



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Geologia

Marilene Regina Caruso Leão

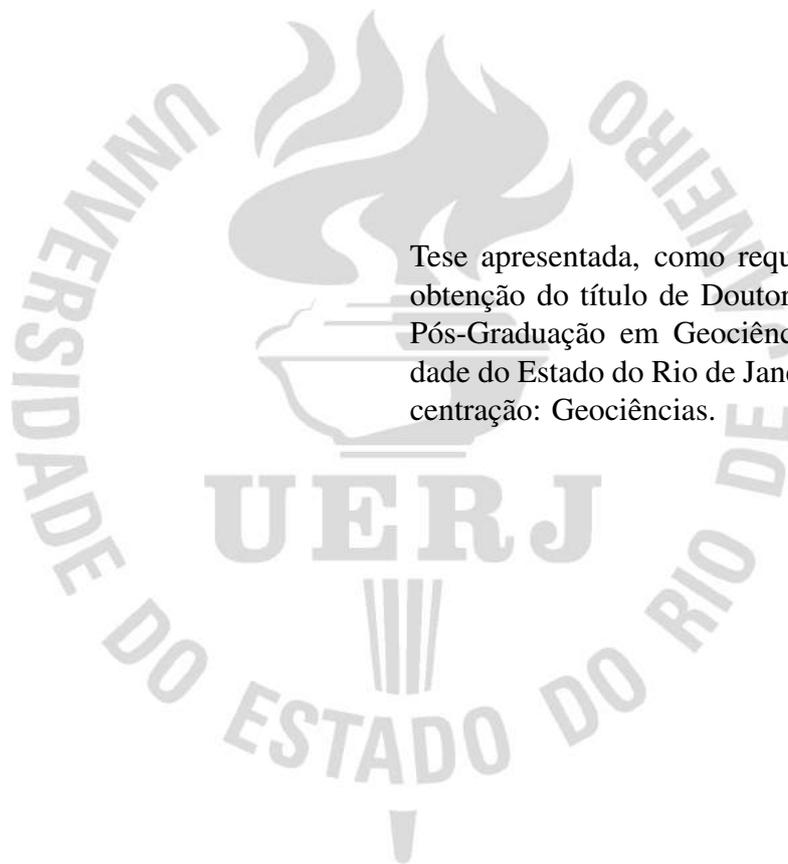
Análise Químioestratigráfica da Formação Salitre e a contribuição da organomineralização nos depósitos microbianos na Chapada Diamantina (BA)

Rio de Janeiro

2018

Marilene Regina Caruso Leão

Análise Químioestratigráfica da Formação Salitre e a contribuição da organomineralização nos depósitos microbianos na Chapada Diamantina (BA)



Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Geociências, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Geociências.

Orientador: Prof. Dr. Egberto Pereira

Rio de Janeiro

2018

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/C

L437 Leão, Marilene Regina Caruso.
Análise quimioestratigráfica da Formação Salitre e a contribuição da organomineralização nos depósitos microbianos na Chapada Diamantina (BA) / Marilene Regina Caruso Leão.
– 2018.
248f.: il.

Orientador: Egberto Pereira.
Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Geologia.

1. Rochas carbonáticas – Diamantina, Chapada (BA) – Teses. 2. Microbialitos – Diamantina, Chapada (BA) – Teses. 3. Estratigrafia química - Diamantina, Chapada (BA) – Teses. 4. Geologia estratigráfica – Neoproterozóico – Diamantina, Chapada (BA) – Teses. I. Pereira, Egberto. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Faculdade de Geologia. III. Título.

CDU 552.54(813.8)

Bibliotecária Responsável: Taciane Ferreira da Silva / CRB-7: 6337

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Marilene Regina Caruso Leão

Análise Químioestratigráfica da Formação Salitre e a contribuição da organomineralização nos depósitos microbianos na Chapada Diamantina (BA)

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Geociências, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Geociências.

Aprovada em 31 de Agosto de 2018.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Egberto Pereira (Orientador)
Faculdade de Geologia – UERJ

Prof. Dr. Alexandre Uhlein
Universidade Federal de Minas Gerais

Prof^a Dr^a Maria Antonieta da Conceição Rodrigues
Faculdade de Geologia - UERJ

Geólogo Dr. Nilo Siguehiko Matsuda
Petróleo Brasileiro S.A.

Prof. Dr. Thomas Rich Fairchild
Universidade de São Paulo

Rio de Janeiro

2018

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Laura e Amaury, *in memoriam*, e à minha querida tia Isabel, *in memoriam*.

AGRADECIMENTOS

Ao geofísico Dr. Alípio José Pereira pela generosidade em me convidar para participar do seu projeto, em 2010, “Microbiais da Chapada Diamantina”, oportunidade que me permitiu mais tarde desenvolver esta tese;

Ao prof. Dr Egberto Pereira da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ) por ter aceitado me orientar, por sua sua dedicação e comprometimento, sempre disponível e aberto às discussões, essas tão salutares para o desenvolvimento da pesquisa. Seu espírito livre de dogmas e crítico, atributo fundamental para quem faz ciência, encoraja a enfrentar desafios;

Ao geólogo e estatístico Marco Aurélio Ramalho Rocio por sua inestimável colaboração no tratamento estatístico dos dados;

À amiga, doutoranda em geociências, Erika Gomes Martins, pelas discussões e questionamentos que despertavam a necessidade de continuar pesquisando, tarefa que fazia com dedicação sem abandonar outras frentes de luta, como a causa da proteção animal, ajudando aos gatinhos (que me proporcionaram momentos muito divertidos) da entidade “Bigodinhos Carentes” mantida na UERJ com muito esforço por abnegados estudantes, funcionários e professores;

Ao pesquisador Dr. Karim Benzerara, um exemplo em excelência e simplicidade, por sua gentileza em ter me recebido, em 2014, em seu laboratório, do *Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie* (IMPMC) – Universidade Sorbonne;

À pesquisadora Dr^a Nina Zeyen, então orientanda do Dr. Karim Benzerara, pela sua boa vontade ao me acompanhar nos laboratórios do IMPMC durante a realização das análises;

À equipe do Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas (LMPT), da UFSC (Universidade Federal de Santa Catarina), pela cortesia na realização das análises de microtomografia;

Ao técnico Aílton Luis da Silva de Souza, do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (Cenpes), pela sua ajuda e atenção durante a aquisição dos dados;

Por fim, meus agradecimentos e minha homenagem à UERJ, pela resistência ao projeto perverso de desmonte de sua estrutura enquanto instituição pública e gratuita de ensino e pesquisa, que representa um dos poucos canais de acesso ao conhecimento para a classe trabalhadora do Rio. Ao longo dos quatro anos que passei na UERJ, pude constatar a importância de uma universidade livre; a necessidade de políticas públicas que minimizem as desigualdades sociais e que a luta em sua defesa é estratégica contra o modelo predador do capitalismo, que saqueia e sangra o Estado para se perpetuar. Concentração de renda para a classe dominante e mais exclusão social: são os dois lados da política neoliberal de “Estado mínimo” que inviabiliza as instituições públicas de ensino e pesquisa. Lutar e resistir sempre!

RESUMO

LEÃO, Marilene Regina Caruso. *Análise Químioestratigráfica da Formação Salitre e a contribuição da organomineralização nos depósitos microbianos na Chapada Diamantina (BA)*. 2018. 248 f. Tese (Doutorado em Geociências) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

O estudo sobre a biogenicidade das organoestruturas cada vez mais conta com o aprimoramento de técnicas investigativas, especialmente no que tange a geomicrobiologia, que alimenta os debates sobre em que medida se dá a participação de microrganismos e de que forma os processos bióticos deixam a sua marca no registro fóssil. Em face de suas excelentes exposições, os carbonatos proterozoicos da Formação Salitre (Grupo Una), encontrados na região da Chapada Diamantina, no município de Várzea Nova (Bahia), foram o alvo dessa tese, que privilegiou o aprofundamento sobre as evidências de processos de organomineralização perceptíveis em várias escalas de trabalho. Para tanto, procedeu-se a um estudo em três escalas (de campo, de reservatório e de detalhe) objetivando: i) uma melhor caracterização estratigráfico-estrutural da área de estudo; ii) compreender as condições físico-químicas deposicionais da Bacia Salitre por meio de estudo de indicadores geoquímicos (isótopos e elementos traços) realizado em amostras de dois poços rasos; iii) e investigar traços de vida e sua possível influência na construção das organoestruturas assim como nas suas alterações. No contexto do Neoproterozoico, essa abordagem conecta-se com o significado paleoambiental dos diamictitos e dos carbonatos que os sucedem, isto é, se representam grandes mudanças climáticas ou se são testemunhos de processos tectônicos associados à abertura de um sistema de rifte, no âmbito do supercontinente Rodínia. A partir da interpretação de dados de campo e químioestratigráficos obtidos em amostras de dois furos de sondagem, sugere-se que os diamictitos podem representar fluxos gravitacionais em calha estrutural retrabalhados em ambiente marinho e que os carbonatos sobrejacentes foram depositados em condições de restrição da bacia, portanto de anoxia, e que, nesse cenário, possivelmente boa parte dos carbonatos pode representar a influência de um consórcio de bactérias redutoras de sulfato e archaeas metanogênicas. Essas conclusões são feitas com base nos marcadores geoquímicos, na interpretação de microestruturas e também em evidências de vestígios de vida.

Palavras-chave: Organomineralização. Neoproterozoico. Depósitos microbianos.
Químioestratigrafia.

ABSTRACT

LEÃO, Marilene Regina Caruso. *Chemostratigraphic Analysis of Salitre Formation and the contribution of organomineralization to microbial deposits in Chapada Diamantina (BA)*. 2018. 248 f. Tese (Doutorado em Geociências) – Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

The study on the biogenicity of organostructures increasingly relies on the improvement of new techniques to investigate the biosphere-mineral interface, especially regarding geomicrobiology, which feeds the debates on the extent to which microorganisms participate and how biotic processes leave their mark on the fossil record. In view of their excellent exposures, the proterozoic carbonates of the Salitre Formation (Una Group), found in the Chapada Diamantina region, Várzea Nova city (Bahia), were the target of this thesis, which focused on the deepening of the evidences of processes of organomineralization perceptible at various scales of work. For this, a study was carried out in three scales (field, reservoir and detail) aiming: i) a better stratigraphic-structural characterization of the study area; ii) to understand the depositional physicochemical conditions of the Salitre Basin through the study of geochemical proxies (isotopes and trace elements) carried out in core samples from two shallow wells; iii) and to investigate traces of life and their influence on the construction of the organostructures as well as their alterations. In the Neoproterozoic context, this approach makes reference to depositional environment of the diamictites and the overlying carbonates, in other words, if they represent great climatic changes or if they are witness of tectonic processes associated to the opening of a rift system, within the supercontinent Rodinia. From the interpretation of field and chemostratigraphic data obtained in samples of two drilling holes, it is suggested that the diamictites can represent gravitational fluxes in a structural channel reworked in marine environment and that the overlapped carbonates were deposited under conditions of restriction of the basin, hence anoxia, and that in this scenario, possibly a great part of the carbonates may be the result of the influence of a consortium of sulfate reducing bacteria and methanogenic archaeas. These conclusions are made based on the geochemical proxies, on the interpretation of microstructures and also on evidence of trace of life.

Keywords: Organomineralization. Neoproterozoic. Microbialites. Chemostratigraphy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura	1 - Área de pesquisa	19
Figura	2 - Estromatólitos da Fazenda Arrecife	20
Figura	3 - Primeiros estudos sobre morfoestruturas estromatolíticas em 1825	22
Figura	4 - Diagrama dos distintos grupos de definições de estromatólitos	25
Figura	5 - Semelhanças morfológicas entre bactérias atuais, supostos microfósseis e biomorfos abióticos	33
Figura	6 - Semelhança morfológica entre cianobactérias atuais e proterozoicas	36
Figura	7 - Biomineralização intracelular em cianobactérias	42
Figura	8 - Microestruturas sedimentares induzidas por microrganismos em zona de submaré da Formação Dresser, Pilbara	51
Figura	9 - Modelo das variações diárias dos gradientes geoquímicos num tapete microbiano	53
Figura	10 - Modelo de crescimento de estromatólito	56
Figura	11 - Perfil estratigráfico das sucessões Neoproterozoicas na América do Sul	80
Figura	12 - O Cráton do São Francisco e as sequências carbonáticas neoproterozoicas	81
Figura	13 - Mapa geológico da Folha Jacobina (SC.24-Y-C) simplificado	83
Figura	14 - Coluna estratigráfica	84
Figura	15 - Distribuição da Formação Bebedouro na região central da Bahia	86
Figura	16 - Coluna estratigráfica do Grupo Una	89
Figura	17 - Subdivisão da Formação Salitre	92
Figura	18 - Localização dos pontos do levantamento de campo e principais estruturas	96
Figura	19 - Correlação de Pearson entre as variáveis analisadas nos poços 1-MC-1-BA e 1-MC-2-BA	99
Figura	20 - Localização dos plugues usados neste estudo	101
Figura	21 - Critério de seleção do local de amostragem	102
Figura	22 - Afloramentos na área da Fazenda Arrecife.	104
Figura	23 - Local da sondagem FAR1	105
Figura	24 - Local da sondagem FAR5	105
Figura	25 - Local da sondagem FAR6	106
Figura	26 - Local da sondagem FAR7	107
Figura	27 - Local da sondagem FAR10	108
Figura	28 - Local da sondagem FAR19	108
Figura	29 - Local da sondagem FAR20	109
Figura	30 - Local da sondagem FAR21	109
Figura	31 - Preparação da amostra CD2 para microtomografia	116
Figura	32 - Preparação da amostra CD10 para microtomografia	117

Figura 33 - Preparação da amostra CD13 para microtomografia	118
Figura 34 - Preparação da amostra CD18 para microtomografia	119
Figura 35 - Preparação da amostra CD20 para microtomografia	120
Figura 36 - Plugue FAR21 e a posição dos intervalos separados para análise ao MEV .	121
Figura 37 - Mapa geológico da Bacia do Salitre	123
Figura 38 - Dobras fechadas	124
Figura 39 - Associação de fácies ASF-A da Formação Bebedouro	126
Figura 40 - Associação de fácies da Formação Bebedouro ASF-B	126
Figura 41 - Associação de fácies da Formação Bebedouro ASF-C	127
Figura 42 - Associação de fácies da Formação Salitre	129
Figura 43 - Sucessão faciológica esquemática da Formação Salitre	130
Figura 44 - Razão calcita/dolomita e a concentração de Sr e Ba no poço MC-1	132
Figura 45 - Razões isotópicas do carbono e oxigênio no poço 1-MC-1-BA e o reflexo na mudança de fácies sedimentológica	133
Figura 46 - Distribuição espacial das variáveis $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ do poço 1-MC-1-BA . . .	134
Figura 47 - Poço 1-MC-1-BA - concentração de elementos traços e COT	137
Figura 48 - Poço 1-MC-1-BA - Evidências geoquímicas de circulação restrita de águas	140
Figura 49 - Descrição do poço 1-MC-2-BA, composição isotópica de carbono e oxigê- nio e concentração de estrôncio	142
Figura 50 - Razão calcita/dolomita e a concentração de Sr no poço 1-MC-2-BA	143
Figura 51 - Assinatura isotópica do carbono e do oxigênio nos poços 1-MC-1-BA e 1-MC-2-BA	145
Figura 52 - Distribuição espacial das variáveis $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ do poço 1-MC-2-BA . . .	146
Figura 53 - Poço 1-MC-2-BA - concentração de elementos traços (Ni, Mo, Cu, V) . . .	147
Figura 54 - Poço 1-MC-2-BA - Evidências geoquímicas de circulação restrita de águas	148
Figura 55 - Análise da tendência isotópica do oxigênio e do carbono dos poços	149
Figura 56 - DRX das amostras CD1, CD2 e CD3 retiradas do plugue FAR1 – estroma- tolito	151
Figura 57 - Difractogramas das amostras CD4 e CD5 retiradas do plugue FAR5 – estro- matolito	152
Figura 58 - Difractogramas das amostras CD6, CD7 e CD8 retiradas do plugue FAR6 – trombolito	153
Figura 59 - Difractogramas das amostras CD9 e CD10 retiradas do plugue FAR7 – entre cabeças estromatolíticas	154
Figura 60 - Difractogramas das amostras CD11, CD12 e CD13 retiradas do plugue FAR10 – estromatolito	156
Figura 61 - Difractogramas da amostra CD14 (plugue FAR19) – trombolito	157
Figura 62 - Difractogramas das amostras CD18, CD19 e CD20, retiradas do plugue FAR21 – estromatolito	158

Figura 63 - FAR1 – Lâminas petrográficas	160
Figura 64 - Fotomicrografias MEV da amostra CD2	161
Figura 65 - Fotomicrografias de MEV da amostra CD2 – mineralização de fosfato . . .	162
Figura 66 - Fotomicrografias de MEV da amostra CD2 – fases minerais	163
Figura 67 - Microanálise elementar da amostra CD2 por EDX	164
Figura 68 - MEV do segmento “O” do plugue FAR21 – mineralização de fosfatos associada à calcita	165
Figura 69 - Microporosidade intracristalina em estromatolito (amostra CD2) identificada por microtomografia	166
Figura 70 - Microporosidade intracristalina em estromatolito identificada por MEV em modo elétron retroespalhado (amostra CD2)	167
Figura 71 - Petrografia das lâminas CD4 e CD5 (plugue FAR5) – estromatolito	168
Figura 72 - Micrografia das lâminas CD6, CD7 e CD8 (plugue FAR6) – trombolito . .	169
Figura 73 - Petrografia das lâminas CD9 e CD10 – topo e base do plugue FAR7 – canais entre cabeças estromatolíticas	171
Figura 74 - Petrografia da lâmina CD10 – base do plugue FAR7 – entre cabeças	172
Figura 75 - Fotomicrografias de MEV da amostra CD10	174
Figura 76 - Microporosidade na amostra CD10	175
Figura 77 - Fases minerais na amostra CD10 identificadas por EDX	176
Figura 78 - Fase óxido de ferro na amostra CD10	177
Figura 79 - Fase óxido de ferro na amostra CD10 – EDX	178
Figura 80 - Microporosidade na amostra CD10 identificada por microtomografia	179
Figura 81 - Fotomicrografias das lâminas delgadas CD11 – Topo do plugue FAR10 – estromatolito	180
Figura 82 - Fotomicrografias das lâminas delgadas CD12 – parte intermediária do plugue FAR10 – estromatolito	181
Figura 83 - Fotomicrografias das lâminas delgadas CD13 – parte inferior do plugue FAR10 – estromatolito	182
Figura 84 - Microtomografia da amostra CD13 – base do plugue FAR10 – Fase calcita	183
Figura 85 - Microtomografia da amostra CD13 – base do plugue FAR10 – Fases dolomita e poros	184
Figura 86 - Lâmina delgada da amostra CD14 – Plugue FAR19	186
Figura 87 - Identificação dos componentes da lâmina delgada a CD15 – Parte superior do plugue FAR20	187
Figura 88 - Lâmina delgada CD15 – Parte superior do plugue FAR20	188
Figura 89 - Lâmina delgada CD16 – Parte intermediária do plugue FAR20	189
Figura 90 - Lâmina delgada CD17 – Parte inferior do plugue FAR20	190
Figura 91 - Lâmina delgada CD18 – topo do plugue FAR21 – estromatolito	192
Figura 92 - Lâmina delgada CD18 – microcalcificação	193

Figura 93 - Microtomografia – CD18 – topo do plugue FAR21 – estromatolito	194
Figura 94 - Lâmina delgada CD19 (plugue FAR21) observada à lupa binocular	195
Figura 95 - Lâmina delgada CD19 (plugue FAR21) ao microscópio petrográfico – estromatolito	196
Figura 96 - Lâmina delgada CD19 (plugue FAR21) – estromatolito	197
Figura 97 - Lâmina delgada CD20 (plugue FAR21) – Fácies trombolito	198
Figura 98 - MEV da amostra CD20 – Base do plugue FAR21	200
Figura 99 - Fases minerais na amostra CD20 (Plugue FAR21) identificadas por EDX .	201
Figura 100 - Fotomicrografias de MEV da amostra CD20 (Plugue FAR21) – Tipos de porosidade	202
Figura 101 - Fotomicrografias de MEV da amostra CD20, Plugue FAR21 – Microporosidade	203
Figura 102 - Microtomografia referente à amostra CD20 – Fase fosfato	204
Figura 103 - MEV no Plugue FAR21 – amostra A	205
Figura 104 - Microanálise elementar por energia dispersiva da amostra FAR21-A	206
Figura 105 - MEV da amostra FAR21-A – objetos assemelhados a protistas	207
Figura 106 - Composição mineralógica obtida por EDX da amostra FAR21-A	208
Figura 107 - MEV na amostra FAR21-N – Traços de vida	209
Figura 108 - MEV na amostra FAR21-O – indícios de vida	210
Figura 109 - Teste de normalidade do poço 1-MC-1-BA	244
Figura 110 - teste de normalidade do poço 1-MC-2-BA	245
Figura 111 - Matriz de correlação de Pearson - poço 1-MC-1-BA	247
Figura 112 - Matriz de correlação de Pearson - poço 1-MC-2-BA	248

LISTA DE TABELAS

Tabela	1 - Análises geoquímicas e isotópicas	97
Tabela	2 - Amostras selecionadas para análise petrográfica	110
Tabela	3 - Parâmetros de aquisição de DRX no LGQM	112
Tabela	4 - Amostras selecionadas para identificação de fases minerais por difração de raios X	112
Tabela	5 - Dados do equipamento de microtomografia	113
Tabela	6 - Amostras selecionadas para microtomografia	113
Tabela	7 - Dados de aquisição de microtomografia	114

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASF	Associação de fácies
BIF	<i>Banded iron formation</i>
BRS	Bactéria redutora de sulfato
CCM	<i>Carbon concentrating mechanism</i>
Cenpes	Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello
COT	Carbono orgânico total
DEPA	Departamento de Estratigrafia e Paleontologia
DIC	<i>Dissolved inorganic carbon</i>
DRX	Difração de Raios X
EDX	<i>Energy dispersive X-Ray spectometry</i>
EPS	<i>Exo-polymeric substances ou Extracellular polymeric substances</i>
FFB	Formações ferríferas bandadas
Ga	Giga-anos (10^9)
IMPMC	<i>Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie</i>
LGQM	Laboratório de Químioestratigrafia e Geoquímica Orgânica
LMPT	Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MISS	<i>Microbially induced sedimentary structures</i>
SMTZ	<i>Sulfate-methane transition zone</i>
SRB	Sulfate-reducing bacteria
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	16
1	LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	18
2	ESTROMATÓLITOS – ORIGEM E EVOLUÇÃO	21
2.1	Introdução	21
2.2	Estromatólitos no registro geológico	26
2.3	O início da fotossíntese oxigenante na Terra e as mudanças biogeoquímicas no Proterozoico	31
2.4	Registro fóssil dos microrganismos mais antigos	32
2.4.1	<u>Critérios de biogenicidade, singenicidade e assinaturas de micróbios</u>	39
2.4.2	<u>Os calcimicróbios e o enigma do Proterozóico</u>	40
3	PROCESSOS E AGENTES QUE FORMAM MICROBIALITOS	44
3.1	Microrganismos modernos	44
3.1.1	<u>Procariotas</u>	44
3.1.1.1	Bactérias	45
3.1.1.2	Archaeas	46
3.1.2	<u>Eucariotas</u>	47
3.1.2.1	Protistas	47
3.2	Tapetes microbianos	48
3.2.1	<u>Zoneamento no tapete microbiano</u>	52
3.2.2	<u>Processos formadores dos tapetes microbianos e seus constituintes</u>	52
3.2.2.1	Biofilmes	57
3.2.2.2	Substâncias poliméricas extracelulares - EPS	57
3.3	Microbialitos Modernos	59
4	MINERALIZAÇÃO MEDIADA BIOLÓGICAMENTE	61
4.1	Fatores que controlam a precipitação	64
4.1.1	<u>Principais reações metabólicas que levam à precipitação de carbonatos</u>	66
4.1.1.1	Fotossíntese oxigênica	66
4.1.1.2	Fotossíntese anoxigênica	67
4.1.1.3	Redução de sulfato	67
4.1.2	<u>Principais metabolismos que levam à dissolução</u>	68
4.1.2.1	Respiração aeróbica	68
4.1.2.2	Fermentação	68
4.1.2.3	Sulfoxidação	69
5	ESTRATIGRAFIA QUÍMICA NO NEOPROTEROZOICO	70
6	CARACTERIZAÇÃO GEOLÓGICA	79
6.1	Contexto tectônico-estratigráfico durante o Neoproterozoico	79

6.1.1	<u>Contexto no Cráton do São Francisco – Neoproterozoico na Bahia</u>	79
6.1.2	<u>Contexto tectônico-estratigráfico da área de estudo</u>	85
6.1.2.1	Formação Bebedouro	85
6.1.2.2	Formação Salitre	88
6.1.3	<u>Arcabouço estrutural da Bacia do Salitre</u>	94
7	AQUISIÇÃO DE DADOS E MÉTODOS DE ANÁLISE	95
7.1	Levantamento de campo	95
7.2	Furos de sondagem	95
7.3	Plugues	100
7.3.1	<u>Ensaio realizados nos plugues</u>	110
7.3.1.1	Petrografia	110
7.3.1.2	Espectro de difração de Raios X – DRX	111
7.3.1.3	Microtomografia de raio X	113
7.3.1.4	Microscopia eletrônica de varredura – MEV	115
8	ANÁLISE DOS RESULTADOS E DISCUSSÕES	122
8.1	Análise estratigráfica-estrutural a partir de dados de campo	122
8.1.1	<u>Formação Bebedouro</u>	122
8.1.2	<u>Formação Salitre</u>	127
8.2	Análise e interpretação quimioestratigráfica	128
8.2.1	<u>Poço 1-MC-1-BA</u>	128
8.2.1.1	Sinal isotópico do carbono e oxigênio	131
8.2.1.2	Elementos traços, em especial bário, vanádio, zinco, molibdênio, cobre, níquel	136
8.2.2	<u>Poço 1-MC-2-BA</u>	139
8.3	Análise da organomineralização e traços de vida	144
8.3.1	<u>Mineralogia dos microbialitos</u>	150
8.3.2	<u>Distribuição das fases mineralógicas</u>	155
8.3.2.1	Plugue FAR1 – estromatólito	155
8.3.2.2	Plugue FAR5 – estromatólito	159
8.3.2.3	Plugue FAR6 – trombolito	159
8.3.2.4	Plugue FAR7 – paleocanal	170
8.3.2.5	Plugue FAR10 – estromatólito	173
8.3.2.6	Plugue FAR19 – trombolito	185
8.3.2.7	Plugue FAR20 – trombolito	185
8.3.2.8	Plugue FAR21 – estromatólito	191
9	DISCUSSÕES	211
9.1	Fonte dos fosfatos	211
9.2	Microporosidade	212
9.3	Traços de vida e bioassinatura	215
9.3.1	<u>É possível estabelecer analogia entre microbialitos atuais e do registro fóssil?</u>	216

CONCLUSÃO	221
REFERÊNCIAS	226
APÊNDICE A – Teste de normalidade	243
APÊNDICE B – Correlação de Pearson	246

INTRODUÇÃO

A exploração de hidrocarbonetos no Brasil nos últimos doze anos tem requerido da indústria estudos de caracterização de reservatórios carbonáticos, seja por sua importância intrínseca às jazidas do pré-sal, seja no contexto das acumulações não convencionais, nos assim chamados *shale gas* (termo abrangente que engloba folhelhos e rochas carbonáticas ou mistas e de baixa permeabilidade) nas bacias interiores proterozoicas do país.

