UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

ABORDAGEM MICROPALEONTOLÓGICA E GEOQUÍMICA DA FORMAÇÃO ASSISTÊNCIA (SUBGRUPO IRATI, PERMIANO, BACIA DO PARANÁ, BRASIL)

Cléber Pereira Calça

Orientador: Prof. Dr. Setembrino Petri

TESE DE DOUTORADO-VERSÃO REVISADA Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

> SÃO PAULO 2014

Ficha catalográfica preparada pelo Serviço de Biblioteca e Documentação do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo

> Calça, Cléber Pereira Abordagem micropaleontológica e geoquímica da Formação Assistência (Subgrupo Irati, Permiano, Bacia do Paraná, Brasil). / Cléber Pereira Calça. -- São Paulo, 2014. 186 p. : il. + anexos Tese (Doutorado) : IGc/USP Orient.: Petri, Setembrino 1. Micropaleontologia 2. Dolomita 3. Permiano : Bacia do Paraná I. Título

Em memória ao meu querido avô, Raimundo Francisco Pereira Agradeço ao apoio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), que forneceu bolsa de doutorado através do processo 2010/50659-0, financiando os trabalhos de campo, compras de materiais de laboratório, passagens aéreas, envios postais e diárias com verbas dos processos 2010/51190-5; 2010/50659-0 e 2009/02599-1.

Também foi essencial o papel do Instituto de Geociências da USP, que disponibilizou espaço, pessoal e material que auxiliaram o desenvolvimento adequado de quase todas as atividades realizadas no decorrer do projeto. Agradeço à Universidade do Porto, Portugal, por ter usado o Laboratório Nacional de Energia e Geologia do seu Departamento de Geologia e à Universidade de Johanesburgo, África do Sul, por permitir-me acessar suas instituições e utilizar o Laboratório de Geologia.

Agradeço e estimo profundamente aos seguintes amigos:

Barbara Cavalazzi, atualmente da Universidade de Bologna, Itália, que possibilitou, em 2012, que eu acessasse os laboratórios da Universidade de Johanesburgo, África do Sul. Lá fiz um estágio onde aprendi muito do que hoje sei sobre petrografia, microscopia eletrônica, espectroscopia, difratometria e microssonda. Além disso, obtive boa parte dos dados que exponho aqui. Não seria justo deixar de mencionar o apoio de Axel Hoffmann, da Universidade de Johanesburgo, professor que deu apoio institucional para que este estágio fosse realizado.

Os técnicos de laboratório Eve Fisher e Christian Reinke, também da Universidade de Johanesburgo, que, apesar do meu inglês atrapalhado, foram extremamente simpáticos e pacientes, me ensinando diversos procedimentos de laboratório.

Paulo Alves de Souza e Cristina Félix, ambos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, por permitir que eu examinasse de lâminas palinológicas da coleção do Laboratório de Palinologia Marleni Marques Toigo, do Departamento de Paleontologia e Estratigrafia, Instituto de Geociências desta universidade. Paulo Alves de Souza, em particular, tem sido muito importante em constantes trocas de ideias e informações.

Luis Armando Espitio Sanguan e Mário Gonzalez, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, que simpaticamente ajudaram-me a utilizar softwares e compreender os dados de difratometria de raio X.

Os professores do Instituto de Geociências da USP: Thomas Rich Fairchild, que, desde que nos conhecemos, em muito vêm contribuindo à minha formação profissional e pessoal. É também um dos principais responsáveis por esta pesquisa, pois esteve em quase todas as etapas da pesquisa. Foi ele, inclusive, quem descobriu os primeiros micro-organismos silicificados em lâminas de Taguaí, SP.

Jorge Hachiro, que esteve em todos os trabalhos de campo deste trabalho, e, desde a época do mestrado, nunca se negou a contribuir com informações, material e conhecimento.

André de Oliveira Sawakuchi, pelas constantes trocas de ideias e contribuição no trabalho de campo no estado do Paraná.

Alexandra Guedes, da Universidade do Porto, Portugal, que me permitiu utilizar o espectrômetro Raman do laboratório em que trabalha sem exigir qualquer retorno.

Os técnicos de laboratório do Instituto de Geociências da USP Jordana Acuña Zampelli e Isaac Jamil Sayeg, pela amizade e competência demonstram em constantes ajudas nas análises petrográficas e de microscopia eletrônica de varredura.

O técnico Sebastião de Almeida Boleta, do Laboratório Multi-usuário de Histologia e Microscopia Eletrônica do Instituto de Ciências Biológicas 3 da USP, que com completo desprendimento preparou amostras para microscopia eletrônica de varredura.

A estagiária Débora Kátia de Vargas e à técnica Ivone Cardoso Gonzales, pessoas de elevada paciência e competência, que muito me ajudaram na inclusão de mais de 200 amostras de mão e outras mais de 200 lâminas em coleções do Laboratório de Paleontologia Sistemática do Instituto de Geociências da USP.

Tereza Regina, da Universidade Estadual do Rio de Janeiro, pelas valiosas contribuições com ideias e ajuda no reconhecimento dos microfósseis. A René Rodrigues, da mesma instituição, pela atenção e doação de amostras do Poço PaleoSul.

Marley Antônio Carrari Chani, colega também pós-graduando, por ter fornecido imagens do afloramento de Paraisolândia.

Donald Emmanuel Ngonge, pela amizade e correções do abstract.

Os pesquisadores estrangeiros que, simpaticamente, responderam e-mails e esclareceram-me muitas questões científicas: Stjepko Golubić, da Universidade de Boston, EUA, pelas simpáticas trocas de ideias sobre os microfósseis. Barbara Kremer,

da Academia Polonesa de Ciências, Varsóvia, Polônia e Kliti Grice, da Universidade de Curtin, Perth, Austrália, pelas ajudas nos reconhecimentos de estruturas microscópicas.

Os demais companheiros do Instituto de Geociências da USP, pós-graduando, graduando e funcionários, que durante o dia-a-dia tornaram minhas idas à universidade uma rica experiência humana. São tantos que me nego a citar nomes com medo de esquecer alguém. Espero que se sintam também responsáveis por este trabalho.

Meu estimado orientador Setembrino Petri, grande ícone da ciência brasileira. De extenso conhecimento, foi sempre extremamente solícito em todas as ocasiões que necessitei. Ensinou-me muito, sendo importantíssima fonte de inspiração científica e pessoal.

Minha querida Sheila Cardoso da Silva, que deu-me força constante, coisa que somente o amor verdadeiro seria capaz. À minha família, por sempre ter estado no meu lado até mesmo nos momentos mais difíceis, fazendo-me sentir uma pessoa privilegiada.

Resumo

Sedimentos microbianos, ao modificar concentrações iônicas das águas sobre substratos, podem tanto provocar fossilizações de micro-organismos quanto precipitações de calcita, aragonita, dolomita, pirita e minerais de sílica e fosfato. Dados micropaleontológicos, petrográficos e geoquímicos, comumente estudados separadamente, quando integrados, podem elucidar questões sobre a formação destes minerais. A Formação Assistência (Subgrupo Irati, Permiano da Bacia do Paraná, Brasil) apresenta células e estruturas normalmente associadas a atividades microbianas, como microesferas dolomíticas e pirita. Microfósseis foram reconhecidos e seus processos de fossilização reconstituídos. Sílex, dolomito e folhelho de diversas níveis e localidades foram estudados utilizando-se seções petrográficas normais e polidas; resíduos orgânicos extraídos por dissolução ácida (HF/HCl); superfícies corroídas com dissolução parcial com HF; microscopia petrográfica e eletrônica de varredura (MEV); espectroscopia Raman e de energia dispersiva de raio-X (Energy Dispersive X-ray-EDX) e florescência e difratometria de Raio-X. As prospecções iniciais revelaram alta variedade de microfósseis de parede orgânica (cianobactérias; grãos de pólen; clorófitas; acritarcos; fitoclástos; escolecodontes; palinoforaminíferos e raros esporos) e microesferas dolomíticas. Diferentemente das pesquisas tradicionais sobre palinoestratigrafia, que utilizam de resíduos rochas siliciclásticas finas, a petrografia do sílex diagenético revelou uma microbiota fóssil composta principalmente por delicadas cianobactérias. Permitiu também o reconhecimento de estágios ontogenéticos e de feições tafonômicas tais como a morfologia tridimensional de vesículas orgânicas e agregações polínicas. Esta preservação excepcional é resultado de silicificação eodiagenética. Todas amostras examinadas por florescência e difratometria de Raio-X apresentaram predomínio de sílica e dolomita e menores quantidades de pirita. Ao contrário dos nódulos e lentes de sílex de outros níveis, somente o espesso sílex microbialítico da Camada Evaporítica demonstrou abundantes células de parede orgânica, fenestras e fraturas preenchidas, sendo que as fenestras possuem bordas dolomíticas. A sílica deste nível, portanto, foi gerada por fluídos supersaturados que substituíram a dolomita pré-existente. Analises com MEV e EDX revelaram cianobactérias fossilizadas com invólucros orgânicos (paredes celulares e/ou bainhas extracelulares) e regiões protoplasmáticas preenchidas por quartzo microcristalino.

Comparações com estudos laboratoriais e ambientais demonstraram, em primeiro lugar, como a interação entre moléculas nas superfícies das células e íons em solução reteve os componentes dos invólucros celulares e mineralizou as demais partes das células. Em segundo lugar, porque o sílex da Camada Evaporítica é espesso ao passo que as ocorrências de sílex dos demais níveis são relativamente pequenas em tamanho. A matriz quartzítica do sílex da Camada Evaporítica também concentra microesferas dolomíticas agregadas em grandes quantidades e associadas e materiais carbonosos. Camadas externas recobrem esferas individuais, pequenos conjuntos e superfícies botrioidais. Nem toda microesfera exibe interior celular preenchidos por dolomita. Além das afinidades biológicas, as análises permitiram deduzir como certas condições na interface água/biossedimento provocaram a precipitação deste tipo de dolomita. Tais condições são relacionadas a salinidade, oxido-redução, razões Mg²⁺/Ca²⁺ e atividades biológicas tais como acumulações de substâncias poliméricas extracelulares (EPS *extracellular polymeric substances*) e processos microbianos anóxicos (e.g. redução de sulfato e metanogênese). Foi possível também se reconhecer a sequência de mineralização (dolomitização e silicificação) bem como certas etapas que levaram a preservação de bainhas e interiores celulares. Os dados obtidos lançam novas perspectivas às discussões globais sobre o "problema da dolomita".

Palavras-chaves: Subgrupo Irati; Dolomita; Sílex; Micropaleontologia; Permiano.

Abstract

Microbial modification of ionic concentrations on shallow-water substrates recently reached valuable results both on fossilization and precipitation of calcite, aragonite, dolomite, pyrite, and minerals of silica and phosphate. Data on micropaleontology, petrography, and geochemistry, which are often studied separately, when treated together, improve the understanding of the formation of these minerals. The Permian Assistência Formation of the Irati Subgroup in the Brazilian Paraná Basin bears preserved cells and structures commonly associated with microbial activities, such as dolomite microspheres, microcrystalline quartz and pyrite. Microfossils were recognized and their processes of fossilization reconstituted. Chert, dolostone and shale from many stratigraphic levels and locations were studied by the use of normal and polished petrographic sections; organic residues extracted via HF/HCl attack, HFetched surfaces; polished petrographic sections; scanning electron microscopy (SEM); Raman and Energy Dispersive X-ray (EDX) spectroscopy; fluorescence and X-ray diffraction. Initial surveys revealed a large variety of organic-walled microfossils (cyanobacteria, pollen grains, chlorophytes, acritarchs, phytoclasts, scolecodonts, palynoforaminifers and rare spores) and dolomitic microspheres. Unlike traditional research on palynostratigraphy, which employ organic residues from fine siliciclastic rocks, the petrography of diagenetic chert revealed an abundant fossil microbiota composed principally of delicate cyanobacteria. This procedure allowed also the recognition of ontogenetic stages of microorganisms and taphonomic features such as three-dimensional morphology of organic vesicles and the pollen aggregations. This excellent preservation results from eodiagenetic silicification. Every chert sample examined by fluorescence and X-ray diffraction shows mostly silica and dolomite with minor amounts of pyrite. Unlike the nodules and lenses of chert from other levels,

which are known in many stratigraphic levels, only the massive chert from Evaporite Beb bears abundant organic-walled cells and filled fenestrae and fractures, wherein fenestrae exhibiting dolomitic edges. Silica from this sequence, therefore, was generated from supersaturated solutions which replaced pre-existing dolomite, preserving the organic content. SEM and EDX revealed fossilized cyanobacteria with organic cover (cell walls and/or extracellular sheath) and protoplasmatic region filled by microcrystalline quartz. Comparison with laboratory and environmental studies show, firstly, how the interaction between molecules at cell surfaces and ions in solution retained the organic components of cellular surfaces and mineralized protoplasmatic portions, and secondly, why Evaporite Beb chert is thick, in one hand, and in other hand the further concretional chert from other levels are relatively smaller. The silica matrix of the Evaporite Beb chert also concentrates dolomitic microspheres, which occurs in large quantities aggregates with carbonaceous material. Outer layers coat individual spheres, small clusters and rounded surfaces. Not every microsphere exhibits in filling by dolomite in the interior of cells. Besides biological affinity, this analysis allowed evaluation of how certain conditions at the water-biosediment interface led to the precipitation of this kind of dolomite. Such conditions are related to salinity, redox, Mg^{2+}/Ca^{2+} ratios, and ancient biological activities such as the accumulation of extracellular polymeric substances (EPS) and anoxic microbial processes (e.g. sulfate reduction, methanogenesis). It was also possible to recognize the mineralization sequence (dolomitization and silicification) as well as certain steps that led to the preservation of sheaths and some cell interiors. The acquired data launches a new prospect for global discussions on the "dolomite problem".

Keywords : Irati Subgroup; dolomite; chert; micropaleontology; Permian.

Índice

Resumo6
Abstract
Apresentação22
Capítulo 1 - Contexto Geológico Geral
Capítulo 2 - Materiais e Métodos40
Amostragem41
Microscopia óptica41
Extração de resíduos orgânicos42
Corrosão ácida (<i>Etching</i>)42
Microscopia Eletrônica de Varredura45
Espectroscopia Raman45
Fluorescência de Raio X47
Difratometria de Raio X48
Fixação de microfósseis de parede orgânica48
Microssonda49
Ordenamento e quantificação dos microfósseis49
Capítulo 3 - Diversidade geral dos microfósseis e estratigrafia50
Capítulo 4 - Abordagem petrográfica ao estudo de microfósseis de parede orgânica
da formação assistências54
Introdução55
Resultados
Comparação entre os processos de preservação65
Vantagens e limites do estudo de microfósseis orgânicos em resíduos
palinológicos e em lâminas delgadas67
Capítulo 5 - Sílex e micro-organismos silicificados71

Introdução	72
Resultados	73
Mineralogia	73
Microtramas	73
Nódulos e Lentes	73
Matriz do sílex espesso	77
Morfologias das cianobactérias	78
Espectroscopia	82
Possíveis fontes de sílica	83
Processos de silicificação	86
Permineralização dos micro-organismos	90
Capítulo 6 – Microesferas dolomíticas	92
Introdução	93
Resultados	95
Petrografia	95
Superfície polida e espectrômetro de energia dispersiva de raio X	97
Espectroscopia Raman	97
Discussão	101
Comparações morfológicas	101
Condições geoquímicas da interface água/sedimento	102
Mecanismos e cronologia da dolomitização	104
Capítulo 7 – Conclusões	107
Referências Bibliográficas	110
Apêndice 1 – Materiais Extracelulares	134
Introdução	135
Resultados	136
Discussão	140
Diferenciação dos materiais extracelulares	140
Paleobiologia e implicações paleoambientais	143

Gloeocapsomorpha sp	143
Botryococcus sp	144
Conclusões	146
Referências Bibliográficas	146
Apêndice 2 – Taxonômica das cianobactérias fósseis da Formação Assistência	150
Referências Bibliográficas	158
Anexo 1 – Clorófitas solitárias, acritarcos, zoomorfos, fitoclástos e grãos o	le pólen161
Anexo 2 – Dados complementares	170
Fixação de microfósseis de parede orgânica	171
Células em macerações palinológicas	173
Micro-estromatólito	174
Películas com superfícies botrioidais	175
Microssonda	177

Lista de Figuras

Figura 1:	Área da Bacia do Paraná na América do Sul e em território brasileiros (modificado de Souza et al. 2010; Souza & Marques-Toigo, 2003; Milani 1997), faixa aflorante da Supersequência Gondwana I (PAULIPETRO 1981) e localização dos sítios paleontológicos (SP) amostrados	28
Figura 2:	Parte superior da Supersequência Gondwana I (Milani et al. 2007) entre o estado do Paraná e a região de Santa Rosa do Viterbo, em São Paulo (Figura 1) (Modificado de Hachiro 1996)	30
Figura 3:	Litologias do Subgrupo Irati e da Formação Taquaral ao sul do Arco de Ponta Grossa. 1: Formação Taquaral: Folhelho cinza sem sílex. Sítio Paleontológico 15, Irati, PR. 2: Ritmito de dolomito e folhelho sinsedimentar, setas apontam para camadas de folhelho. Sítio Paleontológico 11, São Mateus do Sul, PR. 3: Folhelho do nível da Camada Inferior de Folhelhos Betuminosos. Sítio Paleontológico 11, São Mateus do Sul, PR. 4: Contato entre folhelhos verde-oliva da Camada Laje Azul (Camada Intermediária) e camada fina de dolomito da base da Camada Interestratificada Superior. Sítio Paleontológico 11, São Mateus do Sul, PR. 5: Folhelho com nódulos de sílex (setas) da Camada Superior de Folhelhos Betuminosos. Sítio Paleontológico 5, Correia Pinto, SC	32
Figura 4:	Litologias do Subgrupo Irati na região entre Joaquim Távora, PR e Taguaí, SP, ao norte do Arco de Ponta Grossa. 1: Contato entre Formação Taquaral e Camada Evaporítica. Sítio Paleontológico 17, Joaquim Távora, PR. 2: Contato entre Formação Taquaral, composta somente por folhelho cinza, e a Camada de Folhelhos Betuminosos, com nódulos de sílex (ver setas em destaque). Sítio Paleontológico 19, Fartura, SP. 3-4: Sílex espesso negro e microbialítico da Camada Evaporítica em bloco solto, com microlaminações (3) e folhelho, provavelmente diapírico (4). Sítio Paleontológico 17, Joaquim Távora, PR.	33
Figura 5:	Microbialitos em brechamento da Camada Evaporítica. Sítio paleontológico 29, Charqueada, distrito de Paraísolândia, SP. 1: Fotomontagem do afloramento com dobramento (acamamento convoluto) de camada de dolomito (dol) com nível composto por sílex espesso e folhelho (folh). 2-6: Detalhes das feições microbialíticas, com porções dolomítica (2) e altamente silicificada (3-6). 2: Nível estromatolítico com bioherma inferior contendo estromatólitos colunares (BEC) e nível superior composto por bioestroma com pequenos estromatólitos planares (BEP). 3-4: Bioestroma ligeiramente dobrado. Em (4) há detalhe de laminação moderadamente convexa de estromatólito colunar centimétrico. 5-6: Laminação estratiforme em parte de bioherma silicificado	34
Figura 6:	Domos salinos da Camada Evaporítica. 1: Disposição dos domos silicificados e carbonato estratificado circundante. 2: Detalhe da porção externa mais silicificada. 3: Compactação do dolomito estratificado ao redor do domo mais escuro. Sítio Paleonto-lógico 29, Charqueada, distrito de Paraísolândia, SP	35
Figura 7:	Variação litológica do Subgrupo Irati no Estado de Goiás, na porção norte da bacia. 1-2: Ritmitos Inferiores. Ritmitos de folhelho negro e dolomito. Sítio Paleontológico 35, Caiapônia. Detalhe da exposição (2) mostra camadas de folhelho entre dolomito com acamamento lenticular. 3-6: Três camadas do Membro Ipeúna. Sítio Paleontológico 32, Perolândia. 4: Camada Bairrinho, com dolomito predominante em relação às camadas milimétricas de rocha pelítica (ver detalhe em Figura 9.1). Notam-se, neste local, níveis contínuos de sílex mais negro. 5: Ritmitos Intermediários. Contato entre intervalo com predomínio de folhelhos e nível predominantemente dolomítico. Observam-se níveis contínuos altamente silicificados nas duas porções. 6: Parte superior da frente exposta, com Ritmitos Superiores no topo. Notar acamamento tabular	36

Figura 8:	: Formas espessas de sílex do Subgrupo Irati. 1-2: Porção de rocha altamente silicificada					
	com microlaminações microbialíticas estratiforme. Camada Evaporítica, Sítio					
	Paleontológico 29, Charqueada, distrito de Paraisolândia, SP. 3-4: Amostra de sílex					
	oólitico mais acinzentado e estratificado. Ritmitos Superiores, Sítio Paleontológico 33,					
	Portelândia, GO	38				

- Figura 14: Preservação de grãos de pólen bisacados no dolomito da Formação Assistência. 1: Parede orgânica oxidada com coloração negra (GP/L-6E 65). 2: Espaços vazios na rocha com morfologia semelhante à de grãos de pólen bisacado (GP/L-6E 65)......59
- Figura 15: Palinomorfos de folhelho (1-3) e seus respectivos equivalentes em sílex (4-7) da Formação Assistência. Os grãos de pólen em folhelho (1-2) são preservados como compressões bidimensionais. Setas em (1) e (2) apontam sobreposição dos órgãos centrais com o saco aéreo, que torna área mais enegrecida. Os restos extracelulares, no folhelho no sílex (3,7), ao contrário, são semelhantes. (1,4) género *Staurosaccites*. (2, 5-6) *Lueckisporites virkkiae*. (3,7). *Gloeocapsomorpha* sp. (1-3) lâminas palinológicos

- Figura 27: Micrografias eletrônicas de varredura de moldes artificiais e arcabouços cristalinos de quartzo (criptocristalinos em luz transmitida) expostos após corrosão das superfícies de sílex com HF 5%. Observa-se feições equivalentes às obtidas nos exames com luz transmitida (Figuras 23.3-23.5, 25-26), porém com melhor resolução tridimensional. 1: Moldes externos. Matriz com grãos de quartzo euhédricos com tamanhos variados.

mineralizada.	1: (GP/4E 1	1548). Ret	roespalhamento. 2	2: (GP/4E	1548).	Elétrons	
secundários.	3:	(GP/4E	E 1548).	Retroespalhamer	nto. 4:	(GP/4E	1548).	
Retroespalham	iento.	. 5: (GP/4	4E 1592). E	létrons secundários	s. 6: (GP/	4E 1548).	Elétrons	
secundários. B	arra	são 10µm	n para 1-2, 5	5 e 5µm para 3-4, 6	5			85
		•	1 /	I I /				

- Figura 37: Variação morfológica dos palinomorfos normalmente interpretados como B. braunii no Subgrupo Irati, 1-6: Morfotipo 1. Subesferas ou conjuntos de hemisferas com superfície lisa. Seta em (1) aponta para provável cova preenchida (compare com Foster et al. 1989 Pl. 1.1, Pl1.5). 1: GP/L-6E 16; Sítio Paleontológico 29. 2,4: GP/L-6E 120; Sítio Paleontológico 17. 3: GP/L-6E 122; Sítio Paleontológico 16. 5-6: GP/L-6E 2. Sítio Paleontológico 29. 7-8: Morfotipo 2. Espécimes globóides com superfícies lisas. 7: Lâmina palinológica depositada no Museu de Paleontologia, Departamento de Paleontologia e Estratigrafia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Imagens fornecidas por cortesia de Paulo A. Souza). Lajes (2004, Fig. 27). 8: GP/L-6E 12. Sítio Paleontológico 29. 9-13: Morfotipo 3. Espécimes globóides que apresentam superfícies com extremidades arredondadas (setas) (9-10) ou irregulares (11-13).9: GP/4E1725. Sítio Paleontológico 12. 10: GP/4E 1749. Sítio Paleontológico 11. 11: GP/L-6E 185. Sítio Paleontológico 16. 12: GP/4E 1767. Sítio Paleontológico 33. 13: GP/4E 1761. Sítio Paleontológico 33. 14-16: Morfotipo 4. Espécimes botrioidais com cálice e hastes estendidas nas extremidades. Seta em (14) aponta para cálices aparentemente preenchidos. Hastes estendidas bem definidas em (15) e (16). Lâmina palinológica depositadas no Museu de Paleontologia, Departamento de Paleontologia e Estratigrafia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Imagens fornecidas por cortesia de Cristina Félix e Paulo A. Souza). 14: MP-P 5754. Félix (2012, Fig. III.2). Sítio Paleontológico 1. 15: MP-P 6124. Sítio Pa-

