez, R.L., Frias, J., 2012, Mechanisms of trace metal enrichment in submarine, methane-derived carbonate chimneys from the Gulf of Cadiz: *Journal of Geochemical Exploration*, v. 112, p. 297–305, doi:10.1016/j.gexplo.2011.09.011.
- Peckmann, J., Reimer, A., Luth, U., Luth, C., Hansen, B.T., Heinicke, C., Hoefs, J., Reitner, J., 2001, Methane-derived carbonates and authigenic pyrite from the northwestern Black Sea: *Marine Geology*, v. 177, p. 129–150, doi:10.1016/S0025-3227(01)00128-1.
- Pierre, C., 2017, Origin of the authigenic gypsum and pyrite from active methane seeps of the southwest African Margin: *Chemical Geology*, v. 449, p. 158–164, doi:10.1016/j.chemgeo.2016.11.005.
- Pierre, C., Blanc-Valleron, M.M., Demange, J., Boudouma, O., Foucher, J.P., Pape, T., Himmler, T., Fekete, N., Spiess, V., 2012, Authigenic carbonates from active methane seeps offshore southwest Africa: *Geo-Marine Letters*, v. 32, p. 501–513, doi:10.1007/s00367-012-0295-x.
- Pirlet, H. et al., 2012, Unique authigenic mineral assemblages reveal different diagenetic histories in two neighbouring cold-water coral mounds on Pen Duick Escarpment, Gulf of Cadiz:

- Sedimentology, v. 59, p. 578–604, doi:10.1111/j.1365-3091.2011.01267.x.
- Portilho-Ramos, R.C.; Rios-Netto, A.M.; Barbosa, C.F., 2006, Caracterização bioestratigráfica do Neógeno superior da bacia de Santos com base em foraminíferos planctônicos: *Revista Brasileira de Paleontologia*, v. 9, p. 349–354, doi:10.4072/rbp.2006.3.10.
- Portilho-Ramos, R.C. et al., 2018, Methane release from the southern Brazilian margin during the last glacial: *Scientific Reports*, v. 8, p. 1–9, doi:10.1038/s41598-018-24420-0.
- Portilho-Ramos, R.C., Barbosa, C.F., Rios-Netto, A.M., 2014, Planktonic foraminiferal variations in the southwestern Atlantic since the last glacial-interglacial cycle: *Palaios*, v. 29, p. 38–44, doi:10.2110/palo.2012.104.
- Rao, V.P., Kessarkar, P.M., Patil, S.K., Ahmad, S.M., 2008, Rock magnetic and geochemical record in a sediment core from the eastern Arabian Sea: Diagenetic and environmental implications during the late Quaternary: *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 270, p. 46–52, doi:10.1016/j.palaeo.2008.08.011.
- Rickard, D., 2012, Sedimentary Pyrite, *in* p. 233–285, doi:10.1016/B978-0-444-52989-3.00006-4.
- Riedinger, N., Pfeifer, K., Kasten, S., Garman, J.F.L., Vogt, C., Hensen, C., 2005, Diagenetic alteration of magnetic signals by anaerobic oxidation of methane related to a change in sedimentation rate: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 69, p. 4117–4126, doi:10.1016/j.gca.2005.02.004.
- Rimmer, S.M., Thompson, J.A., Goodnight, S.A., Robl, T.L., 2004, Multiple controls on the preservation of organic matter in Devonian–Mississippian marine black shales: geochemical and petrographic evidence: *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 215, p. 125–154, doi:10.1016/j.palaeo.2004.09.001.
- Rongemaille, E., Bayon, G., Pierre, C., Bollinger, C., Chu, N.C., Fouquet, Y., Riboulot, V., Voisset, M., 2011, Rare earth elements in cold seep carbonates from the Niger delta: *Chemical Geology*, v. 286, p. 196–206, doi:10.1016/j.chemgeo.2011.05.001.
- Ruban, A., Rudmin, M., Dudarev, O., Mazurov, A., 2020, The formation of authigenic carbonates at a methane seep site in the northern part of the Laptev Sea: *Minerals*, v. 10, p. 1–14, doi:10.3390/min10110948.
- Sanjinés, A.E.S., 2004, Análise bioestratigráfica de dois testemunhos a pistão do talude da bacia de Campos [Monografia de Graduação]: Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências, 90 p.
- dos Santos, R.F., Nagaoka, D., Ramos, R.B., Salaroli, A.B., Taniguchi, S., Figueira, R.C.L., Bicego, M.C., Lobo, F.J., Schattner, U., de Mahiques, M.M., 2018, Metal/Ca ratios in pockmarks and adjacent sediments on the SW Atlantic slope: Implications for redox potential and modern seepage: *Journal of Geochemical Exploration*, v. 192, p. 163–173, doi:10.1016/j.gexplo.2018.06.014.
- Schattner, U., Lazar, M., Souza, L.A.P., ten Brink, U., Mahiques, M.M., 2016, Pockmark asymmetry and seafloor currents in the Santos Basin offshore Brazil: *Geo-Marine Letters*, v. 36, p. 457–464, doi:10.1007/s00367-016-0468-0.
- Schulz, H.D., Zabel, M., 2006, *Marine Geochemistry*: Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, doi:10.1007/3-540-32144-6.
- Siesser, W.G., Rogers, J., 1976, Authigenic pyrite and gypsum in South West African continental slope sediments: *Sedimentology*, v. 23, p. 567–577, doi:10.1111/j.1365-3091.1976.tb00068.x.
- Silveira, I.C.A., Schmidt, A.C.K., Campos, E.J.D., Godoi, S.S. De, Ikeda, Y., 2000, A Corrente do Brasil ao Largo da Costa Leste Brasileira: *Revista Brasileira de Oceanografia*, v. 48, p. 171–183, doi:10.1136/bmj.3567.
- Souza, L.S., Sgarbi, G.N.C., 2019, The Santos Basin in Brazil: Geology, exploration and production of