Os carbonatos proterozoicos da Formação Salitre (Grupo Una), na Chapada Diamantina (BA), em função das suas excelentes exposições de depósitos microbianos, foram o alvo dessa tese de doutorado, no sentido de atender à demanda em se obter conhecimentos mais aprofundados sobre os processos de biomineralização e o papel que eles têm na formação dos depósitos carbonáticos.

Essa tese de doutorado é consequência de um projeto de pesquisa desenvolvido conjuntamente pelo Departamento de Estratigrafia e Paleontologia (DEPA) – UERJ e o Cenpes – Petrobras sobre os microbialitos da Fazenda Arrecife, observados na região de Várzea Nova (BA).

Os dados adquiridos no âmbito desse projeto foram parcialmente utilizados na tese, de acordo com objetivos estabelecidos. Dessa forma, foram analisados testemunhos de dois furos de sondagem, destinados aos estudos quimioestratigráficos, bem como amostras de plugues, coletadas em uma campanha de campo específica, que foram aproveitadas para o estudo geomicrobiológico.

Os objetivos gerais deste trabalho são: (I) contribuir para o maior conhecimento das rochas carbonáticas no que diz respeito à sua origem (biótica ou abiótica) e se existem algumas feições na mineralização de rochas antigas que possam ter preservado a interação biosfera-mineral e como elas podem impactar os seus parâmetros permo-porosos; (II) ampliar o debate sobre o que representam os diamictitos da Formação Bebedouro.

No entanto, por se tratar de um registro geológico tão antigo como do Neoproterozoico, é um desafio estabelecer parâmetros que possam de alguma maneira refletir a origem microbiana ou não dos depósitos carbonáticos. Existe alguma característica mineralógica que permita garantir que um determinado carbonato é biótico ou abiótico? É possível discernir em que grau a participação microbiana se deu para um determinado depósito? O que garante a biogenicidade de um determinado achado microscópico? Formas geométricas de microbialitos podem ser relacionadas a um determinado microrganismo ou a um conjunto deles? Ou o ambiente deposicional é a variável mais importante que condiciona a diversidade de estruturas?

Essas e outras questões continuam em aberto. A interpretação do registro fóssil depende de um conjunto de disciplinas das geociências e da microbiologia, cuja interface produz o vasto campo da geobiologia ou geomicrobiologia ou geobiomineralogia, entre outros termos, que é uma nova fronteira das geociências e tem avançado muito ultimamente com as novas tecnolo-

gias em microscopia e espectroscopia que permitem estudos em escala submicrométrica.

Nesse sentido, os objetivos específicos dessa tese foram: (1) o estudo microfaciológico que contribua para inferir sobre a gênese e as alterações microbianas dos carbonatos da Formação Salitre e sua possível influência na geração de microporosidade e nas condições de preservação (interação biosfera-mineral); (2) o estudo de traços de vida no Neoproterozoico ou evidências de atividade microbiana que possam representar ou estar associados à mineralização mediada por microrganismos; (3) interpretação do Grupo Una no que concerne à interpretação dos diamictitos da Formação Bebedouro e dos dolomitos de capa da Formação Salitre por meio do estudo de estratigrafia química ou seja, de indicadores geoquímicos (isótopos estáveis do carbono e oxigênio e elementos traços) que levem a sugerir controles físico-químicos durante a deposição.

1 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo localiza-se na região centro-norte da Bahia, no domínio fisiográfico da Chapada Diamantina, entre os paralelos 11°00' e 11° 50' S e meridianos 40°15' e 41°18' WGr.

O acesso à área pode ser feito pela estrada BR-324 de Salvador à Feira de Santana e, desse município, pela rodovia BA-052, até Morro do Chapéu, perfazendo cerca de 390 Km o trajeto completo. Dessa cidade, para se alcançar a área de estudo (Fazenda Arrecife), deve-se percorrer 58,2 Km rumo nordeste pela rodovia estadual BA-426 (no sentido da localidade de Lajes). Nessa estrada, 14,2 Km após o município de Várzea Nova, toma-se o rumo oeste, numa via não pavimentada que leva ao povoado de Tábua, por 18,2 Km, até a sede da Fazenda Arrecife. Alternativamente, o percurso pode ser feito pela rodovia BR-324, de Salvador até Jacobina, totalizando cerca de 350 Km, continuando-se pela BA-368 (trecho da mesma rodovia, porém sob jurisdição estadual) por mais 36 km até o entroncamento com a localidade de Lajes, de onde se toma o rumo sudoeste pela estrada BA-426 para Morro do Chapéu. Após percorrer 15 Km nessa via, toma-se o sentido oeste na estrada sem pavimentação para o povoado de Tábua, e segue-se por 18,2 Km até a sede da Fazenda Arrecife (Figura 1).

Os microbialitos, alvo dessa pesquisa, são encontrados, entre outras, na propriedade rural conhecida por “Fazenda Arrecife”, em cuja sede se encontram os afloramentos de estromatolitos colunares (Figura 2) que constituem um geossítio geológico e paleontológico, unidade de conservação proposta por Srivastava e Rocha (2002).

Figura 2 - Estromatólitos da Fazenda Arrecife



Legenda: Vista das das bioermas estromatolíticas da Formação Salitre junto à sede da Fazenda Arrecife, as quais deram origem ao geossítio paleontológico e geológico.

Fonte: A autora, 2018.

2 ESTROMATÓLITOS – ORIGEM E EVOLUÇÃO

2.1 Introdução

Longa Jornada em busca de um termo...

Os estromatólitos vêm sendo estudados há mais de cem anos, e, ainda assim, não se tem muita clareza acerca de sua construção, principalmente sobre o papel relativo entre sedimentos, microrganismos e os fatores ambientais implicados na sua acreção. Genericamente podem ser descritos como estruturas organo-sedimentares formadas graças à atividade de microrganismos juntamente a processos inorgânicos. Em que medida esses processos interagem resultando na estrutura geológica, ainda é objeto de muita pesquisa.

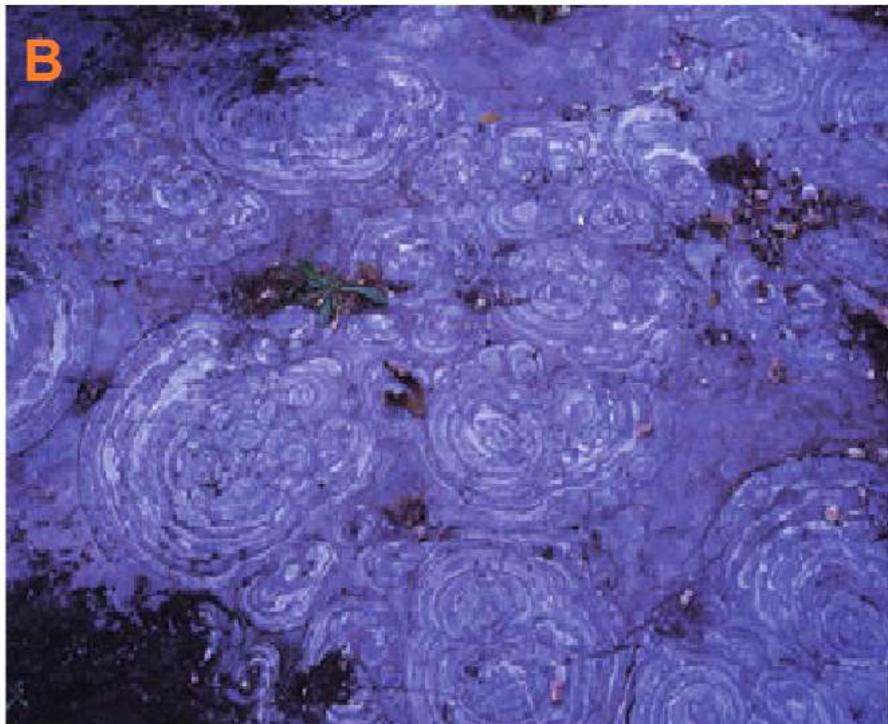
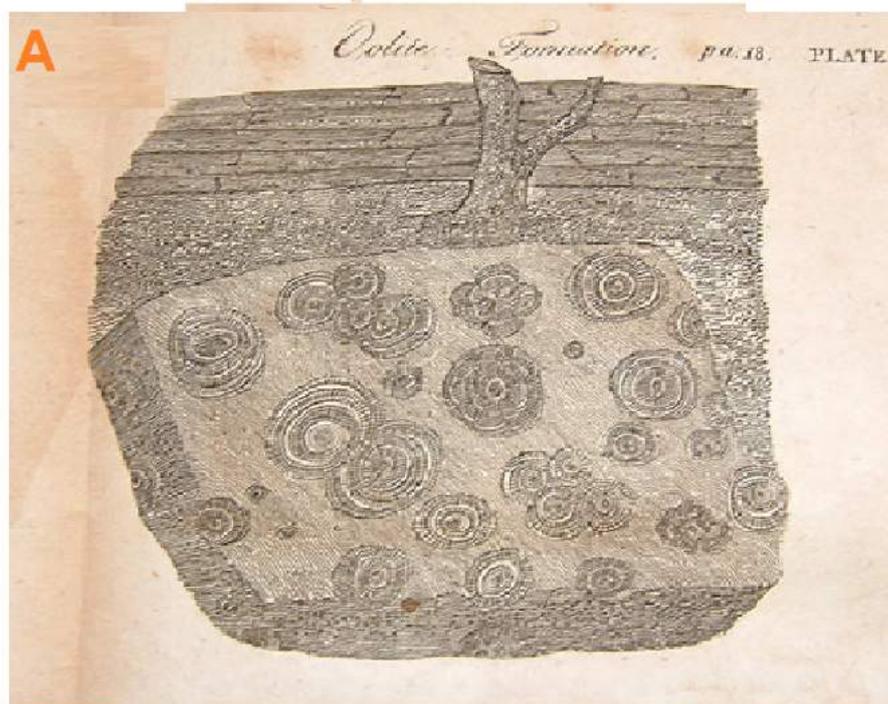
Até o final dos anos 70, os estudos privilegiaram uma abordagem morfo genética, tanto que apesar de se saber que os estromatólitos não eram fósseis verdadeiros, criou-se até uma taxonomia para essas estruturas (WALTER, 1976). Estudo realizado em 1825 por Steele, conforme Riding (1999) e Riding (2011), já descrevia morfoestruturas do Cambriano Superior em Saratoga Springs, no estado de Nova York (Figura 3), mais tarde chamadas de *Cryptozoön proliferum* por Hall (1883, *apud* Riding (1999)), que as considerou como sendo esqueletos de animais.

O termo **estromatólito** foi cunhado em 1908 por Kalkowsky para depósitos lacustres laminados microbianos do Triássico Inferior no Norte da Alemanha, embora ele não pudesse identificar os organismos envolvidos na construção dessa bioestrutura. Portanto, o termo fazia referência a duas escalas de observação: a macroestrutura laminada e a microestrutura genética. Essa visão biogênica dos estromatólitos logo no mesmo ano de 1908 seria criticada por Reis *apud* Riding (1999), que considerou essas estruturas como sendo de origem inorgânica. Havia, portanto, controvérsias sobre a origem microbiana desses depósitos cujos compostos orgânicos foram destruídos sob condições oxidantes posteriores durante processos diagenéticos.

Em seu trabalho original, Kalkowsky identificou também que os microrganismos podiam formar colônias individuais em torno de um núcleo, constituindo assim os **ooides** que, acumulados e litificados, geram os **oólitos**. Na mesma linha de raciocínio, por comparação com as colônias microbianas individuais (os **ooides**), Kalkowsky chamou de **estromatoide ou estromatoides** as lâminas finas e planas de calcita não nucleadas, e o resultado da litificação dessas estruturas, de **estromatólito** (REITNER; THIEL, 2011).

Até os anos 60, poucos, porém, importantes avanços sobre a natureza dos estromatólitos se fizeram sobretudo a respeito da identificação de cianobactérias em oncoides de ambiente lacustre no Recente e em tapetes microbianos em ambiente marinho raso nas Bahamas (Mawson (1929) e Black (1923) *apud* Riding (1999)). A partir do final dos anos 60, motivados pela descoberta de grandes formas colunares estromatolíticas modernas em Shark Bay por Lo-

Figura 3 - Primeiros estudos sobre morfoestruturas estromatolíticas em 1825



Legenda: (A) Gravura das estruturas denominadas de concreções calcárias por Steele (1825); (B) Foto do mesmo afloramento em planta.
Fonte: Riding, 2011.

gan, em 1961, diversos autores revisaram os conceitos sobre a gênese estromatolítica tendo em vista as limitações que a definição original impunha (as estruturas deveriam ser microbianas e laminadas) quer pelas dificuldades em se provar a biogenicidade de alguns depósitos laminados (principalmente os mais antigos), por um lado, quer pela existência de macroestruturas não laminadas comprovadamente de origem microbiana (RIDING *et al.*, 1991; RIDING, 1999; RIDING, 2000).

As várias definições que já existiram refletem a complexidade do tema, e registram-se até os anos 80 três grupos de definições contrastantes (Figura 4) para o termo estromatólito:

- a) grupo que contém a ideia original, de cunho genético e descritivo quando afirma que os estromatólitos são rochas laminadas e de origem microbiana;
- b) definição puramente genética – estromatólitos são rochas de origem microbiana, mas não necessariamente laminadas;
- c) visão descritiva – rochas laminadas, mas não necessariamente de origem orgânica.

Awramik e Margulis (1974, número 2, não publicado da *Stromatolite Newsletter*, *apud* Walter (1976)) denominaram de estromatólito qualquer rocha de origem biótica, fosse ela laminada ou não: *Estromatólitos são estruturas organossedimentares produzidas por aprisionamento e adesão de sedimentos e/ou precipitação em consequência do crescimento e da atividade metabólica de microrganismos, principalmente cianófitas* (WALTER, 1976) (p.1). Desse rol, passa a fazer parte um leque bem maior de estruturas, excluindo-se aquelas de origem abiótica. Walter (1976) era crítico às definições de caráter não genéticos, pois elas podiam incluir um espectro tão amplo de estruturas não organogênicas que o termo perdia a sua utilidade. O problema dessa definição era a incompatibilidade do termo escolhido (**estromatólito**), que denota tratar-se de depósitos laminados. Essa inadequação entre o termo e o seu significado seria resolvida finalmente por Burne e Moore, quando em 1987 criaram o termo **microbialito**, na mesma acepção de Awramik e Margulis (1974, citados por Walter (1976)).

Semikhatov *et al.* (1979) revalidaram a interpretação descritiva das estruturas laminadas que havia prevalecido nos primeiros quarenta anos do século mesmo após a publicação do trabalho de Kalkowsky (1908), lembrando que foi justamente o critério da laminação que esse pesquisador havia destacado. Segundo Semikhatov *et al.* (1979), os estromatólitos são estruturas litificadas, laminadas, que se desenvolvem a partir de um ponto ou de uma superfície, não necessariamente de origem microbiana. Esses autores discutiam, com razão, a dificuldade em se determinar a priori a origem microbiana de rochas antigas no campo sem uma análise micropaleontológica, ainda que muitos desses depósitos apresentem uma semelhança morfológica muito grande com ocorrências modernas que possuem comprovada origem microbiana. Para eles, a gênese biótica poderia ser apenas presumida, a não ser que houvesse a presença

de remanescentes microbianos, e que esses tivessem alguma relação com a origem do depósito em que foram encontrados. Eles destacam ainda que a definição exclusivamente genética apresentada por Awramik e Margulis (1974, *apud* Walter (1976)) enfatizava a necessidade em se incluir na definição os depósitos de origem microbiana independentemente de suas feições estruturais (independentemente de serem laminados) e ao mesmo tempo eliminar aqueles que fossem apenas morfológicamente semelhantes às estruturas de comprovada origem microbiana (no caso de espeleotemas, depósitos de fontes termais, depósitos pseudocolunares entre outros). Para Krumbein (1983), era um paradoxo a busca pela definição de algo que já se conhecia.

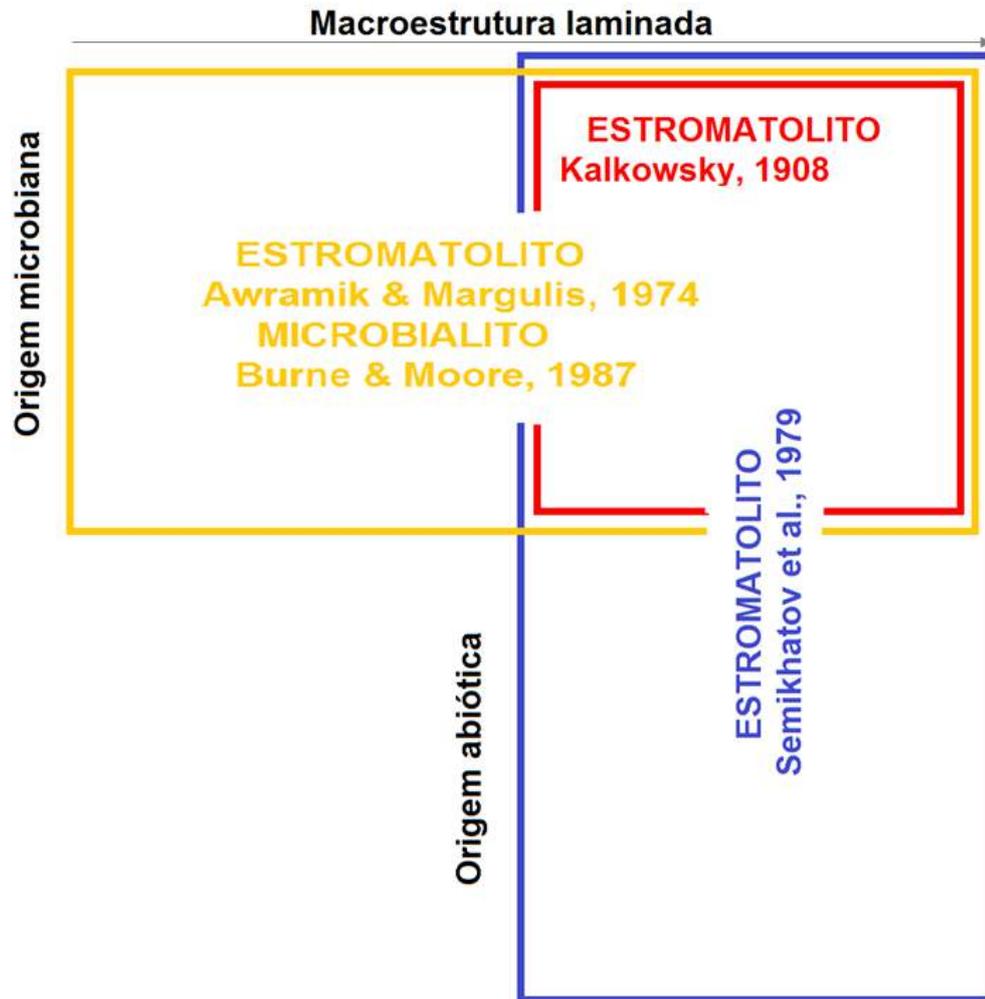
O conceito introduzido de **microbialitos** por Burne e Moore (1987) é considerado um termo “guarda-chuva”, que passou então a englobar todos os sedimentos formados pela intervenção de microrganismos, laminados ou não. Segundo a nova definição, “**microbialitos são depósitos organossedimentares que acrecem em consequência do aprisionamento e aglutinação de sedimentos detríticos por uma comunidade bentônica e/ou da precipitação mineral**”. Essa definição traz o mesmo conceito genético de Awramik e Margulis (1974, *apud* Walter (1976)), que chamavam a todos os depósitos com origem microbiana de estromatólitos.

Cabe ressaltar que Aitken (1967) também propôs uma classificação para as rochas carbonáticas de origem microbiana, as quais reuniu sob o termo de carbonatos criptoalgálicos, ao sentir dificuldade em descrever exemplos do Cambriano e do Ordoviciano do sul das Montanhas Rochosas do Canadá. O termo (do grego *kryptos* = encoberto, secreto) seria bastante útil para a utilização no campo, e significava que a origem biótica no processo de formação daquelas rochas era inferida. Era, portanto, a mesma preocupação que tinham Semikhatov *et al.* quando em 1979 estabeleceram uma interpretação descritiva para os estromatólitos (eram **sedimentos laminados, mas não necessariamente de origem microbiana**). Tanto Semikhatov *et al.* (1979) quanto Aitken (1967) viam dificuldades em se comprovar a biogenicidade desses depósitos no campo. Aitken (1967) chamou de biolitos criptoalgálicos ao grupo de rochas carbonáticas de origem microbiana inferida, independentemente da presença de laminações. Nessa oportunidade, ele criou o termo **trombolito**: um carbonato com macroestrutura grumosa de origem microbiana inferida (no caso, chamada de origem criptoalgálica). No grupo dos biolitos criptoalgálicos foram reunidas as seguintes morfoestruturas carbonáticas: oncolitos, estromatólitos, trombolitos e os laminados criptoalgálicos.

Burne e Moore (1987), inclusive, reconheceram o valor da classificação de Aitken (1967), mas sugerem a adoção do novo termo, tendo em vista que as cianobactérias já não mais eram consideradas algas, e que outros microrganismos também participam da comunidade microbiana bentônica. Esse entendimento sobre a participação de um consórcio microbiano, tanto nos microbialitos atuais quanto no registro geológico, consta da introdução do produtivo livro chamado *Stromatolites*, em 1976, escrita por Walter, que criticava a concepção, na época prevalente, e por ele considerada simplista, de que todos os estromatólitos seriam construídos por cianófitas.

Definir os estromatólitos, enfim, é uma tarefa mais difícil que os identificar, como afir-

Figura 4 - Diagrama dos distintos grupos de definições de estromatólitos



Legenda: Resumo dos diferentes grupos de definições de estromatólito relacionando a macroestrutura com a origem microbiana/abiótica. Em vermelho, a definição original, relacionando macroestrutura laminada e origem microbiana; Em amarelo, a definição de Awramik e Margulis (1974), englobando sob a denominação “estromatolito” macroestruturas laminadas ou não, desde que a origem fosse microbiana. Nesse grupo em amarelo, encontra-se todo o leque de macroestruturas obrigatoriamente biogênicas sob a designação de “microbialito”, conforme classificação de Burne e Moore (1987); em azul, a definição de Semikhatov et al. (1979), reunindo no termo “estromatolito” as rochas carbonáticas com macroestruturura laminada.

Fonte: Riding, 2011 modificado.

mou Ginsburg (1991, *apud* Riding (1999)), principalmente quando se trata do registro geológico, onde em geral, somente a fase mineral é preservada. O significado e a origem dessas organoestruturas, portanto, continuam ainda por serem compreendidos, apesar do avanço das pesquisas (GROTZINGER; KNOLL, 1999).

2.2 Estromatólitos no registro geológico

Pode-se afirmar que o aparecimento dos primeiros traços de vida está intimamente associado à própria evolução da Terra (WESTALL, 2004), impactando não só na evolução da parte superior da litosfera e na hidrosfera como também na composição da atmosfera (EHRlich, 1998). A partir do Arqueano Médio (3,2–2,8 Ga (giga-anos)) a Superior (2,8–2,5 Ga), com a consolidação dos crátons, a vida pôde se expandir mais em amplas plataformas continentais rasas.

Nutman *et al.*, em 2016, divulgaram a possível mais antiga evidência de vida, também no cinturão supracrustal Isua, que são **estruturas estromatolíticas** em dolomitos com altura entre 1 a 4 cm.

Antes dessa publicação em 2016, a evidência mais antiga de vida que se tinha repousava sobre dados indiretos: assinatura isotópica de carbono ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C} < 0$) em grafita inclusa em apatita, resultado que é consistente com o fracionamento isotópico por microrganismos (MOJZSIS *et al.*, 1996). Essa razão isotópica, analisada em amostras de metassedimentos dos cinturões supracrustais Isua e Akilia, a sudoeste da Groenlândia, com idade presumida >3.850 Ma, tem sido comumente interpretada como sinal de origem biogênica para o carbono (MOJZSIS *et al.*, 1996; EHRlich, 1998; SCHOPF, 2006). Essa interpretação, entretanto, é contestada por alguns autores, que oferecem uma explicação físico-química para os dados.

O empobrecimento em ^{13}C sustenta a hipótese de atividade orgânica. Porém, essa mesma assinatura isotópica poderia também ser explicada como sendo resultante de processo abiótico, como pela decomposição da siderita (originando grafita) sob ação do metamorfismo (ZUILEN *et al.*, 2003), no caso de Isua, ou pelo metassomatismo de rocha ultramáfica, como no caso descrito em Akilia (FEDO; WHITEHOUSE, 2002). Esses indícios de vida são reconhecidos como tênues também por Westall (2004), considerando-se a intensa deformação e metamorfismo a que foram submetidas essas rochas. Fedo e Whitehouse (2002) então argumentam em favor de uma origem (abiótica) ígnea para as rochas bandadas de Akilia (na Groenlândia, consideradas por outros pesquisadores como sendo formações ferríferas bandadas (FFB), (*banded iron formation* – BIF, na sigla em inglês). Reinterpretadas por eles como de origem ígnea, portanto, essa litologia não poderia abrigar a evidência mais antiga de vida na Terra. Em síntese, esses autores questionam se essas rochas bandadas incluídas no cinturão supracrustal Akilia foram de fato originalmente sedimentos. A litologia bandada, rica em piroxênio e quartzo (75 a

90%), na revisão geológica desses pesquisadores, mostra aspectos estruturais que levam a concluir que a sua laminação (coaxial com a xistosidade das rochas adjacentes) não é de origem deposicional, mas, resultado de intensa deformação. Fedo e Whitehouse (2002) relatam que foram feitas análises químicas dos elementos principais, elementos traços e terras raras dessas rochas laminadas e ricas em piroxênio e quartzo e comparados os resultados com os dados obtidos para FFB comprovadas. Essas FFB comprovadas possuem um perfil característico de elementos traços na água do mar, onde elas se formam, que é distinto do de uma fonte mantélica. O resultado obtido sugere uma improvável origem microbiana para os depósitos bandados de Akilia, pois é insignificante a anomalia de lantânio medida. É de se esperar que as FFB, tanto modernas quanto antigas, possuam fortes anomalias desse elemento terra rara. Esses resultados levaram esses pesquisadores a sugerirem uma origem intrusiva ultramáfica para essas rochas laminadas.