Figura 41:	Clorófitas unicelulares. 1-3: Ficomas da prasinófitas <i>Cymatiosphaera</i> sp. 1: GP/L-6E 122. 2: GP/L-6E 118. 3: GP/L-6E 128. 4-5: Prováveis aplanosporóides (estrutura reprodutiva). 4: GP/L-6E 118. 5: GP/L-6E 119. 6: Clorófita indeterminada. 6: GP/L-6E 185. Barras=10µm.	162
Figura 42:	1: Provável Grão de Pólen. GP/4E 1780. 2-3: Prováveis fitoclástos. 2: GP/4E 1752. 3: GP/4E 1752. 4: GP/4E 1780. 5: GP/L-6E 119. 6: GP/4E 1722. 7: GP/4E 1741. 8: Acritarcos esferomorfos. 8: GP/L-6E 122. 9: GP/L-6E 118. Barras=10μm	163
Figura 43:	Microfósseis indeterminados. 1: GP/4E 1763. 2: GP/4E 1749. 3: GP/4E 1762. 4: GP/4E 1749. 5: GP/L-6E 118. 6: GP/4E 17566. 7: GP/4E 1741. 8: GP/4E 1725. 9-10: Acritar-cos esferomorfos. 9: GP/4E 1782. 10: GP/4E 1725. Barras=10µm	164
Figura 44:	1-8: Fitoclástos. 1: GP/L-6E 185. 2: GP/L-6E 120. 3: GP/L-6E 185. 4: GP/L-6E 120. 5: GP/4E 1730. 6: GP/4E 1760. 7: GP/4E 1755. 8: GP/4E 1724. 9-11: Acritarcos não esferomorfos. 9: GP/4E 1733. 10: GP/4E 1733. 11: GP/L-6E 128. Barras=10μm	165
Figura 45:	1-3: Fitoclástos. 1: GP/L-6E 118. 2: GP/L-6E 185. 3-4: Escolecodontes. 3: GP/4E 1725. 4: GP/4E 1725. 5-8: Zoomorfos indeterminados. 5: GP/4E 1726. 6: GP/L-6E 127. 7: GP/4E 1725. 8:GP/L-6E 127. Barras=10μm	166
Figura 46:	Amostra dos grãos de pólen não agregados. 1-6: GP/L-6E 128. 79: GP/L-6E 128. Ba- rras=10µm	167
Figura 47:	Conjuntos de Grãos de Pólen. 1-3, 4-5, 7-10 são sequências de um mesmo agregado em diferentes níveis óticos. Todas imagens são da lâmina GP/L-6E 118	168
Figura 48:	Fitoclástos. 1: GP/L-6E 45. 2: GP/L-6E 40. 3: GP/L-6E 46. 4: GP/L-6E 21. 5: GP/L-6E 65. Barras=10µm	169
Figura 49:	Micrografias eletrônicas de varredura de vesículas encontradas em extrato fixado com Carnovix e dessecado com ponto crítico. Não se observa morfologias caracteristicamente cianobacterianas, porém microfósseis encontrados apresentaram poucas alterações. Todas micrografias são da amostra GP/4E 1590. 2. Sítio Paleontoló- gico 29	172
Figura 50:	Micrografias de luz transmitida de paredes orgânicas de cianobactérias fósseis reconhecíveis extraídas dos resíduos orgânicos (1,3) e respectivas micrografias eletrônicas de varredura (2,4). 1-2: (GP/4E 1591). 3-4: (GP/4E 1591). Todas amostras são do Sítio Paleontológico 29	173
Figura 51:	Detalhamento crescente de micro-estromatólito colunar em lâmina delgada de sílex espesso. (GP/L-6E 122), Sítio Paleontológico 16. 1-2: Micrografia da seção. 3: Micro-grafia de luz transmitida de detalhamento de micro-estromatólito colunar	174
Figura 52:	Micrografias eletrônicas de varredura e espectros EDX de películas silicosas de origem indeterminada. 1-2: Detalhamento das superfícies botrioidais. 3: Película (setas) sobre cristais quartzíticos euhédricos. 4: Esferas cobertas por película e espetros EDX (a-d) correspondente, mostrando composição silicosa tanto fora quanto dentro das esferas. Todas micrografias da amostra GP/4E 1548. Elétrons secundários. Sítio Paleontológico 29	176

Lista de Tabelas

Tabela 1:	Litoestratigrafia e litotipos do Subgrupo Irati, modificada de Hachiro (1996)31
Tabela 2:	Camadas litoestratigráficas reconhecidas (Hachiro 1996) e respectivos sítios paleontológicos (ver Tabela 1 e Figura 1). Relação estratigráfica entre as amostras (pontos) correspondem somente às posições dentro do mesmo afloramento
Tabela 3:	Número médio de espécimes por tipo de microfóssil por volume (mm3) de rocha nas lâminas em petrográficas da Formação Assistência no estado de São Paulo. Cel= Células de cianobactérias; GP= Grãos de Pólen; ME= Material extra-celular (pertencen- te principalmente a clorófitas coloniais); Fit=Fitoclástos
Tabela 4:	Abundâncias relativas e principais características tafonômicas dos tipos de microfósseis estudados. Todos são observados t ridimensionalmente em sílex. As quantidades são classificadas, da maior à menor, como abundantes, comuns, raros e ausentes
Tabela 5:	Concentração (%) dos componentes minerais observados por Florescência de Raio X em diferentes formas de sílex: nódulos, lentes e sílex espesso
Tabela 6:	Ocorrências dos morfotipos classificados aqui (ver Figura 37). Ver Figura 1 para localização dos sítios paleontológicos. Morfotipo 1 (n=12); Morfotipo 2 (n=4); Morfo-Tipo 3 (n=17); Morfotipo 4 (n=3)
Tabela 7:	Síntese dos dados morfológicos dos táxons reconhecidos142
Tabela 8:	Sumário de dados morfológicos das cianobactérias <i>Archaeophycus parum</i> , <i>Gloeodiniopsis lamellosa</i> e <i>Cyanosarcinopsis hachiroi</i> (n. gen. et sp.) do Subgrupo Irati. Todos os dados estão em micrometros N = Número de indivíduos mensurados. Dmáx= Diâmetro máximo; VB= Variação da espessura da bainha.`x= Média do diâmetro máxi-
	mo de cada espécime
Tabela 9:	Concentrações per mil de moléculas analisadas com microssonda em sílex espesso178
Tabela 1(): Concentrações <i>per mil</i> de moléculas analisadas com microssonda em nódulos de sílex179
Tabela 11	L: Concentrações <i>per mil</i> de moléculas analisadas com microssonda em lentes de sílex180

Lista de Abreviaturas

BA: Camada Bairrinho.

BEC: Bioherma Inferior Contendo Estromatólitos Colunares.

BEP: Bioestroma com Pequenos estromatólitos Planares.

CE: Camada Evaporítica.

CIFB: Camada Inferior de Folhelhos Betuminosos.

CII: Camada Intraestratificada Inferior.

CIS: Camada Intraestratificada Superior.

CSFB: Camada Superior de Folhelhos Betuminosos.

EPS: Substâncias Poliméricas Extracelulares (Extracellular Polymeric Substance).

EDX: Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raio X (*Energy Dispersive X Ray Spectroscopy*)

FAPESP: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.

FB: Folhelhos Betuminosos.

FT: Formação Taquaral.

IGc-USP: Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

LA: Camada Laje Azul.

ME: Material extra-celular.

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

RD: Ritmitos Delgados.

RI: Ritmitos Inferiores.

RS: Ritmitos Superiores.

Apresentação

A presente pesquisa trata principalmente de assuntos geobiológicos relacionados ao Subgrupo Irati, Permiano, Bacia do Paraná. É uma continuidade do trabalho de Calça (2008), mestrado do autor, que expôs o potencial da utilização de lâminas petrográficas de sílex no estudo de microfósseis com parede orgânica, procedimento até então inédito em sucessões fanerozóicas de rochas sul-americanas.

Na ocasião, revelou-se a existência de tafocenoses tridimensionalmente preservadas, ausentes em estudos tradicionais sobre micropaleontologia da sucessão, que utilizam preferencialmente resíduos orgânicos de rochas siliciclásticas finas. Além dos organismos alóctones já conhecidos, como os grãos de pólen, este conteúdo contêm uma abundante microbiota (conjunto de micro-organismos) silicificada, composta principalmente por delicadas cianobactérias bentônicas, mas também por elementos planctônicos, como a clorófita *Botryococcus* sp.

A descoberta abriu caminho para que questões geobiológicas ou mesmo palinológicas fossem aprofundadas. O presente trabalho, neste sentido, explora principalmente aspectos tafonômicos e certas consequências mineralógicas, micropaleontológicas e geoquímicas relacionas à microbiota fóssil da unidade.

O documento inicia com a caracterização do contexto geológico geral do Subgrupo Irati (Capítulo 1). A pesquisa ampliou a área de estudo previamente estudada por Calça (2008). Além de ter analisado tanto material novo quanto amostras anteriormente coletadas, lançou mão não somente de sílex negro, mas também de folhelhos. O Capítulo 2 traz o detalhamento da amostragem e dos procedimentos laboratoriais. A partir da microscopia óptica, base do trabalho inicial, utilizaram-se técnicas de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia, difratometria e florescências, que caracterizam quimicamente tanto amostras de mão quanto microfósseis e minerais isolados.

Extensa área geográfica foi pesquisada, com amostragem de praticamente todos os níveis estratigráficos do subgrupo descritos por Hachiro (1996). Como resultado, variado e abundante conteúdo microfossilífero foi encontrado. O Capítulo 3 apresenta o ordenamento geográfico e estratigráfico deste material. Os microfósseis foram agrupado como cianobactérias; grãos de pólen; restos extracelulares; clorófitas solitárias; acritarcos; fitoclástos (fragmentos de tecidos de plantas superiores); zoomorfos (escolecodontes e palinoforaminíferos) ou esporos.

As feições micropaleontológicas que forneceram maior quantidade de dados sobre a interação micro-organismos/rocha foram explorados entre os Capítulos 4 e 6. A importância da utilização de lâminas delgada de sílex e da silicificação nas novas descobertas é discutida no Capítulo 4. Os componentes mais abundantes da microbiota foram as delicadas e muitas vezes extremamente bem preservadas cianobactérias de paredes orgânicas, reveladas somente devido à utilização de lâminas delgadas de sílex. Também são discutidos neste capítulo aspectos preservacionais gerais e a morfologia tridimensional de microfósseis conhecidos anteriormente somente como compressões bidimensionais.

Os próximos dois capítulos exploram com mais detalhes importantes feições decorrentes da silicificação. O Capítulo 5 explora a importância da silicificação de células cianobacterianas à luz do contexto mineralógico, litológico e textural das diferentes formas de sílex. Foram observados ricos detalhes da parede e do interior das células, permitindo não somente reconstituir o processo de preservação, mas também compreender a influência das comunidades bentônicas na formação do sílex.

Outra importante feição do sílex é a presença de abundantes microesferas dolomíticas, tema do Capítulo 6. Ainda mais abundantes que as cianobactérias de paredes orgânicas, encontram-se no interior da matriz substituída por sílica. Inicialmente, elas foram interpretadas como dúbio-microfósseis, o que quer dizer que tinham características tanto microbianas, como esfericidade e abundância, quanto mineral, como formas aparentemente irregulares, menos parecidas com a de micróbios modernos. A partir de uma combinação de técnicas e comparações morfológicas, pôdese discutir a biogenecidade, as prováveis afinidades biológicas, o processo de preservação e a influência das condições ambientais na formação destes objetos. Os resultados forneceram diversas informações paleoambientais e tafonômicas de grande relevância inclusive para as discussões globais sobre o "problema da dolomita".

O Apêndice 1 trata da natureza dos materiais extracelulares, comumente interpretados como oriundos da micro-alga planctônica *Botryococcus* sp. Este relevante tópico foi explorado a parte por não se tratar de tema estritamente geobiológico. Reconhecidos como indicadores de salinidade baixa, estes palinomorfos são amplamente distribuídos na unidade e podem ser encontrados tanto em sílex quanto em rochas siliciclásticas finas. Os espécimes de *Botryococcus* sp. foram diferenciados dos possíveis exemplares da cianobactéria *Gloeocapsomorpha* sp., clorófitas indeterminadas e criptarcos. Propõe que a distribuição geográfica dos variantes ontogenéticos de *Botryococcus* sp. e *Gloeocapsomorpha* sp. ao longo do Subgrupo Irati tem intrínseca correspondência com variações ambientais.

Já Apêndice 2 traz a revisão da proposta taxonômica dos tipos morfológicos de cianobactérias mais abundantes no sílex espesso microbialítico. Os demais tipos de microfósseis encontrados nos exames de microscopia ótica foram ilustrados no Anexo 1. Por fim, Anexo 2 apresenta resultados complementares. Ou seja, que foram obtidos durante o presente trabalho, destacados do texto principal para evitar descontinuidade na sequência lógica das ideias.

Os objetivos gerais do presente estudos são, basicamente, estudar microfósseis pouquíssimos estudados em trabalhos prévios, ausentes em materiais palinológicos, bem como ampliar as informações geoquímicas a fim de que processos de fossilização e origem de minerais (silicatos, carbonatos, pirita) sejam melhor compreendidos.

Capítulo 1 Contexto Geológico Geral

A bacia intracratônica sedimentar do Paraná ocupa área aproximada de 1.600.000 Km² (Figura 1) na parte centro-leste da Plataforma Sul-americana. Sua sucessão fanerozóica está dividida nas supersequências Rio Avaí (Ordoviciano ao Siluriano, e.g.: formações Alto Garças e Vila Maria); Paraná (Devoniano, e.g.: formações Furnas e Ponta Grossa); Gondwana I (Neocarbonífero ao Neopermiano, e.g.: grupos Itararé e Passa Dois); Gondwana II (Jurássico ao Eocretáceo, e.g.: Formação Bauru e derrame principalmente basáltico da Formação Serra Geral) e Bauru-Paraná (Neocretáceo), que foram fortemente influenciados por sucessivos ciclos orogênicos (Milani & Ramos 1998; Milani & Thomas-Filho 2000; Milani et al. 2007).

A supersequência Gondwana I é a mais espessa, representada pelo Grupo Itararé, que tem grande influência glacial, e pelo contexto marinho e transgressivo do Grupo Guatá (Formações Rio Bonito, Palermo e Tatuí). O Grupo Passa Dois, que o sucede, tem o Subgrupo Irati como unidade basal (Figura 2), que faz parte de um contexto onde a bacia era epicontinental com acesso restrito ao oceano (*sensus* Hachiro et al. 1993). Uma sucessão regressiva, que começa no Permiano da Supersequência Gondwana I (e.g.: Subgrupo Irati; Formações Serra Alta, Teresina e Rio do Rastro), caracterizada por paleoambientes não marinhos, e terminando no Eocretáceo da Supersequências Gondwana II, com depósitos areníticos, indícios de completo assoreamento e clima deserto (e. g.: Formações Pirambóia e Botucatu) (Zalán et al.1990; Hachiro 1996, Milani & Thomaz Filho 2000).

A estratigrafia adotada no presente trabalho se baseia quase totalmente na proposta por Hachiro et al. (1993) e Hachiro (1996), que elevaram o *status* litoestratigráfico da Formação Irati e dos membros Taquaral e Assistência, criando os membros Morro do Alto e Ipeúna e suas respectivas subcamadas (Tabela 1). Diferencia-se aqui somente a Camada Evaporítica, aqui chamada de Camada Evaporítica.

O Subgrupo Irati tem extensa exposição mais próximo às bordas da bacia, principalmente em regiões mais a leste (Figura 1) e é conhecido por conter rochas betuminosas (White 1908; Amaral 1971; Hachiro 1996; Alferes 2007) e pela presença de camadas dolomíticas da Formação Assistência, mais comuns na porção norte da bacia (Amaral 1971; Hachiro 1996) (Figuras 1, compare a Figura 3 com as Figuras 4-7). É considerado equivalente estratigráfico das formações Whitehill na África do Sul; Huab na Namíbia, Port Sussex e do Membro Upper Black Rock, nas Ilhas Malvinas (Horsthemke et al. 1990; Faure & Cole 1999). Representou um dos fortes indícios a favor do conceito de deriva continental, sobretudo graças à presença de fósseis dos vertebrados aquáticos de mesosaurídios, encontrados tambémna Formação Whitehill, na África do Sul.

Boa parte da unidade é composta por folhelhos e carbonatos. Sílex diagenético (Amaral 1971, Calça & Fairchild 2012), com tonalidades geralmente escuras, é muito comum na Formação Assistência. Sílex espesso microbialítico ocorre com coloração negra na Camada Evaporítica (Figuras 5.5-5.6, 6.2, 8.1-8.2). Nos intervalos rítmicos, ocorre localmente em oolitos com tonalidades acinzentadas (Figuras 8.3-8.4) e como lentes e nódulos concrecionais ou em níveis contínuos (Figura 9). Betume e pirobetu-



Figura 1: Área da Bacia do Paraná na América do Sul e em território brasileiros (modificado de Souza et al. 2010; Souza & Marques-Toigo, 2003; Milani 1997), faixa aflorante da Supersequência Gondwana I (PAULIPETRO 1981) e localização dos sítios paleontológicos (SP) amostrados.

me são encontrados em grande quantidade nos folhelhos e em sílex. Ao norte do Arco de Ponta Grossa, predominam ritmitos de folhelhos e carbonatos, indicando maiores ocorrências de ambientes deposicionais mais rasos. Já na porção sul da faixa aflorante há predomínio de folhelhos (Figuras 3), o que demonstra que o depocentro da bacia se encontrava nas regiões mais meridionais. O caráter rítmico da parte norte evidencia influências paleoclimáticas e astronômicas (ciclos Milankovitch), sendo que os folhelhos teriam se depositado em fases globalmente úmidas, quando o corpo d`água da bacia atingiria maiores profundidades, enquanto os carbonatos se depositariam em tempos de climas mais secos, com predomínio de deposição em locais de plataforma rasa (Hachiro 1991).

Alguns pesquisadores interpretam que a deposição no subgrupo tenha ocorrido em um mar epicontinental de acesso restrito ao oceano (Hachiro et al. 1993), conhecido informalmente como o "Mar de Irati" (Milani *et al.* 1994), ou em um "Lago Mar", ou seja, um grande lago de baixa energia e salinidades variáveis no espaço e no tempo (Petri & Fulfaro 1983). A abundância de pirita e matéria orgânica, bem como a ausência de sinais de bioturbação na Formação Assistência indicam condições redutoras no fundo do corpo d'água, inóspitas à grande parte dos organismos bentônicos (Amaral 1971; Subacius & Amaral 1983; Maynard et al. 1996; Hachiro 1996; Faure & Cole 1999). A fauna endêmica (Oelofsen & Araújo 1987; Mezzalira & Martins-Neto 1992; Martins Neto 2001) e a inexistência de invertebrados caracteristicamente marinhos (Faure & Cole 1999) sugerem que o seu vasto corpo d`água era isolado.

A palino-estratigrafia pioneira de Daemon & Quadros (1970) posicionaram o subgrupo no Permiano, entre 250 a 255 milhões de anos (idade "induliana" atualmente induano) (Walker *et al.* 2013), correspondente ao intervalo L1 deste trabalho. Souza & Marques-Toigo (2003, 2005) formalizaram a bioestratigrafia, também com base em palinomorfos, posicionando a unidade na Zona de intervalo *Lueckisporites virkkiae*. Coutinho & Hachiro (2005) determinaram idade muito mais antiga, de 263 milhões de anos (Capitaliano), obtida pelo método U-Pb em zircão de vidro vulcânico, sem mais dados técnicos da análise. Santos *et al.* (2006) e Rocha-Campos *et al.* (2007) reavaliaram a bioestratigráfia da unidade e seus correlatos por datação de grãos de zircão de cinzas vulcânicas pelo método SHRIMP, obtendo idades 278,4±2,2 e 278±2,2 milhões de anos, respectivamente (ambas equivalentes atualmente à Época Cisuraliana, Idade Kunguriano) (Walker *et al.* 2013).



Figura 2: Parte superior da Supersequência Gondwana I (Milani et al. 2007) entre o estado do Paraná e a região de Santa Rosa do Viterbo, em São Paulo (Figura 1) (Modificado de Hachiro 1996).

Tabela 1: Litoestratigrafia e litotipos do Subgrupo Irati, modificada de Hachiro (199														
P				orção Norte	Porção Sul									
	Formação Assistência	Membro Morro do Alto	<u>Ritmitos</u> <u>Superiores</u>	Ritmitos de folhelhos betuminosos e carbonatos em estratos de espessuras equivalentes (Figuras 7.3-7.4)	<u>Camada</u> <u>Superior de</u> <u>folhelhos</u> <u>betuminosos</u>	Folhelhos betuminosos (Figura 3.5)								
			Membro Morro do	Membro Morro do	Membro Morro do	Membro Morro do	Membro Morro do	Membro Morro do	Membro Morro do	<u>Ritmitos</u> Delgados	Ritmitos de folhelhos betuminosos e carbonatos em estratos mais delgados que os Ritmitos Superiores (Figuras 7.3, 7.5)	<u>Camada</u> Interestratifica da Superior	Folhelhos, localmente com finas camadas de dolomito	
rati			<u>Camada</u> <u>Bairrinho</u>	Banco carbonático com lâminas pelíticas muito delgadas (Figura 7.4)		(1 1 2 4 4 0.7)								
subgrupo I			<u>Camada Laje</u> <u>Azul</u>	Laminitos siliciclásticos	<u>Camada Laje</u> <u>Azul ("Camada</u> <u>Intermediária")</u>	Laminitos argilosos ou folhelhos (Figura 3.4)								
01											<u>Ritmitos</u> Inferiores	Ritmitos de dolomito e folhelho com acamamento lenticular (Figuras 7.1-7.2)	<u>Camada</u> <u>Inferior de</u> <u>Folhelhos</u> <u>Betuminosos</u>	Folhelhos betuminosos (Figura 3.3)
						<u>Camada</u> Evaporítica	Carbonatos perturbados com sílex espesso entre folhelho diapírico. Domos silicificados localmente (Figuras 4.1, 4.3-4.4, 5-6)	<u>Camada</u> Interestratifica da Inferior	Ritmito de dolomito e folhelho sinsedimentar					
			<u>Camada de</u> <u>Folhelhos</u> <u>Betuminosos</u>	Folhelhos betuminosos com nódulos de sílex (Figura 4.2)		(Figuras 5.2)								
Formação Taquaral				Folhelhos cinza sem sílex (Figuras 3.1, 4.1-4.2)										



Figura 3: Litologias do Subgrupo Irati e da Formação Taquaral ao sul do Arco de Ponta Grossa. 1: Formação Taquaral: Folhelho cinza sem sílex. Sítio Paleontológico 15, Irati, PR. 2: Ritmito de dolomito e folhelho sinsedimentar, setas apontam para camadas de folhelho. Sítio Paleontológico 11, São Mateus do Sul, PR. 3: Folhelho do nível da Camada Inferior de Folhelhos Betuminosos. Sítio Paleontológico 11, São Mateus do Sul, PR. 4: Contato entre folhelhos verde-oliva da Camada Laje Azul (Camada Intermediária) e camada fina de dolomito da base da Camada Interestratificada Superior. Sítio Paleontológico 11, São Mateus do Sul, PR. 5: Folhelho com nódulos de sílex (setas) da Camada Superior de Folhelhos Betuminosos. Sítio Paleontológico 5, Correia Pinto, SC.

Figura 4: Litologias do Subgrupo Irati na região entre Joaquim Távora, PR e Taguaí, SP, ao norte do Arco de Ponta Grossa. 1: Contato entre Formação Taquaral e Camada Evaporítica. Sítio Paleontológico 17, Joaquim Távora, PR. 2: Contato entre Formação Taquaral, composta somente por folhelho cinza, e a Camada de Folhelhos Betuminosos, com nódulos de sílex (ver setas em destaque). Sítio Paleontológico 19, Fartura, SP. 3-4: Sílex espesso negro e microbialítico da Camada Evaporítica em bloco solto, com microlaminações (3) e folhelho, provavelmente diapírico (4). Sítio Paleontológico 17, Joaquim Távora, PR. \rightarrow



Cléber Pereira Calça – 2014 – Tese de Doutorado



Figura 5: Microbialitos em brechamento da Camada Evaporítica. Sítio paleontológico 29, Charqueada, distrito de Paraísolândia, SP. 1: Fotomontagem do afloramento com dobramento (acamamento convoluto) de camada de dolomito (dol) com nível composto por sílex espesso e folhelho (folh). **2-6**: Detalhes das feições microbialíticas, com porções dolomíticas (2) altamente silicificadas (3-6). **2**: Nível estromatolítico com bioherma inferior contendo estromatólitos colunares (BEC) e nível superior composto por bioestroma com pequenos estromatólitos planares (BEP). **3-4**: Bioestroma ligeiramente dobrado. Em (4) há detalhe de laminação moderadamente convexa de estromatólito colunar centimétrico. **5-6**: Laminação estratiforme em parte de bioherma silicificado. \leftarrow



Figura 6: Domos salino da Camada Evaporítica. **1**: Disposição dos domos silicificados e carbonato estratificado circundante. **2**: Detalhe da porção externa mais silicificada. **3**: Compactação do dolomito estratificado ao redor do domo mais escuro. Sítio paleontológico 29, Charqueada, distrito de Paraísolândia, SP.


Figura 7: Variação litológica do Subgrupo Irati no Estado de Goiás, na porção norte da bacia. **1-2**: Ritmitos Inferiores. Ritmitos de folhelho negro e dolomito. Sítio Paleontológico 35, Caiapônia. Detalhe da exposição (2) mostra camadas de folhelho entre dolomito com acamamento lenticular. **3-6**: Três camadas do Membro Ipeúna. Sítio Paleontológico 32, Perolândia. **4**: Camada Bairrinho, com dolomito predominante em relação às camadas milimétricas de rocha pelítica (ver detalhe em Figura 9.1). Notamse, neste local, níveis contínuos de sílex mais negro. **5**: Ritmitos Intermediários. Contato entre intervalo com predomínio de folhelhos e nível predominantemente dolomítico. Observam-se níveis contínuos altamente silicificados nas duas porções¹. **6**: Parte superior da frente exposta, com Ritmitos Superiores no topo. Notar acamamento tabular. \leftarrow

¹ Nos afloramento paulistas a camada Ritmitos Delgados este nível apresenta estratos de dolomito e folhelho aproximadamente equivalentes em tamanho e dolomito com acamamento lenticular (ver Calça 2008 e Hachiro 1996).