- oil and natural gas: *Boletim de Geologia*, v. 41, p. 175–195, doi:10.18273/revbol.v41n1-2019009.
- Suess, E., 2014, Marine cold seeps and their manifestations: geological control, biogeochemical criteria and environmental conditions: *International Journal of Earth Sciences*, v. 103, p. 1889–1916, doi:10.1007/s00531-014-1010-0.
- Suguio, K.; Martin, L., 1978, Quaternary marine formations of the states of São Paulo and southern Rio de Janeiro: *International Symposium on Coastal Evolution in the Quaternary*, Special Publication nº1, São Paulo, Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências.
- Sumida, P.Y.G., Yoshinaga, M.Y., Madureira, L.A.S.P., Hovland, M., 2004, Seabed pockmarks associated with deepwater corals off SE Brazilian continental slope, Santos Basin: *Marine Geology*, v. 207, p. 159–167, doi:10.1016/j.margeo.2004.03.006.
- Tessler, M., 2001, Taxas de sedimentação holocênica na plataforma continental sul do Estado de São Paulo: 163 p., <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/livredocencia/21/tde-07102009-150637/publico/Tessler.pdf>.
- Tian, L., Tong, J., Algeo, T.J., Song, H., Song, H., Chu, D., Shi, L., Bottjer, D.J., 2014, Reconstruction of Early Triassic ocean redox conditions based on framboidal pyrite from the Nanpanjiang Basin, South China: *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 412, p. 68–79, doi:10.1016/j.palaeo.2014.07.018.
- Tribouillard, N., Algeo, T.J., Baudin, F., Riboulleau, A., 2012, Analysis of marine environmental conditions based on molybdenum-uranium covariation-Applications to Mesozoic paleoceanography: *Chemical Geology*, v. 324–325, p. 46–58, doi:10.1016/j.chemgeo.2011.09.009.
- Tribouillard, N., Algeo, T.J., Lyons, T., Riboulleau, A., 2006, Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update: *Chemical Geology*, v. 232, p. 12–32, doi:10.1016/j.chemgeo.2006.02.012.
- Tribouillard, N., du Châtelet, E.A., Gay, A., Barbécot, F., Sansjofre, P., Potdevin, J.L., 2013, Geochemistry of cold seepage-impacted sediments: Per-ascensum or per-descensum trace metal enrichment? *Chemical Geology*, v. 340, p. 1–12, doi:10.1016/j.chemgeo.2012.12.012.
- Vicalvi, M.A., 2013, Distribuição estratigráfica quantitativa de foraminíferos planctônicos no Quaternário da margem continental do Sudeste brasileiro: *Boletim de Geociências da Petrobras*, v. 21, p. 357–368.
- Vicalvi, M.A., 1999, Zoneamento Bioestratigráfico e Paleoclimático do Quaternário Superior do Talude da Bacia de Campos e Platô de São Paulo Adjacente, com Base em Foraminíferos Planctônicos [Tese de Doutorado]: Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências, 184 p.
- Vicalvi, M.A., 1997, Zoneamento bioestratigráfico e paleoclimático dos sedimentos do quaternário superior do talude da Bacia de Campos, RJ, Brasil: *Boletim de Geociências da Petrobras*, v. 11, p. 132–165.
- Vicalvi, M.A.; Costa, M.P.A.; Kowsmann, R.O., 1978, Depressão de Abrolhos: uma paleolaguna holocênica na plataforma continental brasileira: *Boletim Técnico da Petrobrás*, v. 21, p. 279–286.
- Wang, M., Cai, F., Li, Q., Liang, J., Yan, G.J., Dong, G., Wang, F., Shao, H. Bin, Hu, G.W., 2015, Characteristics of authigenic pyrite and its sulfur isotopes influenced by methane seep at Core A, Site 79 of the middle Okinawa Trough: *Science China Earth Sciences*, v. 58, p. 2145–2153, doi:10.1007/s11430-015-5196-1.
- Wignall, P.B., Newton, R., 1998, Pyrite framboid diameter as a measure of oxygen deficiency in ancient mudrocks: *American Journal of Science*, v. 298, p. 537–552, doi:10.2475/ajs.298.7.537.