Aliás, como evidenciam Fedo e Whitehouse (2002), não há como afirmar com segurança a presença de vida em rochas muito antigas. Esses autores vão mais além e indiretamente questionam o uso de dados isotópicos isoladamente, sugerindo que a interpretação de tais fósseis químicos deva ser apoiada também por detalhados dados geológicos e geoquímicos das rochas que os contêm. Diante dessas considerações, esses pesquisadores sustentam que o mais bem documentado traço de vida mais antigo da Terra são os **fósseis químicos** em rochas clásticas do cinturão de rochas verdes **Isua**: partículas de grafita empobrecida em ^{13}C , com idade entre 3,7 e 3,8 Ga

Citam-se ainda como evidência presumida de vida antiga os estromatólitos nas regiões cratônicas de Barberton (3,5 a 3,2 Ga, na África do Sul) e Pilbara (3,5 a 3,2 Ga, a oeste da Austrália), terrenos em que surpreende a conservação das rochas sedimentares (WESTALL, 2004). No cráton Pilbara, são descritas duas unidades com estruturas estromatolíticas: pequenas estruturas cônicas no *Chert Strelley Pool*, no topo da sucessão metassedimentar do grupo Warrawoona, com 3,4 Ga, com características estratigráficas e sedimentológicas que sugerem depósito em águas rasas e restritas formando uma extensa bacia evaporítica (LOWE, 1980); e estruturas dômicas, na unidade *Chert North Pole*, interpretadas como de origem em águas rasas, com cerca de 3,5 Ga (WALTER; BUICK; DUNLOP, 1980). No cráton Barberton, na África do Sul, estromatólitos também foram identificados em camadas de chert, pertencentes ao Grupo *Fig Tree* (do Supergrupo *Swaziland*), com 3,25 Ga, de acordo com Hofmann (2005). A presença de turmalina associada a depósitos sulfetados sugere que esses estromatólitos se formaram sob a influência de águas ricas em sílica, boro, magnésio e ferro em ambientes evaporíticos, quando associados a carbonatos (BYERLY; LOWER; WALSH, 1986). Como se pode inferir desses estudos, os estromatólitos arqueanos se desenvolveram em ambientes de águas rasas e evaporíticas.

A biogenicidade desses estromatolitos arqueanos também é contestada, entretanto, por alguns pesquisadores, entre eles Lowe (1994) que argumenta que estruturas semelhantes (laminadas e planas) também podem se formar por processos abióticos, como, por exemplo, por

sedimentação química ou física cíclica ou por correntes. Essa não seria a única controvérsia em relação ao tema, e, não sem razão, pelo mesmo motivo que se levou mais de cem anos até se chegar a uma definição para os estromatólitos: a raridade de fósseis no registro geológico e a aceitação tácita da sua origem orgânica, baseado em comparações com estruturas atuais com biogenicidade demonstrada. Isto ocorre porque até hoje não é bem compreendido o papel que desempenham os fatores físicos, químicos e biológicos, e em que medida se dá a interação entre eles. Ou seja, algumas questões continuam sendo levantadas com muita propriedade: a simples presença de microrganismos prova uma relação causal com essas estruturas laminadas? E a sua ausência, provaria que os estromatólitos poderiam ser construídos independentemente da atividade biótica? Observando-se os microbialitos modernos, não seria exagero assumir que os microrganismos, tal como hoje, também no Pré-Cambriano habitaram essas estruturas; porém em que medida participaram da sua construção ou se lá estavam apenas passivamente, isso resta ainda indefinido (GOLUBIC, 1976; GROTZINGER; ROTHMAN, 1996). A própria comparação com exemplos de microbialitos modernos pode não ter nenhum efeito prático na interpretação das estruturas pré-cambrianas, considerando-se que nem mesmo hoje se tem clareza sobre a morfogênese dos atuais microbialitos e a sua relação entre processos físico-químicos e bióticos (GROTZINGER; KNOLL, 1999). Porém é razoável aceitar que para provocar a precipitação ou a dissolução de carbonatos mediada bioticamente é necessário que haja organismos em abundância no microambiente capazes de exercer tal influência (GOLUBIC, 1976). A diversidade de espécies, em geral, reflete as condições do ambiente, isto é, os ambientes mais hostis terão uma variedade menor de espécies adaptadas. Nos ambientes de intermaré atuais, por exemplo, sujeitos à flutuação diária, há predomínio de procariotas; nos ambientes mais profundos, permanentemente submersos, encontram-se procariotas e eucariotas (GOLUBIC, 1976).

Buick, Dunlop e Groves (1981) estabeleceram oito critérios para o reconhecimento de um estromatólito:

- a) as estruturas precisam estar em rochas sedimentares ou metassedimentares;
- b) as estruturas precisam ser singenéticas;
- c) as estruturas devem ser preponderantemente convexas;
- d) as lâminas devem se espessar sobre as cristas das flexuras;
- e) se as estruturas são laminadas, as laminações devem ser onduladas, enrugadas ou crenuladas;
- f) os microfósseis ou traços deles devem estar presentes;
- g) as mudanças na composição das assembleias fósseis devem ser acompanhadas por mudanças morfológicas;

- h) os fósseis ou os traços fósseis devem estar organizados de forma a indicar a captura e a aglutinação e/ou a precipitação de sedimentos por microrganismos.

Lowe (1994) discute a aplicabilidade desses parâmetros, concluindo que os cinco primeiros itens podem ser obtidos abioticamente, e que os três últimos são atendidos por menos de 5% de todos os estromatólitos de todas as idades.

A aplicação dos três últimos critérios, praticamente impede comprovação da biogenicidade da maior parte dos microbialitos proterozoicos. Outros autores, entretanto, argumentam a favor da origem biogênica, como Allwood *et al.* (2006), considerando a diversidade morfológica que conseguiram identificar na unidade *Chert Strelley Pool*: sete morfotipos estromatólíticos, em diferentes partes da plataforma carbonática, muitos desses, desconhecidos anteriormente. Essa unidade, *Chert Strelley Pool*, foi objeto de oito pesquisas das quais metade concluiu pela sua origem biótica e a outra, pela abiótica. Essas ambiguidades, conforme Allwood *et al.* (2006), decorrem do fato de esses autores terem feito comparações entre fácies distintas de distintos paleoambientes, não sendo assim possível atribuir uma origem geral abiogênica (um precipitado hidrotermal) a um conjunto tão variado de fácies estromatólíticas com diferentes atributos morfológicos. Allwood *et al.* (2006) concluem que o conjunto das fácies estromatólíticas no *Chert Strelley Pool* representa biogênese, e que o controle ambiental é responsável pela diversidade dessas fácies, associadas a diferentes ambientes da plataforma carbonática transgressiva. Em 2009, Allwood *et al.* descrevem o quanto é importante o conjunto de informações em micro e macroescala para se ter interpretações mais seguras acerca da contribuição de cada fator: biológico, químico e físico na construção dessas estruturas.

Por essas e outras inúmeras controvérsias é que alguns autores defendem que o parâmetro padrão seja a hipótese abiótica. Ou seja, as morfologias só podem ser consideradas biogênicas se não puderem ser explicadas por processos exclusivamente físicos e químicos (GROTZINGER; ROTHMAN, 1996). A origem abiótica como hipótese nula foi proposta por Grotzinger e Rothman (1996) quando demonstram poder obter uma morfologia de estromatólitos antigos por modelagem matemática, usando-se apenas variáveis físicas e químicas (precipitação química, decantação de partículas em suspensão e rearranjo difusivo delas). Essa é a opinião de Brasier *et al.* (2002), Brasier *et al.* (2015) e Antcliffe *et al.* (2017), em relação à pesquisa sobre a origem de estruturas celulares primitivas e sua biogenicidade. A hipótese nula sustenta que antigas microestruturas devem ser consideradas abióticas até que essa hipótese possa ser rejeitada com segurança.

A partir do Fanerozoico, os estromatólitos diminuiriam drasticamente sua presença, fato esse que também é objeto de debate na academia. Alguns pesquisadores atribuíram esse declínio à evolução de metazoários pastadores e escavadores (GARRETT, 1970), acreditando que o aparecimento de espécies mais complexas teria confinado os estromatólitos a refúgios como:

- a) ambientes de supra e intermaré;
- b) ambientes caracterizados pela elevada salinidade;

- c) ambientes sujeitos a grande intensidade de correntes (ou todas essas variáveis em conjunto).

Está claro que o modelo de ambiente em que se sustentava essa hipótese eram os estromatólitos modernos de Shark Bay (Austrália). As ocorrências atuais em Shark Bay e Lee Stocking Island (Bahamas) também são dadas como evidências para essa hipótese por Riding (2000) que também credits aos fatores ambientais estressantes (hipersalinidade e a presença de correntes) a responsabilidade pela eliminação de concorrentes no ambiente em que predominam os microbialitos. Exemplos no registro geológico relacionando a intensificação do crescimento de microbialitos a eventos de extinção em massa reforçam essa tese da competição com os metazoários bentônicos. Awramik (1971) acrescenta ainda que o aparecimento dos metazoários semelhantes às faunas Nama e Ediacarana coincide com o declínio do número de formas colunares estromatólicas no Proterozoico Superior, e que, por conseguinte, seria razoável deprender que essas novas formas de vida (os metazoários) teriam inicialmente habitado essa zona de submaré, onde predominavam os diversos morfotipos colunares de estromatólitos. Em 1985, Walter e Heys usando um conjunto de dados maior e incluindo várias formas de estromatólitos (e não apenas os colunares, como fez Awramik (1971)), apresentam uma ampla diversidade que se estende do Meso ao Neoproterozoico, quando ocorre o declínio dos estromatólitos (possivelmente entre 700 e 800 Ma), também evidenciado no trabalho de Awramik (1971). Trabalhos posteriores de Awramik (1991, 1992, *apud* Grotzinger e Knoll (1999)) igualmente mostram essa diversidade relatada por Walter e Heys (1985). O trabalho mais completo, na tentativa de interpretar a diversidade dos estromatólitos através do tempo geológico, foi o de Raaben e Semikhatov, 1996, de acordo com Grotzinger e Knoll (1999) (página 346), no qual os dados refletem a variedade de morfologias estromatólicas.

Alguns autores ponderam que a diminuição na saturação da água do mar em carbonato de cálcio poderia levar à redução da litificação e, conseqüentemente, ao declínio dos estromatólitos (KEMPE; KAŻMIERCZAK, 1990; GROTZINGER, 1990; RIDING, 2000; ALTERMANN *et al.*, 2006), independentemente da presença de metazoários no ambiente.

Sugere-se que os estromatólitos tenham experimentado três períodos de declínio observados no registro estratigráfico: em torno de 1 Ga; no Cambriano Inferior e no Ordoviciano Inferior (GROTZINGER, 1990).

Esse paradigma ambiental para o desenvolvimento de estromatólitos predominava nos primeiros anos após a descoberta dos estromatólitos atuais de Shark Bay, em 1961, por Logan, quando se verificaram formas semelhantes às mapeadas no registro geológico. Porém esse modelo se tornou obsoleto com o aprofundamento das pesquisas em carbonatos temperados, subárticos e mesmo da plataforma polar (FLÜGEL, 2010).

2.3 O início da fotossíntese oxigenante na Terra e as mudanças biogeoquímicas no Proterozoico

A história da evolução da fotossíntese oxigênica tem sido objeto de várias hipóteses, uma vez que não é claro que o aparecimento desse metabolismo tenha sido simultâneo aos primeiros indícios de oxigênio no ambiente. Três grandes correntes de pensamento que abrangem essas hipóteses: 1) o aparecimento da fotossíntese é muito anterior (da ordem de centenas de milhões de anos) à expressiva oxigenação da atmosfera (CATLING; CLAIRE, 2005); 2) a fotossíntese oxigênica foi praticamente simultânea à oxigenação da atmosfera durante o chamado “Grande Evento de Oxidação”, em torno de 2,4 Ga de anos (KOPP *et al.*, 2005); 3) a atmosfera terrestre no Arqueano já era altamente oxigenada (antes de 2,5 Ga) devido à produção biogênica de oxigênio (Ohmoto, 1997 *apud* Buick (2008)). As tradicionais evidências empregadas como prova do aparecimento do oxigênio até essa idade não são tão confiáveis, como por exemplo: as formações ferríferas bandadas poderiam muito bem ter sido desenvolvidas por bactérias fotoferrotróficas (WIDDEL *et al.*, 1993; BUICK, 2008).

É possível também que a primeira forma de vida tenha surgido em um planeta completamente anóxico, ambiente essencial para algumas bactérias de hoje. Segundo essa hipótese, a produção de oxigênio via fotossíntese por cianobactérias foi uma importante evolução adaptativa para incrementar as taxas metabólicas no final do Arqueano. O subproduto desse novo metabolismo - o oxigênio - seria extremamente tóxico para células desprotegidas, como as dos procariontes. Entretanto, o seu acúmulo na atmosfera no Proterozoico Inferior seria fundamental para a criação da camada de ozônio, que iria permitir o aparecimento dos eucariotas. Esse metabolismo produtor de oxigênio na crosta continental que se consolidava no final do Arqueano criaria as condições necessárias em extensas superfícies de águas rasas onde as cianobactérias continuaram a viver e a formar estromatólitos.

Marais (2000) afirma que há um razoável registro de microrganismos fotossintéticos, em particular de cianobactérias, ao longo do Proterozoico. Ele se referia a indicadores indiretos de atividade biológica, como os biomarcadores orgânicos, e dá como exemplo a síntese das moléculas 2-metil bacteriohopanopolióis, produzidas somente por cianobactérias. Nos sedimentos, essas moléculas se transformam em 2-metil hopanos, que foram encontrados em rochas com idade entre 2,7 e 2,5 Ga. Embora reconheça que a identificação de células de cianobactérias no passado seja rara, Marais (2000) acredita que a fotossíntese oxigênica (e, portanto, as cianobactérias) deve ter se estabelecido por volta de 2,5 Ga. Esse metabolismo deve ter sido também uma condição necessária para o desenvolvimento abundante de estromatólitos lacustres em bacias evaporativas isoladas, deficientes em sulfato, com 2,7 Ga na Formação Tumbiana, na Austrália (BUICK, 1992; MARAIS, 2000), o que conseqüentemente justificaria o predomínio da fotossíntese oxigênica já em torno de 2,7 Ga.

2.4 Registro fóssil dos microrganismos mais antigos

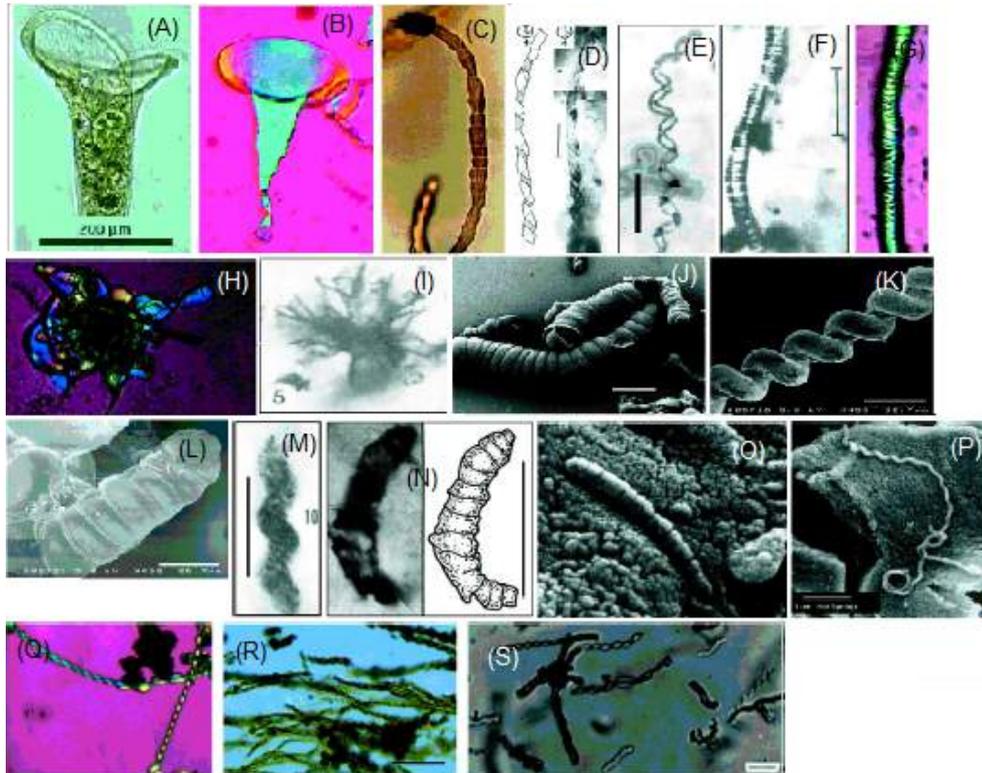
A atividade microbiana teve um impacto muito grande sobre a evolução da superfície da Terra. Entretanto, o registro fóssil tem sido um desafio, tanto quanto mais antigas forem as rochas, para a datação dos primeiros traços de vida. A vida talvez possa ter começado antes de 3,8 Ga, tendo atingido grau de diversificação metabólica em torno de 2,5 Ga (MARAIS, 2000). Porém, é difícil a sua identificação tendo em vista as sucessivas alterações metamórficas por que passaram os primeiros sedimentos que a continham ao longo da história da Terra desde o Arqueano.

Apesar dos estromatólitos representarem o registro fóssil macroscópico mais antigo da Terra, a identificação de assinaturas biológicas nesses sedimentos é muito difícil. Vale dizer que, na melhor das hipóteses, apenas 1% dos estromatólitos identificados no registro geológico contém microfósseis associados (GROTZINGER; KNOLL, 1999). E no entanto, os microrganismos, principalmente cianobactérias e bactérias heterotróficas, foram as principais formas de vida por cerca de 80% da história da vida na Terra (DECHO; VISSCHER; REID, 2005). Vários autores enfatizam, contudo, que a mera presença desses microfósseis não comprovam tampouco uma relação causal desses seres com a construção das estruturas, ou seja, não comprova que a acreção das lâminas ocorre como uma consequência da atividade microbiana. Os microrganismos fósseis poderiam significar vida plantônica aglutinada no fundo após a sua morte e decantação (sem nenhuma relação, portanto com a comunidade microbiana que de fato possa estar contribuindo para o crescimento dessas construções) ou mesmo seres bentônicos vivendo nos intervalos da acumulação carbonática (sem relação, por conseguinte, com a acreção da estrutura).

Os microfósseis encontrados nas rochas arqueanas até possuem morfologia semelhante aos procariontes atuais (EHRlich, 1998), incluindo as formas filamentosas, cocoides, bastonetes e vibriões (WESTALL, 2004), entretanto a biogenicidade ainda é controversa. Vários autores já sugeriram a necessidade de se ter um bom trabalho geológico que fundamente uma atribuição orgânica aos objetos encontrados, muitas vezes em escala submicrométrica, morfológicamente similares a microrganismos modernos. Contudo, mesmo com sinais texturais e microestruturais de que se está diante de um tapete microbiano fóssil, muitas vezes essas pistas são apagadas por processos diagenéticos, em particular a recristalização, processo que frequentemente afeta os sedimentos químicos relacionados aos estromatólitos (ALLWOOD *et al.*, 2009), e é em geral precoce. Uma variedade de processos inorgânicos descritos em Ruiz *et al.* (2002) pode simular formas biológicas que levam a interpretações equivocadas de vida primitiva (Figura 5).

Potencialmente, a vida poderia ter surgido no Eon Hadeano (4,56–4,0 Ga), em fluidos ricos em água, considerando-se condição necessária (mas não suficiente) para a vida a presença de água líquida. Contudo, o cenário de bombardeamentos meteorítico intenso sobre a

Figura 5 - Semelhanças morfológicas entre bactérias atuais, supostos microfósseis e biomorfos abióticos



Legenda: (A) Protista *Stentor roeseli*; (B,C,E,G,H,Q) Micrografia ótica de biomorfo abiótico; (D,N) Reconstrução e micrografia ótica de *Heliconema australiensis* (Bitter Spring, Prot. Sup.) e de *Primaevifilum conicoterminatum* (Chert Apex, Arqueano), respectivamente; (F,I,M,S) Micrografia ótica de *Calyptothrix annulata* (Bitter Spring), *Eoastrion* (Duck Creek, Prot. Médio), *H. australiensis* (Bitter Spring) e *G. ferruginea*, respectivamente; (J-L) MEV de biomorfo abiótico; (O) MEV de agregado de carbonato, meteorito de Marte ALH84001; (P) MEV de filamento microbiano, Hot Springs; (R) Goethita. Escalas: 200 μm (A,E); 10 μm (D,F,M,S); 25 μm (I); 100 μm (B,J); 67 μm (K,L); 20 μm (N); 1 μm (P); 50 μm (R); 600 μm (C,H,Q); 60 μm (G). Campo de visão em B,C,G,H,Q.

Fonte: Modificado de Ruiz *et al.*, 2002.

Terra (com pico entre 4 e 3,85 Ga) pode ter aniquilado toda vida que pudesse existir, mesmo admitindo-se que já havia água em estado líquido (WESTALL, 2004). Mojzsis *et al.* (1996) também argumentam em favor do aparecimento da vida bem antes do registro mais antigo de que se tem notícia (em torno de 3,5 Ga), considerando para essa hipótese que esses microfósseis antigos são relativamente complexos e requereriam um longo tempo de evolução até atingir esse grau de complexidade. Esses autores chegaram a essa conclusão após realizarem análises isotópicas em inclusões de carbono em apatitas contidas nas FFB inseridas num complexo de rochas ultramáficas e anfibólitos que constituem os cinturões de rochas verdes Isua e Akilia. Portanto, se não temos um microfóssil mais antigo que 3,5 Ga, isto não significa que a vida não possa ter aparecido antes. Esses pesquisadores, reforçando a emergência da vida antes de 3,8 Ga, acrescentam que desconhecem a existência de algum processo abiótico *capaz de criar carbono tão isotopicamente leve e então seletivamente incorporá-lo dentro de grãos de apatita*. Os processos que envolvem a própria evolução da Terra podem ter apagado esses registros diretos, como por exemplo os processos que decorrem da tectônica de placas ou do metamorfismo (WESTALL, 2004; MOJZSIS *et al.*, 1996). A morfologia isoladamente (assim como a geoquímica) considerada pode levar a conclusões equivocadas sobre presumida assinatura biológica.

Como foi observada uma grande diversidade de organismos que formam estromatólitos no Recente, em zona de submaré (Bermuda, Bahamas, Hamelin Pool), Awramik, Margulis e Barghoorn (1976) sugerem que o ambiente de submaré tenha sido provavelmente o local da **evolução dos microrganismos que formam estromatólitos** anteriores ao Mesoproterozoico. Os microrganismos, para viverem na zona de intermaré, devem ter desenvolvido mecanismos adaptativos a fim de sobreviver num ambiente marcado por variações periódicas constantes das marés, sazonais, períodos de maior salinidade e de dessecação durante as marés baixas e de variação da intensidade de radiação, tanto da luz visível quanto do espectro ultravioleta. Presume-se que a origem do “scytonemin”, um pigmento fotoprotetor presente na bainha mucilaginosa extracelular de várias cianobactérias, seja um efeito adaptativo às condições de alta insolação em zonas rasas. Esse pigmento permite às cianobactérias lidar com essas mudanças associadas a esses ambientes mais estressantes (AWRAMIK; MARGULIS; BARGHOORN, 1976).

O mais antigo e mais bem estudado exemplar de estromatólito com microfósseis bem preservados, em chert, pertence à Formação de Ferro Gunflint (Canadá), com idade entre 2 e 1,6 Ga (TYLER; BARGHOORN, 1954; BARGHOORN; TYLER, 1965; AWRAMIK; MARGULIS; BARGHOORN, 1976).

São conhecidos vários tipos de microfósseis na literatura, esses identificados com base em sua morfologia, mas nem todos associados com a construção de estrutura estromatolítica (Awramik e Barghoorn, 1975 *apud* Awramik, Margulis e Barghoorn (1976)).

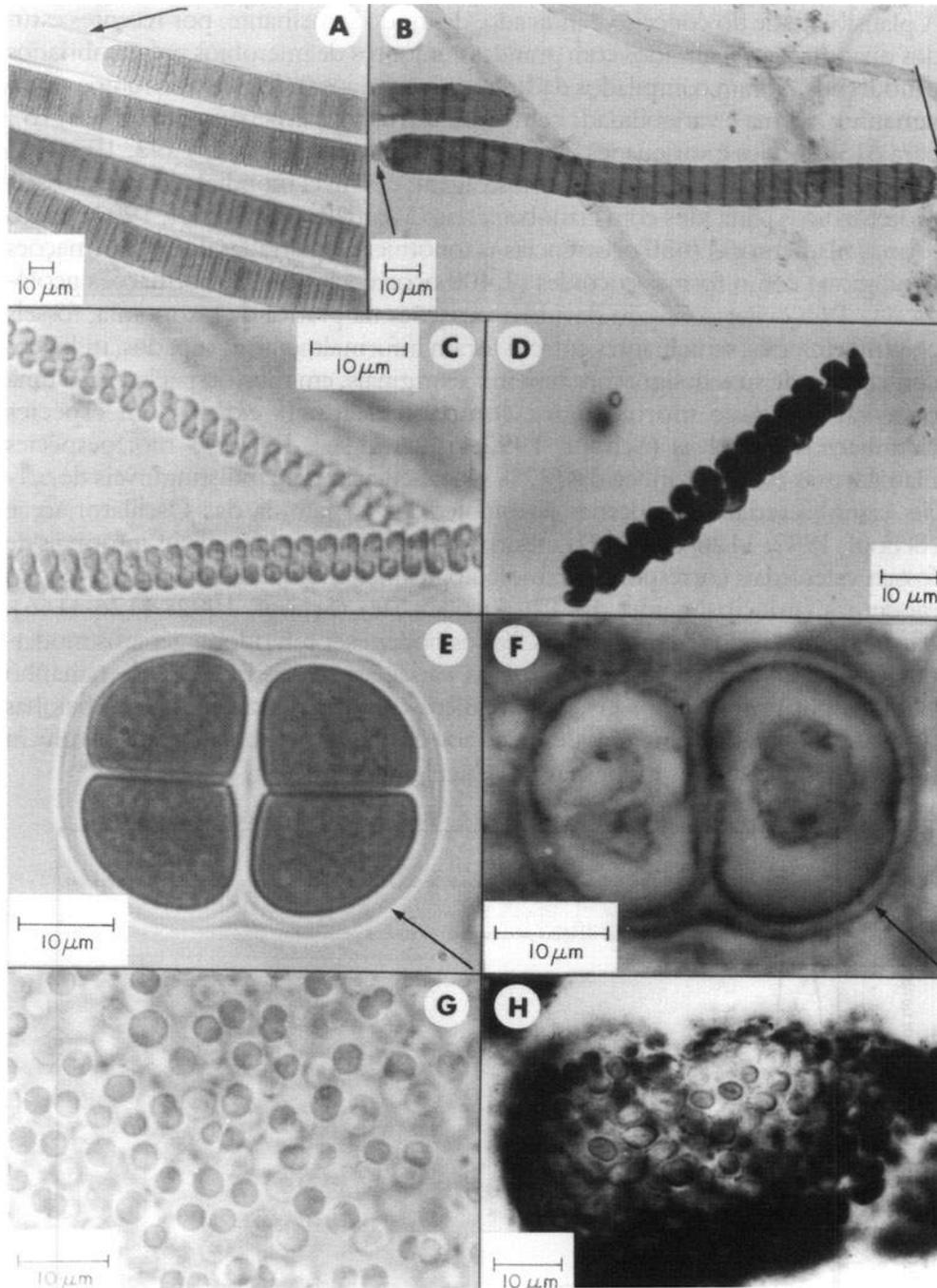
Em comparação com o Arqueano, o registro Fanerozoico de microrganismos construtores de microbialitos é escasso. Para se ter uma ideia, Awramik, Margulis e Barghoorn (1976) relatam a existência de cinquenta espécies diferentes descritas por vários pesquisadores na For-

mação *Bitter Springs* (Austrália), a maior diversidade descrita até então, sendo 38 delas semelhantes a cianobactérias. A título de comparação desses números, na mesma ocasião, o mesmo autor acrescenta que eram conhecidas 65 espécies diferentes nas esteiras modernas no Golfo Pérsico.