Figura 8: Formas espessas de sílex do Subgrupo Irati. **1-2**: Porção de rocha altamente silicificada com microlaminações microbialíticas estratiforme. Camada Evaporítica, Sítio Paleontológico 29, Charqueada, distrito de Paraisolândia, SP. **3-4**: Amostra de sílex oólitico mais acinzentado e estratificado. Ritmitos Superiores, Sítio Paleontológico 33, Portelândia, GO.

Figura 9: Formas concrecionais de sílex negro do Subgrupo Irati. 1: Nódulos concrecionais em dolomito com compactação da laminação circundante. Camada Bairrinho, Sítio Paleontológico 25, Laranjal Paulista; GP/4E1503. 2: Nível contínuo de sílex em folhelho (seta). Camada Evaporítica, Sítio Paleontológico 29, Charqueada, distrito de Paraisolândia, SP. 3: Níveis contínuos de sílex (seta) em camada dolomítica. Ritmitos Delgados, Sítio Paleontológico 34, Perolândia, GO. 4: Sílex em camada dolomítica, que incluem nódulos, mais arredondados (setas amarelas), e lentes, com extremidades mais afinadas (setas brancas). Camada Bairrinho, Sítio Paleontológico 25, Laranjal Paulista, SP. 5: Nódulos de sílex em folhelho. Notar compactação da camada circundante. Ritmitos Delgados. Sítio Paleontológico 25, Laranjal Paulista, SP. 6: Compactação da laminação ao redor de nódulos em folhelho negro. Bloco solto. Sítio Paleontológico 25, Laranjal Paulista, SP. 6: Compactação da laminação ao redor de nódulos em folhelho negro. Bloco solto. Sítio Paleontológico 25, Laranjal Paulista, SP. 6: Compactação da laminação ao redor de nódulos em folhelho negro. Bloco solto. Sítio Paleontológico 25, Laranjal Paulista, SP. 6: Compactação da laminação ao redor de nódulos em folhelho negro. Bloco solto. Sítio Paleontológico 25, Laranjal Paulista, SP. 6: Compactação da laminação ao redor de nódulos em folhelho negro. Bloco solto. Sítio Paleontológico 25, Laranjal Paulista, SP. 6: Compactação da laminação ao redor de nódulos em folhelho negro. Bloco solto. Sítio Paleontológico 25, Laranjal Paulista, SP. 6: Compactação da laminação ao redor de nódulos em folhelho negro. Bloco solto. Sítio Paleontológico 25, Laranjal Paulista, SP. GP/4E1523. 7: Amostra de mão polida de folhelho negro com compactação ao redor de nódulos e lentes de sílex. Bloco Solto. Sítio Paleontológico 18, Guapirama, PR. GP/4E 1613. →



Capítulo 2 Materiais e Métodos

Amostragem

Foram utilizadas amostras de 35 sítios paleontológicos distribuídos ao longo do Subgrupo Irati (Figura 1). Além do material coletado durante a presente pesquisa, utilizaram-se amostras estudadas por Calça (2008) (sítios 19-20; 22; 25-26; 28-30); folhelhos do furo de sondagem Paleosul, de Mateus do Sul, PR (cortesia de René Rodrigues) e lâminas palinológicas dos testemunhos de sondagem dos poços HN-05-RS e HN-25-RS, de Candiota, RS (cortesia de Cristina Moreira Felix e Paulo Alves de Souza). A maior parte dos sítios paleontológicos pôde ser ordenada dentro do esquema de Hachiro (1996) (Figuras 10-11). Todos os níveis da Tabela 2 foram amostrados com exceção apenas da Camada Laje Azul na porção norte, não encontrada.

Em campo, foram escolhidos folhelhos com o menor grau de alteração aparente e dolomito que estava, pelo menos parcialmente, silicificado. Contando-se com o material anteriormente disponível, há ao todo 214 amostras, depositadas no Laboratório de Paleontologia Sistemática do Instituto de Geociências da USP São Paulo (IGc-USP) na Coleção de Palinologia com os códigos GP/4E1492-1706. A maioria das amostras pôde ser ordenada estratigraficamente (Tabela 2).

Microscopia óptica

A maior parte das observações com microscopia ótica foram realizadas no Laboratório de Petrografia Sedimentar do IGc-USP em microscópio petrográfico Zeiss[®] Axioplan2, acoplado a uma câmera digital Zeiss Axion Lab, ao programa de análise de imagens Leica[®]Qwin Pro V2.3 e a uma lâmpada de epifluorescência modelo HBO 100.

Utilizou-se principalmente luz transmitida normal, mas também polarizada e epiflorescente. Em algumas ocasiões, aplicou-se luz refletida para diferenciar grãos minerais nas superfícies das seções com coloração esbranquiçada ou brilho metálico.

Lançou-se mão de seções petrográficas normais e polidas com espessura aproximada de 40µm (lâminas delgadas) porém algumas eram mais grossas que 80µm (lâminas espessas). Este material está depositado no Laboratório de Paleontologia Sistemática do IGc-USP na Coleção de Estromatólito com os códigos GP/L-6E1-69, 104-129, 140-230. Os resíduos orgânicos provenientes de sílex ou folhelhos foram analisados em lâminas palinológicas (com lamínulas) e em esfregaços orgânicos (sem cobertura de lamínulas). As lâminas palinológicas permanentes estão depositadas na Coleção de Palinologia do IGc-USP com os códigos GP/4E 1707-1782.

Extração de resíduos orgânicos

Os resíduos orgânicos das amostras frescas foram obtidos com ataques ácidos, primeiramente com HCl 10% para dissolução dos carbonatos. Em seguida, o material sobrenadante foi neutralizado por repetidas lavagens com água destilada e decantações. Os silicatos foram eliminados com HF 40% e o sobrenadante novamente neutralizado (ver Uesugui 1979). Para se evitar fragmentações dos microfósseis mais frágeis não foi realizada centrifugação nem peneiramento.

O material palinológico foi preparado, inicialmente, com a aplicação de algumas gotas de material decantado dos resíduos orgânicos sobre lâmina de vidro. No caso das lâminas palinológicas permanentes, o conteúdo foi seco em chapa quente, fixado com glicerina e selado com lamínulas com esmalte incolor. Já para confecção dos esfregaços, os decantados foram secos a aproximadamente 25 °C em estufa por cerca de 30 minutos.

Corrosão ácida (Etching)

Amostras de sílex foram fragmentadas manualmente e as superfícies expostas atacadas com soluções diluídas de HF 5%. Diferentes tempos de reação (20, 30 e 50 minutos) foram testados. As amostras foram então lavadas com água Milli-Q para evitar a formação de novos cristais e secas em estufa.

							ł	orça) Sul								
Unidadas								Sí	tio Pa	leon	tológi	со					
Unidades		8	2		3	4		5	6		7	8		10	11		12
Formação Assistência	mbro eúna	CSFB	•••		•	:						•					
	Mei Ipe	CIS						• •			•	••••		•	:		:
	Membro Morro do Alto	ΓA													•		
		CIFB															•
		СП							•						:		•
FT									•								•
Porção Norte																	
Unidades			Sítio Paleontológico														
		~	16	17	18	19	23	25	26	27	28	29	30	32	33	34	35
Formação Assistência	Membro Ipeúna	RS						•	:					:	• • •		
		RD						• • • •			•		•	•		:	
		BA			•									:		•	
	nbro Morro do Alto	ΓA															
		RI				•											• • • • • •
		CE	•	• •		•	:			:		• • •					
	Me	FB	•														
	FT		•														

Tabela2: Camadas litoestratigráficas reconhecidas (Hachiro 1996) e respectivos sítiospaleontológicos (ver Tabela 1 e Figura 1). Relação estratigráfica entre as amostras (pontos)correspondem somente às posições dentro do mesmo afloramento.

CSFB= Camada Superior de Folhelhos Betuminosos; CIS= Camada Intraestratificada Superior; LA= Laje Azul (Camada Intermediária); CIFB= Camada Inferior de Folhelhos Betuminosos; CII= Camada Intraestratificada Inferior; FT= Formação Taquaral. RS= Ritmitos Superiores; RD= Ritmitos Delgados; BA= Camada Bairrinho; LA= Laje Azul; RI= Ritmitos Inferiores; CE= Camada Evaporítica; FB= Folhelhos Betuminosos. Sítios Paleontológicos 1, 9,13-15, 20-22, 24 e 31 ausentes porque seus níveis estratigráficos exatos não foram desconhecidos.

Sítio		Nº na coleção	Sítio		Nº na coleção GP/4E	
Paleontológico	Camada	GP/4E	Paleontológico	Camada		
2	CSFB 1673,1672, 1671		17	BE	1614,1615,1616	
3	CSFB	1669,1668		BA	1609	
4	CSFB	1647,1649	18	RD	1610	
5	CIS	1646, 1645, 1644	10	BE	1553/1557-1558	
6	FT	1650/1651	19	RI	1562,1563	
6	CII	1658, 1658	23	BE	1534-1536	
7	CIS	1655,1653/1656,1654		BA	1520,1507,1519	
	CIS	1660,1661,1663.1662	25	RD	1495,1517,1596, 1597, 1511 1510 1509 1499	
8	CSFB	1665,1666		RS	1525,1514,1515, 1492, 1505	
10	CIS	1659	26	RS	1530,1529,1531	
	CII	1643,1639	27	BE	1586-1588	
11	CIFB	1634,1635,1641,1637	28	RD	1574,1576,1575, 1577, 1578	
	LA	1636,1638	29	BE	1546-1553/1546-1553	
	CIS	1640,1642	30	RD	1528,1527 ^{*3}	
	FT	1608,1607,1606		BA	1687,1688,1694	
12	CII	1605	32	RD	1692,1693,1694, 1696, 1695	
	CIFB	1604		RS	1697,1698	
	CIS	1603, ^{*1}	33	RS	16836,1684,1685,1683	
	FT	1627	24	BA	1680	
16	FB	1625	34	RD	1614,1682	
	BE	1630,1629, *2	35	RI	1679,1678,1677, 1676,1675,1674	

Tabela 2 (**Continuação**): Relação das amostras de intervalos conhecidos. Para cada nível, elas estão citadas da mais basal à mais superior. Amostras de intervalos diferentes são separados por vírgulas e as barras laterais indicam que amostras são do mesmo intervalo. Alguns códigos de lâminas das coleções GP/4E e GP/L-6E foram citados para amostras totalmente consumidas.

^{*1,2}Amostra totalmente consumida, atualmente representada apena pelas lâminas GP/4E1782,1602 (1); GP/L-6E 185/GP/4E1780/1781(2); GP/L-6E 114 (3).

Microscopia Eletrônica de Varredura

Os exames em microscópios eletrônicos de varredura foram realizados em lâminas delgadas (normais ou polidas); esfregaços orgânicos e em amostras de sílex com superfícies expostas a dissolução ácida. Os materiais foram recobertos com ouro ou, em alguns casos, com carbono, e examinados sob elétrons secundários e retroespalhamento. As voltagens variam entre 15 e 20kW. Os aparelhos utilizados foram: (i) LEO[®] 440I acoplado a um Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raio X (EDX) marca Oxford[®] no Laboratório de Microscopia de Varredura do IGc-USP; (ii) Tescan[®] Vega TC, também com EDX Oxford[®] e (iii) Thermo Scientific[®] modelo Jeol-JMS-5600. Os dois últimos são localizados no Departamento de Geologia da Universidade de Johanesburgo, África do Sul. Amostras sem recobrimento foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura FEI modelo Quant 250 com EDX marca Oxford[®] modelo INCAmics-2 no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Centro de Pesquisa Geocronológica (CPGEO) do IGc-USP.

Espectroscopia Raman

As medidas de microscopia confocal Raman foram obtidas em microscópio WITec alpha 300R com lasers de dupla frequência Nd:YAG (λ =532 nm) acoplados a fibras de canal único. A coleta de luz espalhada foi obtida por fibras de canais múltiplos acopladas a um espectrômetro UHTS 300 equipado com um detector de elétrons multiplicador-CCD. Escaneamentos de amostras nos eixos *x*, *y*, e *z* produziram imagens espectrais por direcionamento, controle dos estágios de escaneamento e coleta de espectros de cada pixel (resolução espectral 3 cm⁻¹). Em todas as medidas utilizou-se laser com potências de 40mW.cm⁻² (medida de saída) e com objetiva Nikon 20x (NA=0.4) e 100x (NA=0.8). As imagens Raman foram geradas dos picos de intensidade integral e espectro correlato de fundo com o uso do programa WITec Project 2.06. Os domínios do quartzo, dolomita e materiais carbonáceos foram plotados com os picos Raman 464, 1099 e 1598 cm⁻¹, respectivamente.



Figura 10: Posição estratigráfica dos sítios paleontológicos a sul do Arco de Ponta Grossa. Sítios Paleontológicos 1, 12 e 15 não representados porque os respectivos níveis estratigráficos exatos são desconhecidos (ver Tabela 1-2 e Figura 1). CSFB= Camada Superior de Folhelhos Betuminosos; CIS= Camada Intraestratificada Superior; LA= Laje Azul (Camada Intermediária); CIFB= Camada Inferior de Folhelhos Betuminosos; CII= Camada Intraestratificada Inferior.



Figura 11: Posição estratigráfica dos sítios paleontológicos na porção norte da bacia. Sítios Paleontológicos 20-22, 24 e 31 não representados porque os respectivos níveis estratigráficos exatos são desconhecidos (ver Tabela 1 e Figura 1). FB= Folhelhos Betuminosos; CE= Camada Evaporítica; RI= Ritmitos Inferiores; BA= Camada Bairrinho; RD= Ritmitos Delgados; RS= Ritmitos Superiores.

Fluorescência de Raio X

Amostras de sílex – 2 lentes, 2 nódulos e 2 de sílex espesso – foram separadas manualmente da matriz dolomítica e pulverizado. Quatro gramas do pó resultante foram misturados com pellets de celulose. O conteúdo foi comprimido e levado a aparelho de fluorescência de Raio X Philips[©] magicX PRO X-ray do Laboratório de

Geologia do Departamento de Geologia da Universidade de Johanesburgo, África do Sul. Os dados foram processados digitalmente com o software Mesure anaAnalyse.

Difratometria de Raio X

Após análise com fluorescência de raio X, as mesmas amostras de rocha pulverizada foram levadas a difratômetro de raio X Philips[®]X`Pert do Laboratório de Geologia do Departamento de Geologia da Universidade de Johanesburgo, África do Sul. Foi utilizada radiação Cu-Alfa. Os difratogramas obtidos foram analisados com a base de dados de número padrão versus ângulo de difração do software Match 1.5.

Fixação de microfósseis de parede orgânica

Algumas amostras de resíduos orgânicos extraídos das rochas foram selecionadas para fixação dos microfósseis de paredes orgânicas para análises em microscopia eletrônica de varredura. Primeiramente trocou-se o conteúdo sobrenadante nos resíduos orgânicos por soluções 1:1 de glutaraldeído e paracetamaldeído (carnovix). O conteúdo permaneceu de 20 a 24 horas decantando em tubo de ensaio. A desidratação se deu por trocas sucessivas dos sobrenadantes, primeiramente por água destilada, depois por soluções de álcool com concentrações sequencialmente maiores (50%, 60%, 70% e álcool absoluto). O decantado foi então submetido a ~40°C e ~80bar em ponto crítico BAL-TEC[®] CPD 030 – Critical Point Dryer. O pó resultante foi depositado em suporte para microscopia eletrônica ou sobre esmalte incolor em lâmina para microscopia óptica.

Microssonda

A comparação entre a presença dos elementos traços Cr₂O₃; MnO; FeO; NiO; Na; Mg; Al; Si; Cr; Mn; Fe; Ni; Na₂O; MgO; Al₂O₃ ;SiO; ZnO; PbO; SO₃; U₂O₃; K; Ca; Ti; O; SiO₂; K₂O; CaO e TiO₂ em nódulos; lentes e sílex espesso da unidade foi realizada com lâminas delgadas polidas e recobertas com carbono. Utilizou-se microscópio petrográfico LEICA[®] DM EP do Departamento de Geologia da Universidade de Johanesburgo, África do Sul para localização digital dos pontos de análise. Cada lâmina delgada foi submetida a 12 horas de incidência de feixe em microssonda Cameca SX 100.

Ordenamento e quantificação dos microfósseis

Foram observadas integralmente 103 lâminas (petrográficas e palinológicas). As distribuições estratigráficas dos diferentes tipos de microfósseis foi avaliada pelas porcentagens de ocorrências em lâminas nas camadas descritas na Tabela 2. Medidas quantitativas (número de espécimes por volume) foram realizadas em 51 lâminas petrográficas de material do estado de São Paulo. O ordenamento geográfico foi avaliado pelas porcentagens de ocorrências em lâminas de cada tipo microfossilífero por sítios paleontológicos. Com a finalidade de aumentar a confiabilidade dos dados, escolheu-se somente os sítios paleontológicos com pelo menos 5 lâminas integralmente analisadas.

Capítulo 3

Diversidade geral dos microfósseis e respectivas distribuições O Subgrupo Irati contem rico e abundante conjunto de fósseis microscópicos. Foram encontradas cianobactérias, grãos de pólen, clorófitas, acritarcos e fitoclástos (fragmentos de tecidos de plantas superiores), zoomorfos além de raros esporos. A maior parte destes organismos possui parede orgânica.

O presente estudo foca nas cianobactérias, nos restos extracelulares de clorófitas e de cianobactérias (normalmente denominados como *Botryococcus*) e em alguns aspectos da preservação de grãos de pólen. O Anexo 1 ilustra os demais tipos microfossilíferos observados nos exames microscópicos: clorófitas solitárias, acritarcos, zoomorfos, fitoclástos e grãos de pólen.

Tabela 3: Número médio de espécimes por tipo de microfóssil por volume (mm³) de rocha nas lâminas em petrográficas da Formação Assistência no estado de São Paulo. Cel= Células de cianobactérias; GP= Grãos de Pólen; ME= Material extra-celular (pertencente principalmente a clorófitas coloniais); Fit=Fitoclástos.

	Dolomita				Sílex			
	Cel	GP	ME	Fit	Cel	PG	ME	Fit
Ritmitos Superiores	0	0,01	0	0	2,33	5,23	0	0,20
Ritmitos Delgados	0	0,01	0	0	0	0,21	0,01	0,02
Camada Bairrinho	0	0,03	0	0	0	0,06	0	0
Ritmitos Inferiores	0	0	0	0	0	0,26	0	0
Camada Evaporítica	0	0	0	0	10,19	0,68	0,21	0,05

Considerando as porcentagens de ocorrências em lâminas de cada tipo microfossilífero nos respectivos níveis estratigráficos (Figura 12), observa-se que as cianobactérias estão concentradas na Camada Interestratificada Inferior da porção sul e, ao norte, na Camada Evaporítica (Figura 1), que são correlatas estratigráficas (Tabela 1). As análises quantitativas no estado de São Paulo confirmaram este resultado¹ (Tabela 3). Acritarcos, fitoclástos e zoomorfos têm maior frequência em lâminas provenientes de amostras da porção sul.

De modo geral, há pouca variação de ocorrências dos tipos microfossilíferos ao longo dos sítios paleontológicos. Não foram encontrados esporos na porção sul da bacia. Acritarcos e zoomorfos, embora ausentes nos sítios paleontológicos 19, 25 e 29, são mais comuns nesta parte da bacia. Cianobactérias, restos extracelulares e clorófitas solitárias são mais raros ao norte da bacia (Figura 13).

¹ Discussão mais aprofundada sobre este tópico está no Capítulo 4.



Figura 12: Porcentagens de ocorrências dos tipos fossilíferos nas lâminas (delgadas e palinológicas) por nível estratigráfico (ver Tabela 1). Quantidade de lâminas analisadas (n) dos respectivos intervalos: Camada Superior de Folhelhos Betuminosos (CSFB) (n=5); Camada Intraestratificada Superior (CIS) (n=6); Camada Laje Azul, Camada Intermediária (LA) (n=4); Camada Inferior de Folhelhos Betuminosos (CIFB) (n=3); Camada Intraestratificada Inferior (CII) (n=5) e Formação Taquaral (FT) (n=5).Ritmitos Superiores (RS) (n=12); Ritmitos Delgados (RD) (n=6); da Camada Bairrinho (BA) (n=6); Ritmitos Inferiores (RI) (n=9) e Camada Evaporítica (BE) (n=43). A Formação Taquaral da porção norte, a Camada Laje Azul e os Folhelhos Betuminosos não foram analisados.



Figura 13: Porcentagens de ocorrências dos tipos fossilíferos nas lâminas (delgadas e palinológicas) por sítio paleontológico (ver Figura 1). Foram incluídas somente localidades com pelo menos 5 lâminas analisadas. Sítios paleontológicos e respectivas quantidades (n): (11) (n=10); (12) (n=9); (16) (n=9); (17) (n=9); (19) (n=7); (25) (n=12); (29) (n=17); (32) (n=8); (33) (n=5); (35) (n=9).

Capítulo 4

Abordagem petrográfica ao estudo de microfósseis de parede orgânica da Formação Assistência

Introdução

Muito do que hoje se sabe sobre a distinção e a evolução das floras planctônicas e terrestres nas rochas fanerozóicas é baseado em estudos palinológicos de esporos, pólen, microalgas e acritarcos comprimidos obtidos de macerações ácidas de rochas siliciclásticas finas. Em rochas pré-cambrianas, por outro lado, o conhecimento sobre o desenvolvimento evolutivo é essencialmente resultado da investigação de habitats bentônicos dominados por comunidades microbianas procariontes, principalmente em estudos petrográficos com lâminas delgadas de sílex (Barghoorn & Tyler 1965; Schopf 1968; Hofmann 1976; Fairchild *et al.* 1995).

Técnicas palinológicas têm revelado, recentemente, cada vez mais a evolução de eucariontes fitoplanctônicos em rochas pré-cambrianas (e.g. Vavrdivá 2008; Moczydłowska & Willman 2009). Aumento correspondente em estudos petrográficos em sílex potencialmente microfossilíferos do Fanerozóico (e.g. Baschnagel 1942; Fairchild *et al.* 1973; Bernardi-Campesi *et al.* 2004; Kelman *et al.* 2004; Tobin 2004), no entanto, não têm acontecido. Isso em parte se deve à escassez de sílex de ambientes marginais costeiros neste eon (Maliva *et al.* 1989; Kidder & Erwin, 2001), mas também à abundancia e variedade de organismos mais complexos nas rochas siliciclásticas finas desta idade, tradicionalmente mais atrativos às pesquisas.

Não obstante, os dois métodos em questão são complementares, fornecendo informações algumas vezes iguais, outras vezes diferentes sobre organismos planctônicos e bentônicos de parede orgânica. Estudos petrográficos em sílex diageneticamente precoce de microbialitos comumente disponibilizam importantes informações sedimentológicas, paleobiológicas e tafonômicas que são perdidas quando a rocha é dissolvida por macerações palinológicas. Já as lâminas delgadas de sílex permitem observação não somente de relações estruturais, texturais e tridimensionais entre os componentes orgânicos e minerais na rocha, mas também de ampla gama de assinaturas bioestratinomicas, diagenéticas e tectônicas. A partir destas informações, muitas vezes é possível inferir as estratégias de crescimento, reconstruir a ontogenia e estabelecer afinidades biológicas dos micro-organismos fósseis nas microbiotas antigas.

A palinologia, por outro lado, abre uma janela para a história geológica do microfitoplâncton e da vegetação terrestre, como revelado pelas microalgas, acritarcos, esporos e pólen das rochas terrígenas de granulometria fina. Contudo, uma vez que a

matriz mineral da amostra é dissolvida na extração de palinomorfos, todas informações sobre as relações espaciais originais entre a rocha e o fóssil são perdidas. O resíduo é resultante, portanto, de misturas de microfósseis mais resistentes ao ataque ácido em escalas centimétricas a milimétricas. Desta forma, enquanto os palinomorfos revelam muito sobre o fitoplâncton marinho e de água doce e sobre a evolução das plantas terrestres, os estudos petrográficos de sílex microfossilífero podem lançar preciosa luz sobre o estudo de comunidades microbianas preservadas onde os micro-organismos viviam, especialmente aquelas associadas a microbialitos e dominadas por cianobactérias (Tappan 1980; Schopf 1995; Knoll 1996).

Embora vários estudos palinológicos já tenham sido realizados nesta formação (e.g. Daemon & Quadros1970; Menéndez 1976; Souza & Marques-Toigo, 2003, 2005; Santos *et al.* 2006; Premaor *et al.* 2006), a presente pesquisa examina o longamente ignorado sílex negro da Formação Assistência, Subgrupo Irati, Permiano da Bacia do Paraná no estado de São Paulo, Brasil. Comparou-se aqui o conteúdo microfossilífero e as respectivas feições tafonômicas observadas em lâminas petrográficas de sílex e lâminas palinológicas de folhelho e sílex.

Resultados

Além da distribuição estratigráfica preferencial de certos tipos de microfósseis ao longo do Subgrupo Irati, as características tafonômicas, as quantidades de espécimes e as variedades exibiram consideráveis mudanças de acordo com as litologias (dolomito, folhelho ou sílex) e técnicas (resíduos de maceração ou lâminas petrográficas) aplicadas. A Tabela 4 resume estas propriedades para cada tipo microfossilífero.