- Wignall, P.B., Newton, R., Brookfield, M.E., 2005, Pyrite framboid evidence for oxygen-poor deposition during the Permian-Triassic crisis in Kashmir: *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 216, p. 183–188, doi:10.1016/j.palaeo.2004.10.009.
- Wignall, P.B., Twitchett, R.J., 2002, Extent, duration, and nature of the Permian-Triassic superanoxic event, *in* *Catastrophic events and mass extinctions: impacts and beyond*, Geological Society of America, doi:10.1130/0-8137-2356-6.395.
- Wilkin, R.T., Barnes, H.L., 1997, Formation processes of framboidal pyrite: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 61, p. 323–339, doi:10.1016/S0016-7037(96)00320-1.
- Wilkin, R.T., Barnes, H.L., Brantley, S.L., 1996, The size distribution of framboidal pyrite in modern sediments: An indicator of redox conditions: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 60, p. 3897–3912, doi:10.1016/0016-7037(96)00209-8.
- Xiao, Y., Wu, K., Tian, L., Benton, M.J., Du, Y., Yang, H., Tong, J., 2018, Framboidal pyrite evidence for persistent low oxygen levels in shallow-marine facies of the Nanpanjiang Basin during the Permian-Triassic transition: *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 511, p. 243–255, doi:10.1016/j.palaeo.2018.08.012.
- Zeng, S., Wang, J., Fu, X., Chen, W., Feng, X., Wang, D., Song, C., Wang, Z., 2015, Geochemical characteristics, redox conditions, and organic matter accumulation of marine oil shale from the Changliang Mountain area, northern Tibet, China: *Marine and Petroleum Geology*, v. 64, p. 203–221, doi:10.1016/j.marpetgeo.2015.02.031.
- Zhang, M., Konishi, H., Xu, H., Sun, X., Lu, H., Wu, D., Wu, N., 2014, Morphology and formation mechanism of pyrite induced by the anaerobic oxidation of methane from the continental slope of the NE South China Sea: *Journal of Asian Earth Sciences*, v. 92, p. 293–301, doi:10.1016/j.jseaes.2014.05.004.
- Zhang, M., Lu, H., Guan, H., Liu, L., Wu, D., Wu, N., 2018, Methane seepage intensities traced by sulfur isotopes of pyrite and gypsum in sediment from the Shenhu area, South China Sea: *Acta Oceanologica Sinica*, v. 37, p. 20–27, doi:10.1007/s13131-018-1241-1.
- Zhao, J., Jin, Z., Jin, Z., Geng, Y., Wen, X., Yan, C., 2016, Applying sedimentary geochemical proxies for paleoenvironment interpretation of organic-rich shale deposition in the Sichuan Basin, China: *International Journal of Coal Geology*, v. 163, p. 52–71, doi:10.1016/j.coal.2016.06.015.
- Zhou, Y., Di, P., Li, N., Chen, F., Su, X., Zhang, J., 2020, Unique Authigenic Mineral Assemblages and Planktonic Foraminifera Reveal Dynamic Cold Seepage in the Southern South China Sea: *Minerals*, v. 10, p. 275, doi:10.3390/min10030275.
- Zhou, C., Jiang, S.Y., 2009, Palaeoceanographic redox environments for the lower Cambrian Hetang Formation in South China: Evidence from pyrite framboids, redox sensitive trace elements, and sponge biota occurrence: *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 271, p. 279–286, doi:10.1016/j.palaeo.2008.10.024.

9 APÊNDICE – Artigo submetido a revista *Marine and Petroleum Geology*

Role: Author
Username: rcdantas

HOME • LOGOUT • HELP • REGISTER • UPDATE MY INFORMATION • JOURNAL OVERVIEW
MAIN MENU • CONTACT US • SUBMIT A MANUSCRIPT • INSTRUCTIONS FOR AUTHORS • PRIVACY

Submissions Being Processed for Author Rafaela Cardoso Dantas

Page: 1 of 1 (1 total submissions)
Display 10 results per page.

Action	Manuscript Number	Title	Initial Date Submitted	Status Date	Current Status
Action Links	JMPG-D-21-00618	AUTHIGENIC GYPSUM AND FRAMBOIDAL PYRITE IN DEEP-SEA SEDIMENTS: NEW EVIDENCE FOR METHANE SEEPAGE IN SOUTH ATLANTIC	05/20/2021	06/02/2021	Under Review

Page: 1 of 1 (1 total submissions)
Display 10 results per page.

<< Author Main Menu