Alguns organismos são considerados fósseis vivos por apresentarem poucas mudanças morfológicas ao longo da história da vida na Terra. As cianobactérias já foram consideradas “fósseis vivos” por serem encontradas formas fossilizadas muito parecidas com as atuais. A Figura 6 tem sido usada como exemplo de que essa hipótese é plausível. Não se pode perder de vista, entretanto, que a hipótese foi feita com base apenas na comparação de morfologias externas das cianobactérias atuais e das preservadas no registro. É um pouco mais difícil, porém, levando-se em consideração apenas o aspecto morfológico, afirmar que as cianobactérias também exibem uma taxa de evolução fisiológica lenta, levando-se em conta as grandes transformações por que passou a Terra do Proterozoico ao Recente. Schopf (1994), observando o registro fóssil de cianobactérias (é o registro, entre os procariotas, mais abundante e mais estudado), sugere um ritmo diferente para a evolução das cianobactérias, tendo como base o livro de Simpson (1994) “Tempo and Mode”, sobre as distribuições de taxas evolutivas dos táxons atuais e fanerozoicos. Nessa obra de Simpson, foram introduzidos os termos: *taquitética* para espécies com evolução rápida; *horotética*, para descrever as taxas evolutivas consideradas “padrão”, representando a maioria dos animais no Fanerozoico; e *braditética*, para o caso de evolução lenta. A braditelia se baseia em comparações de morfologias modernas e fósseis. Incorporou-se um quarto termo cunhado de **hipobraditelia** para descrever a baixa taxa evolutiva atribuída às cianobactérias, com base também na manutenção da sua morfologia ao longo do tempo geológico (Schopf, 1992 *apud* Schopf (1994)). Nessa oportunidade, Schopf já destacava o cuidado que se deveria ter com alguns fósseis microbianos pré-cambrianos com afinidade cianobacteriana incerta, pois eles poderiam na realidade tratar-se de qualquer outro procariota; e ressaltava também a preocupação de que a constância na morfologia poderia não se refletir necessariamente na estase evolutiva fisiológica, cuidado que já demonstravam Awramik, Margulis e Barghoorn em 1976.

Além das questões já abordadas, isto é, se existe algum fator que se destaca ou se todos os fatores (físicos, químicos e bióticos) possuem igualmente a mesma parcela de importância na deposição desses sedimentos (microbialitos), **questiona-se se realmente os microrganismos tiveram sempre a mesma atuação nesse ecossistema e se sempre desempenharam o mesmo papel**. Uma das maiores dificuldades é a pouca preservação do registro geológico dificultando a compreensão sobre a evolução dos procariotas (no caso dos microbialitos). A ideia inicial de que os procariotas seriam “fósseis vivos” e de sua evolução lenta e conservativa se deve muito a comparações das formas dos supostos microfósseis identificados com os procariotas atuais. Awramik, Margulis e Barghoorn (1976) sugerem que a evolução das cianobactérias tenha se dado a partir das formas cocoidais, as quais teriam evoluído para as formas filamentosas e, dessas, para as formas cocoidais e filamentosas mais complexas. Essa hipótese foi levan-

Figura 6 - Semelhança morfológica entre cianobactérias atuais e proterozoicas



Legenda: Fotomicrografias de cianobactérias atuais (A, C, E, G) e fósseis (B, D, F, H). (A) *Lyngbya* (Oscillatoriaceae) com EPS (seta); *Palaeolyngbya* com EPS (seta); (C) *Spirulina* (Oscillatoriaceae); (D) *Heliconema*, semelhante a *Spirulina*, da Formação Microedikha, (ca. 850 Ma), da Sibéria; (E) *Gloeocapsa* (Chroococcaceae), envolvida por bainha extracelular espessa (seta); (F) *Gloeodiniopsis* com bainha mucilaginosa (seta), da Formação Satka, ca. 1550 Ma, Rússia; *Entophysalis* (Entophysalidaceae); (H) *Eoentophysalis*, semelhante a *Entophysalis*, Grupo Belcher, Canadá, 2 Ga.

Fonte: Schopf, 1994.

tada com base na comparação entre as morfologias dos microfósseis da Formação Gunflint e da Formação Bitter Springs. A microbiota Gunflint deve ter passado por processos de adaptação/evolução pois apresenta alguns morfotipos pertencentes a gêneros extintos. No período em que viveram, procariotas de Bitter Springs já possuíam os mesmos morfotipos que os atuais. O maior desafio, então, conforme Awramik, Margulis e Barghoorn (1976), é reconhecer os eventos evolutivos a que foram submetidos esses organismos e que possam ter alguma influência sobre o funcionamento do ecossistema **tapete microbiano**.

A dificuldade em se identificar microfósseis, sem margem de dúvidas, tendo em vista as suas dimensões diminutas, rendeu uma controvérsia histórica à respeito dos microfósseis de Schopf, considerados por alguns pesquisadores como artefatos abióticos.

Em 1987, Schopf e Packer lembram que até aquela ocasião quase todas as unidades arqueanas, com mais de 2,8 Ga, contendo presumíveis células fósseis, haviam sido reinterpretadas como dubiofósseis ou não-fósseis (artefatos, pseudofósseis ou contaminantes), permanecendo os registros arqueanos indefinidos quanto à sua origem biótica, ao contrário dos estromatólitos proterozoicos. Nessa publicação, Schopf e Packer (1987) descrevem outras ocorrências de microestruturas em cherts da Formação Towers e da unidade Basalto Apex, ambos pertencente ao Grupo Warrawoona (base do Supergrupo Pilbara, Austrália) como sendo **microfósseis cianobacterianos**, com idades presumidas entre 3,3 a 3,5 Ga. Na Formação Towers, identificaram-se células filamentosas, e na unidade Apex, sobrejacente, células globulares ou formando colônias esferoidais. Em 1993, Schopf descreve oito novas espécies dessa microbiota filamentosa encontrada em clastos silicosos nos cherts da unidade Basalto Apex que preencheram todos os critérios para serem considerados fósseis indubitavelmente, segundo o autor, que argumenta a favor de uma idade no mínimo igual à dos sedimentos que abriga os clastos fossilíferos. Considerou-se para essa hipótese o fato de que os presumidos fósseis são encontrados somente nesses clastos permineralizados, distinguidos dos demais por sua cor cinza a marron escuro e sua textura fina homogênea. Em geral, os microfósseis estão mal preservados, sendo aproveitado para a descrição apenas 1% dos milhares de fragmentos deles observados, que permitem sugerir a sua semelhança com tricomas (célula sem a bainha mucilaginosa) de cianobactérias oscilatoriáceas modernas, em sua maioria. Segundo a classificação com base em morfometria de modernos micróbios filamentosos (filamento = tricoma+bainha mucilaginosa), os filamentos septados com largura $< 1,5 \mu\text{m}$ foram classificados como “provável bactéria”; aqueles com largura entre 1,5 e $3,5 \mu\text{m}$ foram classificados como procariotas (cianobactérias ou bactérias), e aqueles com largura $> 3,5 \mu\text{m}$, que perfaziam 63% das amostras descritas, foram considerados prováveis cianobactérias. As implicações desse registro são a evolução precoce da fotossíntese oxigênica ao menos há cerca de 3465 Ma, ainda que os autores ressalvem que a morfologia externa, a base da comparação com microrganismos modernos, não seja suficiente para se inferir a paleofisiologia. Para reafirmar a biogenicidade de sua descoberta, Schopf *et al.* (2002) usam espectroscopia Raman que combina a identificação morfológica por microscopia ótica com análises da composição química da matéria orgânica (querogênio). Essa análise para a detecção de

matéria orgânica associada às formas microscópicas é importante considerando-se que a vida anterior ao Mesoproterozoico se restringe basicamente a procariotas morfologicamente simples, o que torna difícil a sua discriminação de microestruturas minerais não bióticas.

Esses dados foram questionados por Brasier *et al.* (2002), Brasier *et al.* (2005) e Brasier *et al.* (2006), que consideraram essas microestruturas como **artefatos secundários de carbono amorfo** decorrentes de alterações das sucessivas gerações de veios de quartzo ricos em carbono, pois interpretaram que o ambiente original de deposição dessas rochas seria hidrotermal profundo, o que inviabilizaria a existência de cianobactérias. Além disso, esses autores argumentam que alguns critérios de biogenicidade não foram atendidos. Altermann *et al.* (2006) sustentam a origem biótica dos filamentos de Schopf atribuindo a discordância de Brasier *et al.* (2002) à uma ilusão criada quando duas estruturas filamentosas foram fotografadas no laboratório de Brasier (na Universidade de Oxford) em um ângulo oblíquo, fornecendo uma imagem que lembra uma ramificação, na forma de um “X”, o que fez supor que se tratava de uma estrutura única ramificada.

Essa controvérsia não parou por aí. Em 2011, Marshall, Emry e Marshall apresentam uma interpretação para microestruturas do *Chert Apex* semelhantes às aquelas consideradas como fósseis bacterianos. Usando espectroscopia Raman, esses pesquisadores concluem que aquelas feições são constituídas essencialmente de hematita. A matéria orgânica carbonosa não está associada às microestruturas, mas, dispersa na matriz de quartzo. Essa conclusão foi também questionada, uma vez que Marshall, Emry e Marshall (2011) não examinaram os espécimes originalmente descritos, de acordo com Schopf e Kudryavtsev (2011).

Por sua vez, Brasier *et al.* (2015) deduzem que os poucos fósseis encontrados antes de 2,5 Ga devem-se às buscas terem se concentrado em alvo errado. Eles propõem como novo paradigma para a preservação de traços de vida os arenitos pretos quartzosos de águas rasas da base da Formação Strelley Pool, de 3,43 Ga, pertencente ao Supergrupo Pilbara, na Austrália, como alternativa aos fósseis silicificados semelhantes a cianobactérias (do Chert Apex, no Grupo Warrawoona, também pertencente ao Supergrupo Pilbara). A Formação Strelley Pool separa dois grupos vulcânicos: Grupo Warrawoona (3520–3427 Ma) e Grupo Kelly (3350–3315 Ma) e possui em sua base um membro arenoso no qual foram encontradas evidências de células bem preservadas associadas com pirita. Wacey *et al.* (2011) já se referiam aos candidatos a fósseis encontrados restritos ao arenito preto estratiforme da base da Formação Strelley Pool e a intraclastos arredondados originados de retrabalhamento do arenito preto, estes encontrados entre 0,5 e 2 m acima do arenito.

2.4.1 Critérios de biogenicidade, singenicidade e assinaturas de micróbios

As bactérias estão associadas a vários depósitos minerais antigos, como as formações ferríferas bandadas possivelmente da mesma maneira como hoje. Entretanto a identificação desses microrhanismos no registro geológico é inferida pela presença de matéria orgânica (querogênio), por análise isotópica, ou ainda indiretamente pela análise de condicionantes termodinâmicos que permite distinguir entre origem geoquímica e orgânica dos depósitos. Nesse último caso, a precipitação de sulfetos metálicos por via orgânica requer temperaturas menores que 200°C (SOUTHAM; DONALD, 1999). Existe ainda a preocupação com a singenicidade da matéria orgânica, uma vez que ela pode ter sido introduzida posteriormente à formação da rocha. Nesse caso, o emprego da espectroscopia Raman tem sido uma ferramenta útil para estimar a temperatura máxima atingida pela matéria orgânica, permitindo assim, por comparação com a paragénese da amostra, predizer se ela é contemporânea à amostra (BEYSSAC *et al.*, 2002).

Os fósseis bacterianos singenéticos são aqueles que tenham sido formados em qualquer ambiente natural que tiveram água a cerca de 110° C, e não apenas os limitados a ambientes sedimentares com idade estabelecida, conforme (SOUTHAM; DONALD, 1999), que exemplificam com a presença de microfósseis bacterianos em fraturas em basalto.

A biogenicidade das estruturas microscópicas é um problema principalmente quando se trata de terrenos antigos. O princípio mais comum baseia-se no que conhecemos da vida hoje – princípio do atualismo, sabendo-se certamente das limitações que envolvem a sua aplicação –, buscando-se formas de microrganismos que se assemelhem às atuais, isto é, mesmo sabendo-se que o critério morfológico não seja suficiente para autenticar um microfóssil (BUICK, 1990; SOUTHAM; DONALD, 1999; BRASIER *et al.*, 2002; SCHOPF *et al.*, 2002; RUIZ *et al.*, 2002; BENZERARA *et al.*, 2003; GARCÍA-RUIZ *et al.*, 2003; MUSCENTE *et al.*, 2018), pois a morfologia simples dos procariotas facilmente se confunde com pseudofósseis abióticos ou contaminantes. Alguns critérios são tradicionalmente adotados para se reduzir o risco de equívocos de interpretação, como: a presença de querogênio; ocorrência de vários objetos com a mesma morfologia em lâmina delgada, com tamanho mínimo maior que o de microrganismos vivo; bainha mucilaginosa ou parede celular ocas e feições celulares mais elaboradas e características (BUICK, 1990). Todavia, alguns fósseis não preservam matéria orgânica, parede celular /bainha extracelular oca, nem tampouco alguma elaboração celular (paredes duplas etc). Assim, Muscente *et al.* (2018) estabeleceram duas categorias de microfósseis segundo a via taxonômica de preservação: aqueles preservados organicamente, isto é, na forma de querogênio ou outra matéria orgânica; e aqueles preservados inorganicamente (dubiofósseis), caso em que são compostos como óxidos, silicatos, carbonatos ou outras formas minerais sem matéria orgânica, representando um grande desafio na sua interpretação, pois microestruturas abióticas (pseudofósseis) podem ser muito parecidas e podem ainda conter matéria orgânica adsorvida posterior à sua formação (GARCÍA-RUIZ *et al.*, 2003).

2.4.2 Os calcimicróbios e o enigma do Proterozóico

É comum no estudo voltado para os estromatólitos antigos a busca por evidências de cianobactérias incrustadas em carbonato ou **microfósseis de cianobactérias calcificadas – calcimicróbios** (RIDING, 2006), afinal, as cianobactérias se constituem nos grandes produtores primários, sendo uma parte essencial da biomassa associada aos estromatólitos atuais. Além disso, por terem dimensões relativamente grandes se comparadas com outras bactérias, essas células se destacariam e seriam mais fáceis de serem identificadas no registro fóssil, caso se fossilizassem (COURADEAU, 2012). Entretanto, até o Neoproterozoico, é raro encontrar cianobactéria calcificada, que só se tornou amplamente difundida no Paleozóico (Riding, 1994 *apud* Riding (2006)), apesar de que teoriza-se a sua existência na Terra há pelo menos 2 Ga, tendo sido mesmo consideradas responsáveis pelo grande evento de oxigenação da Terra entre 2.45 e 2.32 Ga (FARQUHAR; ZERKLE; BEKKER, 2011). Há registros orgânicos delas preservados em toda parte em rochas proterozóicas (KNOLL; FAIRCHILD; SWETT, 1993).

A mais antiga ocorrência de calcimicróbios é de bainha extracelular de cianobactéria calcificada, identificada como *Girvanella*, com idade entre 750–700 Ma (KNOLL; SWETT; MARK, 1991), encontrada em estromatólitos colunares na Formação Draken. Os filamentos cilíndricos entrelaçados foram descritos como sendo bainhas mucilaginosas calcificadas de cianobactéria oscilatoriácea por Swett e Knoll (1985).

Knoll, Fairchild e Swett (1993) propõem que a raridade de células bacterianas calcificadas se deve à abundância de cristais de carbonato precipitados no assoalho oceânico ou na coluna d'água no Proterozóico. Pergunta-se por que a calcificação era rara nos mares proterozóicos, sendo ausentes as cianobactérias fósseis calcificadas antes de 700 Ma, justamente no período em que os estromatólitos foram mais abundantes. Esse é o referido **Enigma do Pré-cambriano** (Riding, 1994 *apud* Riding (2006)). Duas hipóteses apareceram para desvendar esse paradoxo. A primeira enfatiza que a química dos oceanos no fim do Neoproterozoico não possibilitaria a calcificação das cianobactérias (RIDING, 1982; ARP; REIMER; REITNER, 2001; RIDING, 2006). Essa hipótese leva em conta que a precipitação próximo das cianobactérias só ocorre se a concentração de Ca^{2+} na água for elevada, tendo que ser tanto mais elevada quanto for a concentração de carbono dissolvido da água, em resposta à elevada pressão de CO_2 na atmosfera. Em suma, a maior pressão parcial de CO_2 no passado, porém com uma concentração de Ca insuficiente no mar, ambas as variáveis não permitiriam a calcificação de cianobactérias até o fim do Neoproterozoico. A alcalinidade decorrente do processo de fotossíntese, nessas condições, não seria suficiente para aumentar o pH que induziria à precipitação nos limites da célula (as condições para isso são ambientes com pouco carbono inorgânico dissolvido e alta concentração de Ca (ARP; REIMER; REITNER, 2001). Durante o Fanerozoico, os oceanos deviam apresentar concentração de cálcio muito superior à atual, o que garantiu a calcificação até o Jurássico superior, a partir de quando se observa uma queda na calcificação

de cianobactérias devido à remoção de cálcio por foraminíferos calcários plantônicos (principalmente no Cretáceo, do Berriasiano ao Santoniano). A segunda hipótese considera um fator biológico relativo às cianobactérias atuais: elas não calcificam hoje obrigatoriamente, e a deposição de carbonatos depende do meio e apenas indiretamente da fisiologia bacteriana (KNOLL; FAIRCHILD; SWETT, 1993).

Talvez as cianobactérias anteriores ao Neoproterozoico tivessem um metabolismo diferente ou o sítio da nucleação de carbonatos, isto é, a mucilagem produzida pelas células, tivesse uma composição química diferente (DUPRAZ; VISSCHER, 2005). Em relação aos processos metabólicos, é possível que as cianobactérias tenham desenvolvido um mecanismo de concentração de CO_2 (*Carbon Concentrating Mechanism*, CCM na sigla em inglês) refletindo uma mudança na química da água, como a queda da pressão de CO_2 e elevação da pressão parcial de oxigênio (pressão de O_2) (RIDING, 2006). O CCM é que controla a alcalinidade nas imediações das células mediante a ação de enzimas que convertem as formas de carbono dissolvido. Os carboxissomos contém enzimas como RuBisCO (Ribulose 1,5 bifosfato carboxilase–oxigenase) e anidrase carbônica que respondem pelo armazenamento de CO_2 ; a anidrase carbônica permite aumentar a concentração do CO_2 que é fixado pela RuBisCO. Em outras palavras, a anidrase carbônica converte o HCO_3^- em CO_2 , liberando um íon OH^- , o qual sai da célula aumentando o pH em torno dela, ou seja, as cianobactérias possuem habilidade de criar um ambiente alcalino (ALTERMANN *et al.*, 2006). O CCM (mecanismo de concentração de carbono) permite que a enzima RuBisCO execute sua função de carboxilase mesmo se a pressão de CO_2 externa à célula não seja adequada (RIDING, 2006).

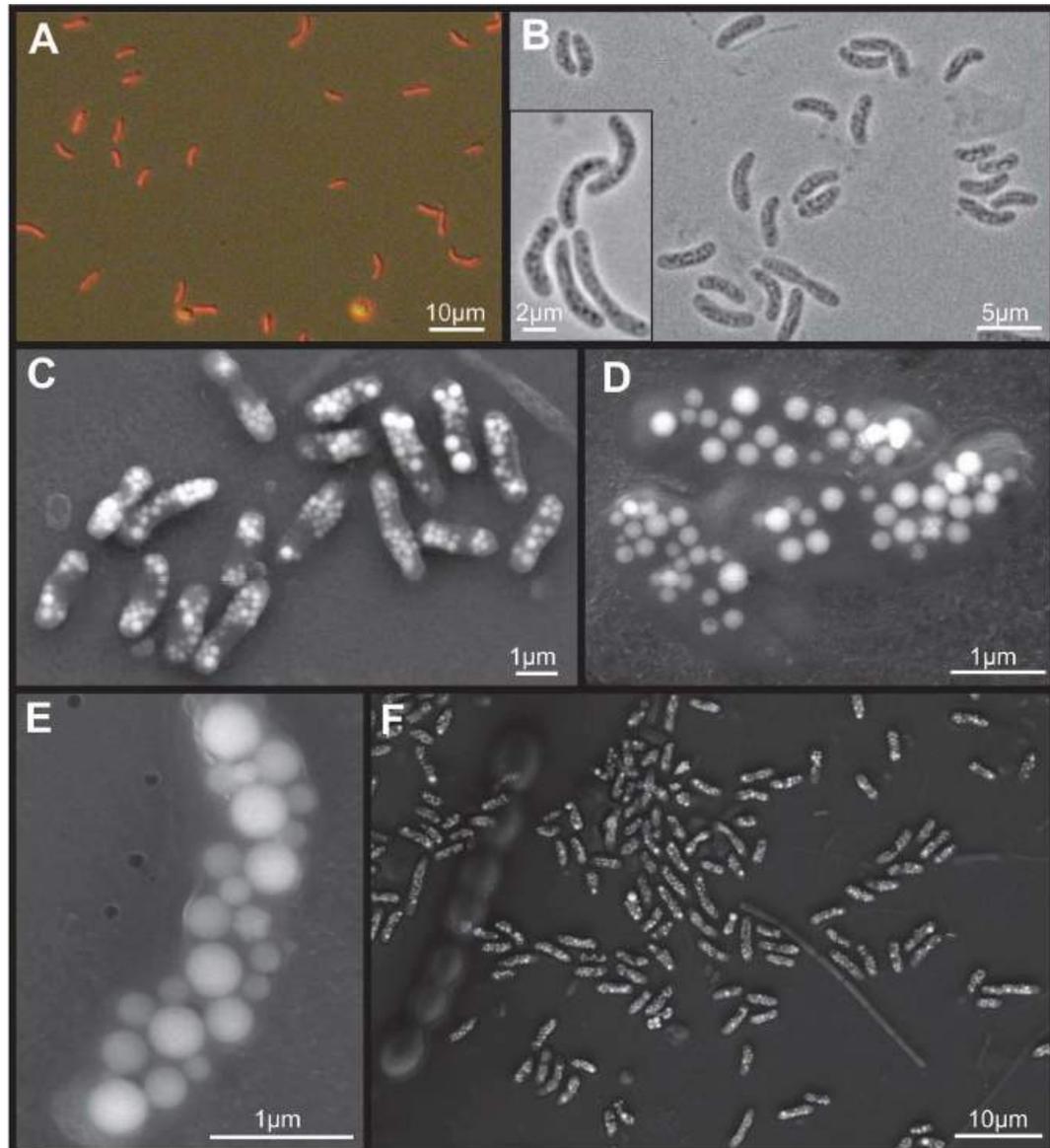
Essas conjecturas se fazem com base em um modelo de calcificação de cianobactérias que tem sido sistematicamente considerado como induzido e extracelular. Contudo diante do **enigma do Pré-Cambriano**, que não foi ainda resolvido, questiona-se se esse mecanismo de biomineralização sempre foi empregado por esses organismos ou se em algum período houve alguma outra via para a calcificação.

Foram identificadas inclusões intracelulares de carbonato amorfo de cálcio, magnésio, estrôncio e bário (semelhante à benstonita) de cerca de 270 nm de diâmetro em cianobactérias de amostras de microbialitos modernos do Lago Alchichica, no México (COURADEAU *et al.*, 2012), conforme se vê na Figura 7. Esses bioprecipitados intracelulares são estrutural e quimicamente diferentes das fases extracelulares bem cristalizadas, constituídas de aragonita e hidromagnesita.

Posteriormente, aprofundando essa linha de pesquisa, Benzerara *et al.* (2014) pesquisaram 68 cepas de cianobactérias e descobriram que diversos táxons cianobacterianos formam carbonatos amorfos ricos em Ca intracelular em pelo menos dois padrões distintos de distribuição do precipitado, sugerindo a existência de ao menos dois diferentes padrões de biomineralização:

- a) inclusões de carbonato rico em Ca espalhadas dentro do citoplasma da célula;

Figura 7 - Biomineralização intracelular em cianobactérias



Legenda: Inclusões minerais intracelulares. (A) Imagens de microscopia ótica com epifluorescência exibindo células de cianobactérias em forma de bastonetes; (B) Imagem ótica com maior aumento das células com inclusões; (C–F) Imagens de MEV (no modo elétrons secundários) mostrando as células com as inclusões.

Fonte: Couradeau *et al.*, 2012.

b) inclusões nos polos das células. Essa última distribuição sugere que haja uma ligação entre a biomineralização e a divisão celular.

Talvez a precipitação intracelular possa ter sido a via predominante da biomineralização de cianobactérias antes do Neoproterozoico, razão pela qual não foram preservadas.

3 PROCESSOS E AGENTES QUE FORMAM MICROBIALITOS

3.1 Microrganismos modernos

3.1.1 Procariotas

O estudo dos microbialitos em geral vincula-se ao estudo dos microrganismos pois é fato a presença dos micróbios nessas organoestruturas modernas. Esses agentes geomicrobianos são formados por procariotas e eucariotas.