O conteúdo microfossilífero das seções delgadas de muitas amostras de sílex foi surpreendentemente abundante e variado. Além dos microfósseis também encontrados nos resíduos orgânicos em estudos anteriores (grãos de pólen, fitoclástos e restos extracelulares) observou-se, com certa facilidade, células de cianobactérias (com parede orgânica e dolomitizadas) e clorófitas solitárias (Tabela 4).

A maior concentração de cianobactérias é observada em sílex espesso microbialítico da Camada Evaporítica, Membro Morro do Alto (Tabela 3; Figura 12), com numerosas cianobactérias dolomitizadas e silicificadas.

em sílex. As quantida	des são classificadas, da m	aior à menor, como abunda	antes, comuns, raros e auser	ntes.		
		Litotipo	Método			
Microfosseis	Sílex	Dolomito	Folhelho	Petrografia	Maceração	
<u>Cianobactérias</u> silicificadas	Abundantes.Vesículas tridimensionais. Variados estágios ontogenéticos e de preservação.	Ausentes	Ausentes	Raros	Raros, porém se desintegram com aquecimento e dessecação	
<u>Cianobactérias</u> dolomitizadas	Abundantes, principalmente bainha extracelular mineralizada. Porções orgânicas amorfas.	Ausentes	Ausentes	Raros	Ausentes	
<u>Grãos de pólen</u>	Abundantes. Vesículas tridimensionais.	Raros. Restos negros aparentemente oxidados ou como espaços vazios	Abundante. Compressões bidimensionais	Raros	Raros	
<u>Esporos</u>	Raros. Vesículas tridimensionais.	Ausentes	Raros. Compressões bidimensionais	Raros	Raros	
Clorófitas solitárias	Comuns. Vesículas tridimensionais.	Ausentes	Raros. Compressões bidimensionais	Raros	Raros	
<u>Restos</u> extracelulares	Comuns. Restos extracelulares. Algumas vezes fragmentados	Ausentes	Comuns. Algumas vezes fragmentados	Raros	Raros	
Fitoclástos	Comuns. Fragmentos negros ou marrons	Ausentes	Comuns	Raros	Raros	
Zoomorfos	Raros	Ausentes	Raros. Fragmentos negros ou marrons	Raros	Raros	

Tabela 4: Abundâncias relativas e principais características tafonômicas dos tipos de microfósseis estudados. Todos são observados tridimensionalmente em sílex. As quantidades são classificadas, da maior à menor, como abundantes, comuns, raros e ausentes.

Por outro lado, apesar da granulometria muito fina da dolomita (cujos cristais, em geral, têm de 3 a 20µm de diâmetro), as porções carbonáticas das seções delgadas continham grãos de pólen consideravelmente raros (0 a 3 grãos por seção delgada, Tabela 3). Além disso, eram paredes orgânicas oxidadas ou espaços vazios (Figura 14). Em contraste, até 146 grãos de pólen foram encontrados em uma única seção delgada de sílex, grande parte muito bem preservada (Figuras 15-16).

Já os folhelhos são mais ricos em microfósseis, especialmente grãos de pólen, embora os restos extracelulares e fitoclástos não sejam raros (Tabela 3). No entanto, por causa da compactação, os palinomorfos em folhelho são principalmente compressões bidimensionais (Figuras 15.1-15.2) ao passo que os restos extracelulares silicificados destas rochas mantiveram formas globosas (Figuras 15.3).

A concentração de microfósseis nas amostras de sílex é elevada. Mais de 850 espécimes individuais foram contados em algumas seções delgadas. Porém este número é maior, pois exclui as concentrações maciças locais, em que as células são sobrepostas. Matéria orgânica bem preservada é quase exclusivamente confinada ao sílex. Tanto a matéria orgânica amorfa quanto os microfósseis de parede orgânica são preservados em três dimensões (e.g.: Figuras 15.4-15.6), o que difere dos grãos de pólen em folhelho, conservados como compressões bidimensionais (Figuras 15.1-15.2).

As seções delgadas de sílex, assim, proporcionam visão relativamente pouco distorcida da morfologia dos grãos de pólen e das suas estruturas de parede (Figuras 15.4-15.6, 16). Mostraram, também, a presença das células preservadas por silicificação em variados estágios tafonômicos e fases ontogenéticas (Figuras 17-18), bem como as relações entre componentes microfossilíferos entre si e com objetos microscópicos minerais, tais como pirita e microesferas dolomítica (Figuras 16.4, 19.1-19.3).

Da mesma forma que os estudos anteriores, a análise de resíduos orgânicos revelou abundantes grãos de pólen e alguns fitoclástos (Figuras 15.1-15.2, 19.4) e restos extracelulares (Figuras 15.3). A maior parte das células de cianobactérias resistiram às dissoluções ácidas, mas não ao aquecimento e à dessecação em chapa metálica aquecida (Figuras 20).



Figura 14: Preservação de grãos de pólen bisacados no dolomito da Formação Assistência. **1**: Parede orgânica oxidada com coloração negra (GP/L-6E 65). **2**: Espaços vazios na rocha com morfologia semelhante à de grãos de pólen bisacado (GP/L-6E 65).



Figura 15: Palinomorfos de folhelho (1-3) e seus respectivos equivalentes em sílex (4-7) da Formação Assistência. Os grãos de pólen em folhelho (1-2) são preservados como compressões bidimensionais. Setas em (1) e (2) apontam sobreposição dos órgãos centrais com o saco aéreo, que torna área mais enegrecida. Os restos extracelulares, no folhelho no sílex (3,7), ao contrário, são semelhantes. (1,4) género Staurosaccites. (2, 5-6) Lueckisporites virkkiae. (3,7). Gloeocapsomorpha sp. (1-3) lâminas palinológicos depositados no Museu de Paleontologia, Departamento de Paleontologia e Estratigrafia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Imagens fornecidas por cortesia de Paulo A. Souza). (1) Staurosaccites cordubensis (Lâmina MP- P:5147, R43-3), Premaor et al. (2006, fig. 3F), Montevidiu, GO. (2) Lueckisporites virkkiae (Lâmina MP -P: 5137; L34 -4), Premaor et al. (2006, fig. 2L). Montevidiu, Goiás, GO. (3) Lajes (2004, Fig. 27). (3) Lâmina palinológica provisória. (4) Staurosaccites sp. (Lâmina delgada GP/L-6E 63), Sítio Paleontológico 28. (5-6) Lueckisporites stenotaeniatus visto em dois planos óticos diferentes (GP/L-6E 39), Sítio Paleontológico 30. (g) (GP/L-6E 12), Sítio Paleontológico 29. Barras = 10 μ m.



Figura 16: Grãos de pólen sacados preservados em três dimensões em lâminas delgadas de sílex da Formação Assistências, expondo detalhes morfológicos da parede, o arranjo deposicional e a relação entre microfósseis e o sedimento. 1: Grão bissacado em vista equatorial com detalhes da parede do saco (GP/L-G6 36). Sítio Paleontológico 25. 2: Grão em vista lateral (GP/L-G6 36). Sítio Paleontológico 25. 3: Agregação polínica. (GP/L-G6 50). Sítio Paleontológico 25. 4: Grãos de pólen e grãos euhédricos de pirita (seta) (GP/L-G6 42). 5-7: Sequência de diferentes níveis óticos de agregado polínico com pelo menos três grãos de pólen bissacados (GP/L-G6-4). Sítio Paleontológico 29. Barras= 10µm.



Figura 17: Preservação diferencial dos micro-organismos fósseis no sílex da Formação Assistências. (2), (4), (6) e (8) são equivalentes degradados das figuras (1), (3), (5) e (7), respectivamente. **1-2**: Clorófita solitária (GP/L-6E 23) e célula similar, porém fraturada (GP/L-6E 19). Ambas do sítio Paleontológico 29. **3-4**: Conjunto de células hemisferóides de *Gloeodiniopsis lamellosa* com bainhas extracelulares bem definidas (GP/L-6E 2, Sitio Paleontológico 29) e análogo composto por resíduo orgânico que conservou morfologia das células (GP/L-6E 118, Sitio Paleontológico 17). **5-6**: Colônia de cianobactéria com arranjo e contornos celulares bem definidos formados por pares e quartetos de células (GP/L-6E 13, Sitio Paleontológico 19). **7-8**: Colônia empacotada de cianobactéria com células relativamente bem definidas agrupadas como pares de conjuntos com células hemisferóides (GP/L-6E 3, Sitio Paleontológico 29) e equivalente degradado constituído por restos orgânicos sem contornos celulares claros (GP/L-6E 2, Sitio Paleontológico 19). Barras=10µm. ←



Figura 18: Quatro níveis óticos (1-4) de colônia cianobacteriana e reconstituição do se padrão de divisão celular (5). A ocorrência conjunta de células cuneiformes, subesféricas e hemisferóides demonstra que havia pelo menos dois planos de divisão celular (GP/L-6E 13, Sitio Paleontológico 29). Barra=10µm.



Figura 19: Microfósseis em lâminas delgadas e em resíduos orgânicos da Formação Assistência. 1-3: Visão ampla do conteúdo microfossilífero/petrográfico em lâminas delgadas de sílex. Além dos grãos de pólen, observa-se colônia de cianobactérias (setas brancas) e componentes minerais, como grãos euhédricos e frambóides de pirita e microesferas dolomíticas (md). 2: GP/L-6E 2; 3-4: GP/L-6E 6. 4: Esfregaço temporário de resíduo orgânico de sílex dessecado em chapa quente com fitoclástos (fit), pirita, matéria orgânica amorfa (mo) e grãos de pólen (gp). Amostra GP/4E 1546.



Figura 20: Paredes orgânicas de cianobactérias resíduos orgânicos. 1: Colônia em lâmina palinológica provisória preparada sem dessecamento do resíduo orgânico. Amostra GP/4E 1592. 2: Micrografia eletrônica de conjunto celular com duas células filhas hemisferóides, composto principalmente pelas paredes celulares (pc) e apenas parte da bainha extracelular (be), aparentemente fragmentada. Amostra GP/4E 1548. 3-4: Efeito de dessecamento. Colônia em resíduo orgânico (3) momento antes de ser alterada pelo calor da luz do microscópio (4). Setas apontam limites celulares. Amostra GP/4E 1592.

Comparação entre os processos de preservação

As tafocenoses de microfósseis de paredes orgânicas da Formação Assistência são misturas de organismos alóctones, parautoctónes e autóctones. Os componentes alóctones são os grãos de pólen sacados dispersos e degradados de origem continental. A raridade de esporos de plantas terrestres pode ser indício de que os locais de preservação eram distantes da linha de costa (o que não é um problema para os grãos de pólen sacados). Isto, porém, só poderá ser confirmado com estudos futuros mais aprofundados. Os restos extracelulares no folhelho se originaram do plâncton da coluna de água sobrejacente aos locais de preservação, podendo ser tanto parautóctone quanto autóctone. Já os elementos autóctones são representados pelas células bentônicas delicadas preservadas *in situ* nas esteiras microbianas.

Os processos preservacionais e seus respectivos produtos para cada tipo de microfóssil orgânico variam de acordo com a litologia. Graças à rápida cimentação e litificação, sedimentos carbonáticos normalmente oferecem considerável potencial para a preservação de elementos esqueléticos mineralizados, como exemplificado na própria Formação Assistência, onde esqueletos de répteis, carapaças de crustáceos, plantas e escamas de peixe são comuns (e.g. Oelofsen e Araújo 1983, 1987; Mezzalira & Martins- Neto, 1992; Martins-Neto 2001; Rohn *et al* 2003).

Restos orgânicos não-mineralizados, em geral, não são bem preservados em calcários e dolomitos (Knoll *et al* 1993; Pratt 2002; Knoll 2003; Kah & Montando 2007). Isto é verdade não só para elementos delicados, como as paredes celulares das microalgas ou as bainhas de cianobactérias, mas também para paredes de esporos e grãos de pólen, normalmente resistentes à degradação. Restos orgânicos tendem a ser destruídos por causa da facilidade com que os cristais de carbonato são sujeitos a neomorfismo e recristalizações durante litificação e diagênese (Krylov & Tikhomirova 1988; Egipsy *et al.* 2005). Há indícios de dolomitização de micro-organismos da Formação Assistência (ver discussão no Capítulo 6), porém tais microfósseis fazem parte das microtramas quartzíticas e não foram encontrados nas porções da dolomita sem influência da silicificação. Deduz-se, assim, que os processos diagenéticos típicos de carbonatos apagaram tais feições.

Tanto a deposição quanto a diagênese dos folhelhos da Formação Assistência ocorreram sob condições anóxicas, hostis às comunidades bentônicas animais. Isto é evidenciado pela ausência de bioturbação e pela ocorrência conjunta de grãos de pirita e abundante matéria orgânica (Figuras 16.4, 19.3-19.4) (Amaral 1971; Subacius & Amaral 1983; Maynard *et al*; 1996; Hachiro 1996; Faure & Cole 1999). Neste caso, os agentes tafonômicos são, principalmente, compactação e degradação química (redução) e bacteriana (Butterfield 1990), que em grande parte destroem microfósseis menos resistentes. No entanto, os grãos de pólen, fitoclástos e algas mais resistentes, compostos de polímeros com rígidas cadeias orgânicas (e.g. componentes da classe da esporopolenina, lignina e geopolímeros alifáticos derivados de mucopepitídios algaenanos de bainhas, respectivamente) foram poupados (cf. Versteegh & Blokker 2004), mas fortemente achatados pela compactação dos sedimentos (Figuras 15.1-15.2 e exemplificado em Dellazzana 1976; Souza & Marques-Toigo 2003 e Premaor *et al*, 2006).

Quanto ao sílex como litologia potencialmente microfossilífera, estudos têm demonstrado que íons de sílica carregados negativamente podem passivamente se prender a grupos funcionais, como hidroxil ou carboxil, expostos em materiais das superfícies dos micróbios (Leo & Barghoorn 1976, Westall *et al* 1995; Urrutia & Beveridge 1993,) em processo intimamente relacionado às bainhas (Hugo *et al*. 2011, Benning *et al*. 2005; Phoenix *et al*. 2006; Phoenix & Konhauser 2008). Ao contrário do carbonato, a rápida permineralização por sílica começa como uma precipitação de géis pervasivos e não disruptivos que gradualmente se cristalizam como microquartzo ou calcedônia (Iler 1979 Krylov & Tikhomirova 1988; Westall *et al*. 1995; Yee *et al*. 2003).

Os compostos orgânicos conservados deste modo são sujeitos, portanto, a menor degradação química e física do que quando preservados em carbonato. Ao contrário de áreas contíguas de carbonato, as porções silicificadas indicam que a rápida permineralização por sílica não só conserva a matéria orgânica numa fase incipiente de degradação, mas também a protege das demais alterações provocadas por outros processos diagenéticos (Hofmann 1976).

Grande parte do sílex da Formação Assistência foi litificada muito rapidamente e em profundidades muito rasas, como é evidente pela compactação de carbonato e de folhelho em torno de nódulos (Figuras 9.1, 9.5-9.7), pela presença de intraclastos de sílex dentro de brechas sinsedimentates (Figuras 8.1-8.2) e pela preservação tridimensional dos grãos de pólen dentro do sílex (Figuras 15.4-15.6, 16, 19.2-19.3).

Estas características reaparecem ao longo de praticamente toda a formação, o que prova que a silicificação era um processo comum e recorrente¹.

A duração da silicificação na história diagenética pode ser estimada a partir da comparação da matéria orgânica preservada em comunidades microbianas atuais de profundidades rasas nas *sabkhas* de Abu Dhabi (Golfo Pérsico) em processo de permineralização por sílica. A datação por carbono 14 desta matéria orgânica indicaram idades em torno de 8000 anos (Golubić 1976). Por extensão, a silicificação na Camada Evaporítica, onde os fósseis delicados são prioritariamente encontrados, pode ter ocorrido dentro de prazo análogo.

Além de conservar a forma original, a orientação e a posição dos elementos orgânicos estruturados e amorfos na assembléia microfossilífera, o sílex da Formação Assistência também fornece uma janela para as relações ecológicas entre os micróbios bentônicos antigos e elementos da chuva planctônica (Knoll *et al.* 1989, 1991; Butterfield & Chandler 1992), tal como representado, respectivamente, pelas esteiras microbianas conservadas e o relativamente grande número de micro-organismos solitários (Calça 2008; Calça & Fairchild 2012).

Vantagens e limites do estudo de microfósseis orgânicos em resíduos palinológicos e em lâminas delgadas

Embora o uso de lâminas delgadas para estudo de pólen e esporos permineralizados tem sido pouco explorado, isto definitivamente não acontece em investigações micropaleontológicos de microbiotas fósseis associadas a microbialitos. Microscopia petrográfica tem sido o processo para entendimento de silicificações précambrianas desde que Barghoorn & Tyler (1965) demonstraram o seu potencial nas rochas de dois bilhões de anos de idade da Formação Gunflint.

Resíduos de maceração, por outro lado, têm sido a principal fonte de informações sobre microfósseis de paredes orgânicas em rochas fanerozóicas, especialmente em trabalhos sobre correlação bioestratigráfica e inferências paleobiológicas, como exemplificado por estudos palinológicos da Bacia do Paraná (e.g.: Daemon & Quadros 1970; Menéndez 1976; Souza & Marques-Toigo 2005; Santos *et al.* 2006; Premaor *et al.*; 2006; Souza *et al.* 2010). Além disso, esporos e grãos

¹ Processo de silicificação será discutido mais profundamente no Capítulo 5.

de pólen em tais resíduos fornecem uma ideia da vegetação terrestre em torno do local de preservação, enquanto a abundância de esporos e/ou fitoclástos pode ser indicativa da distância entre a linha de costa e o sítio preservacional (Chmura 1994; Collins *et al.* 2001; Hopkins & McCarthy 2002). Com base na similaridade tafonômica de resíduos de maceração e seções delgadas das mesmas amostras de sílex, Grey & Sugitani (2009) demonstraram a biogenicidade de microfósseis no sílex arqueano (c. 3,0 Ga) do Craton Pilbara, Austrália.

O uso de macerações é, além disso, significativamente limitado pela mistura temporal do conteúdo microfossilífero ao longo dos estratos na amostra processada e pela mistura espacial entre palinomorfos autóctones e alóctones que, inevitavelmente, ocorre durante a extração do resíduo. A dissolução da matriz de rocha por ácidos fortes favorece, preferencialmente, microfósseis com parede orgânica compostas de moléculas orgânicas resistentes, tais como esporopolenina (ver Petersen *et al.* 2008) e biopolímeros algeanos alifáticos (Moczydłowska & Willman, 2009), o que exclui cianobactérias, cujas paredes são compostas por peptídioglicanicos, e clorófitas solitárias (com exceção das prasinofíceas) que têm paredes predominantemente celulíticas. Percebe-se assim que valiosas informações paleobiológicas e paleo-ambientais normalmente são perdidas durante o processo de maceração.

A observação direta de componentes orgânicos e inorgânicos em lâminas delgadas de sílex diageniticamente precoce, por outro lado, pode revelar muitas informações não disponíveis em resíduos de maceração, tais como:

- Fósseis tridimensionais de micro-organismos delicados preservados *in situ*, em vários estágios de degradação, entre restos de antigas esteiras com comunidades microbianas bentônicas (Figuras 17-19.3, 20);
- Preservação tridimensional de palinomorfos dispersos ou agregados (Figuras 15.4-15.6, 16) que representam o microplâncton fóssil parautóctone e os esporomorfos terrestres alóctones;
- O arranjo espacial original e o contexto sedimentológico de componentes inorgânicos e orgânicos – microfósseis; matéria orgânica amorfa; minerais e clástos; texturas; microtramas; estruturas sedimentares e etc. (Figuras 19.2-19.3);
- Informações sobre a história tafonômica, diagenética e paragenética dos microfósseis e rocha circundante (recristalização; substituição

permineralização; compactação; faturamento; introdução de minerais secundários; efeitos de intemperismo e etc.)

Análises petrográficas funcionam bem, no entanto, apenas com sílex primário ou formado muito cedo na diagênese. Como discutido por Maliva *et al.* (1989), Kidder & Erwin (2001), e Knoll (2003), as predominâncias de sítios que favorecem este tipo de precipitação mudaram ao longo do tempo graças, especialmente, ao surgimento dos organismos secretores de sílica (esponjas e radiolários) no Cambriano (Knoll 2003). Como resultado, a precipitação inorgânica de sílica, comum em ambientes intermarés do Pré-Cambrino, se tornou mais frequente em planícies de supramaré e ambientes de oceano profundo no Fanerozóico. A associação de sílex mais abundantemente microfossilíferos da Formação Assistência, com os depósitos de ambientes restritos e marginais da Camada Evaporítica (Membro Morro do Alto) representa, assim, condição muito mais típica do Pré-Cambriano que do sílex Fanerozóico.

Uma das mais importantes contribuições da presente tese foi identificar tafocenoses fossilizadas *in situ*, revelando muito sobre os processos degradacionais que afetaram os micro-organismos originais. Oehler (1976), Horodyski *et al.* (1977), Francis *et al.* (1978), Bartley (1996) e Westall *et al.* (1995) demonstraram que a rápida decomposição *post-mortem* pode produzir quantidade significativa de variantes degradacionais que, se não forem reconhecidos como tal, podem enviesar drasticamente a avaliação da diversidade morfológica das esteiras microbianas preservadas.

No entanto, uma vez que as variantes tafonômicas foram devidamente identificadas, as relações espaciais entre elementos contemporâneos da assembléia pode revelar padrões de crescimento ou ciclos de vida em populações de diferentes espécies biológicas na comunidade fossilizada. A série ótica de seções transversais em uma mesma colônia de cianobactérias fósseis na Figura 18, por exemplo, mostra a associação de células subsféricas, hemisferóides e cuneiformes, indicando que o processo de divisão celular ocorreu ao longo de pelo menos dois planos.

A distribuição e grande abundância de micro-organismos fósseis nas seções delgadas de algumas das amostras de sílex deixa pouca dúvida de que eles eram o principal componente das esteiras bentônicos predominantemente orgânicas. Já a raridade e a distribuição homogênea de alguns dos tipos morfológicos unicelulares (Calça 2008) indica que eles deveriam ser originalmente planctônicos (ver Knoll *et al.* 1989, 1991; Butterfield & Chandler 1992).

Por fim, a preservação tridimensional proporcionada pela rápida silicificação permitiu observação clara da ornamentação e estruturas das paredes dos grãos de pólen (Figuras 15.4-16) conhecido apenas como compressões quando oriundos de folhelhos (Figuras 15.1-15.2). Este fato pode ser de grande importância na identificação de assinaturas tafonômicas e resolução de questões morfológicas e taxonômicas sobre palinomorfos complexos. A contagem sistemática de pólen por volume de sedimentos e a frequência de conjuntos de grãos de pólen tem potencial de estabelecer a proximidade com a linha de costa, permitindo avaliação da expansão e retração dos corpos d`água na bacia ao longo do tempo.

Capítulo 5

Sílex e microorganismos silicificados
Introdução

Apesar de desempenhar importante papel na precipitação de carbonatos, microorganismos de parede orgânica nem sempre são preservados. A fossilização microbiana acontece somente quando seus componentes extracelulares ou superficiais interagem rapidamente com íons em solução para formar minerais como quartzo, pirita, fosfato ou mesmo carbonatos (Leo & Barghoorn 1976; O'Brien *et al.* 1981; Degens & Ittekkot 1982; Mera & Beveridge 1993; Briggs *et al.* 1993; Westall *et al.* 1995; Schultze-Lam *et al.* 1996; Riding 2000; Schieber 2002; Schulz & Schulz 2005; Benzerara *et al.* 2004; Barton & Northup 2007; Rao *et al.* 2008, Hugo *et al.* 2011, Benning *et al.* 2005; Phoenix *et al.* 2006; Phoenix & Konhauser 2008).

No caso da permineralização por sílica, íons de sílica, carregados negativamente, podem ser atraídos passivamente por cadeias carregadas positivamente expostas sob as células ou no muco das substâncias extracelulares poliméricas (*extracellular polymeric substance* - EPS) (Leo & Barghoorn 1976; Mera & Beveridge 1993; Westall et al. 1995; Yee *et al.* 2003; Lalonde *et al.* 2005; Kyle *et al* 2007; Orange *et al.* 2013). Este mecanismo precipita formas metaestáveis (opala) ao passo que as moléculas orgânicas inibem a recristalização (Foucher & Westall 2013). Como resultado, bainhas extracelulares e paredes celulares podem ser permineralizadas conservando grande parte da morfologia original. Tal tipo de fossilização é responsável por muito do que sabemos sobre os micro-organismos bentônicos mais antigos que a radiação das formas de vida multicelulares capazes de realizar biomineralização.

Diversos ensaios laboratoriais (e. g.: Leo & Barghoorn 1976; Mera & Beveridge 1993; Westall *et al.* 1995; Konhauser *et al.* 2004; Hugo *et al.* 2011, Benning *et al.* 2005; Phoenix *et al.* 2006; Phoenix & Konhauser 2008; Orange *et al.* 2009, 2011, 2013) e observações *in situ* (e. g.: Urrutia & Beveridge 1993; Konhauser *et al.* 2004) vêm desvendando, cada vez com mais detalhes, como a interação entre os componentes orgânicos microbianos e a sílica em solução podem fossilizar micro-organismos. Já os trabalhos com micro-organismos fossilizados focam na maturação das moléculas orgânicas nas paredes das células e filamentos (Schopf *et al.* 2005; Westall *et al.* 2006; Igisu *et al.* 2006; Schopf *et al.* 2006; Schopf *et al.* 2007; Sugitani *et al.* 2007).

Tenta-se, neste capítulo, utilizar este conhecimento a fim de reconstituir tanto a influência microbiana na formação do sílex espesso quanto o próprio processo de silicificação dos micro-organismos da Formação Assistência. Aplicou-se aqui uma

combinação de técnicas (microscopia petrográfica e eletrônica de varredura, corrosão ácida, difratometria de fluorescência e de raio X) que revelaram dados mineralógicos e a morfologia dos componentes minerais e orgânicos dos micro-organismos fósseis finamente preservados.

Resultados

Mineralogia

Os seis difratrogramas de raio X obtidos demonstraram predomínio dos sinais de quartzo. Sinais da dolomita não foram perceptíveis nas amostras de sílex espesso e, mesmo presentes nos nódulos e lentes analisados, tiveram intensidades menores que a do quartzo (Figura 21). Além da prevalência geral de SiO₂, as quantificações realizadas por fluorescência de raio X demonstraram a ocorrência de Fe₂O₃; SO₃; MgO; e CaO em todas as amostras. Um dos nódulos apresentou 16,477% de Fe₂O₃ ao passo que componentes relacionados a dolomita (MgO e CaO) são ligeiramente menos comuns nas amostras de sílex espesso (Tabela 5).

Microtramas

Nódulos e Lentes

Nos intervalos estratigráficos da Formação Assistência onde o sílex ocorre principalmente como nódulos e lentes (Figuras 10-11), o dolomito circundante apresenta laminações (Figuras 22.1-22.2) que são compactadas ao redor destes objetos silicosos (Figuras 9.1, 9.6-9.7, 22.3). A maior parte do quartzo é criptocristalino, ou seja, seus cristais são indistinguíveis e translúcidos sob luz transmitida. Grãos maiores (fibrosos e sacaroidais) são raros. Há predomínio de grãos de carbonato na borda dos nódulos e lentes (Figuras 22.3-22.4). Algumas seções apresentaram micro-oólitos em lentes de sílica (Figura 22.5). Os grãos de pólen e fitoclástos são tridimensionalmente preservados (Figuras 15.4-15.6, 16, anexo 1) (Calça & Fairchild 2012). Matéria orgânica amorfa, com coloração marrom, é abundante. Quase todas as seções delgadas contêm grãos euhédricos e framboides de pirita irregularmente distribuídos, com coloração negra ou marrom (Figura 22.6) e brilho metálico sobre luz refletida quando expostos na superfície das seções delgadas.



Figura 21: Difratogramas de raio X em diferentes formas de sílex: nódulos, lentes e sílex espesso. Picos indicados em vermelho e verde correspondem, respectivamente, a difratogramas de quartzo e dolomita da base de dados do software Match 1.5.

Tabela 5: C	àbela 5: Concentração (%) dos componentes minerais observados por Florescência de Raio X em diferentes formas de sílex: nódulos, lentes e sílex espesso.													
Tipo de sílex	Amostra	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	CaO	Ba ²⁺	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	Sr ²⁺	Zr ⁴⁺
Nódulos	GP/4E 1609	59,640	16,477	0,000	0,000	0,471	17,110	0,000	0,000	6,224	0,000	0,000	0,078	0,000
	GP/4E 1503	81,023	1,101	8,012	1,069	0,237	8,155	0,000	0,238	0,075	0,000	0,057	0,028	0,005
Lentes	GP/4E 1691	82,966	2,135	1,645	0,000	0,177	11,944	0,098	0,000	0,921	0,000	0,000	0,114	0,000
	GP/4E 1498	96,026	0,868	1,543	0,202	0,017	1,238	0,000	0,073	0,000	0,029	0,000	0,004	0,000
Sílex espesso	GP/4E 1592	97,973	0,720	0,606	0,091	0,021	0,534	0,031	0,000	0,000	0,024	0,000	0,000	0,000
	GP/4E 1594	98,473	0,993	0,209	0,161	0,032	0,064	0,000	0,044	0,000	0,024	0,000	0,000	0,000



Figura 22: Micrografias em luz transmitida de seções delgadas de amostras de nódulos e lentes concrecionais de sílex. **1-2**: Aspecto laminado da porção dolomítica. 1: (GP/L-6E 184). Sítio Paleontológico 18. 2: (GP/L-6E 49). Sítio Paleontológico 25. **3**: Nódulo com compactação da laminação circundante (seta). (GP/L-6E 49). Sítio Paleontológico 25. **4**: Nódulo que expõe a maior concentração de dolomita (dol.), mais opaca, em suas áreas mais superficiais, enquanto o quartzo criptocristalino (crip) e translúcido é mais concentrado no centro do nódulo. (GP/L-6E 49). Sítio Paleontológico 25. **5**: Micro-oólitos em lente de sílex. (GP/L-6E 213). Sítio Paleontológico 33. **6**: Concentração de grãos euhédricos de pirita com coloração marrom ou negra (setas). (GP/L-6E 185). Sítio Paleontológico 16.

Matriz do sílex espesso

Embora os difratrogramas de raio X não tenham acusado a presença de dolomita (Figura 21), os exames petrográficos com luz transmitida mostraram que, da mesma forma que nos nódulos e lentes concrecionais, o sílex espesso possui carbonato subordinado com matriz de quartzo criptocristalino, além de matéria orgânica amorfa, microfósseis de parede orgânica tridimensionalmente preservados e grãos euhédricos ou framboides de pirita.

Por outro lado, diferentemente das outras formas de sílex da Formação Assistência, estruturas preenchidas, como fenestras e fraturas ocupadas por quartzo sacaroidal ou fibroso, são mais comuns no sílex macrobialítico (Figura 23.1). O quartzo sacaroidal nas fraturas tem, majoritariamente, textura mosaica (cristais irregulares com superfícies que se interpenetram - Dong *et al.* 1995). Já as fenestras são preenchidas principalmente por quartzo fibroso (Figura 23.1). Nas áreas próximas com matriz dolomítica, quartzo criptocristalino é subordinado, muitas vezes contendo células silicificadas (Figura 23.2). De modo geral, células com parede orgânica e microquartzo são associados (Figura 23.3-23.4). Já no arcabouço silicoso a dolomita é subordinada e encontra-se como extremidades botrioidais nas bordas de fenestras (Figura 23.2) ou como microesferas dolomíticas (ver Capítulo 6). Grãos euhédricos e framboides de pirita (Figura 23.2, 23.5), cristais fibrosos de sílica (Figura 23.5) e calcedônia fibroradiada (Figura 23.6-23.7) também são comuns na matriz quartzítica. Em algumas seções notaram-se micro-estromatólitos colunares (Anexo 2) e microlaminações irregulares.

O padrão cristalino ficou evidente nas superfícies das amostras após 30 minutos de corrosão ácida com HF 5%, onde foi possível observar feições equivalentes às obtidas nos exames microscópicos com luz transmitida. Foram encontradas fenestras com textura mosaica (Figura 24.1), cristais fibrosos (Figura 24.2) e calcedônia fibro-radiada (Figura 24.3). Os espaços esféricos da Figura 24.1, por terem dimensões semelhantes às dos micro-organismos fossilizados (e.g. Figura 23.2-23.5) são interpretados como moldes externos deste tipo de microfósseis.

Morfologias das cianobactérias

Os exames microscópicos com luz transmitida revelaram células silicificadas em grande quantidade (Figura 25.1) e com variedade morfológica relativamente elevada (ver Calça 2008). Embora diferentes formas de degradação tenham sido reconhecidas



Figura 23: Micrografias petrografias com luz transmitida da matriz quartzítica de amostras de sílex espesso. 1: Fenestra preenchida por microquartzo fibroso (mf) e fratura geneticamente posterior preenchida por sílica com padrão de extinção sacaroidal (sc). Ao redor há áreas com carbonato (mais opaco) e sílica (cs). Nicóis Cruzados. (GP/L-6E 112). Sítio Paleontológico 29. 2: Matriz dolomítica, à esquerda, com quartzo criptocristalino subordinado, mais claro, apresentando células fossilizadas em alguns locais. À direita está matriz silicosa, com acumulação de grãos euhédricos e framboides de pirita e dolomita subordinada, de coloração marrom como extremidades botrioidais em bordas de fenestras preenchidas (fp). Lâmina não incorporada. Sítio Paleontológico 29. 3-4: Colônia de cianobactéria associada a quartzo circundada por grãos de dolomita. Nicóis Cruzados em (3). (GP/L-6E 7). Sítio Paleontológico 29. 5: Campo com cristais fibrosos (cf), framboides e grãos euhédricos de pirita e colônia de cianobactérias. Nicóis Cruzados. (GP/L-6E 112). Sítio Paleontológico 29. 6: Fenestra com calcedônia fibro-radiada. (GP/L-6E 22). Sítio Paleontológico 19. 7: Detalhe de calcedônia fibro-radiada. Nicóis cruzados. (GP/L-6E 105). Sítio Paleontológico 25. ←

(Figura 17), muitas células são consideravelmente bem preservadas. A grande maioria tem entre 10 e 30µm de diâmetro (Apêndice 2) e é subesférica, hemisferóide ou cuneiforme (Figura 25). O número de indivíduos por colônia é variado. Predominam conjuntos celulares dos quais se reconheceram pelo menos dois planos de divisão celular (Figura 18).

Com exceção as formas mais raras (ver Calça 2008), três espécies predominam: (i) *Archaeophycus parum* (n. sp.) cujas células têm paredes celulares lisas, sem indícios de bainhas (Figuras 25.2-25.5); (ii) *Gloeodiniopsis lamellosa*, com células revestidas por uma ou duas lamelas da bainha extracelular (Figuras 25.6-25.10), algumas vezes com arranjo colonial cuboide (Figuras 25.6) e (iii) *Cyanosarcinopsis hachiroi* (n. gen. et sp.) com células menores, em colônias com arranjo empacotado (Figuras 26.1-26.3) ou framboidal (Figuras 26.4). O apêndice 2 traz a taxonômica destas três espécies. Ressalta-se que Calça (2008) descreveu outros tipos de cianobactérias, incluindo as menos numerosas.

A corrosão ácida com HF 5% tornou evidentes as morfologias microbianas nas superfícies das amostras após 30 minutos. A exposição das superfícies atacadas revelou moldes externos (Figura 24.1, 27.1) e internos (Figuras 27.2-27.9) com padrão de tamanho, morfologia celular, agregação colonial, planos de divisão celular e quantidade de espécimes por colônia semelhantes aos observados nos exames em luz transmitida (Figuras 23.3-23.5, 25-26). O arcabouço cristalino (que é criptocristalino em luz transmitida) exposto é composto por cristais de quartzo de vários tamanhos extremamente pequenos a ponto de estarem além do limite resolução de varredura eletrônica. Nos grãos maiores, é possível notar o hábito euhédrico (Figura 27.1) de uns e a forma fibrosa (Figuras 24.2-24.3, 27.4) de outros. Os moldes internos possuem cristais de quartzo extremamente pequenos, com poucos espaços entre os grãos (Figuras 27.2-

27.9). Alguns espécimes possuem espaços vazios externamente aos moldes internos, em alguns casos com limites notadamente conspícuos (Figura 27.4). Outro expõem somente uma camada mineralizada (Figura 28).

Figura 24: Micrografias eletrônicas de varredura de cristais da matriz de quartzo expostos por corrosão ácida com HF 5%. Observam-se feições equivalentes às obtidas nos exames com luz transmitida (ver Figura 23) porém com melhor resolução tridimensional. 1: Fenda preenchida com cristais de textura mosaica (cristais irregulares com superfícies que se interpenetram), que são sacaroidais quando vistos em luz transmitida. Comparar com Figura 23.1. Setas negras apontam vazios interpretados como moldes externos de micro-organismos fossilizados. Comparar micro-organismos fósseis das Figuras 23.2-23.5. 25-26. Retroespalhamento. (GP/4E 1548). 2: Detalhes de cristais fibrosos, equivalentes aos da Figura 23.5. Elétrons secundários. (GP/4E 1592). 3: Calcedônia fibro-radiada. Compare com Figuras 23.6-23.7. Elétrons secundários. (GP/4E 1592). Todas amostras do sítio paleontológico 29. \rightarrow



Cléber Pereira Calça – 2014 – Tese de Doutorado



Figura 25: Micrografia de luz transmitida de cianobactérias abundantes na matriz quartzítica. 1: Campo com abundância de células (setas) (GP/L-6E 16), Sítio Paleontológico 29. **2-5**: *Archaeophycus* sp, com paredes lisas. Em (2), colônia com arranjo aleatório. 2: (GP/L-6E 30). Sítio Paleontológico 21. 3-4: (GP/L-6E 18). Sítio Paleontológico 19. 5: (GP/L-6E 16). Sítio Paleontológico 29. **6-10**: *Gloeodiniopsis lamellosa*. (6) e (7) são dois planos óticos de colônia com arranjo aparentemente cubóide. Setas em (6) apontam para limites das bainhas externas hialinas. Em (8) e (9) há bainhas extracelulares que expõem claramente duas lamelas. Célula solitária em (8) e conjunto de celular com quatro células hemisferóides em (9). Em (10), conjunto com células filhas hemisféricas com lamela única. 6-10: Sítio Paleontológico 29. 6: (GP/L-6E 9). 8-9: (GP/L-6E 7). 10: (GP/L-6E 16). Barras=10µm.

Espectroscopia

Todas as células silicificadas apresentaram altas florescências nos sinais de espectroscopia Raman, como exemplificada pela Figura 29. Por outro lado, conjuntos celulares foram reconhecidos com Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) nas

superfícies das seções polidas, o que permitiu examinar, por mapeamento EDX, as diferenças semi-quantitativas entre os elementos químicos presente nos interiores (áreas protoplasmáticas) e nas superfícies (paredes celulares e/ou bainhas extracelulares) das células. Todos espécimes apresentaram silício nas porções internas e um deles demonstrou abundância de magnésio (Figura 30). Carbono é o elemento mais abundante nas superfícies celulares, enquanto oxigênio e magnésio são menos concentrados nestas áreas. Cálcio é praticamente ausente nos microfósseis e oxigênio é espalhado tanto fora quanto dentro das células, porém é mais comum nas áreas protoplasmáticas (Figura 30).

Possíveis fontes de sílica

Sílica em rocha pode ser originalmente biológica ou química. No primeiro caso, a remobilização de sílica biogênica gera depósitos de sílica secundária que podem ser inferidos pela presença de fósseis silicosos (espículas de esponjas; diatomáceas ou radiolários) nos depósitos (Riech & Rad 1979; Greensmith 1989; Hesse 1990a, b). Espículas de esponjas ou carapaças de radiolários, já existentes no Permiano poderiam



Figura 26: Micrografia de luz transmitida de colônias de *Cyanosarcinopsis hachiroi* (n. gen. et sp.). **1-3**: Três níveis óticos de uma mesma colônia com arranjo empacotado. (GP/L-6E 3). **4**: Colônia com arranjo framboidal. (GP/L-6E 2). Todas micrografias do Sítio Paleontológico 29. Barras=10µm



Figura 27: Micrografias eletrônicas de varredura de moldes artificiais e arcabouços cristalinos de quartzo (criptocristalinos em luz transmitida) expostos após corrosão das superfícies de sílex com HF 5%. Observa-se feições equivalentes às obtidas nos exames com luz transmitida (Figuras 23.3-23.5, 25-26), porém com melhor resolução tridimensional. 1: Moldes externos. Matriz com grãos de quartzo euhédricos com tamanhos variados. Elétrons secundários. (GP/4E 1592). **2-9**: Moldes internos. (2-7) e parte de (8) apresentam regiões protoplasmáticas quase totalmente preenchidas. Notar padrão fibroso dos cristais da matriz em (4). 3-2, 9: Elétrons secundários. 4-8: Retroespalhamento. 2-9: (GP/4E 1548). Todas micrografias de amostras do Sítio Paleontológico 29.

ser a fonte da sílica (Maliva *et al* 1989; Kidder & Erwin 2001). Amaral (1971) e Araújo-Barberena (1993) relataram a presença de fósseis de esponjas no Subgrupo Irati e Schneider *et al.* (1974) e Holz *et al.* (2010) na Formação Rio do Sul (Permiano Inferior, Bacia do Paraná). Faure & Cole (1999) citam a presença de radiolários no Grupo Ecca, (Permiano Superior, Bacia do Karoo). Mesmo assim, a raridade destes fósseis sugere que não foram abundantes a ponte de ter fornecido sílica em quantidades suficientes para formar o volumoso reservatório de sílex que é o Permiano gondwânico.

Yamamoto *et al.* (2004) argumentam que a sílica do Subgrupo Irati deve ter se originado de mudanças de argilo-minerais provocadas por cíclicidade de condições úmidas a secas. O caráter marcadamente cíclico dos ritmitos (folhelho/carbonato) da Formação Assistência (Hachiro 1993) fortalece esta interpretação.

Por outro lado, existe outra possibilidade sugerida pela percepção da importância geocronológica das camadas de cinzas vulcânicas da Bacia do Paraná (Hachiro & Coutinho 2005; Santos *et al.* 2006; Rocha-Campos 2011). Hachiro & Coutinho (2005) documentaram 23 ocorrências deste material em unidade permianas da bacia. De acordo com os autores, o excesso de sílica, que ocorre como opala (precursora de sílex) é consequência da formação de analcita, processo diagenético que teria ocorrido entre 1.700–3.500m de profundidade e a 89°–91°C.



Figura 28: Micrografias eletrônicas de varredura de moldes internos, cada um com uma camada mineralizada. 1: Retroespalhamento. (GP/4E 1548). 2: Elétrons secundários. (GP/4E 1548). 3: Retroespalhamento. (GP/4E 1548). 4: Retroespalhamento. (GP/4E 1548). 5: Elétrons secundários. (GP/4E 1592). 6: Elétrons secundários. (GP/4E 1548). Barra são 10µm para 1-2, 5 e 5µm para 3-4, 6.

Seguramente, este vidro vulcânico deve ter alcançado a parte norte da bacia durante a deposição da Formação Assistência (Amaral 1987; Coutinho & Hachiro2005; Santos *et al.* 2006; Rocha-Campos 2011). Ali, onde as águas eram mais calmas e aparentemente mais alcalinas, este sedimento vulcanoclástico poderia ser mais facilmente dissolvido que nas águas mais profundas de São Mateus do Sul. Consequen-

temente, águas intersticiais teriam sido supersaturadas em sílica. Em contato com os micro-ambientes mais ácidos criados pela matéria orgânica (esteiras e massas microbianas) durante os estágios iniciais de degradação, as soluções silicosas devem ter precipitado sílica amorfa (Iler 1979), que com o tempo se transformaria em cristais estáveis (e.g. calcedônia e micro-quartzo).



Figura 29: Espectro com alta florescência em célula silicificada. (GP/L-6E 11). Sítio Paleontológico 29.

Processos de silicificação

Independentemente de qual foi de sílica do Subgrupo Irati, a formação dos nódulos e lentes de sílex deve ter ocorrido por substituição do dolomito em fase precoce da diagenética, como sugere a compactação das lâminas e camadas carbonáticas ao redor dos nódulos e lentes de sílex (Figuras 9.2, 9.5-9.7, 22.3), que devem ser resultado do crescimento concrecional destes corpos silicosos. A tridimensionalidade dos microfósseis orgânicos (Figuras 15.5-15.6, 16.4-16.6, 18.1-18.4, 25.11-25.13), por sua vez, prova que a silicificação ocorreu antes da compactação, fragmentação e degradação microbiana das paredes orgânicas.

No momento é difícil encontrar um modelo ambiental explicativo para precipitação da sílica nos nódulos e lentes. Nenhuma influência de hidrotermalismo foi preservada. Knauth (1994) aponta a origem de nódulos de sílica como decorrente da mistura de águas meteoríticas, ricas em sílica, em locais de inter-maré mais acidificados.



Figura 30: Micrografias eletrônicas de retroespalhamento e mapeamento EDX de conjuntos celulares na superfície de seções delgadas polidas de sílex. Tanto em arcabouços dolomíticos (1) quanto silicosos (2) nota-se elementos da sílica (silício e oxigênio) nos interiores das células, enquanto carbono é mais frequente na superfície das células.Sítio Paleontológico 29.1: (GP/L-6E 11). 2: (GP/L-6E 12).

O ambiente de plataforma rasa onde a re-precipitação de dolomita nos níveis rítmicos deve ter ocorrido (Hachiro 1996), a princípio, poderia ser explicativo deste cenário. No entanto dados mais consistentes da influência ambiental ainda são escassos.

Por outro lado o sílex espesso da Formação Assistência possui feições mais informativas sobre o processo de silicificação. Além de apresentar concentrações maiores de sílica em relação às de dolomita (Figura 21, Tabela 5), se diferencia das demais formas de sílex analisadas da unidade também por conter maior quantidade de fenestras e fraturas preenchidas (Figuras 23.1-23.2, 23.6, 24.1) e pela abundância de micro-organismos fósseis originalmente delicados (cianobactérias e clorófitas solitárias não prasinofíceas) (e.g.: Figura 17-19.3, 20, 23.2-23.4, 25-26).

As fenestras e fraturas preenchidas, que são feições secundárias, acusam que fluídos com soluções supersaturadas conduziram sílica nos interstícios do sedimento ainda não consolidado. Sabe-se que carbonatos podem apresentar estruturas cristalográficas que permitem a penetração de tais soluções, levando à nucleação de quartzo nos interstícios cristalinos (Dong. *et al.* 1995).

Desta forma, soluções gelatinosas de sílica amorfa devem ter entrado em contato com as superfícies de cristais de dolomita onde, primeiramente, cristais metaestáveis, como opalina e/ou opala CT, foram formadas concomitantemente com a dissolução dos da dolomita. Com o tempo, deram origem a grãos de quartzo extremamente pequenos, atualmente com textura criptocristalina quando vistos com luz transmitida.

Quanto à abundância dos fósseis de micro-organismos, que marca o sílex da Camada Evaporítica, é notável por ocorrer exatamente onde o sílex é espesso (Figuras 10-12, Tabela 3). Ou seja, acontece no nível estratigráfico onde a silicificação foi mais intensa, indicando que os componentes microbianos podem ter intensificado a silicificação. As associações entre microquartzo e micro-organismos fósseis em locais onde a matriz é dolomítica (Figuras 23.3-23.4) também apontam nesta direção.

Pesquisas *in vitro* e *in loco* vêm demonstrando que a silicificação de fato é favorecida por reações químicas nas bainhas extracelulares e por interações passivas entre a sílica de soluções supersaturas com componentes associados ou pertencentes às superfícies de micro-organismos. Hugo *et al.* (2011), por exemplo, conseguiram precipitar nano-partículas de sílica nas regiões mais externas das bainhas de cianobactérias do gênero *Calothrix*. Já Orange *et al.* (2013) demonstraram que biomassas microbianas agem com superfícies reativas que desencadeiam nucleações de sílica.

Grupos funcionais, pontes de cálcio e ligações de hidrogênio são os componentes associados ou pertencentes às superfícies de micro-organismos já relacionados à precipitação de sílica. No caso dos grupos funcionais, moléculas expostas nas superfícies de EPS, principalmente hidroxil e carboxil, podem se ligar passivamente a íons de sílica em solução (Leo & Barghoorn 1976; Mera & Beveridge 1993; Westall *et al.* 1995; Konhauser *et al.* 2004; Orange *et al.* 2009, 2011). Já pontes de cálcio (Iler 1979) e ligações de hidrogênio são consideradas favorecedoras da silicificação em observações em fontes termais atuais (Urrutia & Beveridge 1993; Konhauser *et al.* 2004).

Ou seja, os materiais microbianos, muito abundantes nos substratos da Camada Evaporítica, devem ter fornecido diversos sítios de nucleação para a precipitação de sílica, fazendo com que o sílex deste intervalo se tornasse espesso enquanto os demais níveis, onde micro-organismos não deveriam ser tão abundantes, originaram nódulos e lentes, que são formas relativamente pequenas de sílex.

A silicificação, no entanto, não foi completa. As concentrações de dolomita nas bordas de fenestras preenchidas (Figura 23.2) demonstra que a sílica é geneticamente posterior à dolomita. Em outras palavras, esta dolomita na matriz silicosa representa resquícios da dolomita original.

A existência de cristais maiores nas estruturas de preenchimento, por fim, é prova que a cristalização nestes locais aconteceu de forma mais lenta, seguramente depois da rápida precipitação no restante da matriz. Resultados similares são atribuídos a gradientes termais (Marin-Carbonne *et al.* 2013) que originam grãos maiores, sacaroidais e fibrosos, nos espaços dos fluídos. Calcedônias fibro-radiadas, como observado nas Figuras 23.6-23.7, 24.3, são documentadas em situações de elevada supersaturação (Sunagawa 1981) e baixas taxas de resfriamento (Lofgren, 1974; Donaldson 1976; Dunbar *et al.* 1995; McArthur *et al.* 1998; Watkins *et al.* 2009; Faure *et al.* 2006; Marin-Carbonne *et al.* 2013). O material aqui estudado condiz com este cenário, pois não demonstra feições tectônicas indica que o sílex foi formado próximo à temperatura ambiente.

Pode-se inferir, em síntese, que a sílica da Camada Evaporítica se originou de soluções supersaturadas em sílica que penetraram nos interstícios cristalinos. Ao mesmo tempo e no mesmo local onde a dolomita se dissolvia, cristais metaestáveis de sílica se formavam e, mais tarde, se tornaram quartzo criptocristalino, deixando resquícios da dolomita original nas bordas das estruturas preenchidas. Esta silicificação foi intensificada pela abundância de sítios de nucleação fornecidos pelos sedimentos microbianos. Por fim, cristais sacaroidais maiores foram precipitados nas fenestras e fraturas.