Os procariotas são constituídos pelos domínios Bactéria e Archaea, e são assim chamados por não possuírem membrana nuclear (ou seja, o material do núcleo fica espalhado no citoplasma), bem como mitocôndria e cloroplastos, responsáveis por realizar a respiração e a fotossíntese, respectivamente, nas células eucariotas. Outra característica importante é a ausência de organelas, fazendo com que muitas importantes reações metabólicas se processem na periferia da célula. As archaeas e bactérias, portanto, compreendem somente filios de organismos unicelulares.

As bactérias são os organismos fundamentais na formação de carbonatos microbianos. A maioria possui dimensão em geral que varia de 500 nm a 2 μm , em diâmetro, mas podem ser bem maiores, apresentando-se frequentemente na forma: de bastão (conhecido como bacilo), de esferas (ou cocóides) e helicoidal (vibrião ou espirilo).

Todas as células procariotas possuem membrana plasmática com cerca de 7 a 8 nm de espessura que separa o interior da célula do seu exterior, tendo como função básica regular o fluxo de entrada e saída de material. No domínio **Bacteria**, essa membrana é constituída de uma camada de ácidos graxos entre outras duas de glicerol. Os ácidos graxos são compostos de hidrocarbonetos hidrofóbicos

No domínio **Archaea**, ao invés de ácidos graxos, tem-se moléculas de isopreno entre as camadas de glicerol. Essas moléculas são adaptadas a altas temperaturas. Há ainda uma camada de compostos fosfáticos ionizada disposta na parte externa da membrana exterior (composta por glicerol). Essa camada fosfolipídica (externa) se torna assim hidrofílica, enquanto a camada lipídica mais interna interage com os fluidos da célula.

A consistência da membrana plasmática é bem fluida, com viscosidade semelhante a de um óleo leve, o que faz com que alguns fosfolipídios tenham alguma flexibilidade para se movimentar.

Bacteria e a maioria das **Archaea** possuem uma camada extra que é a parede da célula, sobre a membrana plasmática, que confere proteção extra contra colisões e alterações químicas no ambiente. As bactérias diferem em dois tipos quanto à composição e morfologia da parede

celular, diferenças essas que são evidenciadas pela reação da coloração Gram. As células que adquirem a cor púrpura são Gram-positivas, sendo caracterizadas por terem parede celular com uma camada simples, porém espessa, constituída de peptidoglicano. As células Gram-negativas ficam cor de rosa, refletindo estrutura mais complexa, com duas camadas separadas pelo periplasma: uma camada fina de peptidoglicano, mais interna, separada da camada mais externa por um espaço constituído por um gel (periplasma). As archaeas possuem diversos tipos de parede celular (KONHAUSER, 2009).

3.1.1.1 Bactérias

Observa-se, de acordo com os estudos empreendidos por diversos autores, que as cianobactérias são o grupo dominante nos biofilmes modernos. Nos microbialitos das Bahamas, único exemplo atual de estromatolito se formando em ambiente marinho aberto, identificaram-se três diferentes zonas na esteira, cada uma representando um estágio de crescimento. A zona 1, representando 70% de todas as esteiras, é formada por uma esparsa população de cianobactérias filamentosas *Schizothrix gebeleinii*, em geral entrelaçadas e orientadas verticalmente entre grãos de areia carbonática (REID *et al.*, 2000). “Caracteriza a superfície dos estromatólitos durante períodos de rápida acreção sedimentar”, conferindo uma cor caramelo aos sedimentos (STOLZ *et al.*, 2001). A zona 2 abrange 15% das esteiras, consistindo de biofilme povoado por bactérias heterotróficas imersas em grande quantidade de secreção extracelular polimérica e raros filamentos de cianobactérias com cerca de 20 a 60 μm de espessura (REID *et al.*, 2000). Esse tipo de comunidade se caracteriza pela presença de uma crosta de micrita que lhe dá uma coloração esbranquiçada (REID *et al.*, 2000; STOLZ *et al.*, 2001). A terceira zona representa o restante dos 15% da esteira, situado abaixo do biofilme calcificado. É caracterizada pela presença da bactéria cocóide endolítica *Solentia* sp. que confere uma cor verde escuro aos sedimentos, e, secundariamente, por filamentos de *Schizothrix*.

As cianobactérias podem ser identificadas muito mais facilmente que a maioria dos outros grupos bacterianos, em geral com base em seu tamanho (pois são muito maiores), forma e fluorescência natural. As demais bactérias, além do tamanho bem menor que as cianobactérias, não possuem uma morfologia diversificada com que se possa distinguí-las. Elas possuem em geral forma cocóide ou de bastonete. Da mesma forma os critérios da coloração da Gram ou a presença de pigmentos não são tampouco critérios distintivos entre as outras bactérias. É por essa razão que cada vez mais se empregam métodos moleculares para caracterizar os filos bacterianos (COURADEAU, 2012).

Estudos moleculares realizados por diversos pesquisadores em amostras de tapetes microbianos provenientes tanto de ambientes marinho quanto lacustre – Shark Bay (Austrália), Bahamas, Guerrero Negro e Cuatro Ciénegas (ambos no México) e Lake Van (Turquia) - mos-

tram que a composição bacteriana é relativamente semelhante, sendo as amostras compostas principalmente por alfa-proteobactérias, gama-proteobactérias, cianobactérias e planctomycetes (COURADEAU, 2012). As esteiras microbianas de Guerrero Negro, com águas hipersalinas, não se calcificam. Nas Bahamas, a distribuição dos filamentos bacterianos é bem regular, o que sugere: 1) que as diferentes macroestruturas laminadas (nos estromatólitos) ou grumosas (nos trombolitos) não são controladas pela diversidade microbiana; 2) ou que comunidades semelhantes possam gerar morfologias variadas de microbialitos; 3) ou talvez que o grupo de bactérias investigado nesses estudos, sendo comum a todos os microbialitos, é insuficiente para diferenciar uma textura da outra. Em outras palavras, esse grupo de bactérias pode não ser o responsável pelas características particulares de cada textura microbialítica (COURADEAU, 2012).

Outros estudos nas Bahamas mostraram a predominância de cianobactérias filamentosas sem heterocistos, a importância das cocóides na estruturação do biofilme, bem como a abundância das cianobactérias endolíticas, e que as cianobactérias Pleurocapsales, que compõem majoritariamente as zonas mais rasas, são substituídas pelas Chroococcales nas zonas mais profundas de intermaré onde estão localizados os trombolitos.

3.1.1.2 Archaeas

As archaeas constituem o terceiro domínio da vida, sendo subdivididas em dois filos: Euryarchaeota e Crenarchaeota (WOESE; KANDLER; WHEELIS, 1990). São conhecidos também como microrganismos extremófilos por se desenvolverem bem em ambientes considerados em geral inóspitos para a vida, como aqueles hipersalinos, e condições extremas de temperatura e pH, sendo os únicos que podem efetivamente viver em temperaturas acima de 95°C (CARDOSO *et al.*, 2003). Outras pesquisas, entretanto, já identificaram também bactérias e eucariotas em ambientes extremos (alta salinidade, baixo e alto pH, baixa temperatura e alta pressão), e archaeas em ambientes menos rigorosos.

As archaeas são procariontes semelhantes às bactérias em forma e tamanho, entretanto elas possuem algumas morfologias que são únicas, não encontradas nas bactérias, como as poligonais nas halofílicas (FORTERRE; BROCHIER; PHILIPPE, 2002). Todas as vias metabólicas reconhecidas nas archaeas, à exceção da metanogênese, estão presentes também entre as bactérias, podendo elas serem autotróficas ou heterotróficas (FORTERRE; BROCHIER; PHILIPPE, 2002).

Descrevem-se diversos tipos de metabolismos entre as archaeas, sendo os três primeiros reconhecidos como metanogênicas, halofílicas e termoacidófilas. Outros exemplos de fenótipos são as hipertermófilas, as metanogênicas alcalifílicas/halofílicas, hipertermófilas neutrofílicas, hipertermófilas alcalifílicas e anaeróbicas. Posteriormente archaeas mesofílicas foram descobertas com os estudos genéticos, o que mostra a contribuição desse domínio para a acumulação

da biomassa. (FORTERRE; BROCHIER; PHILIPPE, 2002).

Estudos moleculares em archaeas revelaram a presença de Euryarchaeota da classe Halobacteria nos estromatólitos de Shark Bay e Euryarchaeota e Crenarchaeota nos estromatólitos e trombolitos das Bahamas e nos microbialitos de Cuatro Ciénegas. De acordo com Couradeau *et al.* (2012), o papel das archaeas nesses sistemas ainda são indefinidos.

3.1.2 Eucariotas

3.1.2.1 Protistas

Os eucariotas unicelulares também estão associados ao processo de precipitação de minerais de carbonato de cálcio extracelular (EHRLICH; NEWMAN; KAPPLER, 2015). Nas Bahamas, um estudo levantou uma hipótese de que os foraminíferos podem impactar na microtrama microbialítica, caso migrem verticalmente, cenário em que a reticulopódia movimentaria grãos e destruiria laminações dos estromatólitos, levando a formar a textura grumosa dos trombolitos (BERNHARD *et al.*, 2013). Nos trombolitos, os foraminíferos com teca orgânica eram mais comuns que nos estromatólitos, assim como alguns táxons de foraminíferos aglutinantes.

Alguns microbialitos modernos são construídos parcial ou inteiramente por eucariotas microbianos. Apesar de muitos autores já terem publicado sobre a presença de diatomáceas (protistas do grupo dos stramenopiles ou heterokonts, de acordo com Burki (2014) em estromatólitos e oncolitos modernos, foram Winsborough e Golubić (1987) que descreveram pela primeira vez o potencial construtor de estromatólitos das diatomáceas com base em dois exemplos modernos não-marinhos. Arp, Reimer e Reitner (2003) descreveram microbialitos de algas verdes formando lâminas com espessura de 20 cm preservadas em moldes às vezes completamente preenchidos por aragonita, no lago meromítico¹ de águas marinhas e alcalinas (hoje sem contato com o mar) na cratera da ilha vulcânica de Satonda, na Indonésia.

Esses organismos poderiam contribuir tanto para a construção dos microbialitos como para o seu fim. Diatomáceas e algas verdes poderiam contribuir para o aumento do pH local, já que são organismos fotossintéticos, levando à precipitação de carbonato de cálcio e magnésio (WINSBOROUGH; GOLUBIĆ, 1987). A participação de protistas no funcionamento dos tapetes microbianos e a sua diversidade não são ainda muito conhecidas e sem dúvida subestimadas (COURADEAU, 2012).

¹ Não apresentam nunca circulação completa e possuem um estrato permanente sem circulação.

3.2 Tapetes microbianos

As definições existentes sobre **tapetes microbianos** ou **esteiras microbianas** em geral se sobrepõem à descrição de estromatolitos, pois os processos de aprisionamento e aglutinação de sedimentos e precipitação que ocorrem nos tapetes vão gerar as estruturas sedimentares estromatolíticas (RIDING, 2000; DUPRAZ; VISSCHER, 2005). Os tapetes microbianos são encontrados em diversos ambientes modernos e são considerados análogos de comunidades marinhas antigas (Awramik, 1984 *apud* Visscher *et al.* (2002)), sendo por essa razão objeto de estudos sobre a evolução simultânea da litosfera e da atmosfera por cerca de 3 Ga.

Os tapetes microbianos são talvez o primeiro ecossistema da Terra, presentes há mais de 3 Ga, sendo considerados como responsáveis pela mudança das condições redox Terra por meio da produção de oxigênio e hidrogênio (MARAIS, 1990; MARAIS, 2000). São preservados no registro fóssil quando ocorre precipitação de carbonato (MARAIS, 1990; GOLUBIC, 1991; GROTZINGER; KNOLL, 1999), podendo também ser silicificados também, resultando na formação de **tapetes litificados ou microbialitos**.

Representam ecossistemas verticalmente comprimidos e auto-suficientes, tendo como fonte primária de energia a luz do sol e redutores químicos para converter o CO₂ em biomassa, enquanto a via heterotrófica recicla o carbono de volta para a esteira (Konhauser (2009)). Caracterizam-se por múltiplos metabolismos, relativos às comunidades microbianas que os constituem que interagem entre si e com o meio ambiente (VISSCHER; PRINS; GEMERDEN, 1992; VISSCHER *et al.*, 2002), associados a um complexo e rápido ciclo biogeoquímico. São descritos por Golubic (1976) como “estruturas mais ou menos coesivas de filamentos entrelaçados e/ou substância gelatinosa produzida por microrganismos filamentosos e cocoidais”. Esse conjunto formado por microrganismos e mucilagem, conhecido por biofilme, captura e aglutina as partículas que se depositam sobre ele e/ou induzem à precipitação mineral ou à sua dissolução. Por conseguinte, a precipitação e dissolução de minerais (carbonatos, silicatos, sulfatos etc) é intermediada pela ação microbiana (DUPRAZ; VISSCHER, 2005).

A mineralização dos tapetes pode ser de dois tipos: biologicamente induzida (refletindo a interação entre a atividade metabólica dos microrganismos e o meio ambiente) ou biologicamente influenciada (considerada passiva), ambas englobadas num termo mais geral: organomineralização (DUPRAZ *et al.*, 2009).

O tapete microbiano é conhecido por sua variedade de cores, em vários tons de azul-escuro, marron ou cor de rosa, com texturas que vão de lisa e aveludada a mamilar ou em tufos (GOLUBIC, 1976). As tonalidades coloridas decorrem da atividade metabólica de distintos microrganismos que vivem em subsistemas estratificados em função de gradientes verticais de alguns fatores ambientais tais como intensidade de luz, pH e disponibilidade de oxigênio e concentração de CO₂ que variam diária e sazonalmente. Assim, a fração mais superficial da esteira microbiana, até onde a luz pode penetrar (zona eufótica, com alguns poucos mm), é ca-

racterizada pela presença de organismos fotossintetizantes, mas não exclusivamente. De acordo com Visscher e Stolz (2005), a visão clássica de esteira microbiana estratificada verticalmente conforme a distribuição de oxigênio e potencial redox (correlacionados às reações metabólicas) foi revista a partir de quando se observaram populações de bactérias redutoras de sulfato, e mesmo metanogênicas, na superfície oxigênica das esteiras. Independentemente da estrutura vertical, segundo Visscher e Stolz (2005), quatro grupos funcionais principais compõem os tapetes:

- a) organismos fototróficos oxigênicos (cianobactérias), os produtores primários do ecossistema, que fixam CO_2 e também podem fixar nitrogênio;
- b) organismos heterotróficos aeróbicos, que oxidam carbono orgânico por meio da redução do O_2 ;
- c) organismos predominantemente anaeróbicos representados pelas bactérias redutoras de sulfato;
- d) organismos quimiolitotróficos que oxidam compostos de S reduzido por meio da redução de O_2 ou de nitrato.

Para Grotzinger e Knoll (1999), o mais importante é o momento em que se dá a litificação precoce, pois a captura e a agregação de grãos pelas esteiras, para eles, são insuficientes para estabilizar permanentemente as partículas diante da existência de processos ambientais com poder de destruição das laminações, **a menos que as partículas sejam precocemente litificadas com o cimento marinho**. Os oceanos modernos, em qualquer parte do mundo, tanto em ambiente carbonático quanto siliciclástico, são supersaturados em calcita e aragonita, da mesma forma que as comunidades microbianas que podem ajudar a catalizar a precipitação de carbonatos (bactérias fotoautotróficas e redutoras de sulfato) também são encontradas nos tapetes microbianos em todos os ambientes (GOLUBIC, 1991; MARAIS, 1995; GROTZINGER; KNOLL, 1999). Esses fatores atuam nos ambientes siliciclásticos e carbonáticos sendo, porém, mais eficientes nos substratos com carbonato de cálcio. Assim, a preferência do sobrecrecimento mineral por cristais preexistentes irá sistematicamente selecionar a litificação precoce de compostos preferencialmente por grãos de cálcio. Essa abordagem leva à pensar que processos químicos são tão importantes para a preservação dos estromatólitos quanto os microbianos o são para a sua origem (GROTZINGER; KNOLL, 1999).

A comunidade microbiana bentônica coloniza superfícies recobrando-a como um verdadeiro tapete em alguns ambientes, como nas planícies de maré, lagunas, plataformas, campos de dunas (com água), enfim na maioria dos ambientes aquáticos, podendo atingir espessuras centimétricas. O empilhamento de sucessivos tapetes microbianos juntamente com processos de aprisionamento de partículas derivadas da carga em suspensão e/ou precipitação produzem os microbialitos, conforme definido por Riding (2000) e Riding (2011): estromatólitos,

trombolitos, leiolitos e dendrolitos. As estruturas sedimentares induzidas por microrganismos (MISS na sigla em inglês, que significa *microbially induced sedimentary structures*) seriam um quinto grupo de microbialitos gerados por tapetes microbianos (NOFFKE *et al.*, 2001; NOFFKE; AWRAMIK, 2013). São os “correlatos siliciclásticos dos estromatólitos”, nas palavras de Noffke *et al.* (2006). Essas microestruturas são a “resposta da microbiota à dinâmica física dos sedimento” (NOFFKE; AWRAMIK, 2013).

As MISS também podem ajudar a “decodificar a vida em sedimentos antigos” (NOFFKE; AWRAMIK, 2013). Porém, é interessante notar que os tapetes microbianos que ocorrem em rochas siliciclásticas não formam estromatolitos (GROTZINGER; KNOLL, 1999). A maior turbidez nos ambientes siliciclásticos dificulta a penetração de luz e/ou também a maior mobilidade dos sedimentos nesses ambientes talvez também seja algo limitante para o crescimento dos estromatólitos, embora esses depósitos já tenham sido mapeados em ambientes modernos com moderadas a altas taxas de transporte de sedimentos por Dill *et al.*, 1986 e Macintyre *et al.*, 1996, *apud* Grotzinger e Rothman (1996).

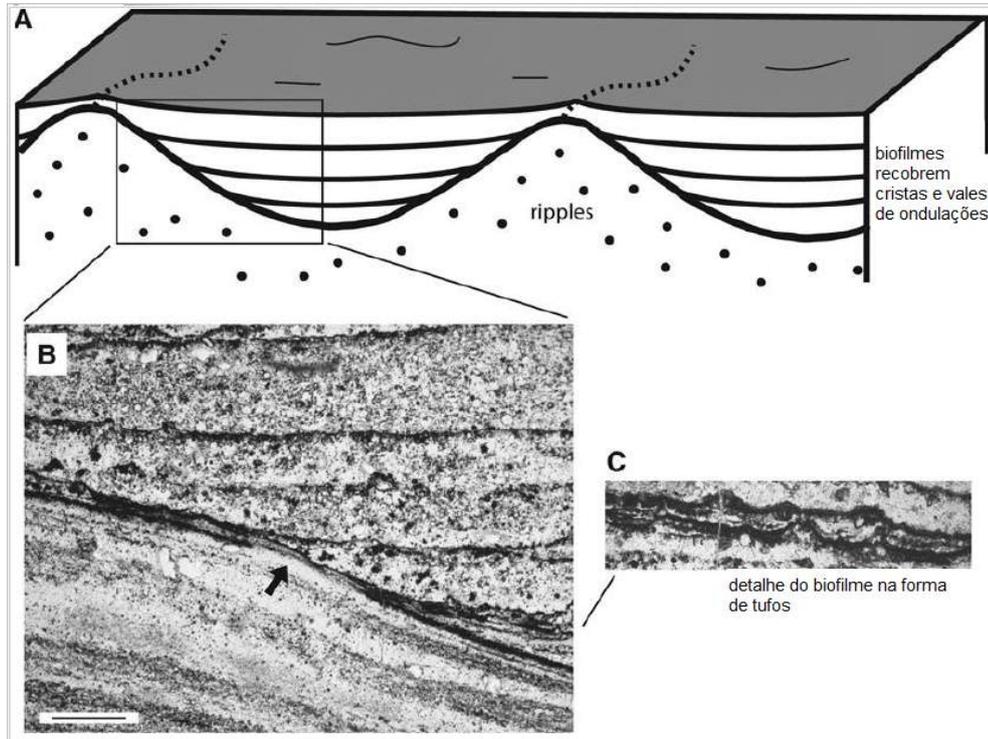
A interação das MISS, tanto em ambientes marinhos e não-marinhos, com a comunidade microbiana bentônica deixa impressões que podem ficar no registro geológico. Se ocorrer a precipitação de carbonatos sobre as substâncias exopoliméricas (*Exo-polymeric substances* ou *Extracellular polymeric substances* (EPS)), no entanto, uma estrutura multilaminada é produzida devido à repetição do processo de precipitação. Por isso, as MISS são melhor identificadas na superfícies de acamamento, diferentemente dos estromatólitos que são melhor observados em corte transversal (NOFFKE; AWRAMIK, 2013).

As MISS podem ter uma gama de morfologias variando em sua dimensão lateral de alguns milímetros a muitos quilômetros. A mineralização singenética da matriz orgânica representada por EPS, como se vê nos microbialitos, raramente ocorre nessas MISS, e, quando são observados, os precipitados são temporários. A gênese dessas microestruturas sedimentares se dá em duas etapas:

- a) forma primária resultante da dinâmica dos sedimentos;
- b) mineralização diagenética da matéria orgânica.

Ou seja, as microestruturas primárias se preservam pela atuação de processo diagenético de substituição mineral. Esse processo, no entanto, não preserva tão bem os contornos das laminações típicas de um tapete microbiano, com no caso de cherts. Isso porque no caso dos sedimentos siliciclásticos, a matéria orgânica presente é degradada, e os compostos orgânicos liberados se difundem, reagindo com compostos inorgânicos presentes na água intersticial, formando *in situ* inicialmente minerais hidratados “amorfos”. No curso da diagênese, esses amorfos temporários se desidratam e se recristalizam em uma fase mineral com maior organização interna e permanente. Diferentemente do processo de recristalização típico em esteiras microbianas em sedimentos siliciclásticos, os cherts preservam a matéria orgânica por impregnação e por silicificação sinsedimentar (NOFFKE; AWRAMIK, 2013).

Figura 8 - Microestruturas sedimentares induzidas por microrganismos em zona de submaré da Formação Dresser, Pilbara



Legenda: Lâminas crenuladas da Formação Dresser, Pilbara (Australia). (A) Diagrama de marcas de ondulação em corte vertical com preenchimentos dos vales por sedimentos; (B) Lâmina delgada da área destacada pelo retângulo em (A) exibindo marca de ondulação recoberta por uma lâmina escura (seta) que também recobre cada camada de sedimento que preenche o vale da ondulação esc 0.1 cm). Nenhuma lâmina escura exibe marca de erosão; (C) Detalhe das lâminas escuras, que formam o biofilme em tufos (escala 50 μ m).

Fonte: Modificado de Noffke e Awramik, 2013.

A mineralização dos tapetes pode ser de dois tipos: biologicamente induzida (refletindo a interação entre a atividade metabólica dos microrganismos e o meio ambiente) ou biologicamente influenciada (considerada passiva), ambas englobadas num termo mais geral: organomineralização (DUPRAZ *et al.*, 2009). Esse tema será tratado em outra seção.

3.2.1 Zoneamento no tapete microbiano

A observação da estratificação dos tapetes microbianos levou Dupraz *et al.* (2009) a propor um modelo, baseado em estudos sobre os estromatólitos marinhos das Bahamas, em que relaciona as diversas vias metabólicas à cada estrato dentro do tapete (Figura 9). Em síntese, a precipitação de carbonatos ocorre durante o dia pela fotossíntese e durante a noite pela via da redução de sulfatos.

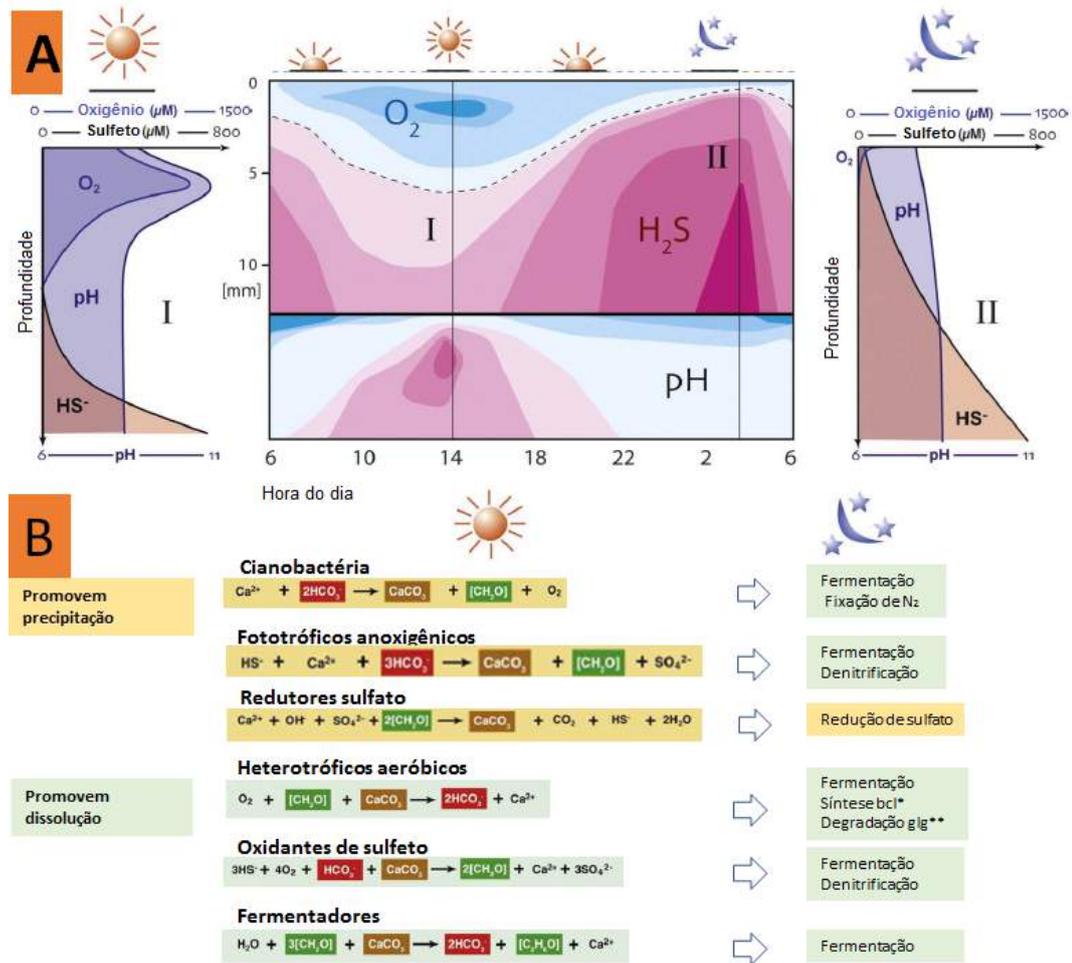
No balanço metabólico geral desse modelo para a cimentação de esteiras microbianas em ambiente marinho de intermaré, de Dupraz *et al.* (2009), prediz que a fotossíntese oxigênica, a oxidação de sulfetos por bactérias púrpuras e a redução de sulfato por bactérias redutoras de sulfato (BRS) (*Sulfate-reducing bacteria* – SRB, na sigla em inglês) promovem a precipitação de carbonatos; por outro lado, a respiração aeróbica e a oxidação pelas bactérias sulfoxidantes sem cor predispõem à dissolução do carbonato de cálcio. Durante o dia, os processos que levam à precipitação do carbonato de cálcio praticamente se anulam pela atuação das vias metabólicas simultâneas que levam à dissolução do carbonato. À noite, com o fim da produção de O₂, a camada óxica diminui a sua espessura, enquanto que o ácido sulfídrico, produzido na zona aeróbica, se difunde para cima, deslocando o limite zona óxica/zona anóxica também no sentido da superfície, levando à dissolução do carbonato previamente depositado durante o dia em consequência das bactérias sulfoxidantes. Ainda assim, o balanço metabólico noturno privilegiará a precipitação carbonática pela atuação das bactérias redutoras de sulfato.