Permineralização dos micro-organismos

Além de influenciar a silicificação nos espaços originais dos arcabouços silicosos, os componentes associados ou pertencentes à superfície dos microorganismos proporcionaram condições para que a silicificação preservasse de maneira bastante fina tanto partes externas quanto os espaços protoplasmáticos dos microorganismos depositados.

O fino detalhamento morfológico tanto do invólucro orgânico quanto dos moldes celulares expostos e os tamanhos extremamente pequenos dos cristais de quartzo internos confirmam a rápida preservação. Diversos experimentos *in vitro* (e.g. Oehler & Schopf 1971; Oehler 1976, Francis *et al.* 1978; Ferris *et al.* 1988; Birnbaum *et al.* 1989; Westall *et al.* 1995; Westall 1997; Phoenix *et al.* 2000; Toporski *et al.* 2002; Yee *et al.* 2003; Benning *et al.* 2004a, 2004b; Lalonde *et al.* 2005; Orange 2009, 2013) e observações *in loco* (e.g. Golubić 1976; Urrutia & Beveridge 1993; Phoenix *et al.* 2003; Yee *et al.* 2003; Konhauser *et al.* 2004; Benning *et al.* 2004; Benning *et al.* 2004; Konhauser *et al.* 2004; Lalonde *et al.* 2005, 2008a, 2008b) relatam a extrema precocidade necessária à silicificação de micro-organismos delicados, como cianobactérias e clorófitas solitárias não prasinofíceas.

O predomínio de sinais de carbono somente nos invólucros celulares (parede celular e/ou bainha extracelular) (Figura 30) é reflexo da concentração de compostos orgânicos nestas regiões. O baixo grau de alteração diagenética deve ser a razão da alta influência da florescência nos sinais Raman (Schopf *et al.* 2006). Mesmo assim, o espectro da Figura 29 mostra bandas próximas aos valores 1360cm⁻¹ e 1598cm⁻¹, típicas de materiais carbonosos (bandas G e D, respectivamente). O conjunto celular extraído da rocha (Figura 20.2) expõe superfície lisa, o que também ocorre em paredes celulares de cianobactérias modernas.

Já os interiores dos micro-organismos fósseis (Figuras 27.2-27.9, 30) têm composição majoritariamente mineral (microquartzo), como demonstrado pelo predomínio de sinais de silício nestas áreas (Figura 30).

A sílica, assim, se ligou primeiramente aos componentes mais resistentes nas superfícies das células e, depois, preencheu os espaços protoplasmáticos. Ensaios laboratoriais demonstram que sílica em solução pode se ligar passivamente às moléculas dos invólucros celulares, como por exemplo grupos hidroxil e carboxil, enquanto os demais componentes celulares são dissolvidos ou sofrem lise bacteriana, permitindo a posterior nucleação de sílica nos espaços protoplasmáticos (Leo & Barghoorn 1976; Mera & Beveridge 1993; Westall *et al.* 1995; Konhauser *et al.* 2004; Orange *et al.* 2009, 2011).

O experimento de Orange *et al.* (2011) leva a conclusão de que íons Fe(III) na superfície da bactéria archea *Methanocaldococcus jannoschii* conduziriam sílica na forma de Fe-SiO₂ ao interior celular. Mecanismo análogo poderia explicar a silicificação das partes protoplasmáticas de cianobactérias em sílex.

Conclui-se que a mineralização nos espaços protoplasmáticos e na matriz confinou os componentes orgânicos dos invólucros celulares, que são mais resistentes e interagem com a sílica em solução, os isolando dos agentes tafonômicos. As demais moléculas das cianobactérias, portanto, foram degradadas.

Capítulo 6 Microesferas Dolomíticas

Introdução

Uma importante questão relacionada aos minerais em depósitos microbialíticos é a compreensão do processo de precipitação carbonática, especialmente se o mineral em questão for dolomita. Este assunto é, em geral, pouco estudado porque, na maioria das vezes, os vestígios mineralógicos do papel microbiano são obliterados durante a geração dos carbonatos ou simplesmente não reconhecidos nos exames microscópicos.

Além da interação com a sílica descrita acima, as moléculas orgânicas associadas ou pertencentes às superfícies dos micro-organismos depositados podem provocar a precipitação de carbonatos. Certas cadeias expostas nos EPS com frequência se ligam a Ca²⁺ dissolvido, o que atrai HCO⁻ das soluções e eleva localmente o pH. Se tais moléculas ainda estiverem associadas às estruturas celulares, haverá mineralização de micro-organismos. Por outro lado, feições microbianas normalmente são conservadas apenas como grãos carbonático micríticos (e.g. Pentacost & Riding 1986; Riding 1991; Merz 1992; Merz & Zankl 1993; Turner *et al.* 2000; Riding & Kah 2007).

Mesmo que ocorram, as preservações de micro-organismos em carbonatos, de modo geral, fornecem informações morfológicas limitadas quando comparadas com a silicificação. Diferentemente da opala, que é a primeira forma de sílica precipitada durante a diagênese precoce (Foucher & Westall 2013), grãos de carbonato normalmente são maiores (e.g. Turner *et al.* 2000; Kremer *et al.* 2012) e mais susceptíveis a recristalizações (e.g. Wright & Tucker 1990; Turner *et al.* 2000; Kremer *et al.* 2000; Kremer *et al.* 2012), o que danifica a morfologia original dos micro-organismos. Em muitos casos, a precipitação de CaCO₃ começa somente depois que consideráveis modificações das estruturas originais do micróbios ocorreram (e.g. Raiswell & Canfield 1991; Chafetz & Buczinski 1992; Knoll et al. 1993; Turner et al. 2000). Em outros, camadas carbonáticas adicionais são precipitados (Turner et al. 2000). A forte birrefringência dos minerais carbonático litificados, por fim, também pode dificultar o reconhecimento de detalhes morfológicos.

Já os micróbios dolomitizados demonstram dificuldades adicionais. O momento de origem da dolomita (primária ou diagenético) normalmente é mal compreendido. Além disso, enquanto tanto a preservação de micro-organismos por sílica (e.g. Oehler & Schopf 1971; Oehler 1976, Francis *et al.* 1978; Ferris *et al.* 1988; Birnbaum *et al.* 1989; Westall *et al.* 1995; Westall 1997; Phoenix *et al.* 2000; Toporski *et al.* 2002; Yee *et al.* 2003; Benning *et al.* 2004a, 2004b; Lalonde *et al.* 2005; Orange 2009, 2013) quanto por

calcita (e.g. Thompson & Ferris 1990; Bosak & Newman 2003; Aloisi *et al.* 2006) já foram investigadas em laboratório, o mesmo não foi feito com dolomitização microbiana devido às dificuldades de precipitação de dolomita em temperaturas ambientes.

Por outro lado, estudos com geoquímica ambiental (e.g. Wright 1999; Vasconcelos *et al.* 1995; Vasconcelos *et al.* 1997; Wacey *et al.* 2007; Deng *et al.* 2010; Last *et al.* 2012) e ensaios de laboratório (e.g. Sanchez-Roman *et al.* 2009; Zhang *et al.* 2012, 2013) têm mostrado, cada vez com mais detalhes, como a precipitação de dolomita pode ser biologicamente induzida sob certas condições, tais como grandes quantidade de EPS, baixas profundidades, altas alcalinidades, valores elevados de Mg^{2+}/Ca^{2+} , metabolismo microbiano anóxico (e.g. redução de sulfeto e metanogênese) e, na maior parte das vezes, hipersalinidade nas águas.

Por essa razão, em depósitos com estas condições, microesferas com dimensões semelhantes às de cianobactérias têm sido interpretadas como micro-organismos dolomitizados (Rao *et al.* 2003; Sanz-Montero *et al.* 2008; Ayllon-Quevedo *et al.* 2007; Lindtke *et al.* 2011). A simplicidades morfológica, porém, pode resultar em interpretações equivocadas, pois objetos similares, em outros contextos geológicos já foram associados à formação de dolocretes (Khalaf 1990; El-Sayed *et al.* 1991; Spötl & Wright 1992; El-Sayed 1997; Nielsen *et al.* 1997) e a infiltrações de hidrocarbonatos sem (Gunatilaka *et al.* 1987; Gunatilaka 1989) e com (Cavagna *et al.* 1999) influência microbiana.

Neste contexto, o estudo das microesferas dolomíticas no sílex da Camada Evaporítica, presentes em amostras que também possuem abundantes células silicificadas de cianobactérias, é interessante oportunidade para melhor reconhecimento, em rochas, de traços da influência microbiana na precipitação de dolomítica.

Este capítulo investiga as feições biológicas preservadas na dolomita presente no interior do sílex da Camada Evaporítica. Tomando como base análogos modernos, tentou reconstruir as condições paleoambientais que levaram à dolomitização bem como as etapas da formação das microesferas dolomíticas.

Resultados

Petrografia

Microesferas dolomitizadas são uma das microestruturas mais abundante no sílex de matriz quartzítica da Camada Evaporítica. Em muitas partes elas ocorrem como um dos principais componentes do arcabouço sedimentar. São aleatoriamente distribuídas (Figura 31.1), translúcidas e exibem uma camada externa (~ 3µm), que muitas vezes é a única estrutura presente (Figura 31.2-31.3). A maioria apresenta morfologia subesféricas ou são partes de subesferas (Figura 31.1-31.3), porém raros conjuntos com duas hemisferas podem ser encontrados (Figura 31.2). O diâmetro médio das subesferas é de 28µm, sendo o máximo 40µm e mínimo 18µm. Nas bordas de fenestras preenchidas há superfícies arredondadas, com dimensões e superfícies semelhantes às das microesferas dolomíticas, porém com camadas externas ao longo de superfícies arredondadas (Figuras 23.2, 31.4).

Figura 31: Micrografias de luz transmitida 1: Grande quantidade de microesferas dolomítica em quartzo criptocristalino. (GP/L 6E 3). Sítio Paleontológico 29. **2-3**: Detalhe das microesferas dolomítica. Notar camada externa. Conjunto com duas unidades hemisferóides em (2). Setas em (3) apontam para partes de camadas externas isoladas. (GP/L 6E 128). Sítio Paleontológico 11. **4**: Extremidades arredondadas nas bordas das fenestras com morfologias semelhantes às das microesferas dolomíticas. Notar que continuidade lateral da camada externa. (GP/L 6E 22). Sítio Paleontológico 19. \rightarrow



Superfície polida e espectrômetro de energia dispersiva de raio X

As análises de MEV das superfícies corroídas tornaram evidentes feições equivalentes às observadas em seções delgadas com luz transmitida – camadas externas e contornos arredondados – após 30 minutos de ataque ácido com HF 5% (Figura 32). Percebeu-se também que as camadas externas têm espessura de um cristal (Figura 32.1).

Além das densas agregações de microesferas e das camadas externas ao longo de microesferas ou de superfícies arredondadas (Figura 33.1-33.4), as observações de MEV da superfície de secções polidas expuseram as bordas angulosas dos cristais euhédricos de dolomita (Figura 33.1, 33.5) e as porções internas em microesferas, que em muitos casos são lateralmente contínuas com as respectivas porções internas das microesferas adjacentes (Figura 33.1, 33.4). Uma parte dos cristais internos apresentam arranjos concêntricos (Figura 33.1-33.2, 33.4) enquanto a outra aparentemente é aleatoriamente organizada (Figura 33.1, 33.3).

Mapeamentos EDX confirmam a composição dolomítica das microesferas, pois sinais de magnésio e cálcio encontram-se apenas nas áreas com microesferas, ao passo que sinais do silício ocorrem somente externamente a elas. Oxigênio é presente fora e dentro das microesferas, porém é mais comum fora (Figura 33.6).

Espectroscopia Raman

As analises pontuais e de imagiamento Raman não só confirmam a composição das microesferas, mas também demonstraram associação entre esta dolomita e materiais carbonosos (Figuras 34-35). Imagiamentos revelam microesferas somente camada externa dolomítica (Figura 34.4A-34.5D). Os espectros Raman de bandas principais da região de primeira ordem de materiais carbonosos (D1: ~1345cm⁻¹; G1: ~1600 cm⁻¹) são associados às microesferas dolomíticas e bordas arredondadas equivalentes às Figura 23.1 e 31.3 (bandas Raman da dolomita 177, 300, 465, 726 e 1100 cm⁻¹) inseridas em matrizes quartzítica (bandas Raman do quartzo em 182, 205, 353-356, 393 e 474 cm⁻¹). A relativa intensidade das bandas D1 e G1 indicam cristalinidade baixa, o que confirma influência de material carbonoso na cristalização.



Figura 32: Micrografias eletrônicas de varredura de porções de rochas dolomitizadas em superfícies de matrizes quartzíticas expostas após 30 minutos de dissolução com HF 5%. 1: Aglomerado de superfícies arredondas unidas por camada externa com espessura de um grão euhédrico de dolomita. Elétrons secundários. Revestimento de carbono. (GP/4E 1548). 2: Espaços vazios morfologicamente equivalente à (1), por isso interpretados como moldes externos de camadas externas. Retroespalhamento. Revestimento de ouro. (GP/4E 1592). Ambas micrografias do Sítio Paleontológico 29.

Figura 33: Detalhamento morfológico e mapeamento EDX das microesferas dolomíticas na superfície de seção delgada polida. 1: Área geral analisada. 2: Subesfera com camadas concêntricas de dolomita na porção interna. Grãos de quartzo no interior. 3: Subesfera com porção interna com arranjo aparentemente irregulares. 4: Camada externa ao longo de porções internas contínuas. Porções internas como dolomita em camadas concêntricas. 5: Superfícies externas das microesferas dolomítica, expondo grãos com bordas euhédricas de grãos de dolomita. 6: Imagiamentos da área de (1). Sinais dos elementos da dolomita (Mg e Ca) nas áreas correspondentes às microesferas e de silício fora desta região. Lâmina não incorporada. Sítio Paleontológico 29. \rightarrow





Figura 34: Micrografias petrográficas de luz transmitida de detalhamento de microesfera dolomítica em fenestra (1, 3A, 4A) e imagiamentos confocais Raman correspondentes de bordas arredondadas (equivalentes às Figuras 23.2 e 31.3) e parte da fenestra (3B-3D), em plano lateral (4B-4D) e em profundidade (5A-5D). Nota-se que quartzo é mais concentrado externamente à microesfera. Espectro (2) mostras pico de quartzo (464cm⁻¹) mais intenso na matriz. Picos da dolomita (1099cm⁻¹) e de materiais carbonosos (1370 e 1598cm⁻¹) presentes somente nas microesferas (2). Imagiamentos ilustra que a microesfera é composta basicamente por uma camada externa dolomítica. Material carbonoso mais concentrado na camada externa. Os mapas Raman das regiões do quartzo, da dolomita e dos materiais carbonosos foram gerados com os picos 464, 1099 e 1598 cm⁻¹ respectivamente. Lâmina petrográfica não incorporada, gerada da amostra (GP/4E 1592).



Figura 35: Micrografias petrográficas com luz transmitida de detalhamento de microesfera dolomítica (1, 3A) e imagiamentos confocais Raman correspondentes em plano lateral (3B-3D) e em profundidade (4A-4D). (2) Mostra ausência dos picos dolomítico (1099cm⁻¹) e de material carbonoso (1370 e 1598 cm⁻¹) na área 1, fora da microesfera, e presença destes picos nas áreas 1-6, analisados na área da microesfera. Imagiamentos mostram que o quartzo é menos comum, porém presente, no interior celular. Material carbonoso mais concentrado na camada externa e com ocorrência que coincidem quase completamente com a de dolomita. Dolomita encontrada tanto na camada externa quanto na porção interna. Nesta última, ocorre como camadas concêntricas, análogos às das Figuras 33.1-33.2. Os mapas Raman das regiões do quartzo, da dolomita e dos materiais carbonosos foram gerados com os picos 464, 1099 e 1598 cm⁻¹, respectivamente. Lâmina Petrográfica não incorporada, gerada da amostra (GP/4E 1592).

Discussão

Comparações morfológicas

A biogenecidade das microesferas dolomítica fica evidente quando elas são comparas às células silicificadas encontradas nas mesmas amostras (Figuras 17- 19-3, 20, 23.3-23.5, 25-26, 29-30). Ambos podem ser encontrados em grande abundância e exibem morfologias esféricas ou subesféricas e dimensões equivalentes, sendo que as cianobactérias cocóides têm variação de tamanho de 5 a 35µm (Calça 2008) e as microesferas dolomíticas de 18,8 a 35µm. Nos dois casos, pares de hemisferas podem ocorrer (Figuras 31.2). Camadas externas recobrem boa parte das células silicificadas e

todas microesferas dolomíticas (Figura 31-33.4) e, no primeiro caso, representam claramente bainhas extracelulares.

Conclui-se assim que as microesferas dolomitizadas representam células mineralizadas de cianobactérias em sua totalidade ou, no mínimo, em sua maioria. Embora dolomitizadas, ainda retêm a matéria orgânica herdada das células originais como demonstra a distribuição das bandas Raman D e G das (Figuras 34.4C, 34.5C, 35.3C, 35.4C).

Ainda que conjuntos de células dolomitizadas e bainhas extracelulares já tenham sido documentados (Cavagna *et al.* 1999; Lindtke *et al.* 2011), a combinação de técnicas utilizada aqui permitiu a descrição de estruturas similares em grandes detalhamentos morfológicos e químicos. Isto é importante pois outros microorganismos dolomitizados foram descritos simplesmente como objetos globulares aglomerados (e.g. Rao *et al.* 2003; Bustillo & Alonso-Zarza 2007; Ayllón-Quevedo *et al.* 2007; Sanz-Montero *et al.* 2009), sem diferenciação clara entre eles e microesferas dolomíticas de origem inorgânica muito parecidas (e.g. Gunatilaka *et al.* 1987; Gunatilaka, 1989; Khalaf 1990; El-Sayed *et al.* 1991; Spötl & Wright 1992; El-Sayed 1997; Nielsen *et al.* 1997).

Condições geoquímicas da interface água/sedimento

Diversos modelos vêm sendo propostos para explicar a origem da dolomita (e.g. Warren 2000; Flügel 2004; Lucia 2007). Todavia, seus mecanismos de precipitação são, em muitos casos, pouco compreendidos. Isto decorre, em parte, da pouca quantidade de ocorrências modernas comparada aos numerosos depósitos antigos (Arvidson & MacKenzie 1999; Zhang *et al.* 2012, 2013) e dos problemas encontrados para a precipitação de dolomita nas condições de superfície.

Atualmente, elevadas razões Mg^{2+}/Ca^{2+} favorecem mais a precipitação de dolomita que a de outros minerais carbonáticos. Folk & Land (1975) estabeleceram valores entre 5-10:1 para esta razão, porém outros autores (McKenzie 1991; Land 1998; Roberts *et al.* 2004; Kenward *et al.* 2009; Deng *et al.*, 2010) têm demonstrado que atividades microbianas, como a metanogenese, podem superar a inibição cinética, permitindo a precipitação de dolomita sob razões menores.

Embora a precipitação de dolomita influenciada por atividades microbiológicas ocorra em ambientes de água doce (e.g. Roberts *et* al. 2004; Kenward *et al.* 2009, Deng

et al. 2010), é mais conhecida e mais bem descrita quando decorrente de condições hipersalinas (e.g. Illing *et al.* 1964; Deffeyes *et al.* 1965; Shinn *et al.* 1964; Eugene 1969; De Deckker & Last 1988; De Deckker & Last 1889; Wright 1999; Vasconcelos *et al.* 1995; Vasconcelos *et al.* 1997; Wacey *et al.* 2007; Last *et al.* 2012) onde tanto precipitações de sais (e.g. gipso e anidrita) quanto acumulações de EPS podem capturar Ca^{2+} , elevando as razões Mg^{2+}/Ca^{2+} das águas próximas aos sítios de precipitação.

Este cenário é consistente com as características da Camada Evaporítica. Com base na abundância de micro-organismos fósseis e matéria orgânica amorfa no sílex estromatolítico, é razoável se admitir que grandes quantidades de biomassa ficológica, que incluem abundantes EPS, eram presentes no substrato. Seguramente, este material microbiano é oriundo de comunidade bentônicas que construíram os estromatólitos e viveram em profundidades baixas.

Além disso, embora muitas precipitações de dolomita primária são interpretadas como decorrentes da combinação entre alcalinidade, baixa profundidade e hipersalinidade (e.g. Last 1992; De Deckker & Last, 1888, 1889), pesquisas recentes vêm demonstrando o papel do metabolismo anóxico microbiano na precipitação de dolomita e a importância dos EPS.

No caso dos polímeros extracelulares, grupos funcionais carregados negativamente (e.g. carboxil) superficiais podem atrair passivamente os íons percursores da dolomita Ca^{2+} , CO_3^{2-} , Mg^{2+} (Castanier *et al.* 1999; Braissant *et al.* 2007; Dupraz *et al.*, 2009). Os experimentos realizados por Zhang *et al.* (2012) produziram dolomita desordenada abioticamente em temperatura ambiente a partir de soluções contendo moléculas como celulose carboximetil e agar, comuns em EPS. Eles propuseram, com isso, que polissacarídeos extracelulares dos micro-organismos devem ter papel na nucleação e cristalização de dolomita desordenada.

Krause *et al.* (2012) e Bontognalli el al. (2014) conseguiram promover a precipitação de cristais dolomíticos utilizando EPS e bactérias redutoras de sulfato (BRS) (*Desulfobulbus mediterraneus* e *Desulfovibrio brasiliensis*, respectivamente). Krause *et al.* (2012) demonstraram que tais polímeros atraem preferencialmente Ca^{2+} que Mg²⁺, formando microambientes próximos aos biofilmes bacterianos com valores de Mg²⁺/Ca²⁺ superiores em relação à solução. Bontognalli el al. (2014), por sua vez, precipitaram grãos dolomíticos somente em ensaios com substâncias extracelulares,

independente da presença ou não de células, provando o papel inerte do metabolismo celular na formação destes cristais carbonáticos.

Uma vez que frambóides de pirita (Figura 23.2) comumente ocorrem associados a abundante de matéria orgânica, atividades microbianas anóxicas devem ter ocorrido no substrato. Sabe-se, por exemplo, que BRS podem liberar Mg^{2+} da molécula $MgSO_4$ (van Lith *et al.* 2002; van Lith *et al.* 2003, Vasconcelos & McKenzie 1997; Vasconcelos & McKenzie 2000; Vasconcelos *et al.* 1995; Warthmann *et al.* 2000; Wright & Wacey, 2005; Bontognali *et al.* 2010) através da reação $2CH_2O + MgSO_4 \rightarrow H_2S + HCO^{3-} + Mg^{2+}$ (Burns *et al.* 2000; Wright & Wacey 2005; Deng *et al.* 2010).

Sánchez-Román (2008) precipitaram dolomita em soluções ricas em sulfato, demonstrando que esta molécula não inibe a precipitação de dolomita a baixas temperaturas. Mesmo assim, com base em observações com microscopia de força atômica de superfície de carbonato Ca-Mg desenvolvidas em soluções supersaturadas, Zhang *et al.* (2013) demonstraram que sulfeto, um produto da redução do sulfato, tem um papel catalítico na cristalização de dolomita.

Portanto, com base no conhecimento atual, pode-se reconstituir um cenário onde a interface água/sedimento da Camada Evaporítica era hipersalina, com valores elevados de razões Mg^{2+}/Ca^{2+} , possuía volumosas biomassas microbianas, incluindo acumulação de EPS, e tinha condições anóxicas, muito provavelmente com redução microbiana de sulfato. Este cenário, juntamente com a ausência de outro tipo de carbonato, como calcita e aragonita, permitem concluir que a dolomita presente no interior do sílex da Camada Evaporítica é um mineral de origem *primária*.

Mecanismos e cronologia da dolomitização

O estudo dos mecanismos de dolomitização microbiana é um campo pouco explorado. Propõe-se aqui uma reconstrução tendo como base os traços microbianos na matriz quartzítica.

Uma vez que muitos microfósseis são representados somente por suas bainhas dolomitizadas (Figura 31.3, 34), deduz-se que a dolomitização deva ter começado nas bainhas extracelulares (Figura 36), o que é coerente com o potencial das EPS, discutido acima, em proporcionar condições favoráveis a inicializar de dolomitizações.

Isto explica também o compartilhamento das bainhas em colônias com células densamente agregadas (Figuras 31.4, 32-33.1, 33.4, 34.1, 34.3A-34.3D). Observa-se

houve dolomitização tanto de bainhas individuais onde células estavam pouco agregadas ou isoladas (Figuras 31.1-31.3, 33.1-33.5) quanto de bainhas coloniais com células bastante concentradas (Figuras 31.4-33.1, 33.4). A mineralização carbonática em superfícies de biofilmes origina camadas difusas entre cianobactérias cocoidais, apresentando aproximadamente os contornos das colônias (Golubić et al. 2000), como se observa na Figura 32.1.

A dolomitização inicial deve ter tido influência de redução de sulfato promovida por BRS, como aponta a presença de framboides de pirita (Figura 23.2). Krause et al. (2012) e Bontognalli el al (2014) conseguiram precipitar nanocristais de dolomita lançando mão de matérias extracelulares de BRS. No entanto, o exato mecanismo de influência das BRS na precipitação dolomítica nas bainhas de cianobactérias carece de modelos atualísticos.

A dolomitização posterior dos interiores celulares (Figura 36) ainda é um processo ainda menos conhecido. Altermann et al. (2006) sugeriram que a ação lítica de bactérias heterotróficas em EPS de cianobactérias pode liberar cátions de cálcio e magnésio estocados (complexados) em seus interiores, favorecendo a precipitação de minerais carbonáticos nos polímetros extracelulares e nos espaços anteriormente ocupados pelo citoplasma. Isto pode ter ocorrido com os microfósseis aqui estudados. No caso dos espécimes com espaços intracelulares não dolomitizados, pode-se especular que a concentrações de reagentes necessários à precipitação primária de dolomita eram menores nesta etapa, impossibilitando o preenchimento nas áreas protoplasmáticas.

A concentricidade das camadas internas nas áreas protoplasmáticas mineralizadas (Figuras 33.1-33.2, 33.4, 35.3C-35D) é outra feição problemática. É rara em micro-ganismos cocoidais preservados por carbonatos (e.g. Ayllón-Quevedo et al., 2007, Fig. 8D, pag. 220) e pode ser resultado de dolomitização em pulsos de precipitação, cada qual formando uma das camadas, provavelmente a partir da camada recém precipitada em direção ao centro celular (Figura 36).

As bordas dolomíticas nas fenestras preenchidas (Figuras 23.2, 31.4, 34.1, 34.3A-34.3D) indicam também que a precipitação de dolomita precedeu a de sílica. A dolomita, assim, foi englobada pela substituição por sílica dos espaços atualmente ocupados pela matriz quartzítica e pelo preenchimento dos poros (Figura 36).

Uma vez que micro-organismos delicados se degradam rapidamente com a morte e soterramento (Oehler, 1976; Horodyski *et al.* 1977; Francis *et al.* 1978; Westall *et al.* 1995; Bartley 1996), a presença de microfósseis de paredes orgânicas no sílex da Camada Evaporítica é sinal de que tanto a dolomitização quanto silicificação ocorreram muito rapidamente. Além disso, a ausência de componentes orgânicas igualmente bem preservados (microfósseis delicados e matéria orgânica amorfa) no dolomito não associado à sílica sugere que foi a silicificação precoce e não a dolomitização que protegeu as esteiras microbianas da degradação tafonômica (veja Calça & Fairchild, 2012).



Figura 36: Reconstituição do processo de precipitação dos minerais mais abundantes (dolomita e sílica), que culminaram com a preservação de micro-organismos, bem como da faciologia da Camada Evaporítica.

Capítulo 7 Conclusões
O sedimento microbiano da Formação Assistência (Subgrupo Irati, Permiano, Bacia do Paraná) influenciou a precipitação de sílica e de dolomito. Os vestígios destes processos são mais evidentes no sílex diagenético do carbonato autigênico da Camada Evaporítica, que preservou em abundância tanto microfósseis de parede orgânica (palinomorfos e micro-organismos delicados) quanto células dolomitizadas.

Esta conclusão só foi possível graças aos exames petrográficos de sílex diageneticamente precoce. Este tipo de abordagem, raro em sucessões fanerozóicas de rochas sul-americanas, pode fornecer informações distintas, porém complementares em relação às assembleias microfossilíferas em folhelho e em sílex. Isto é especialmente verdadeiro em relação à preservação tridimensional de detalhes dos palinomorfos e à revelação da existência de microfósseis de paredes orgânicas frágeis, que são mais facilmente danificados ou destruídos durante as preparações palinológicas.

Ambas abordagens são úteis em investigações taxonômicas, porém as vantagens dos exames petrográficos de sílex microfossilífero são seu potencial para estudo de palinomorfos complexos e não compactados e o mérito, já bem estabelecido na paleontologia do Pré-Cambriano, de fornecer informações paleobiológicas e paleoambientais de assembleias com micróbios bentônicos preservadas *in situ*. A palinologia, por sua vez, é uma das ferramentas úteis aos trabalhos com bioestratigrafia, sobre a evolução de plantas continentais e sobre paleoclimatologia continental, temas que a análise petrográfica de sílex tem limitado potencial.

A sílica da Formação Assistência deve ter tido origem química, ou seja, não é decorrente de retrabalhamentos ou re-deposição de bioclastos silicosos. Argilo-minerais ou cinzas vulcânicas são suas fontes mais prováveis. A silicificação dos nódulos e lentes dos níveis rítmicos ocorreu por substituição do dolomito em fase precoce da diagênese. Apesar de também ter substituído o carbonato precocemente, a sílica da Camada Evaporítica demonstrou mais claramente ter se originado de fluídos com soluções supersaturadas. A preservação dos micro-organismos em seu interior foi praticamente concomitante à substituição de dolomita por sílica. Os materiais extracelulares no substrato intensificaram a silicificação da matriz, tornando o sílex da Camada Evaporítica espesso.

Os EPS também promoveram a rápida preservação das paredes orgânicas, em muitos casos com pouca alteração da morfologia original. Os invólucros orgânicos,

atualmente carbonosos, resultam da preservação de moléculas mais resistentes localizadas nas bainhas extracelulares e nas paredes celulares, enquanto suas porções mais internas, hoje preenchidas por quartzo, são resultado da mineralização posterior de sílica nos espaços protoplasmáticos.

A precipitação de dolomita atualmente retida no sílex diagenético da Camada Evaporítica foi primária e resultou essencialmente da fossilização de micro-organismos. A presente pesquisa demonstrou como microfósseis dolomitizados podem ser muito úteis em reconstituições paleoambientais, pois para que fossem dolomitizados foi necessária combinação relativamente grande de condições: profundidades baixas; alta alcalinidade; hipersalinidade; elevada razão Mg^{2+}/Ca^{2+} ; abundância de EPS; condições anóxicas e silicificação precoce, porém parcial.

As feições microbianas nos minerais dolomíticos são importante registro em rocha que endossa o papel dos EPS e dos processos anóxicos na precipitação primária de dolomita sedimentar. A nucleação carbonática começou em bainhas extracelulares e geraram camadas externas que recobriria antigas superfícies coloniais ou células individuais. Em muitos casos, houve dolomitização protoplasmática em um segundo momento. A posterior substituição precoce e parcial por sílica englobou e reteve a dolomita microbiana na matriz quartzítica, o que deve ter evitado, de alguma forma, a posterior ação de agentes tafonômicos.

Ainda assim, a dolomitização de micro-organismos é, até o momento, um tema pouco explorado e com muitas nuanças que necessitam ser melhor compreendidas. Futuros experimentos que consigam reproduzi-lo com mais detalhes permitirão melhor entendimento, por exemplo, dos efeitos da dolomitização e do encapsulamento por sílica. De qualquer forma, os dados apresentados aqui abriram caminho para aprofundamentos nas discussões sobre "o problema da dolomita".

Por fim, ressalta-se que as variadas e muitas vezes nítidas feições microbianas no sílex da Camada Evaporítica, de natureza tanto silicosas quanto dolomíticas, têm potencial de auxiliar o reconhecimento de feições biogênicas suspeitas em outras unidades.

Referências Bibliográficas

- Ahn, S.; Lee, S. J. 2003. Meso Neoproterozoic bacterial microfossils from the Sukhaya Tunguska Formation of the Turukhansk Uplift, Russia. *Geosciences Journal*. 7 (3): 277-236.
- Alferes, C. L. F. 2007. A geoquímica orgânica da Formação Irati na área de São Mateus do Sul, Paraná. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Tese de Doutorado. 91p. Inédita
- Aloisi, G.; Gloter A.; Krüger, M.; Wallmann, K.; Guyot; F.; Zuddas, P. 2006. Nucleation of calcium carbonate on bacterial nanoglobules. *Geology*. 34: 1017– 1020.
- Altermann, W.; Kazmierczak, J. Oren, A.; Wright, D. T. 2006. Cyanobacterial calcification and its rock-building potential during 3.5 billion years of Earth history. *Geobiology*. 4: 147-166.
- Amaral, G. 1987. Paleogeografia da América do Sul no Fanerozóico e suas relações com a evolução da plataforma sul-americana. In: VI Simpósio Regional de Geologia. Rio Claro. Atlas. Rio Claro: SBG. São Paulo. 1: 243-261.
- Amaral, S. E. 1971. Geologia e petrologia da Formação Iratí (Permiano) no Estado de São Paulo. *Boletim IGA*. 2: 8 – 81.
- Amaral, S. E. 1975. Sobre os dolomitos e o processo da dedolomitização na Formação Irati Permiano do estado de São Paulo. *Boletim IG. Instituto de Geociências, USP*. 6: 21-32.
- Ambers, C. P.; Petzold, D. D. 1996. Geochemical and petrologic evidence of the origin and diagenesis of a Late Mississippian, supratidal dolostone. *Carbonates and Evaporites*. 11: 42-58.
- Anagnostidis, K.; Komárek, J. 1988. Modern approach to the classification system of cyanophytes, 3–Oscillatoriales. Archita Hydrobiology 80 Algological Studies. 50– 53: 327–472.

- Araújo-Barberena, D. C. 1993. Uma interpretação sobre o conhecimento paleoecológico e bioestratigráfico da Formação Irati. In: Resumos I Simpósio Cronoestratigrafia Bacia Paraná. Rio Claro: 64-70.
- Arvidson, R. S.; MacKenzie, F. T. 1999. The dolomite problem: Control of precipitation kinetics by temperature and saturation state. *American Journal of Science*. 299: 257–288.
- Ayllón-Quevedo, F.; Souza-Egipsy, V.; Sanz-Montero; M. E.; Rodríguez-Aranda J. P. 2007. Fluid inclusion analysis of twinned selenite gypsum beds from the Miocene of the Madrid basin, Spain. Implication on dolomite bioformation. *Sedimentary Geology*. 201: 212–230.
- Barghoorn, E. S.; Tyler, S.A. 1965. Microorganisms from the Gunflint chert. *Science*. 147: 563–577.
- Barghoorn, E. S.; Knoll, A. H.; Dembicki, H.; Meinschein, W. G. 1977. Variation in stable carbon isotopes in organic matter from the Gunflint Iron Formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 41: 425-430.
- Bartley, J. K. 1996. Actualistic taphonomy of cyanobacteria: Implications for the Precambrian fossil record. *Palaios*. 11: 571-586.
- Barton, H. A.; Northup, D. E. 2007. Geomicrobiology in cave environments: Past, current and future perspectives. *Journal of Cave and Karst Studies*. 69 (1): 163–178.
- Baschnagel, R. A. 1924. Some microfossils from the Onondaga Chert of central New York. *Buffalo Society Natural Science Bulletin*. 17 (3): 1-8.
- Batten, D. J.; Grenfell, H. R. 1996. *Botryococcus*. In: Jansonius, J., McGregori, D. C. (eds). Palynology: principles and applications. American Association of Stratigraphic Palynological Foundation. Dallas. 205–214.
- Benning, L. G.; Phoenix, V. R.; Yee, N.; Tobin, M. J. 2004a. Molecular characterization of cyanobacterial silicification using synchrotron infrared micro-spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 68:729–741.
- Benning, L. G.; Phoenix, V. R.; Yee, N.; Konhauser, K. O. 2004b. The dynamics of cyanobacterial silicification: an infrared micro-spectroscopic investigation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. (68): 743-757.
- Benning, L.G.; Phoenix, V.; Mountain, B. W. 2005. Biosilicification: the role of cyanobacteria in silica sinter deposition. In: LV SGM Symposium: Microorganisms

and Earth systems—advances in geomicrobiology. Cambridge, England. Keele University, Staffordshire, England. 131–150p.

- Benzerara, K.; Menguy, N.; Guyot, F.; Skouri, F.; Luca, G.; Barakat, M.; Heulin, T. 2004. Biologically controlled precipitation of calcium phosphate by *Ramlibacter tataouinensis*. *Earth and Planetary Science Letters*. 228: 439 – 449.
- Bernardi-Campesi, H.; Cevallos-Ferriz, S. R. S.; Chacón-Baca, E. 2004. Microfossil algae associated with Cretaceous stromatolites in the Tahahumara Formation, Sonora, México. *Cretaceous Research:* 25: 249-265.
- Birnbaum, S. J.; Wireman, J. W.; Borowski, R. 1989. Silica precipitation by the anaerobic sulphate reducing bacterium *Desulfovibrio desulfuricans*: effects upon cell morphology and implications for preservation. In: Crick, R. E. (ed.). Origin, Evolution, and Modern Aspects of Biomineralization in Plants and Animals. Plenum Press. New York. 507–516.
- Bontognali, T. R. R.; McKenzie, J. A.; Warthmann, R. J.; Vasconcelos, C. 2014. Microbially influenced formation of Mg-calcite and Ca-dolomite in the presence of exopolymeric substances produced by sulphate-reducing bacteria. *Terra Nova*. 26: 72-77.
- Bosak, T.; Newman, D. 2003. Microbial nucleation of calcium carbonate in the Precambrian. *Geology*. 31: 577–580.
- Braissant, O.; Cailleau, G., Dupraz C.; Verrecchia E. P. 2003. Bacterially induced mineralization of calcium carbonate in terrestrial environments: the role of exopolysaccharides and amino acids. *Journal of Sedimentary Research*. 73: 485– 490.
- Briggs, D. E. G.; Kear, A. J.; Martill, D. M.; Wilby, P. R. 1993. Phosphatization of softtissue in experiments and fossils. *Journal of the Geological Society, London*. 150: 1035-1038.
- Burn, D. J. 1982. A transmission electron microscope comparison of modern Botryococcus braunii with some microfossils previously referred to that species. Revista Española de Micropaleontologia. 14: 165-188.
- Bustillo, M. A.; Alonso-Zarza, A. M. A. 2007. Overlapping of pedogenesis and meteoric diagenesis in distal alluvial and shallow lacustrine deposits in the Madrid Miocene Basin, Spain. *Sedimentary Geology*. 198: 255-271.
- Butterfield, N. J. 1990. Organic preservation of non-mineralizing organisms and the taphonomy of the Burgess Shale. *Paleobiology*. 16: 272–286.

- Butterfield N. J.; Chandler F. W. 1992. Paleoenvironmental distribution of Proterozoic microfossils, with an example from the Agu Bay Formation, Baffin Island. *Palaeontology*. 35: 943–957.
- Calça, C. P.; Fairchild, T. R. 2005. Uso de lâminas delgadas na paleopalinologia da Formação Assistência (Subgrupo Irati), Permiano, Estado de São Paulo. In: Resumos IXX Congresso Brasileiro de Paleontologia. Aracaju. Meio Digital.
- Calça. C. P. 2008. Microbiota fóssil em sílex da Formação Assistência Subgrupo Irati, Permiano, Bacia do Paraná no estado de São Paulo. Universidade de São Paulo. Dissertação de Mestrado. 80p. Inédita.
- Calça, C. P.; Fairchild, T. R. 2012. Petrographic approach to the study of organic microfossils from the Irati Subgroup (Permian, Paraná Basin, Brazil). *Journal of South American Earth Sciences*. 35: 51-61.
- Calijuri, M. C.; Alves, M. S. A.; Santos, A. C. A. 2006. Cianobactérias e cianotoxinas em águas continentais. Rima. São Carlos. 109p.
- Canfield, D.E.; Raiswell, R. 1991. Carbonate precipitation and dissolution: Its relevance to fossil preservation. In: Allison, P. A.; Briggs, D. E. G. (eds.). Taphonomy: Releasing the data locked in the Fossil Record. Plenum. London. 411–453.
- Cao, R. J. 1985. The new data of algal microfossils from simian Doushantuo Formation. *Bulletin Tianjin Institute*. 12: 183-188. (em chinês)
- Castanier, S.; Le Metayer-Levrel, G.; Perthuisot, J. P. 1999. Ca-carbonates precipitation and limestone genesis - the microbiogeologist point of view. *Sedimentary Geology*. 126: 9–23.
- Cavagna, S; Clari, P.; Martire, L. 1999. The role of bacteria in the formation of cold seep carbonates: geological evidence from Monferrato Tertiary, NW Italy. *Sedimentary Geology*. 126: 253–270.
- Chafetz, H. S. 1986. Marine peloids: a product of bacterially induced precipitation of calcite. *Journal of Sedimentary Petrology*. 56: 812–817.
- Chmura, G. L. 1994 Palynomorph distribution in marsh environments in the modern Mississippi Delta plain. *Geological Society of America Bulletin*. 106: 705–714.
- Cole, D. I.; McLachlan, I. R. 1991. Oil potential of the Permian Whitehill Shale Formation in the main Karoo Basin, South Africa. In: Gondwana Seven Proceedings. São Paulo. 379–390.
- Collins, P. E. F.; Turner, S. D.; Cundy, A. B. 2001. High-resolution reconstruction of recent vegetation dynamics in a Mediterranean microtidal wetland: implication for

site sensitivity and paleoenvironmental research. *Journal of coastal research*. 17 (3): 684-693.

- Coutinho, J. M. V.; Hachiro, J. 2005. Distribution, mineralogy, petrography, provenance and significance of Permian ash-carrying deposits in the Paraná Basin. *Revista do Instituto de Geociências USP – Geologia USP, Série Científica*. 9: 29-36p.
- Daemon, R. F.; Quadros, L. P. 1970. Bioestratigrafia do Neopaleozóico da Bacia do Paraná. Anais do Congresso Brasileiro de Geologia. Brasília. 34: 355-412.
- De Deckker, P.; Last, W. M. 1888. Modern dolomite deposition in continental, saline lakes, western Victoria, Australia. *Geology*. 16: 29-32.
- De Deckker, P.; Last, W. M. 1889. Modern, non-marine dolomite in evaporitic playas of western Victoria, Australia. *Sedimentary Geology*. 64: 223-238.
- Deffeyes, K. S.; Lucia, F. J.; Weyl, P. K. 1965. Dolomitization of Recent and Plio-Pleistocene sediments by marine evaporite waters on Bonaire, Netherlands Antilles. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists. *Special Publication*. Tulsa.13:71-88.
- Degens, E. T.; Ittekkot, V. 1982. In situ metal staining of biological membranes in sediments. *Nature*. 298: 262–264.
- De Giovani, W. F.; Salati, E.; Marini; O. J.; Friedman, I. 1974. Unusual isotopic composition of carbonates from the Irati Formation, Brazil. *Geological Society of America Bulletin.* 85: 41-44.
- Deffeyes, K. S.; Lucia, F. J.; Weyl, P. K. 1965. Dolomitization of Recent and Plio-Pleistocene sediments by marine evaporite waters on Bonaire, Netherlands Antilles. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists. *Special Publication*. Tulsa.13:71-88.
- Degens, E. T.; Ittekkot, V. 1982. In situ metal staining of biological membranes in sediments. *Nature*. 298: 262–264.
- Deng, S.; Dong, H.; Lv, G.; Jiang, H.; Yu, B.; Bishop, M. 2010. Microbial dolomite precipitation using sulfate reducing and halophilic bacteria: results from Qinghai Lake, Tibetan Plateau, NW China. *Chemical Geology*. 278: 151–159.
- Dellazzana, J. G. 1976. Contribuição à palinologia da Formação Irati (Permiano) Rio Grande do Sul, Brasil. *Revista de la Asociación Paleontológica Argentina*. 8: 1-42.
- Derenne, S.; Metzger, C.; Largeau, C.; Van Bergen, P. F.; Gatellier, J. P.; Damsté, J. S.S.; Leeuw, J. W.; Berkaloff, C. 1992. Similar morphological and chemical

variations of Gloeocapsomorpha prisca in Ordovician sediments and cultured *Botryococcus braunii* as a response to changes in salinity. *Organic Geochemistry*.19: 299-312.

- Diver, W. L.; Peat, C. J. 1979. On the interpretation and classification of Precambrian organic-walled microfossils. *Geology*. 7: 401-404.
- Donaldson, C. H. 1976. An experimental investigation of olivine morphology. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 57: 187–213.
- Dong, G.; Morrison, G., Jairet S. 1995. Quartz textures in epithermal veins, Queenslandclassification, origin, and implication. *Economic Geology*. 90: 1841-1856.
- Dong, L.; Xiao, S.; Shen, B.; Zhou, C.; Li, G.; Yao, A. 2009. Basal Cambrian microfossils from the Yangtze Gorges area (South China) and the Aksu area (Tarim Block, Northwestern China). Journal od Paleontology. 83 (1): 30-44.
- Douglas, A. G.; Damsté, J. S. S.; Fowler, M. G.; Eglinton; T. I., Leeuw; J. W. 1991. Unique distributions of hydrocarbons and sulphur compounds released by flash pyrolysis from the fossilized alga *Gloeocapsomorpha prisca*, a major constituent in one of four Ordovician kerogens. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 55: 275–291.
- Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G. 1982. Light scattering in graphite intercalation compounds. In: Cardona, M.; Guntherodt, G. (eds.). Light Scattering in Solids III. Springer. Berlin. 6: 423-480.
- Dunbar, N. W.; Jacobs, G. K.; Naney, M. T. 1995. Crystallization processes in an artificial magma: variations in crystal shape, growth rate and composition with melt cooling history. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 120: 412–425.
- Dupraz, C.; Reid, P. R.; Braissant, O.; Decho, A. W.; Norman, R. S.; Visscher, P. T.; 2009. Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats. *Earth-Science Reviews*. 96: 141–162.
- Egipsy, V. S.; Wierzchos, J., Ascaso, C., Nealson, K. H. 2005. Mg–silica precipitation in fossilization mechanisms of sand tufa endolithic microbial community, Mono Lake (California). *Chemical Geology*. 217: 77–87.
- El-Sayed, M. I.; Fairchild, I. J.; Spiro, B. 1991.Kuwaiti dolocretes: petrology, geochemistry and groundwater origin. *Sedimentary Geology*. 73: 59–75.
- El-Sayed, M. I. 1997. Quaternary dolocretes from Al-Ain, UAE: field investigation, petrography and genesis. *Egypt Journal of Geology*. 41: 1–29.

- Eugene, A. S.; Lloyd, R. M.; Ginsburg, R. N. 1969. Anatomy of a modern carbonate tidal-flat, Andros Island, Bahamas. *Journal of Sedimentary Petrology*. 39 (3): 1202-1228.
- Fairchild, T. R.; Schopf, J. W.; Folk, R. L. 1973. Filamentous algal microfossils from the Caballos Novaculite, Devonian of Texas. *Journal of Paleontology*. 47: 946-952.
- Fairchild, T. R.; Schopf, J. W.; Shenmiller, J.; Guimarães, E. M.; Simonetti, C.;
 Edwards, M. D.; Lagstein, A.; Li, X.; Pabst, M.; Melo Filho, L. S. 1995.
 Microfósseis proterozóicos da parte ocidental do Cráton do São Francisco, Brasil.
 In: V Simpósio de Geologia do Centro-Oeste. Goiânia. Anais. 78-79.
- Faure, F.; Arndt, N.; Libourel, G. 2006. Formation of spinifex texture in komatiites: an experimental study. *Journal of Petrology*: 47: 1591–1610.
- Faure, K.; Cole, D. 1999. Geochemical evidence for lacustrine microbial blooms in the vast Permian Main Karoo, Paraná, Falkland Islands and Huab basins of southwestern Gondwana. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 152: 189-213.
- Félix, C. M. 2012. Nova abordagem para o tratamento taxonômico de determinadas espécies de palinomorfos do paleozóico superior do gondwana, com ênfase na Bacia Do Paraná, Brasil. Tese de Doutoramento, 206p. Inédita.
- Ferris, F. G.; Fyfe, W. S.; Beveridge; T. J. 1988. Metallic ion binding by *Bacillus subtilis*: implications for the fossilization of microorganisms. *Geology*. 16: 149–152.
- Flügel, E. 2004. Microfacies of carbonates rocks. Springer, Berlin. 976 pp.
- Folk, R. L.; Land, L. S. 1975. Mg/Ca Ratio and Salinity: two controls over crystallization of dolomite. *American Association of Petroleum Geological Bulletin*. 59 (1): 60-68.
- Foster, C. B.; Reed, J. D.; Wicander, R. 1989. *Gloeocapsomorpha prisca* Zalessky 1917: A new study. Part I: Taxonomy, geochemistry, and paleoecology. *Geobios*. 22: 735-759.
- Foster, C. B.; Reed, J. D.; Wicander, R. 1990. *Gloeocapsomorpha prisca* Zalessky 1917: A new study. Part II: Origin of kukersite, a new interpretation. *Geobios*. 23(2): 133-140.
- Foucher, F.; Westall, F. 2013. Raman imaging of metastable opal in carbonaceous Microfossils of the 700–800 Ma Old Draken Formation. *Astrobiology*. 13 (1): 57-67.