3.2.2 Processos formadores dos tapetes microbianos e seus constituintes

Não se sabe ao certo o que fez Kalkowsky (1908) atribuir uma origem microbiana para os estromatólitos. Talvez o tenham influenciado os trabalhos da época (Linck, 1903 *apud* Riding (2011)) que investigavam a possível origem orgânica dos oólitos, conjecturando a associação entre estromatólitos e oólitos.

O fato é que, já em 1892, Rothpletz (*apud* Riding (2011)) já havia identificado cianobactérias cocóides em oólitos oriundos de *Great Salt Lake*. Posteriormente, em 1914, Walcott (*apud* Riding (2011)) sugere uma ligação mais direta entre as cianobactérias e a precipitação

Figura 9 - Modelo das variações diárias dos gradientes geoquímicos num tapete microbiano



Legenda: Modelo das variações diárias dos gradientes geoquímicos verticais de tapetes microbianos em ambiente marinho de submaré e suas reações metabólico-geoquímicas que contribuem para a precipitação ou dissolução de carbonatos. (A) Variações de O_2 , HS^- e pH durante 24h; os quadros I e II representam instantâneos do quadro central às 14h e às 3h, respectivamente. (B) Seis principais grupos metabólicos dos microrganismos que contribuem para a precipitação/dissolução dos carbonatos. As equações são combinações das equações metabólicas e geoquímicas. Em amarelo destacam-se os grupos metabólicos e as equações que promovem precipitação, tanto durante o dia, quanto à noite; em verde, os que promovem dissolução. bcl* é bacterioclorofila e glg**, glicogênio.

Fonte: Modificado de Dupraz *et al.*, 2009.

de carbonato. E assim, por mais de 50 anos, pesquisadores investigaram análogos modernos em ambientes diversificados chegando à conclusão de que muitos estromatólitos do registro geológico estão associados a esteiras microbianas litificadas.

A formação de um microbialito resulta da complexa interação entre a componente microbiana (biofilme), a componente mineral (em geral CaCO_3 ou $(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3$) e o meio ambiente (pH, T, concentração de íons etc) (GOLUBIC, 1976; AWRAMIK; MARGULIS; BARGHOORN, 1976).

Os microbialitos são formados pela captura de sedimentos e sua aglutinação nos tapetes microbianos e/ou pela precipitação sobre eles, representando a mais primitiva expressão da interação entre a vida e os minerais. Entretanto, deve haver condições específicas mediante as quais o variável fluxo de sedimentos se combina com a resposta microbiana para gerar a acreção estromatolítica. Essas condições devem ser tais que mantenham um influxo sedimentar numa taxa pequena, permitindo assim que toda comunidade microbiana cresça e recolonize a superfície do tapete após episódios de micritização, mecanismo que permite preservá-lo. Os primeiros a recolonizar são os produtores primários, seguidos pelos fototróficos anaeróbios e heterotróficos. Os processos de sedimentação e do crescimento microbiano possuem um ponto crítico para que haja a construção de estromatólitos.

Seria necessário separar os produtos resultantes de processos biológicos daqueles exclusivamente físico-químicos para se saber exatamente a contribuição de cada processo na acreção de estruturas laminadas dos estromatólitos. Essa abordagem é ainda difícil nos depósitos atuais, e especialmente no registro geológico (MCLOUGHLIN; WILSON; BRASIER, 2008).

A maior parte dos estudos experimentais abordam a influência dos microrganismos na produção de estruturas laminadas. Os mecanismos abióticos, apesar de conhecidos, tiveram atenção secundária, se compararmos a quantidade de trabalhos produzidos em laboratório destacando a importância da participação dos microrganismos na construção dos estromatólitos. Relata-se uma pesquisa em laboratório em que processos físico-químicos foram responsáveis pela geração e crescimento de estruturas laminadas, bem como superfícies laminadas, sem a participação direta da microbiota. Esse resultado experimental vai de encontro a modelos numéricos que sugerem um maior controle dos mecanismos abióticos na gênese estromatolítica (MCLOUGHLIN; WILSON; BRASIER, 2008).

Algumas poucas simulações matemáticas já foram feitas, como o modelo para microestromatólitos em calcrete, importante para predições em estromatólitos ramificados (Verecchia, 1996 *apud* Batchelor *et al.* (2004)). Em 1996, Grotzinger e Rothman publicam um modelo matemático dinâmico puramente abiótico para o crescimento da superfície estromatolítica que combina a precipitação química, a decantação de partículas em suspensão, a acreção normal à superfície devido à precipitação química e o rearranjo difusivo das partículas (decantadas e precipitadas) e um ruído aleatório representado por heterogeneidade superficial e flutuações ambientais. O resultado levou-os a concluir que talvez muitos estromatólitos poderiam ser formados exclusivamente por processos abióticos.

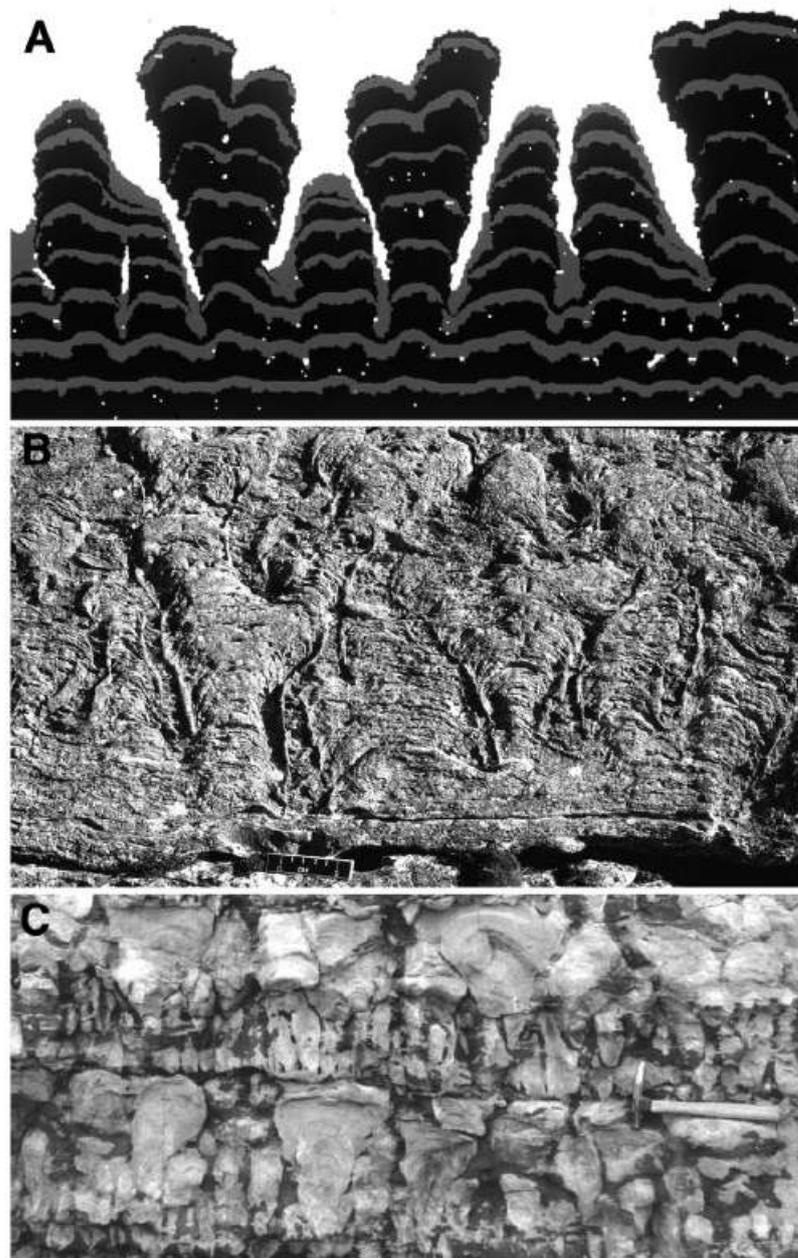
Posteriormente, Grotzinger e Knoll (1999) incluíram nesse modelo uma variável biótica, que, juntamente com precipitação mineral, tinham crescimento normal à superfície (Figura 10). As estruturas foram obtidas apenas dentro de limites estreitos das variáveis ambientais, nos quais a taxa de crescimento do tapete microbiano, do fluxo de sedimentos e da precipitação mineral coincidem. O resultado da modelagem mostra que fora desses limites, ocorrem a formação de estromatólitos estratiformes. Se os estromatólitos estão submetidos a altas taxas de sedimentação, seu crescimento cessa; ao contrário, quando essas taxas são baixas, o resultado é menos severo porque o crescimento da estrutura pode ser mantido pela litificação precoce da esteira microbiana, ou simplesmente pelo crescimento de cristais na ausência de esteira. Esse resultado corrobora os dados de campo para estromatólitos precipitados que devem ocorrer em locais com baixas taxas de sedimentação, ou seja, em ambientes restritos de intermaré (KAH; KNOLL, 1996; GROTZINGER; KNOLL, 1999).

Ao juntarem a acreção mineral e o crescimento microbiano num parâmetro de crescimento normal à superfície, o modelo de Grotzinger e Knoll torna-se incapaz de discriminar apenas os efeitos bióticos, na opinião de Batchelor *et al.* (2004). Esses autores apresentaram um modelo matemático para o caso de morfogênese estromatolítica em que não se evidencia a material detrítico capturado e agregado no biofilme. Esse modelo envolve apenas: crescimento de comunidade microbiana fototrófica bentônica e acreção mineral normal à superfície. Eles concluem que o parâmetro referente ao crescimento vertical dos estromatólitos se deve aos microrganismos bentônicos mais que à deposição de sedimentos.

Esses resultados mostram como pode ser dúbio o uso do termo *crenulação*, por exemplo, numa acepção genética. Um trabalho experimental empreendido por McLoughlin, Wilson e Brasier (2008) gera estromatólitos e estruturas crenuladas na ausência de micróbios. Os estromatólitos formados artificialmente possuem morfologia minicolunares e por vezes ramificadas, quando a concentração do gel aglutinante sintético aspergido era baixa. Quando essa concentração do colóide era maior, gerando uma maior taxa de deposição dele, o resultado eram depósitos estratiformes, que se enrugavam após o enrijecimento do colóide.

Ainda são atuais as observações feitas por Awramik, Margulis e Barghoorn (1976) sobre a relação entre a macroestrutura (feições com dimensões centimétricas) dos microbialitos e os microrganismos que supostamente os constroem, se é que existe algum controle por parte da biota no tipo de morfologia apresentada, ou mesmo se fatores ambientais podem, em alguma medida, selecionar esses organismos que tenham alguma influência na morfologia do microbialito resultante. Os modelos são tão numerosos quanto o são os fatores que possam intervir na construção dos microbialitos, e, nesse aspecto, não surpreende que a inconsistência entre esses modelos resida no peso que cada pesquisador dá aos fatores ambientais e bióticos, ambiguidade que está na própria dificuldade para se encontrar uma definição para *estromatólito* (PLANAUSKY *et al.*, 2009).

Figura 10 - Modelo de crescimento de estromatólito



Legenda: Modelo matemático em comparação com estromatólitos antigos.
 (A) Modelo de crescimento baseado na sedimentação episódica e na agregação limitada por difusão. Simulam-se o crescimento do tapete microbiano e a precipitação mineral (camadas pretas), seguindo-se com a rugosidade das interfaces e a decantação de sedimentos sobre elas (camadas brancas). O crescimento subsequente ocorrerá sobre os altos, reforçando a topografia. Nos últimos estágios, as depressões são preenchidas por sedimentos.
 (B) Estromatólito ramificado da Formação Talthelei do Paleoproterozóico (Canadá). (C) Estromatólitos colunares da Formação Debengda, (Mesoproterozóico, Sibéria).
 Fonte: Grotzinger e Knoll, 1999.

3.2.2.1 Biofilmes

Os biofilmes são “geralmente lamínulas submilimétrica de populações e comunidades numa matriz de EPS” (RIDING, 2000). Possuem um arranjo tridimensional irregular com um sistema de canais por onde escoam nutrientes e produtos excretados pelos microrganismos que se desenvolvem. Essa rede é tão mais irregular quanto mais diferenciado for o consórcio microbiano. Podem aglutinar grãos muito pequenos e também podem ser mineralizados por processos biomediados (RIDING, 2000).

3.2.2.2 Substâncias poliméricas extracelulares - EPS

As substâncias poliméricas extracelulares são secreções de alto peso molecular (DECHO, 1990) produzidas por cianobactérias (DECHO; VISSCHER; REID, 2005), bactérias redutoras de sulfato (BRAISSANT *et al.*, 2007) e também por diatomáceas (WOLFSTEIN; STAL, 2002). Essa exsudação viscosa se acumula no exterior das células, como uma cápsula, podendo formar uma matriz de lodo adesiva em que se liga uma variedade de partículas, mas pode ocorrer também como lodo disperso, sem nenhuma ligação aparente com qualquer célula, apresentando-se na forma de particulada ou coloidal (DECHO, 1990).

São compostas basicamente de polissacarídeos que têm múltiplas funções que garantem a sobrevivência dos microrganismos no meio ambiente. Desempenham papel de proteção física e química contra as adversidades ambientais, como variações no pH, salinidade, dessecação, presença de metais pesados, toxinas, por exemplo; de ancoragem no substrato da comunidade microbiana em escala de biofilmes (centenas de nanômetros) a tapetes microbianos (10^3 nanômetros); de movimento; de comunicação direta e à distância entre os microrganismos por meio de um mecanismo de sinalização química chamado *quorum sensing*² (MOONS; MICHIELS; AERTSEN, 2009); de sequestro e concentração de nutrientes ajudando o conjunto da comunidade a metabolizar e a se reproduzir mais eficientemente, além de ser parte fundamental na mineralização da matéria orgânica (DECHO, 1990; RIDING, 2000). Em suma, as substâncias exopoliméricas **regulam processos fisiológicos e as interações na comunidade microbiana** (DUPRAZ; VISSCHER, 2005).

Essas secreções com consistência gelatinosa e natureza adsortiva promovem o crescimento e a preservação dos biofilmes e tapetes microbianos ao favorecer o sequestro de cátions tais como Ca^{+2} e Mg^{+2} , mas também podem inibir a precipitação mineral (RIDING, 2000). Nesse caso, para que haja disponibilidade dos cátions, será necessária a degradação da matriz

² Esse mecanismo permite a coordenação de atividades entre grupos de microrganismos.

de EPS pelas bactérias heterotróficas, que os liberarão no microambiente, caso não haja concentração desses cátions superior à capacidade de adsorção pela matriz orgânica (DUPRAZ; VISSCHER, 2005).

Não se pode dizer que os exopolímeros são fundamentais para a célula em si porque ela pode prescindir dessa cobertura e ainda assim continuar viável. Porém, essa capa gelatinosa representa certamente uma inovação adaptativa que potencializa as condições para a sobrevivência (DECHO, 1990).

A presença das substâncias exopoliméricas tem uma importância para a própria comunidade microbiana, mas acaba também por modificar o microambiente no exterior próximo da célula Decho (1990). Funcionam como quelantes (fixadores) de cátions e também como molde para a nucleação de cristais (DUPRAZ; VISSCHER, 2005). Algumas das macromoléculas que formam o exopolímero “contêm hidroxila e/ou grupos carboxílicos que adsorvem fortemente Ca^{+2} e Mg^{+2} , inibindo a precipitação de CaCO_3 ” (DUPRAZ; VISSCHER, 2005), empobrecendo o ambiente ao redor nesses cátions. Para que ocorra a precipitação, então, é preciso que a capacidade de adsorção pela matriz de EPS em Ca^{+2} seja reduzida. Descrevem-se dois grupos de mecanismos que podem inibir a capacidade de sequestrar metais alcalinos pela matriz exopolimérica (DUPRAZ; VISSCHER, 2005; DUPRAZ; REID; VISSCHER, 2011):

- a) degradação da matriz exopolimérica;
- b) supersaturação intrínseca ou extrínseca aos locais onde ocorre a aglutinação de cátions.

O primeiro desses mecanismos refere-se ao resultado do metabolismo do consórcio microbiano no ecossistema de um tapete microbiano: a matriz de substâncias poliméricas é decomposta por bactérias químio-organo-heterotróficas (especialmente as bactérias redutoras de sulfato (DECHO; VISSCHER; REID, 2005; DUPRAZ; VISSCHER, 2005) e por outros microrganismos, liberando novamente carbono inorgânico (HCO_3^- quando o ambiente é alcalino) e Ca^{2+} . A liberação do Ca^{2+} no ambiente é uma das maneiras de inibir a adsorção no filme mucopolissacarídeo.

Os outros mecanismos referem-se à organomineralização, que pode ser influenciada ou induzida pelos microrganismos. O primeiro deles pode acontecer quando existe a concentração de Ca^{2+} no ambiente que supere o número de sítios para a aglutinação na matriz de EPS. Dessa maneira, então haverá cálcio livre para a precipitação por fatores **extrínsecos** (ambientais), com a entrada contínua do cátion. Trata-se assim de uma biomineralização influenciada passiva.

Sabe-se que a matriz exopolimérica é constituída por abundantes grupos funcionais ácidos capazes de quelar Ca^{2+} e Mg^{2+} . Esses grupos podem estar espacialmente inibidos por *steric-hindrance*³ (ou bloqueados) devido à reorganização na matriz de EPS em decorrência

³ *Steric-hindrance* é o fenômeno pelo qual as reações químicas são inviáveis em consequência do rearranjo da estrutura molecular em que as moléculas, pelas suas dimensões físicas e proximidade umas das outras, impedem a aglutinação dos íons.

de sua decomposição, isto é, pela proximidade das moléculas umas das outras. Nesse caso, os cátions não são quelados pelos grupos carboxílicos e ficam livres novamente para a precipitação. Trata-se, por conseguinte, de supersaturação intrínseca, que caracteriza a biomineralização induzida.

Assim, não só a produção dos exopolímeros é importante para a vida nos tapetes microbianos, como a sua degradação, em alguma medida, é importante também para a sua preservação.

3.3 Microbialitos Modernos

Alguns pesquisadores verificaram que os depósitos microbianos de água doce frequentemente apresentam precipitação de carbonato ou impregnação das células ou bainha mucilaginosa de cianobactérias (FREYTTET; VERRECCHIA, 1998). Porém, é raro observar a precipitação sobre coberturas exopoliméricas em cianobactérias de ambientes marinhos (GROTZINGER; KNOLL, 1999) ou em lagos alcalinos (DUPRAZ *et al.*, 2004; DUPRAZ; VISSCHER, 2005).

O aumento da alcalinidade no microambiente externo da célula é atribuído a uma troca de HCO_3^- e OH^- através da membrana da célula. A maior parte do carbono inorgânico dissolvido (DIC sigla em inglês de *dissolved inorganic carbon*) consiste de íons HCO_3^- , quando o pH varia entre 7 e 10, os quais são transportados para dentro da célula cianobacteriana como fonte de carbono inorgânico para a realização da fotossíntese. São então convertidos em CO_2 e, como resultado dessa reação, é liberada OH^- no ambiente externo à bainha, aumentando a alcalinidade da solução. Se houver Ca^{2+} , a nucleação de carbonato de cálcio pode acontecer na bainha exopolimérica. A precipitação nas capas mucilaginosas das cianobactérias ocorre então nas condições de baixa concentração de CO_2 dissolvido, para permitir que a fotossíntese produza alcalinidade (OH^-), na presença de alta concentração de cálcio (DUPRAZ *et al.*, 2009).

Assim, resulta que para haver impregnação de cianobactérias em água doce é necessário que fluxos lentos sejam pobres em CO_2 ou que haja um gradiente topográfico para que ocorra o degasamento do CO_2 . Já no ambiente marinho, embora seja menor o DIC, a presença de íons como o SO_4^- ou Mg^{2+} , bem como moléculas orgânicas ácidas diminuem a disponibilidade de Ca^{2+} e CO_3^{2-} , alterando o índice de saturação do CaCO_3 . Arp, Reimer e Reitner (2001) creditam à alta pressão de CO_2 no Proterozóico a razão da inexistência de filamentos mineralizados.

Os estudos dos microbialitos modernos marinhos permitiram algumas conclusões importantes. Por exemplo, observou-se que os microrganismos eucariotas podem contribuir para a captura e a fixação de sedimentos, mas da sua preservação (litificação) apenas os procariotas participam. É importante frisar que o mecanismo de captura e fixação de partículas sozinho não produz estromatólitos. É necessária a interrupção desse processo periodicamente, e que se

instale o processo de precipitação (micritização) para que sejam originadas as laminações características; ou, às vezes, a soldagem dos oólitos pela atuação das bactérias endolíticas (*Solentia*). Essa precipitação de CaCO_3 é atribuída a um aumento da alcalinidade resultante da redução do sulfato pelas BRS juntamente com a liberação de Ca^{2+} das substâncias exopoliméricas quando degradadas (VISSCHER *et al.*, 1998; REID *et al.*, 2000). O papel chave que desempenham as BRS na litificação das esteiras microbianas em lagos hipersalinos também vem sendo invocado por diversos autores (ZAVARZIN, 2002; DUPRAZ *et al.*, 2004; DUPRAZ; VISSCHER, 2005; VASCONCELOS *et al.*, 2006).

4 MINERALIZAÇÃO MEDIADA BIOLÓGICAMENTE

Os processos de biomineralização são amplos e variam, de um lado, de uma aparente independência total da participação de organismos na sua formação, a um controle completo de cada detalhe pelo organismo formador. Na prática essa diferenciação não é muito simples uma vez que todos os organismos, mesmo que de forma indireta, durante o seu metabolismo, exercem um controle na mineralização, se envolvendo em trocas/combinções iônicas externas, mesmo que seja simplesmente a liberação no ambiente de um produto final do metabolismo que se ligará com um outro íon provocando assim a precipitação (LOWENSTAM; WEINER, 1989). Assim é que para diferenciar entre esses dois polos de biomineralização: a que não é especificamente projetada para a precipitação e aquela que tem a função precípua de precipitar, Lowenstam (1981) criou o conceito de **mineralização induzida biologicamente**, e Mann (1983), o conceito de **mineralização controlada biologicamente** para o segundo caso.

Citam-se três tipos de processos de mineralização que podem ser mediados por microrganismos de acordo com Dupraz e Visscher (2005) e Dupraz, Reid e Visscher (2011):

- a) **mineralização controlada biologicamente**, referindo-se aos casos nos quais a nucleação, o crescimento, a morfologia e a posição final do mineral formado é controlada por uma atividade celular específica (controle genético). Exemplo clássico desse tipo de mineralização são os cristais intracelulares de magnetita pura em bactéria magnetotática;
- b) **mineralização induzida biologicamente**, no caso em que os minerais são formados após a modificação das condições químicas da solução pela atividade metabólica das bactérias, processo esse que pode ter uma participação eficiente na imobilização de poluentes inorgânicos;
- c) **mineralização influenciada biologicamente** (DUPRAZ *et al.*, 2009), definida como uma precipitação mineral passiva na presença de matéria orgânica, isto é, a mineralização da matéria orgânica ocorre independentemente dos organismos porque os minerais se ligam passivamente aos exopolímeros.

A literatura sobre biomineralização é muito mais rica quando se trata dos eucariotas. E isso em parte se deve a um pressuposto comum de que sendo a biomineralização de eucariotas controlada geneticamente, então se formam estruturas mais complexas, consideradas mais interessantes. Os procariotas, devido à diversidade metabólica podem induzir a formação de diversos minerais que impactam no ciclo biogeoquímico global, muito mais que os eucariotas, e, no entanto sua importância é secundarizada (Brake e Hastotis, 2008 e Gelabert *et al.*, 2007 *apud* Benzerara *et al.* (2011)). As comunidades microbianas nos tapetes microbianos têm um

papel relevante no ciclo do carbono relacionado à precipitação e dissolução de minerais carbonáticos, além de induzirem à formação de minerais distintos quimicamente, como óxidos, hidróxidos, carbonatos, fosfatos, sulfatos e sulfetos. Essa é a razão pela qual os procariotas, em certa medida, provocam um impacto ambiental maior que os eucariotas (Brake e Hastotis, 2008 e Gelabert et al., 2007 *apud* Benzerara et al. (2011)).

Embora também possa ocorrer em procariotas, como no caso das bactérias magnetotáticas (que podem biomineralizar magnetita (Fe_3O_4) ou greigita (Fe_3S_4), a mineralização controlada biologicamente, entretanto, é característica dos organismos superiores. Nesse tipo de mineralização, a nucleação, o crescimento, morfologia e a localização final de um mineral são controladas pela atividade celular que produz biominerais que possuem uma função específica, que é mais fácil de ser reconhecida nos organismos mais complexos, como por exemplo é o caso dos esqueletos internos e externos. Lowenstam e Weiner (1989) ilustram a importância da biomineralização controlada na biosfera citando um protozoário (do gênero *Loxodes*) muito abundante em alguns lagos e que pode afetar o ciclo biogeoquímico do bário por ser capaz de precipitar sulfato de bário intracelular.

Na mineralização induzida biologicamente, os precipitados não têm uma função determinada geneticamente (BAZYLINSKI; FRANKEL, 2003). A mineralização induzida microbiamente é assim uma consequência indireta dos processos metabólicos vitais sobre o ambiente, que, ao contrário da mineralização controlada biologicamente, produz uma gama de minerais com composição que reflete a do ambiente em que está se processando. Esse processo aparece no início da história da terra quando as primeiras comunidades microbianas começaram a formar os microbialitos laminados (DUPRAZ et al., 2009).

Alguns autores (DUPRAZ et al., 2009) criaram uma terceira classe de mineralização: mineralização biologicamente influenciada, para distinguir os minerais que se formam em decorrência de um fenômeno abiótico (evaporação, por exemplo) que, no entanto, ocorrem pela presença passiva de uma matriz orgânica. Dupraz, Reid e Visscher (2011) propuseram o reagrupamento da mineralização induzida e da mineralização influenciada sob o termo de **organomineralização**.

Dupraz et al. (2009) referem-se aos produtos da mineralização controlada biologicamente como **biominerais** e aos produtos decorrentes da organomineralização como **organominerais**, na acepção de Perry et al. (2007) e Mann (2001). Cabe dizer que esses termos possuem uma variedade de definições, com diversas interpretações.

Essas definições, contudo, segundo alguns autores, ainda não parecem ser muito práticas porque ainda não são bem conhecidos os mecanismos que levam à mineralização e também porque não parece ser possível separar o nível de controle da mineralização pelos organismos (BENZERARA; MENGUY, 2009).

O debate sobre a biogenicidade de algumas formas semelhantes a fósseis de cianobactérias e sobre as condições de preservação da matéria orgânica vem abrindo espaço para o estudo de novas janelas tafonômicas. Kremer et al. (2012) analisaram as maneiras de fossilização de

esteiras de cianobactérias formadoras de estromatólitos em dois lagos recentes de caldeira da ilha vulcânica de Niufo'ou (Tonga), e concluíram que o potencial de preservação de traços de vida microbiana na matriz mineral é altamente dependente da cronologia do processo de fossilização e da fase mineral envolvida, ou seja, do momento certo em que certos processos físico-químicos (diagênese) ligados à fossilização ocorrem. O espectro de fenômenos tafonômicos em microescala observados nesses estromatólitos em Tonga é sugerido por esses autores como uma explicação para a aparente escassez de traço de vida no registro geológico: ou seja, nos lagos estudados, ora se encontram bactérias muito bem preservadas em sílica, e ora se observam seções silicificadas sem qualquer evidência de matéria orgânica, sendo que duas fases minerais – sílica e aragonita – ocorrem quase simultaneamente (mas só a sílica é capaz de preservar os microrganismos). Isso sugere que é necessária a existência de grandes concentrações de SiO_2 (até a supersaturação) no meio para que haja uma rápida silicificação ou mesmo a rápida substituição dos nanogrãos de aragonita pela sílica. As formas de mineralização observadas foram:

- a) quando a mineralização primária é rápida e feita por sílica amorfa, “praticamente” durante o tempo de formação do estromatólito (quase *in vivo*), impregnando por completo e homoganeamente as células de cianobactérias já desde a nucleação a partir de nanogrãos, produz-se ótima preservação de detalhes morfológicos;
- b) quando se estabelece a calcificação primária postmortem por nanogrãos de aragonita, que se transformam em cristais maiores em forma de agulhas (ou calcita), ocorre a destruição quase por completo das estruturas celulares;
- c) a silicificação tardia (após a biodegradação) ou a substituição secundária tardia de aragonita precipitada precocemente (a qual já havia destruído os remanescentes de matéria orgânica) por sílica também não concorre para a preservação da matéria orgânica;
- d) a substituição relativamente rápida (secundária) de nanogrânulos de aragonita por sílica também permite a preservação de bactérias. Como essa diagênese não é homogênea em todo corpo estromatolítico, então essa silicificação é seletiva resultando em microescala em boa preservação celular nas seções silicificadas e destruição da morfologia nas partes mais carbonáticas.

Abordando também a linha de pesquisa sobre a fossilização microbiana em sedimentos carbonáticos, Lith *et al.* (2003) simularam em laboratório o processo de fossilização que ocorre na Lagoa Vermelha, no Rio de Janeiro, cultivando culturas de bactérias redutoras de sulfato isoladas dos seus sedimentos em condições anóxicas (*Desulfovibrio brasiliensis*), uma bactéria tolerante à hipersalinidade, pertencente à subclasse das Proteobactérias, identificada com base em sequenciamento genético e propriedades morfológicas e fisiológicas por Warthmann *et al.*

(2005). As bactérias sulfato-redutoras favorecem a precipitação da dolomita ao aumentarem o pH e a alcalinidade, ao consumirem sulfato, um inibidor da sua formação, e ao manterem o Mg em torno da superfície da célula, onde ocorre a nucleação da dolomita. Esses pesquisadores observaram que há uma relação entre a mineralização e as bactérias sulfato-redutoras tanto nos sedimentos da Lagoa Vermelha, quanto nos experimentos em laboratório, tendo-se verificado a mineralização de células bacterianas. Para esses pesquisadores, “a fossilização é então um resultado da mediação microbiana na precipitação de carbonato”.

Por sua vez, Brasier *et al.* (2015) deduzem que os poucos fósseis encontrados antes de 2,5 Ga devem-se às buscas terem se concentrado em alvo errado. Eles propõem como novo paradigma para a preservação de traços de vida os arenitos pretos quartzosos de águas rasas da base da Formação Strelley Pool, de 3,43 Ga, pertencente ao Supergrupo Pilbara, na Austrália, como alternativa aos fósseis silicificados semelhantes à cianobactérias (do Chert Apex, no Grupo Warrawoona, também pertencente ao Supergrupo Pilbara). A Formação Strelley Pool separa dois grupos vulcânicos: Grupo Warrawoona (3520–3427 Ma) e Grupo Kelly (3350–3315 Ma) e possui em sua base um membro arenoso no qual foram encontradas evidências de células bem preservadas associadas com pirita. Wacey *et al.* (2011) já se referiam aos candidatos a fósseis encontrados restritos ao arenito preto estratiforme da base da Formação Strelley Pool e a intraclastos arredondados originados de retrabalhamento do arenito preto, estes encontrados entre 0.5 e 2 m acima do arenito.

4.1 Fatores que controlam a precipitação

A precipitação de carbonato que vai formar os microbialitos é dependente de fatores bióticos e abióticos.

Os **fatores abióticos** são basicamente a alcalinidade e a disponibilidade das espécies dissolvidas, que se combinam, para o caso da calcita, na equação

$$SI = \log \frac{[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]}{K_s}, \quad (1)$$

onde SI é o índice de saturação e

$$IAP = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]. \quad (2)$$

IAP é o produto da atividade iônica do Ca^{2+} pela atividade iônica do CO_3^{2-} , e K_s é a constante de solubilidade que, para a calcita, à 25°C e pressão atmosférica, vale $10^{-6.37}$. Assim,

a solução é supersaturada quando $IAP > K_s$, e a calcita pode se precipitar espontaneamente quando $SI > 0.8$ (DUPRAZ *et al.*, 2009).

A saturação do CO_3^{2-} depende do equilíbrio do carbonato (entre as suas frações), isto é, $\text{H}_2\text{CO}_3 \longleftrightarrow \text{HCO}_3^- \longleftrightarrow \text{CO}_3^{2-}$, que, por sua vez, depende do pH.

Processos físico-químicos e bióticos podem interferir na alcalinidade, sendo chamados de “motor da alcalinidade” (DUPRAZ *et al.*, 2009). Quando a alcalinidade é controlada por processos externos, como a evaporação da água e o degasamento de CO_2 , o resultado é a formação de evaporitos e travertinos, respectivamente, que não possuem relação direta com a matéria orgânica, a qual participa do processo passivamente.

Os travertinos são um bom exemplo de mineralização influenciada biologicamente, pois, mesmo sendo abiótico o fator que deflagra o aumento da alcalinidade (o degasamento de CO_2), a precipitação é nucleada em substratos orgânicos que são litificados, dessa maneira, independentemente da atividade biológica. Isso ocorre tanto em travertinos meteogênicos (quando a origem do CO_2 é meteórica) quanto em travertinos termogênicos (quando o CO_2 provém de fontes hidrotermais) (PENTECOST, 2005). Alguns autores denominam de **tufa** os depósitos originados em temperatura ambiente.

A segunda condição para que ocorra a precipitação é a **nucleação** que depende principalmente de **fatores bióticos**, isto é, da supressão da inibição da precipitação na matriz orgânica, inibição essa que faz com que não haja cátions livres. Por exemplo, quando acontece a degradação de EPS pela comunidade heterotrófica, cátions metálicos retornam ao ambiente, permitindo que se efetue a precipitação, caso haja condições alcalinas. A degradação da matriz orgânica levará a um rearranjo espacial dos grupos ácidos que também pode liberar os cátions. As condições alcalinas podem ser alcançadas por exemplo por ressurgência sazonal de águas alcalinas (ARP; REIMER; REITNER, 2003). Alguns lagos possuem águas estagnadas no fundo, caracterizando-se por condições anóxicas que promovem assim altas taxas de redução de sulfatos por BRS que oxidam o carbono orgânico depositado no fundo produzindo HCO_3^- , que faz aumentar a alcalinidade (DUPRAZ *et al.*, 2009).

Vários autores observaram que quando ocorre a precipitação nas esteiras microbianas, uma variedade mineralógica (aragonita, calcita, monohidrocalcita, vaterita, calcita com alto teor em Mg a dolomita rica em Ca) e morfológica (micrita, romboedros, em forma de halteres, agulhas, esferulitos) é produzida. Experimentos em laboratório usando células e/ou EPS evidenciaram que algumas propriedades das EPS (como abundância dos grupos funcionais ácidos, conteúdo em água) podem influenciar na forma e na composição química dos minerais precipitados. Por outro lado, experimentos usando gel de sílica também apontam que apenas o estado gelatinoso em si é capaz também de produzir morfologias diferenciadas como esferas semelhantes a halteres e agulhas (DUPRAZ *et al.*, 2009). Esses experimentos inorgânicos com gel de sílica permitem sugerir por exemplo que as formas de esferulitos ou de esferas semelhantes a halteres encontradas no registro fóssil podem não representar necessariamente organomineralização (CHEKROUN *et al.*, 2004).

A precipitação inicial de CaCO_3 é resumida em quatro passos (ZAVARZIN, 2002; DUPRAZ *et al.*, 2009):

- a) aumento local na alcalinidade dentro do microambiente da matriz de EPS;
- b) produção de gel de calcita amorfa;
- c) produção de nanoesferas a partir da calcita amorfa e das macromoléculas carboxílicas de EPS;
- d) nanoesferas servindo como local para nucleação da cristalização posterior de carbonato.

4.1.1 Principais reações metabólicas que levam à precipitação de carbonatos

4.1.1.1 Fotossíntese oxigênica

Esse metabolismo é realizado pelo grupo funcional das bactérias fototróficas oxigênicas (cianobactérias) cuja fonte de energia é a luz do sol, a fonte de elétrons é a água, e a de carbono é o HCO_3^- . É a reação ativa, durante o dia, na primeira camada e na parte superior da segunda. É o metabolismo básico das cianobactérias responsáveis pela produção primária de biomassa no biofilme dos microbialitos modernos. Essa camada da esteira tem em geral cor amarela, com espessura que varia de micrômetros a centímetros, dependendo do limite dentro do qual a luz penetra. Pode-se escrever a equação da fotossíntese acoplada à da precipitação de carbonatos de cálcio como (KONHAUSER, 2009):



A fixação de CO_2 durante a fotossíntese resulta no empobrecimento do meio em CO_2 em ambiente tamponado com bicarbonato, favorecendo assim a precipitação de CaCO_3 na superfície, durante o dia. Entretanto, a precipitação em consequência da fotossíntese diurna é quase que totalmente anulada pela respiração, que ocorre no período noturno (VISSCHER *et al.*, 1998).

4.1.1.2 Fotossíntese anoxigênica

Esse metabolismo ocorre entre a camada superior óxica e a inferior anóxica, representando a zona de oxidação ativa de sulfetos efetuada por populações de bactérias púrpuras/verdes sulfurosas (as verdes em geral situadas abaixo das púrpuras). Essas bactérias pertencem ao grupo das fotoautotróficas anoxigênicas. De acordo com Visscher e Stolz (2005), essas bactérias ocorrem tanto nos tapetes quanto em águas estratificadas. Elas se desenvolvem na interface entre O_2 e H_2S , onde o seu metabolismo leva à diminuição do pH devido à oxidação do HS^- e adicional dissolução de $CaCO_3$ (VISSCHER; STOLZ, 2005; KONHAUSER, 2009). Essa fotossíntese é sem produção de O_2 . As bactérias utilizam a luz como fonte de energia, o H_2S produzido pelas BRS do estrato inferior (ou o H_2 e o Fe^{2+}) como a fonte de elétrons e o HCO_3^- como fonte de carbono. A equação-balanço dessa reação é dada, segundo Visscher e Stolz (2005), por:

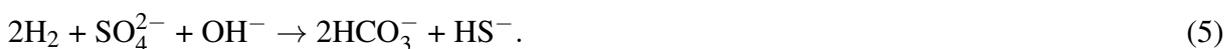


Essas bactérias fotossintéticas anoxigênicas, enquanto um grupo variado, podem diferir quanto à maior ou menor resistência ao O_2 e sua necessidade por H_2S (KONHAUSER, 2009).

4.1.1.3 Redução de sulfato

As bactérias redutoras de sulfato são quimiorganoheterotróficas, isto é, elas reduzem sulfato mediante oxidação do carbono orgânico. Elas não são estritamente anaeróbias, podendo tolerar a presença de oxigênio no meio, tanto que são encontradas na parte mais superficial dos tapetes microbianos, onde predominam as fotoautotróficas. Cerca de 80% da oxidação do carbono se dá por meio dessa reação, principalmente em ambiente marinho (VISSCHER; STOLZ, 2005). O metabolismo das bactérias redutoras de sulfato combina redução dos sulfatos e ao mesmo tempo a oxidação da matéria orgânica. Esse metabolismo também é realizado por algumas archaeas (COURADEAU, 2012). Ocorrem nos estratos mais profundos anóxicos das esteiras microbianas, em geral em sistemas estratificados de água, ainda que temporária seja a estratificação, como nos lagos temperados. Nesses ambientes, com o aquecimento da superfície da água no verão, mantém-se a estratificação e, por conseguinte, uma zona anóxica no fundo. Os lagos meromíticos possuem a estratificação química como característica permanente devido à diferença na densidade das águas (KONHAUSER, 2009). Esse quadro pode ocorrer também em ambiente marinho de circulação restrita. O balanço da reação pode ser escrito, segundo

Visscher e Stolz (2005), como:



Vários autores já propuseram a reação de sulfato-redução como sendo a principal responsável na formação dos microbialitos (VISSCHER *et al.*, 1998) devido à produção de alcalinidade e à degradação de EPS que em consequência libera cátions (DECHO; VISSCHER; REID, 2005).

4.1.2 Principais metabolismos que levam à dissolução

4.1.2.1 Respiração aeróbica

A respiração aeróbica pela comunidade microbiana quimiorganotrófica (heterotróficos que fazem a oxidação da matéria orgânica) se dá mediante a redução do oxigênio. Essa via metabólica ocorre associada em tempo e espaço com com a fotossíntese, resultando em nenhuma precipitação de CaCO_3 , que somente pode se dar no caso em que o ambiente tenha saturação em Ca^{2+} elevada e seja bem tamponado com bicarbonato para que o CO_2 produzido não altere o pH (DUPRAZ; VISSCHER, 2005). A reação que representa metabolismo é, de acordo com esses autores:



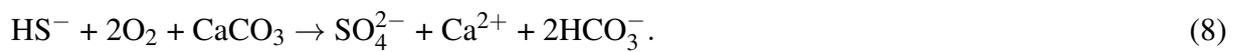
4.1.2.2 Fermentação

Muitos organismos realizam a fermentação do carbono orgânico na ausência do O_2 como receptor final. Nessa via metabólica, o mesmo composto exerce o papel de doador e de receptor de elétrons, e a dissolução tem um papel secundário (DUPRAZ; VISSCHER, 2005). A reação que representa esse metabolismo é, de acordo com Dupraz e Visscher (2005):



4.1.2.3 Sulfoxidação

O grupo funcional das bactérias oxidantes de sulfeto são quimiolitotróficas, o que significa que essas bactérias podem oxidar o sulfeto mediante a redução de O_2 ou de nitrato, de acordo com Dupraz e Visscher (2005), que destacam a importância da variação diárias dos processos metabólicos. A oxidação de sulfeto transforma HS^- em S^0 e/ou SO_4^{2-} . O balanço dessa equação pode ser escrito como:



5 ESTRATIGRAFIA QUÍMICA NO NEOPROTEROZOICO

Estudos abordando a composição isotópica do C em carbonatos têm sido amplamente aplicados como uma ferramenta auxiliar para a correlação entre bacias neoproterozoicas quando considerados juntamente com outros dados, como por exemplo a composição isotópica do Sr e datação radiométrica (KAUFMAN; KNOLL, 1995). Entretanto, para que possam ser empregados para correlações interbaciais, é importante que os dados sejam confiáveis no que tange a serem representativos de eventos primários e mundiais (KAUFMAN; KNOLL, 1995). Levando-se em conta a incerteza acerca do grau de alteração química das rochas, é mais prudente considerar, em análises de carbonatos antigos, que a diagênese (recristalização, dolomitização etc) tenha se processado em algum grau, ainda que Kaufman *et al.* (1991), Halverson *et al.* (2005) observem que os carbonatos preservam a sua assinatura isotópica original de carbono, dada a sua grande concentração nessas rochas, diferentemente do $\delta^{18}\text{O}$. Não se verifica essa mesma fidelidade na assinatura do $\delta^{18}\text{O}$ e na razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de carbonatos, que são mais sujeitos à alteração, sendo por esse motivo usados para monitorar o grau de alteração química dessas rochas (HALVERSON *et al.*, 2005). Jiang, Kennedy e Christie-Blick (2003), ao contrário, sugerem que o conteúdo isotópico primário pode não se preservar devido à diagênese, principalmente no caso de dolomitização. Esses autores apontam, como exemplo da menor probabilidade da retenção da assinatura isotópica primária do carbono, a alternância, metro a metro, do $\delta^{13}\text{C}$ (entre +4 e -4‰) nos 20 primeiros metros do carbonato de capa da Formação Doushantuo, intervalo esse que registra -41‰, a assinatura mais negativa do $\delta^{13}\text{C}$ na formação (JIANG *et al.*, 2007).

Mesmo considerando que a diagênese tenha ocorrido, e que as diferenças geográficas possam imprimir heterogeneidade na composição isotópica do C na água do mar, Kaufman e Knoll (1995) não precluem esses dados como ferramenta para correlação, principalmente no que tange às variações climáticas não periódicas (as que ocorrem em intervalos de tempo de recorrência muito grande) e de grande magnitude, como os eventos globais durante o Neoproterozoico, período em que são observados fortes desvios isotópicos do carbono. Aliás, são justamente as flutuações de grande monta na composição isotópica do carbono nos oceanos neoproterozoicos, com um padrão de variação comum, que permitem o emprego dos isótopos de C como técnica cronoestratigráfica, quando usados com outros dados que confirmam maior controle cronológico.

Halverson *et al.* (2005) destacam a importância, nesse contexto, do conhecimento acerca da questão do número de glaciações ocorrentes no Neoproterozoico, e, citando vários autores, eles ratificam a proposição da existência de três eventos glaciais: Esturtiano, no Criogeniano Médio (ca. 720 Ma); Marinoano, no Criogeniano Superior (ca. 636 Ma) e Gaskiers, no Ediacarano (ca. 580 Ma), sendo que a maioria dos estudos sustenta a existência dos dois eventos mais antigos: Esturtiano e Marinoano (CORSETTI, 2015). Aitken (1991) alertou para a dificuldade em se reconhecer, quando existem mais de dois níveis glaciais, se esses níveis pertencem

a eventos glaciais distintos ou se simplesmente representam o registro de múltiplos avanços de gelo de um único episódio glacial. Na América do Sul, muitos autores referem-se a diamictitos glaciogênicos neoproterozoicos correspondentes a dois eventos amplamente distribuídos globalmente: glaciações Esturtiana e Marinoana (EVANS, 2000).

Embora já tenha sido observado o enriquecimento de até 2,4‰ para o ^{13}C durante o processo de dolomitização de calcitas (SHEPPARD; SCHWARCZ, 1970), essa alteração, porém, não se comprovou em carbonatos proterozoicos, segundo vários autores citados por Kaufman e Knoll (1995). A característica constância da composição isotópica do C das dolomitas do Proterozoico é atribuída por Kaufman e Knoll (1995): ao C das dolomitas ser proveniente da calcita, o mineral precursor; à origem primária da dolomita; e a uma rápida cimentação logo após a formação das dolomitas, caso em que elas ficariam isoladas e protegidas da percolação de fluidos diagenéticos tardios após a obstrução dos poros pelo cimento. Porém, essa referida conservação da composição isotópica do C dos carbonatos do Proterozoico pode ser afetada durante a diagênese tardia devido à infiltração de água meteórica no caso de rochas com maior permeabilidade.

Um estudo promovido por Sochava e Podkovyrov (1995) a respeito da variação composicional de carbonatos durante o Proterozoico, em amostras dos Montes Urais, Plataforma Siberiana e nos cinturões dobrados em seu entorno, mostrou diminuição de rochas dolomíticas em relação às calcárias entre o final do Paleoproterozoico (1650 Ma) até o fim do Criogeniano (650 Ma). Em outras regiões do mundo estudadas por esses autores, foi observada também a pequena razão dolomita/calcário ao fim do Criogeniano. Entretanto, eles ponderam que a distribuição composicional dos carbonatos não parece ser linear ao longo do tempo geológico como podem indicar os seus dados. E, citando alguns pesquisadores, eles reportam **tanto o aumento da razão dolomita/calcário** no Ediacarano (para valores próximos aos do Criogeniano Médio) e no fim do Paleoproterozoico (quando inclusive se registra a razão máxima) **quanto a diminuição da razão**, nesse caso, em dois momentos antes do máximo (entre 2,1 e 2 Ga e entre 2,3 e 2,1 Ga). Para eles, essas variações evidenciam um padrão cíclico de acumulação das sequências carbonáticas no que concerne à composição dos carbonatos.

Naturalmente que a abordagem da estratigrafia isotópica até aqui é feita com base no paradigma, aceito por alguns pesquisadores, da existência de grandes mudanças climáticas no Neoproterozoico (KIRSCHVINK, 1992; HOFFMAN *et al.*, 1998; HOFFMAN; SCHRAG, 2000; HOFFMAN; SCHRAG, 2002), em que alternaram-se períodos em que a Terra esteve mergulhada sob uma capa de gelo com espessura de cerca de 1 Km em baixas latitudes, com temperaturas de cerca de -50°C e oceanos congelados, à exceção do seu fundo (HOFFMAN; SCHRAG, 2000), e períodos de aquecimento global e degelo com temperaturas atingindo $+50^{\circ}\text{C}$. Esses extremos devem ter acontecido, segundo os adeptos dessa teoria, por cerca de quatro vezes entre 750 e 580 Ma (HOFFMAN; SCHRAG, 2000).

A teoria da Terra como uma bola de gelo no Neoproterozoico (*Neoproterozoic Snowball Earth*) tem na assinatura isotópica do carbono um dos principais indicadores geoquímicos,

sendo ratificada também por dados paleomagnéticos e geológicos. Esses extremos climáticos⁴ não têm par na história no planeta, assim como são incomparáveis, no registro geológico, as assinaturas negativas pronunciadas no $\delta^{13}\text{C}$ nos depósitos considerados glaciais por alguns pesquisadores e nos carbonatos que os recobrem (carbonatos de capa). Divergindo do cenário catastrófico, ainda Eyles e Januszczak (2004) atribuem a tendência negativa do $\delta^{13}\text{C}$ ao “rápido soterramento da matéria orgânica em bacias subsidindo rapidamente durante a quebra de supercontinente”.

Várias hipóteses já foram levantadas para explicar o “paradoxo” de tais oscilações isotópicas e a deposição de carbonatos imediatamente sobre sequências glaciogênicas ao nível do mar. Entre esses modelos, dois levam em conta a possibilidade de ocorrer glaciação em baixas latitudes: o chamado *Snowball Earth* e o modelo da alta obliquidade da Terra, ambos apoiados por dados paleomagnéticos, sendo que o primeiro preconiza a existência de glaciações em qualquer paleolatidade e o segundo, preferencialmente em baixas paleolatitudes (EVANS, 2000). A teoria “Terra Bola de Gelo” (*Snowball Earth*) é a mais citada e a que “melhor explica as observações geológicas e geoquímicas, incluindo os desvios no $\delta^{13}\text{C}$ e a existência de carbonatos imediatamente após glaciações” nas palavras de Hoffman *et al.* (1998). Ambas as hipóteses são apoiadas pelos dados paleomagnéticos (EVANS, 2000), apesar de esse autor ter feito referência a trabalhos críticos a esses dados. A hipótese da grande obliquidade da Terra ($> 54^\circ$) para a existência de uma panglaciação não explica, entretanto, o paradoxo que representa a associação de sedimentos glaciais e carbonatos, uma vez que carbonatos, nesse cenário de maior obliquidade, não deveriam ser encontrados na região equatorial – a qual teria se tornado mais fria que os polos (Williams (1975) *apud* Kirschvink (1992); Hoffman (2011)) –, e sim, nos polos. Essas hipóteses também não explicam como uma panglaciação simultânea pôde ter se iniciado, e quais processos poderiam provocar rápidas flutuações climáticas dessa monta, atingindo a superfície dos oceanos ao nível do equador (EVANS, 2000). Pesquisadores que se opõem a essas hipóteses catastróficas também usam os dados paleomagnéticos para enfatizar que eles não são suficientemente confiáveis no que concerne à magnetização ser de fato primária, considerando-se a pouca consistência das descrições das amostras quanto à sua origem, isto é, quanto ao seu

⁴ Conforme relataram Hoffman e Schrag (2000), Kirschvink (1992) criou o termo *Snowball Earth*, e o que o motivou a se debruçar sobre o tema foi em parte a presença de depósitos de ferro misturados a fragmentos considerados glaciais; as formações ferríferas bandadas são encontradas em depósitos bem anteriores ao Neoproterozoico (depósitos mais antigos que 1.850 Ma, de acordo com Eyles e Januszczak (2004)), quando a atmosfera e oceanos terrestres eram então pouco oxigenadas, o que permitia ao ferro reduzido permanecer em solução. O ferro então se precipitava em águas superficiais em zonas de descargas. Durante o Neoproterozoico, sob imensa e duradoura capa de gelo, os oceanos ficaram empobrecidos em oxigênio, o que permitiu que o ferro expelido do fundo marinho por fontes termais pudesse ficar dissolvido e então se acumulasse na água. Com o aquecimento e, conseqüentemente, o degelo, provocados pelo dióxido de carbono, o oxigênio poderia novamente se misturar aos oceanos, levando à precipitação do ferro. Alguns pesquisadores, que não se inclinam para a teoria de uma Terra completamente congelada, oferecem uma interpretação distinta para a presença das formações ferríferas, que, para eles, sequer ocorrem em todos os diamictitos, e são mais uma prova das atividades hidrotermais e de riftes, no cenário de fragmentação do supercontinente Rodínia (EYLES; JANUSZCZAK, 2004).

paleoambiente de deposição e à sua idade (EYLES; JANUSZCZAK, 2004).

A teoria do congelamento global, portanto, não é unanimidade na academia. Eyles e Januszczak (2007), por exemplo, oferecem uma interpretação diferente para as fácies caracterizadas como glaciais do Grupo Otavi (Namíbia) por Hoffman *et al.* (1998) e Halverson *et al.* (2005), afirmando que elas não carregam em si uma assinatura exclusiva que ateste um determinado paleoclima. Eyles e Januszczak (2007) atribuem a origem desses sedimentos a fluxos por gravidade associados a falhamentos na borda do Cráton do Congo depositados em bacia de rift ativo (gerando leques submarinos coalescentes), interpretação essa alinhada com a tectônica distensional. Na mesma linha de raciocínio, diamictitos do Cinturão Oeste do Congo (na República Democrática do Congo), sempre considerados de origem glacial na perspectiva da Terra congelada em paleolatitudes equatoriais, são interpretados como sendo originados por fluxo de detritos por gravidade em águas profundas, evidenciando-se controle tectônico num sistema de riftes (DELPOMDOR *et al.*, 2016; DELPOMDOR *et al.*, 2018; DELPOMDOR; LUC; PRÉAT, 2017). Eyles, em 1993, já havia destacado o problema da identificação de depósitos glaciais tendo em vista que 95% deles não correspondem às formas clássicas descritas (depósitos continentais e tilitos), mas, sim, a sedimentos glácio-marinhos, que são posteriormente retrabalhados por processos sedimentares não glaciais que apagam ou no mínimo dificultam a interpretação da sua origem; em suas palavras “no registro geológico, a fácies glacial dominante são os diamictitos de fluxo de fragmentos e turbiditos que documentam a preservação seletiva de sedimentos glacioclásticos pouco selecionados depositados em bacias de águas profundas por fluxos gravitacionais de sedimentos”. **Essas fácies, por conseguinte, não se configuram como característica intrínseca de apenas um tipo de ambiente deposicional** (EYLES, 1993; EYLES; JANUSZCZAK, 2004). Hoffman (2011), no entanto, chama atenção para o fato de que depósitos glácio-marinhos, em comparação com depósitos continentais, são melhor preservados pois estão menos sujeitos à ação da erosão.

Alguns modelos indicam a presença de glaciações, porém não em dimensão global. A construção teórica da tectônica “*zipper-rift*”, por exemplo, atribui à fragmentação diacrônica do supercontinente Rodínia as glaciações que ocorreriam em consequências da elevação dos flancos dos riftes, em latitudes médias a altas — como em outras épocas glaciais, por conseguinte (EYLES; JANUSZCZAK, 2004). Os proponentes desse modelo enfatizam que os adeptos da teoria da panglaciação simultânea em todos os continentes enfocaram basicamente dados geoquímicos (dados isotópicos) e geofísicos (paleomagnéticos) em detrimento da abordagem tectono-estratigráfica e sedimentológica. Para pesquisadores que se contrapõem à ótica do congelamento total da Terra, o cerne do debate está na interpretação que se dá ao registro geológico, no caso “a origem e o significado da fácies diamictito”, como Eyles e Januszczak (2004), que sugerem o emprego do termo **mixtito** (de Schermerhorn (1974)), que caiu em desuso, para a maioria dos diamictitos do Neoproterozoico, depósitos que para eles registram o “armazenamento de grandes volumes de sedimentos finos e grosseiros em águas rasas e o subsequente retrabalhamento em taludes” (*downslope*) ocorrentes em bacias tectonicamente ativas.

Esse termo também é adotado por Karfunkel e Hoppe (1988) para os diamictitos da Formação Bebedouro.

Os desvios negativos do $\delta^{13}\text{C}$ nos carbonatos de capa têm sido explicados por alguns pesquisadores como sendo possivelmente ocasionados por escape de metano, em consequência da desestabilização de hidrato de gás durante período de aquecimento da Terra seguido de transgressões (KENNEDY; CHRISTIE-BLICK; SOHL, 2001; GANQING; XIAOYING; SHIHONG, 2006). Salienta-se que pesquisas em carbonatos atuais são muito importantes na definição de ambientes e condicionantes físico-químicos e bióticos em relação à percolação de metano.

A hipótese de Kennedy, Christie-Blick e Sohl (2001) contornaria as inconsistências do modelo de Hoffman *et al.* (1998) quanto à coexistência de alta concentração atmosférica de CO_2 (cerca de 120.000 ppm) e oceanos congelados em regiões equatoriais antes da deglaciação, bem como quanto à imperativa necessidade de uma elevada taxa de intemperismo para rapidamente transferir o gás carbônico e permitir a precipitação de carbonatos.

A liberação de metano no assoalho marinho tem sido relacionada a grandes alterações climáticas. Por isso, pesquisas relativas a hidratos de gás têm visado não só ao interesse econômico no metano enquanto fonte de energia como, também, ao risco geológico de desmoronamento (TRYON; BROWN; TORRES, 2002). Considerando-se a estimativa de hoje para a reserva de carbono armazenada na forma de CH_4 (no mínimo 10.000 Gt)⁵, pode-se prever as desastrosas consequências da desestabilização de tais reservatórios no ciclo global do carbono, e, por conseguinte, no clima do planeta (JIANG *et al.*, 2006). Todavia, também esse mecanismo (desequilíbrio de hidratos de gás) é sugerido na perspectiva da teoria das glaciações simultâneas e severas durante o Neoproterozoico.

A principal crítica à hipótese de desestabilização de hidrato de gás, isto é, a ausência de anomalias bem negativas para o $\delta^{13}\text{C}$ em carbonatos, seria superada por Jiang, Kennedy e Christie-Blick (2003) em pesquisa realizada nos carbonatos de capa neoproterozoicos da Formação Doushantuo, no sul da China, em que mostrou-se também o quanto a diagênese pode mascarar o sinal isotópico dos processos ligados ao escape de metano. Esses carbonatos de capa encontram-se na base da Formação Doushantuo, sendo constituídos por 3 a 5 m de espessura de calcários e dolomitos que formam três unidades diferentes: a inferior (com 1 a 1,9 m), bastante perturbada e cimentada; a intermediária, constituída por estruturas semelhantes a *tepee*⁶ e a superior (com 1,5 a 2 m de espessura), composta por finas lâminas de calcário siltoso e dolomito. Essas geometrias estão associadas a descargas de metano no fundo marinho durante o Cretáceo, sendo semelhantes às ocorrências de escape de metano modernas (KAUFFMAN *et al.*, 1996; SHAPIRO; FRICKE, 2002), com espaço poroso preenchido por franja botrioidal e

⁵ 1Gt=1x10¹⁵ g.

⁶ Pequenos montes cônicos constituídos por carbonatos, lembrando a forma de tendas indígenas, como definidos em *Tepee Buttes*, no Colorado.

cimento grumoso com pirita framboidal.

Os dados isotópicos obtidos por Jiang, Kennedy e Christie-Blick em 2003 em amostras de peloides carbonáticos, grumos e franja de cimento dentro das estruturas semelhantes a *tepee* e acima delas na Formação Doushantuo apresentaram variação para o $\delta^{13}\text{C}$ entre +5 e -41 ‰ (JIANG; KENNEDY; CHRISTIE-BLICK, 2003). Essa assinatura isotópica do carbono com um conjunto de valores tão variado indica que os carbonatos foram depositados em meio com escape de metano, mas também denota a atuação de diagênese posterior; de tal forma que alguns carbonatos, embora apresentando as mesmas feições identificadas com processo de metabolização de metano (cimento botrioidal, pirita e geometria externa de *tepee*), quando em seções mais profundas (plataforma externa e talude) e mais dolomitizadas, não mostram a feição isotópica típica que é o $\delta^{13}\text{C}$ bastante negativo (JIANG; KENNEDY; CHRISTIE-BLICK, 2003). As anomalias negativas nos dolomitos de capa estariam associadas à oxidação de metano por um consórcio de microrganismos formado por bactérias redutoras de sulfato e archaeas oxidantes de metano, processo esse que produz sulfetos e alcalinidade. Entretanto, a tendência em se concentrar o carbono mais leve resultante da metabolização do metano mediada por esse consórcio microbiano pode ser mascarada por processos diagenéticos que homogêizam os valores isotópicos do carbono dos carbonatos (CO_3^{2-}) da água do mar, com aqueles (bem negativos) cimentos originados da percolação de metano e de sua consequente oxidação⁷ (JIANG; KENNEDY; CHRISTIE-BLICK, 2003). Para esses autores, a dolomitização é o processo que possivelmente imprime a maior alteração na assinatura isotópica primária do carbono.

A associação entre a tectônica compressiva, o soerguimento de cunhas acrecionárias, a desestabilização de hidrato e as consequentes descarga de metano e geração de carbonato são fatores que podem ter interferido no equilíbrio climático global ao longo da história do planeta: “durante tal soerguimento, forças tectônicas poderiam empurrar fluidos para profundidades mais rasas, iniciando assim a desestabilização de hidratos” (SUESS *et al.*, 1999).

A metanogênese ocorre nos sedimentos abaixo da zona de redução de sulfatos, não sendo fixa a zona limítrofe entre esses dois processos metabólicos, tendo em vista as variações diárias e sazonais da profundidade em que se encontram o oxigênio e o sulfato. Com a maior produção de metano biogênico, se verifica também maior consumo por oxidação anaeróbica de metano, e consequentemente maior produção de alcalinidade, o que faz com que a zona limítrofe sulfato-metano esteja em profundidade mais rasa (MOORE *et al.*, 2004)

⁷ O metano pode ser decomposto por processos bioquímicos associados ao metabolismo de procariotas. Na presença de oxigênio, o metano é oxidado por bactérias aeróbicas, reação que consome oxigênio e aumenta a concentração de CO_2 no meio ($\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) e, por conseguinte, a dissolução de carbonatos, acarretando maior porosidade ao alargar cavidades e fraturas ($\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+}$). Quando o meio se torna anóxico, inicia-se a oxidação anaeróbica do metano por archaeas e por bactérias redutoras de sulfato, reação que produz bicarbonatos e aumenta a alcalinidade ($\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$), induzindo à precipitação de carbonatos ($2\text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) “na forma de micrita grumosa (*clotted*), com estrutura radial e cimento isópaco botrioidal”. O CO_2 e o HCO_3^- , metabólitos da reações de oxidação aeróbica e anaeróbica do metano, respectivamente, terão valores de $\delta^{13}\text{C}$ negativos, uma vez que o metano possui a mais negativa média isotópica de carbono, em torno de -60‰ (JIANG *et al.*, 2006).

O processo de metanogênese se dá de acordo com a equação $2\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$, que ocorre na transição das zonas de sulfato e metano, produzindo CO_2 com carbono isotopicamente pesado e CH_4 com carbono leve. A água intersticial apresentará, de acordo com esse mecanismo, assinatura mais pesada, enquanto que a zona de transição sulfato-metano terá $\delta^{13}\text{C}$ mais negativo devido à oxidação do metano (MOORE *et al.*, 2004).

Ressalta-se que hidratos de gás não são exclusivos de zonas com tectônica compressiva, mas também ocorrem em ambiente de margens passivas (SUESS *et al.*, 1999; TRYON; BROWN; TORRES, 2002; CAMPBELL; FARMER; MARAIS, 2002).

Boetius *et al.* (2000) identificaram em ambiente marinho rico em metano, no talude continental do Oregon (margem acrescionária Cascadia, resultante da subducção da placa oceânica Juan de Fuca sob a placa continental Norte-Americana), um mecanismo de cooperação mútua entre archaeas metanogênicas e bactérias redutoras de sulfato formando agregados em que o núcleo é composto pelas archaeas que oxidam anaerobicamente o metano e é coberto por um envoltório de bactérias redutoras de sulfato.

Os biomarcadores, tanto desses microrganismos quanto das bactérias oxidantes de sulfeto (*Beggiatoa*, que formam espessos tapetes e recobrem as bactérias redutoras de sulfato no fundo marinho), apresentam $\delta^{13}\text{C}$ bastante negativo, um sinal de que o metabolismo dessas comunidades microbianas é mediado pelo consumo de metano. Carbonatos autigênicos atuais são comuns no fundo oceânico nessas regiões de margens convergentes, apesar de o Pacífico ser subsaturado em CaCO_3 em profundidades entre 800 e 2100 m (RITGER; CARSON; SUESS, 1987), sendo necessário portanto um modelo biótico para explicar essa mineralização. De acordo com esses autores, os carbonatos modernos na margem Cascadia são biogênicos, considerando-se os valores extremamente leves para o $\delta^{13}\text{C}$ (-50 a -90 ‰) e que a razão isotópica do carbono para o metano originado por degradação termogênica de matéria orgânica é consideravelmente menos negativa (entre -30 e -50 ‰). A ausência de hidrocarbonetos de cadeias maiores também aponta para origem biogênica de metano (GREINERT; BOHRMANN; ELVERT, 2002).

Esse ecossistema microbiano também foi estudado por Reitner *et al.* (2005) em amostras de construções carbonáticas em forma de torres que se desenvolvem na plataforma do Mar Negro, em locais onde há descarga de metano. Para esses pesquisadores, portanto, esses carbonatos são “verdadeiros microbialitos”, precipitados por indução microbiana em consequência da metabolização de metano. O tapete microbiano associado a essas estruturas é constituído por três zonas de acordo com os tipos de microrganismos encontrados. Na parte mais externa do tapete (tapete negro), ocorrem agregados de colônias que têm archaeas no núcleo envoltas por uma camada de microrganismos, em forma de bastonetes, atribuídos a bactérias redutoras de sulfato (*Desulfosarcinales/Desulfobacterium*). Cristais de sulfeto de ferro (greigita ferrimagnética – Fe_3S_4) intracelulares são observados nesses bastonetes, outrossim inclusos em calcita com alto teor de magnésio. Abaixo do tapete negro, encontra-se o tapete rosa, constituído principalmente por microrganismos cilíndricos envoltos por bainha mucilaginosa – identificados

como archaea –, formando frequentemente filamentos, e, secundariamente, por agregados de bactérias redutoras de sulfato que não são magnetotáticas. Por vezes, nesse estrato rosa, as bactérias redutoras de sulfato não estão presentes, o que permite inferir que as archaeas, nesse caso, não dependem da proximidade física com as bactérias para o seu metabolismo. Abaixo desse tapete, encontra-se o tapete verde, que recobre a superfície das cavidades dentro das construções carbonáticas, apresentando, talvez devido à irregularidade da comunicação através desse espaço poroso, a maior diversidade microbiana, composta por variados tipos de archaeas, sendo algumas em colônia junto com bactérias redutoras de sulfato (também não magnetotáticas).

A simbiose entre as archaeas metanogênicas e as bactérias sulfato-redutoras foi proposta por alguns pesquisadores, que denominaram o processo de “metanogênese reversa”, durante o qual algumas archaeas metanogênicas (da ordem Metanosarcinales) podem reverter o seu metabolismo normal, oxidando metano ao invés de produzi-lo, desde que o H_2 seja mantido em baixa concentração por oxidação pelo grupo das bactérias sulfato-redutoras (KONHAUSER, 2009). Porém, Konhauser (2009) lembra que o metano pode ser oxidado por archaeas metanotróficas e não apenas por archaeas metanogênicas que fazem a metanogênese reversa; ademais outras bactérias também podem consumir H_2 , além das sulfato-redutoras, mantendo o sistema sob baixas pressões de H_2 .

Em descargas de metano recentes (como no Mar Negro, no Mediterrâneo, por exemplo), já foi observada a ocorrência simultânea de calcita com alto teor de magnésio e aragonita, característica essa que pode sugerir menor concentração de sulfato dissolvido, que inibe a precipitação de calcita (REITNER *et al.*, 2005). Porém, ainda segundo esses autores, outros fatores também podem ser importantes na definição da mineralogia dos carbonatos, como o pH, a razão Mg^{2+}/Ca^{2+} , bem como a presença de fosfato, cuja alta concentração inibe sobremaneira a precipitação de aragonita. O controle na mineralogia foi evidenciado na parte mais externa do tapete microbiano (tapete negro) no Mar Negro, onde a redução rápida de sulfatos por bactérias anaeróbicas a sulfetos pode favorecer a precipitação de calcita magnésiana. No tapete negro, predominam archaeas do grupo filogenético ANME-2 (archaeas oxidantes de metano⁸). No local onde predomina a comunidade das archaeas do grupo filogenético ANME-1 (no tapete rosa, abaixo do negro), que independe da presença de sulfatos, verificou-se a nucleação de aragonita. As fases minerais carbonáticas, por conseguinte, podem ser “um sensor de atividade metabólica em ambientes de oxidação de metano anaeróbica” (REITNER *et al.*, 2005).

Os carbonatos biogênicos são gerados abaixo da camada óxica, poucos centímetros abaixo do assoalho marinho em consequência: do aumento da alcalinidade produzida pelo metabolismo das bactérias sulfato-redutoras; da diminuição da solubilidade de CO_2 ; e da presença de cálcio e magnésio (RITGER; CARSON; SUESS, 1987). Os dados isotópicos do carbono – um pouco mais pesados do que o usualmente encontrado em carbonatos precipitados por oxidação anaeróbica de metanos –, nessas regiões, no entanto, sugerem a mistura de carbonatos

⁸ ANME é o acrônimo de *Anaerobic Methane oxidizer*.

de fontes distintas, possivelmente porque a metabolização do metano por bactérias redutoras de sulfato não é um processo que se verifica exclusivamente na zona de precipitação do carbonato (próximo da superfície do fundo marinho), podendo se dar em maiores profundidades. A presença de pirita nos poros reforça essa interpretação (RITGER; CARSON; SUESS, 1987), dado que permitiu presumir a participação de bactérias redutoras de sulfato no processo metabólico do qual resultou, ainda que seus biomarcadores não tenham sido identificados em estudo sobre a relação causal entre a oxidação anaeróbica de metano e a gênese de estromatolitos em grandes profundidades (4.850 m) na margem acrescionária das Aleutas (GREINERT; BOHRMANN; ELVERT, 2002).

A mistura de fontes de carbono distintas (metano termogênico, metano biogênico e DIC também é indicada como a responsável pela gama variada de valores de $\delta^{13}\text{C}$ calculados para todas as fases de cimentos em amostras de carbonatos associados à escape de metano, em margem convergente do Mesozoico da Califórnia (CAMPBELL; FARMER; MARAIS, 2002). Cabe lembrar que, nas descargas atuais de metano no assoalho oceânico, os valores isotópicos do $\delta^{13}\text{C}$ dos carbonatos são menores que -25‰ , atingindo valores em alguns casos inferiores a -50‰ ; porém, valores mais pesados (entre -24‰ e $+6\text{‰}$) são também bastante comuns, dependendo do grau de mistura com a água do mar, resultando em valores homogêneos em escala milimétrica a centimétrica (JIANG; KENNEDY; CHRISTIE-BLICK, 2003).

Vários modelos, portanto, já foram apresentados na literatura e não podem ser descartados em se tratando dos desafios que representam os registros do Neoproterozoico. Para orientar esses estudos, é preciso *a priori* responder a seguinte premissa maior: se é verdade que todo diamictito criogeniano (no Esturtiano, com ca. 720 Ma, e Marinoano, com ca. 636 Ma, de acordo com Halverson *et al.* (2005)) é de origem glacial (ou ao menos, sedimentos de origem glacio-gênico retrabalhados em ambiente marinho), e se os carbonatos que recobrem esses sedimentos representam uma rápida mudança climática ou o fim de um período de rifteamento. Essa abordagem deve ser feita à luz do contexto tectônico-estratigráfico e sedimentológico, conforme proposto por Eyles e Januszczak (2004). No caso da Formação Bebedouro, na Bacia Salitre, há algumas características sedimentológicas que sinalizam para um ambiente glacial, mas não se pode perder de vista que características stratigráficas apontam para depósitos gravitacionais numa calha deposicional estrutural de direção NE-SW, com área fonte provável à leste. Nesse cenário, os dados geoquímicos isotópicos podem ter uma resignificação, aumentando o leque de possibilidades para a interpretação dos carbonatos subjacentes. Não se pode ignorar tampouco o registro de desvios isotópicos do carbono acentuadamente negativos em depósitos neoproterozoicos sem nenhuma evidência de origem glacial, como citaram Eyles e Januszczak (2004), indicando que outras razões podem levar a esse mesmo resultado.

6 CARACTERIZAÇÃO GEOLÓGICA

6.1 Contexto tectônico-estratigráfico durante o Neoproterozoico

As bacias sedimentares neoproterozoicas da América do Sul tiveram uma história evolutiva comum, originada no contexto de fragmentação diacrônica do supercontinente à tectônica, iniciada no período Toniano indo até o Criogeniano, passando pelos processos, também diacrônicos, de desarticulação e fusão que construíram o supercontinente Gondwana, entre o Criogeniano e o Ediacarano (CONDIE, 2002; BIZZI *et al.*, 2003), até a consolidação no Cambro-Eo-Ordoviciano (BIZZI *et al.*, 2003). Durante esses eventos tectônicos, foram geradas sequências sedimentares caracterizadas conforme o seu ambiente geotectônico: carbonatos e terrígenos em áreas cratônicas estáveis; carbonatos e terrígenos nas margens estáveis dessas áreas; e sedimentos siliciclásticos e vulcanoclásticos, encontrados nas bacias formadas em cinturões dobrados tectonicamente ativos (e.g. Cinturão Dom Feliciano, no sul do Brasil) (MISI *et al.*, 2007). Nas áreas cratônicas e de suas margens passivas, conforme Misi *et al.* (2007) e Azmy *et al.* (2007), são descritas três megassequências sedimentares separadas por descontinuidades de primeira ordem: glaciogênicas, carbonáticas e molássicas, conforme ilustra a Figura 11. As sequências sedimentares neoproterozoicas no interior do cráton quase não sofreram metamorfismo, em geral, e foram pouco afetadas por deformações.

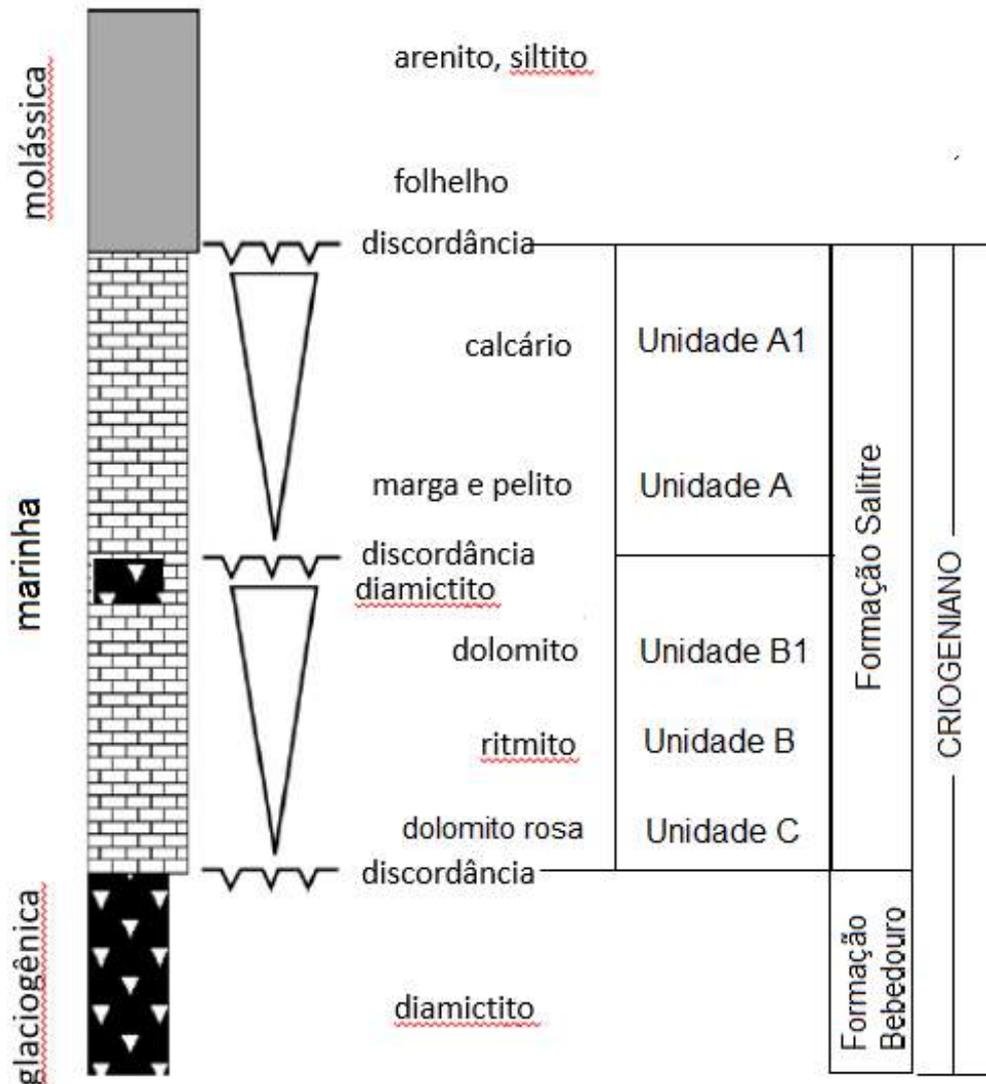
6.1.1 Contexto no Cráton do São Francisco – Neoproterozoico na Bahia

As coberturas sedimentares do Cráton do São Francisco (Figura 12), representadas pelos supergrupos Espinhaço e São Francisco, do Meso e Neoproterozoico, respectivamente, se acumularam a partir de 1,7 Ga, aproximadamente, num rifte abortado de direção N-S (BARBOSA; SABATÉ; MARINHO, 2003).

Especificamente em relação às áreas estáveis do Cráton do São Francisco, foram depositadas no Neoproterozoico sequências siliciclásticas e carbonáticas, representadas pelos grupos Una, Bambuí, Rio Pardo, que preencheram as bacias (todas são unidades informais) do Salitre (além de Irecê, Una-Utinga e Ituaçu), do São Francisco e do Rio Pardo⁹, respectivamente

⁹ A pequena Bacia do Rio Pardo, situada a sudeste da Bahia, no limite entre o Cráton do São Francisco e a Faixa Araçuaí, foi considerada, nos anos 70, ora como sendo cobertura cratônica ora como pertencente à Faixa Araçuaí. No final dos anos 80, alguns autores propõem que a parte norte da bacia possui características de ambiente cratônico e pericratônico e que a parte sul apresenta evidências de tectônica colisional (EGYDIO-SILVA; KARMANN; TROMPETTE, 2011).

Figura 11 - Perfil estratigráfico das sucessões Neoproterozoicas na América do Sul



Legenda: Perfil estratigráfico exibindo três megassequências: glaciogênica, carbonática e molássica. A megassequência carbonática subdivide-se em duas sequências de menor ordem representando ciclos marinhos transgressivo-regressivos.

Fonte: Modificado de Misi *et al.*, 2007 e Misi *et al.*, 2011.