- Fowler, M. G.; Douglas, A. G. 1984. Distribution and structure of hydrocarbons in four organic-rich Ordovician rocks. *Organic Geochemistry*. 6: 105-114.
- Fowler, M. G.; Stasiuk, L. D.; Hearn, M.; Obermajer, M. 2004. Evidence for *Gloeocapsomorpha prisca* in Late Devonian source rocks from southern Alberta, Canada. *Organic Geochemistry*. 35: 425-441.
- Francis, S.; Margulis, L.; Barghoorn, E. S. 1978. On the experimental silicification of microorganisms, II. On the time of appearance of eukaryotic organisms in the fossil record. *Precambrian Research*. 6: 65-100.
- Gaucher, C.; Sprechmann, P.; Schipilov, A. 1996. Upper and Middle Proterozoic sedimentary sequences of the Nico Pérez Terrane of Uruguay: Lithostratigraphic units, paleontology, depositional environment and correlations. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Abhandlungen*. 199: 339-367.
- Golubić, S. 1976. Taxonomy of extant stromatolites-building cyanophytes. In: Walter M.R. (ed.). Stromatolites. Developments in Sedimentology. Elsevier Scientific Publishing Company. Amsterdam. 127-140.
- Golubić S, Seong-Joo L, Browne K. M. 2000. Cyanobacteria: architects of sedimentary structures. In: Microbial Sediments (eds Riding R.E., Awramik S.M.). Springer-Verlag, Berlin, pp. 57–67.
- Gradstein, F. M.; Ogg, J. G.; Smith, A. G. 2004. A Geologic Time Scale. *Episodes*. 27 (2): 83-100.
- Greensmith, J. T. 1989. Siliceous deposits. In: Folk R. L. (ed.). Petrology of Sedimentary Rocks. Academic Press. London. 2: 153-163.
- Grey, K., Sugitani, K. 2009. Palynology of Archean microfossils (c. 3.0 Ga) from the Mount Grant area, Pilbara Craton, Western Australia: Further evidence of biogenicity. *Precambrian Research*. 173: 60–69.
- Gunatilaka, A. 1987. The dolomite problem in the light of recent studies. *Modern Geology*. 11: 311-324.
- Gunatilaka, A. 1989. Spheroidal dolomites--origin by hydrocarbon seepage. *Sedimentology*. 36: 701-710.
- Guy-Ohlson, D. 1992. Botryococcus as an aid in the interpretation of palaeoenvironment and depositional processes. Review of Palaeobotany and Palynology. 71: 1-15.

- Hachiro, J. 1991. Litotipos, associações faciológicas e sistemas deposicionais da Formação Irati no Estado de São Paulo. Universidade de São Paulo. Dissertação de Mestrado. 175p. Inédita.
- Hachiro J.; Coimbra, A. M.; Matos, S. L. F. 1993. O caráter cronoestratigráfico da unidade Iratí. In: Resumos. 1º Simpósio sobre cronoestratigrafia da Bacia do Paraná -IGCE/UNESP. 62-63.
- Hachiro, J. 1996. O Subgrupo Irati (Neopermiano) da Bacia do Paraná. Universidade de São Paulo. Tese de Doutoramento, 196p. Inédita.
- Hachiro, J.; Coutinho, J. M. V. 2005. Distribution, Mineralogy, Provenance and Significance of Permian Ash-Carrying Deposits in the Paraná Basin, Brazil. *Geologia USP. Série Científica*. 5 (1): 29-39, 2005.
- Hesse, R. 1990a. Origin of chert: Diagenesis of biogenic siliceous sediments. In: Mcilreath, I. A.; Morrow, D. W. (eds.). Diagenesis. Geoscience Canada Reprint Series. Ottawa.4: 227-251.
- Hesse, R. 1990b. Silica diagenesis: Origin of inorganic and replacement cherts. In: Mcilreath, I. A.; Morrow, D. W. (eds.). Diagenesis. Geoscience Canada Reprint Series. Ottawa. 4: 253-275.
- Hofmann, H. J. 1976. Precambrian microbiota, Belcher Islands, Canada: significance and systematics. *Journal of Paleontology*. 50: 1040-1073.
- Hofmann, H. J.; Jackson, G. D. 1991. Shelf-facies microfossils from the Uluksan Group (Proterozoic Bylot Supergroup), Baffin Island, Canada. *Journal of Paleontology*. 65 (3): 361-382.
- Holz, M.; França, A. B.; Souza. P. A.; Iannuzzi, R.; Rohn, R. 2009. A stratigraphic chart of the Late Carboniferous/Permian succession of the eastern border of the Paraná Basin, Brazil, South America. *Journal of South American Earth Sciences*. 29: 381-399.
- Hopkins, J. A.; McCarthy, F. M. G. 2002. Post-depositional palynomorph degradation in quaternary shelf sediments: a laboratory experiment studying the effects of progressive oxidation. *Palynology*. 26: 167-184.
- Horodyski, R. J.; Vonder Haar, S. 1975. Recent calcareous stromatolites from Laguna Mormona (Baja Califórnia) Mexico. *Journal of Sedimentary Petrology*. 45 (4): 894-906.

- Horodyski, R. J.; Bloeser, B., Haar, V. S. 1977. Laminated algal mats from a coastal lagoon, Laguna Mormona, Baja California, Mexico. *Journal of Sedimentary Petrology*. 47 (2): 680-696.
- Horsthemke, E.; Ledendecker, S.; Porada, H. 1990. Depositional environments and stratigraphic correlation of the Karroo Sequence in northwestern Damaral. *Communications of the Geological Survey of Namibia*. 6: 63-73.
- Hugo, R. C.; Candy, S. L.; Smythe, W. 2011. The role of extracellular polymeric substances in the silicification of *Calothrix*: Evidence from microbial mat communities in hot springs at Yellowstone National Park, USA. *Geomicrobiology Journal*. 28 (8): 667-675.
- Igisu, M.; Nakashima S.; Ueno, Y.; Awramik, S. M.; Maruyama S. 2006. *In situ* infrared microspectroscopy of 850 million-year-old prokaryotic fossils. *Applied Spectroscopy*. 60 (10): 1111-1120.
- Iler, R. K. 1979. The chemistry of silica. John Wiley & Sons. New York. 687p.
- Illing, L. V.; Wells, A. J.; Taylor; J. C. M. 1965. Penecontemporary dolomite in the Persian Gulp. In: Pray, L. C.; Murray, R. C. (eds.). Dolomitization and Limestone Diagenesis, a Symposium. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Special Publication. Tulsa. 13: 89-111.
- Jones, G. D.; Xiao, Y. 2005. Dolomitization, anhydrite cementation, and porosity evolution in a reflux system: Insights from reactive transport models. *Bulletin American Association of Petroleum Geologists*. 89 (5): 577–601.
- Kah, L. C.; Riding R. 2007. Mesoproterozoic carbon dioxide levels inferred from calcified cyanobacteria. *The Geological Society of America*. 9: 799–802.
- Khalaf, F. I. 1990. Occurrence of phreatic dolocrete within Tertiary clastic deposits of Kuwait, Arabian Gulf. Sedimentary Geology. 68: 223–39.
- Kelman, R.; Feist, M.; Trewin, N. H.; Hass, H. 2004. Charophyte algae from the Rhynie chert. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences*. 94: 445–455.
- Kenward, P. A.; Goldstein, R. H.; Gonzalez, L. A.; Roberts, J. A. 2009. Precipitation of low-temperature dolomite from an anaerobic microbial consortium: the role of methanogenic Archaea. *Geobiology*. 7 (5): 556–565.
- Kidder, D. L.; Erwin, D. H. 2001. Secular distribution of biogenic silica through the Phanerozoic: Comparison of silica-replaced fossils and bedded cherts at the series level. *Journal of Geology*. 109: 509-522.

- Knauth, L. P. 1994. Petrogenesis of chert. In: Heavey, P. J.; Prewitt, C. T.; Gibbs, G. V. (eds.). Silica, physical behavior, geochemistry and materials applications. Mineralogical society of America. Chelsea. 233-256.
- Knoll, A. H.; Golubić, S. 1979. Anatomy and taphonomy of a Precambrian algal stromatolite. *Precambrian Research*. 10: 115-151.
- Knoll, A. H. 1982. Microfossils from the Late Precambrian Draken conglomerate, NY Frienland, Svalbard. *Journal of Paleontology*. 56 (3): 755-790.
- Knoll, A. H.; Swett, K.; Burkhardt, E. 1989. Paleoenvironmental distribution of microfossils and stromatolites in the Upper Proterozoic Backlundtoppen Formation, Spitsbergen. *Journal of Paleontology*. 63: 129–145.
- Knoll, A. H.; Swett, K.; Mark, J. 1991. Paleobiology of Neoproterozoic tidal flat/lagoonal complex: the Draken Conglomerate Formation, Spitsbergen. *Journal of Paleontology*. 65: 531-569.
- Knoll, A. H.; Fairchild, I. J.; Swett, K. 1993. Calcified microbes in Neoproterozoic carbonates: Implications for our understanding of the Proterozoic/Cambrian transition: *Palaios*. 8: 512–525.
- Knoll, A. H. 1996. Archean and Proterozoic paleontology. In: Jansonius, J.; Mcgregor,D. C. (eds.). Palynology: Principles and Applications. American Association of Stratigraphic Palynological Foundation. Dallas. 51-80.
- Knoll, A. H. 2003. Biomineralization and Evolutionary History. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 54 (1): 329-356.
- Komárek, J.; Anagnostidis, K.1986. Modern approach classification system of cyanophytes, 2-Chroococcales fúr Hydrobiologie/Algological Studies. 43: 157-226.
- Konhauser, K. O., Jones, B.; Phoenix, V. R.; Ferris, G.; Renau, R. W. 2004. The Microbial Role in Hot Spring Silicification. *Ambio.* 33: 552–558.
- Krause, S.; Liebetrau, V.; Gorb, S.; Sánchez-Román, M.; McKenzie, J. A.; Treude, T. 2012. Microbial nucleation of Mg-rich dolomite in exopolymeric substances under anoxic modern seawater salinity: New insight into an old enigma. *Geology*. 40: 587-590.
- Krauskopf, K. B.; Bird, D. K. 1995. Introduction to Geochemistry. McGraw-Hill. New York. 647p.
- Kremer, B. 2006. Mat-forming coccoid cyanobacteria from early Silurian marine deposits of Sudetes, Poland. *Acta Palaeontologica Polonica*. 51 (1): 143–154.

- Kremer, B.; Kazmierczak, J.; Łukomska-Kowalczyk, M; Kempe, S. 2012. Calcification and silicification: fossilization potential of cyanobacteria from stromatolites of Niuafo'ou's caldera lakes (Tonga) and implications for the early fossil record. *Astrobiology*. 12 (6): 535-548.
- Krylov, I. N.; Tikhomirova, N. S. 1998. On the formation of siliceous microfossils. *Paleontological Journal*. 3: 1-8.
- Kumar, S.; Pandey, S. K. 2008. Discovery of organic-walled microbiota from the blackbedded chert, Balwan Limestone, the Bhander Group, Lakheri area, Rajasthan. *Research Communications*. 94 (6): 797-800.
- Kudryavtsev, A. B.; Schopf, J. W.; Agresti, D. G.; Wdowiak, T. J. 2001. In situ laser-Raman imagery of Precambrian microscopic fossils. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 98 : 823–826.
- Kyle, J. E.; Schroeder, P. A.; Wiegel, J. 2007. Microbial silicification in sinters from Two Terrestrial Hot Springs in the Uzon Caldera, Kamchatka, Russia. *Geomicrobiology Journal*. 24: 627–641.
- Lages, L. C. 2004. A Formação Irati (Grupo Passa Dois, Permiano, Bacia do Paraná) no Furo de Sondagem Fp-01-PR (Sapopema, PR). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado. 117p. Inédita.
- Lalonde, S. V.; Konhauser, K. O.; Reysenbach, A. E.; Ferris F. G. 2005. The experimental silicification of Aquificales and their role in hot spring sinter formation. *Geobiology*. 3: 41–52.
- Lalonde, S. V.; Smith, D. S.; Owttrim, G. W.; Konhauser, K. O. 2008a. Acid-base properties of cyanobacterial surfaces I: influences of growth phase and nitrogen metabolism on surface reactivity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 72: 1257– 1268.
- Lalonde, S. V.; Smith, D. S.; Owttrim, G. W.; Konhauser, K. O. 2008b. Acid-base properties of cyanobacterial surfaces II: silica as a chemical stressor influencing cell surface reactivity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 72:1269–1280.
- Land, L. S., 1998. Failure to precipitate dolomite at 25 °C from dilute solution despite 1000-fold oversaturation after 32 years. *Aquatic Geochemistry*. 4: 361-368.
- Last, W. M. 1992. Petrology of modern carbonate hardgrounds from East Basin Lake, a saline maar lake, southern Australia. *Sedimentary Geology*. 81: 215-229.

- Last, F. M.; Last, W. M.; Halden, N. M. 2012. Modern and late Holocene dolomite formation: Manito Lake, Saskatchewan, Canada. *Sedimentary Geology*. 281: 222– 237.
- Leo, R. F.; Barghoorn, E. S. 1976. Silicification of wood. Harvard University Botanical Museum Leaflets. 25: 1–29.
- Lespade, P., Al-Jishi, R., Dresselhaus, M. S. 1982. Model for Raman scattering from incompletely graphitized carbons. *Carbon*. 5: 427–431.
- Lindtke, J.; Ziegenbalg, S. B.; Brunner, B.; Rouchy, J. M.; Pierre, C.; Peckmann, J. 2011. Authigenesis of native sulphur and dolomite in a lacustrine evaporitic setting (Hellín Basin, Late Miocene, SE Spain). *Geological Magazine*. 1484: 655-669.
- Lo, S. C., 1980. Microbial fossils from the lower Yudoma Suite, earliest Phanerozoic, eastern Siberia. *Precambrian Research*. 13: 109-166.
- Lofgren, G. 1974. An experimental study of plagioclase crystal morphology; isothermal crystallization. *American Journal of Science*. 274: 243–273.
- Lucia, F. J. 2007. Dolostone reservoirs. In: Lucia, F. J. Carbonate Reservoir Characterization. *An Integrated Approach. Springer. Austin.* 217-296.
- Maliva, R. G.; Knoll, A. H.; Siever, R. 1989. Secular change in chert distribution: A reflection of evolving biological participation in the silica cycle. *Palaios*. 4: 519-532.
- Marin-Carbonne, J.; Faure, F.; Chaussidon, M.; Jacob, D.; Robert, F. 2013. A petrographic and isotopic criterion of the state of preservation of Precambrian cherts based on the characterization of the quartz veins. *Precambrian Research*. 231: 290– 300.
- Marshall, C. P.; Javaux, E. J.; Knoll, A. H.; Walter, M. R. 2005. Combined micro-Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy and micro-Raman spectroscopy of Proterozoic acritarchs: a new approach to palaeobiology. *Precambrian Research*. 138: 208–224.
- Marshall, C. P.; Edwards, H. G. M.; Jehlicka, J. 2010. Understanding the application of raman spectroscopy to the detection of traces of life. *Astrobiology*. 10: (2): 229-243.
- Martins-Neto, R. G. 2001. Review of some Crustacea (Isopoda and Decapoda) from Brazilian deposits (Paleozoic, Mesozoic and Cenozoic) with descriptions of new taxa. Acta Geologica Leopoldensia. 24 (52) 237-254.

- Maynard, J.B.; Chocyk-Jaminski, M., Gaines, R.R., Huff, W.D.; Krekeler, M.P.; Prokopenko, M.; Summers, A. M. 1996. Bentonites in the Late Permian Tatarian Irati Formation of Brazil; geochemistry and potential for stratigraphic correlation, Abstract Programs. Geological Society of America. 28: 280p.
- McArthur, A. N.; Cas, R. A. F.; Orton, G. J. 1998. Distribution and significance of crystalline, perlitic and vesicular textures in the Ordovician Garth Tuff (Wales). *Bulletin of Volcanology*. 60: 260–285.
- McKenzie, J. A. 1991. The dolomite problem: An outstanding controversy. In: Müller,D. W.; McKenzie, J. A.; Weissert, H. (eds.). Controversies in modern geology: Evolution of geological theories in sedimentology, Earth history and tectonics: London. Academic Press. p. 37–54.
- Mendelson, C. V.; Schopf, J. W. 1982. Proterozoic Microfossils from the Sukhaya Tunguska, Shorikha, and Yudoma Formations of the Siberian Platform, USSR. *Journal of Paleontology*. 56 (1): 42-83.
- Menéndez, C. A. 1976. Contenido palinologico de estratos permicos com "Mesosaurus" de Rio Claro, São Paulo, Brasil. Revista del Museo Argentino de Ciencias Naturales "Bernardino Rivadavia" Paleontologia. 2 (1): 1-30.
- Mera, M. U.; Beveridge, T. J. 1993. Mechanism of silicate binding to the bacterial cell wall in *Bacillus subtilis*. *Journal of Bacteriology*. 175: 1936-1945.
- Mernagh, T. P.; Cooney, R. P.; Johnson, R. A. 1984. Raman spectra of graphon carbon black. *Carbon*. 22: 39–42.
- Merz, M. U. E.; Zankl, H.; 1993. The influence of the sheath on carbonate precipitation by cyanobacteria. *Bolletino Della Società Paleontologica Italiana*. *Special Volume*.1: 325–331.
- Merz, M. U. E. 1992. The biology of carbonate precipitation by cyanobacteria. *Facies*. 26: 81–102.
- Mezzalira, S.; Martins Neto R. G., 1992. Novos crustáceos do Paleozóico do Estado de São Paulo, com descrição de novos taxa. *Acta Geológica Leopoldensia*. 36 (15): 49-66.
- Milani, E. J.; França, A. B.; Schneider, R. L. 1994. Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da PETROBRÁS*. 8: 69-82.
- Milani, E. J.; Ramos V. 1998. Orogenias paleozóicas no domínio sul-ocidental do Gondwana e os ciclos de subsidência da Bacia do Paraná. *Revista Brasileira Geociências*. 28 (4): 473-484.

- Milani, E. J.; Thomaz Filho, A. 2000. Sedimentary Basins of South America. In: XXXI International Geological Congress. Tectonic Evolution of South America. Rio de Janeiro. 1: 389-449.
- Milani, E. J.; Melo, J. H. G.; Souza, P. A.; Fernandes, L. A.; França, A. B. 2007. Bacia do Paraná. *Boletim de Geociências da PETROBRAS*. 5 (2): 265-287.
- Moczydłowska, M.; Willman S. 2009: Ultrastructure of cell walls in ancient microfossils as a proxy to their biological affinities. *Precambrian Research*. 173: 27–38.
- Nielsen, P.; Swennen, R.; Dickson, J. A. D.; Fallick A. E.; Keppens E. 1997. Spheroidal dolomites in a Visean karst system—bacterial induced origin?. *Sedimentology*. 44 1: 177–195.
- Nguyen, R. T.; Harvey H. R. 2003. Preservation via macromolecular associations during *Botryococcus braunii* decay: proteins in the Pula kerogen. *Organic Geochemistry*. 34: 1391–1403.
- Nyberg, A. V.; Schopf, J. W. 1984. Microfossils in stromatolitic cherts from the Upper Proterozoic Min'yar Formation, Southern Ural Mountains, USSR. *Journal of Paleontology*. 58: 738-77.
- O'Brien, G. W.; Harris, J. R.; Milnes, A. R.; Veeh, H. H. 1981. Bacterial origin of East Australian continental Margie phosphorites. *Nature*. 249: 442-444.
- Oehler, J. H. 1976. Experimental studies in Precambrian paleontology: structural and chemical changes in blue-green algae during simulated fossilization in synthetic chert. *Bulletin of the Geological Society of America*. 87: 117-129.
- Oehler, D. K. 1977. Pyrenoid-like structures in Late Precambrian algae from the Bitter Springs Formation of Australia. *Journal of Paleontology*. 51: 885-901. 2 (4): 269-309.
- Oehler, D. Z. 1978. Microflora of the middle Proterozoic Balbirini Dolomite (McArthur Group) of Australia. *Alcheringa*. 2(4): 269-309.
- Oelofsen, B.W.; Araújo, D. C. 1983. Palaecological implications of the distribution of mesosaurid reptiles in the Permian Irati sea (Parana Basin), South America. *Revista Brasileira de Geociências*. 13 (1): 1-6.
- Oelofsen, B. W.; Araújo, D. C. 1987. Mesosaurus tenuidens and Stereosternum tumidum from the Permian Gondwana of both Southern African and South America. South African Journal of Science. 83: 370-372.

- Orange, F.; Westall, F.; Disnar, J. R.; Prieur, D.; Bienvenu, N.; Romancer; M. L. E.; Défarge, C. H. 2009. Experimental silicification of the extremophilic Archaea *Pyrococcus abyssi* and *Methanocaldococcus jannaschii*: applications in the search for evidence of life in early Earth and extraterrestrial rocks. *Geobiology*. 7(4): 403-18.
- Orange, F.; Disnar, J. R.; Westall, F.; Prieur, D.; Baillif, P. 2011. Metal cation binding by the hyperthermophilic microorganism, *Archaeamethanocaldococcus jannaschii*, and its effects on silicification. *Palaeontology*. 54 (5): 953–964.
- Orange, F.; Lalonde, S. V.; Konhauser, K. O. 2013. Experimental simulation of evaporation-driven silica sinter formation and microbial silicification in hot spring systems. *Astrobiology*. 13 (2): 163-176.
- Orué, D. 1996. Síntese da geologia do Paraguai Oriental, com ênfase para o magmatismo alcalino associado. Universidade de São Paulo. Dissertação de Mestrado. 163p. Inédita.
- Ottone, E. G.; Toro, B. A.; Waisfeld, B. G. 1992. Lower Ordovician palynomorphs from the Acoite Formation, northwestern Argentina. *Palynology*. 16: 93-116.
- Pasteris, J. D.; Wopenka, B. 1991. Raman spectra of graphite as indicator of degree of metamorphism. *Journal of the Mineralogical Association of Canada*. 29 (1): 1-9.
- Pasteris, J. D.; Wopenka, B. 2003. Necessary, but not sufficient: Raman identification of disordered carbon as a signature of ancient life. *Astrobiology*. 3 (4): 727-738.
- Pedone, B. A.; Folk, R. L. 1996. Formation of aragonite cement by nannobacteria in the Great Salt Lake, Utah. *Geology*. 24: 763-765.
- Pentacost, A.; Riding, R. 1986. Calcification in cyanobacteria. In: Leadbeater, B. S. C.; Riding, R. (eds.). Biomineralization in lower plants and animals. Clarendon Press. Oxford. 30: 73-90.
- Petersen, H. I.; Rosenberg, P.; Nytoft, H. P. 2008. Oxygen groups in coals and alginiterich kerogen revisited. *International Journal of Coal Geology*. 74: 93–113.
- Petri, S.; Fulfaro, V. J. 1983. Geologia do Brasil (Fanerozóico). T. A. Queiroz EDUSP, São Paulo. 631 p.
- Phoenix, V. R.; Adams, D. G.; Konhauser, K. O. 2000. Cyanobacterial viability during hydrothermal biomineralization. *Chemical Geology*. 169: 329-338

- Phoenix, V. R.; Bennett, P.C.; Engel, A. S.; Tyler, S, W.; Ferris, F. G. 2006. Chilean highaltitude hot-spring sinters: a model system for UV screening mechanisms by early Precambrian cyanobacteria. *Geobiology*. 4:15–28.
- Phoenix V. R.; Konhauser, K. O. 2008. Benefits of bacterial biomineralization. *Geobiology*. 6:303–308.
- Pratt, B. R. 2002. Calcification of cyanobacterial filaments: *Girvanella* and the origin of lower Paleozoic lime mud. *Geology*. 29: 763-766.
- Premaor, E.; Fischer, T. V.; Souza, P.A. 2006. Palinologia da Formação Irati (Permiano Inferior da Bacia do Paraná), em Montividiu, Goiás, Brasil. *Revista Brasileira de Paleontologia*. 8 (2): 221-230.
- Rao, V. P.; Kessarkar, P.M.; Krumbein, W.E.; Krajewski, K.P.; Scheider, R. J. 2003. Microbial dolomite crusts from the carbonate platform off western India. *Sedimentology*. 50: 819-830.
- Rao, V. P.; Hegner, E.; Naqvi, S. W.; Kessarkar, P. M.; Ahmad, S. M.; Raju, D. S. 2007. Miocene phosphorites from the Murray Ridge, northwestern Arabian Sea. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 260 (3-4): 347-358.
- Reed, J. D.; Illich, H. A.; Horsfield, B. 1986. Biochemical evolutionary significance of Ordovician oils and their sources. *Organic Geochemistry*. 10: 347-358.
- Ricardi-Branco, F.; Caires, E.; Silva, A. M. 2009. Giant stromatolite field of Santa Rosa de Viterbo, State of São Paulo Excellent record of the Irati Permian sea coastal environment, Paraná basin. In: Winge, M.; Schobbenhaus, C.; Souza, C. R. G; Fernandes, A. C. S.; Berbert-Born, M.; Queiroz, E. T.; Campos, D. A. (orgs.). Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil. 1º ed. SIGEP 125. Brasília: 2: 371-380.
- Riding, R. 1991. Calcified cyanobacteria. In: Riding R. (ed.). Calcareous algae and stromatolites. Springer-Verlag. Berlin. 55-87.
- Riding, R. 2000. Microbial carbonates: the geological record of calcified bacterial–algal mats and biofilms. *Sedimentology*. 47 (no. suppl.): 179–214.
- Riech, V.; Von Rad; U. 1979. Silica diagenesis in the Atlantic Ocean: diagenetic potential and transformations. In: Talwani, M.; Hay, W.; Ryan, W. B. F. (eds). Deep Drilling Results in the Atlantic Ocean: Continental Margins and Paleoenvironment. American Geophysic Union. Washington. 3: 315-340.
- Rivadeneyra, M. A.; Paraga J.; Delgado, G.; Ramos-Coemenzana A.; Delgado G. 2004. Biomineralization of carbonates by Halobacillus trueperi in solid and liquid media with different salinities. *FEMS Microbiology Ecology*. 48: 39-46.

- Roberts, J. A.; Bennett, P. C.; Gonzalez, L. A.; Macpherson, G. L.; Milliken, K. L.; 2004. Microbial precipitation of dolomite in methanogenic groundwater. *Geology*. 32 (4), 277-280.
- Rocha-Campos, A.C.; Basei, M.A.S.; Nutman, A.P.; Santos, P.R. 2007. SHRIMP U–Pb zircon ages of the late Paleozoic sedimentary sequence, Paraná Basin, Brazil. In: Boletim de Resumos. IV Simpósio Sobre Cronoestratigrafia da Bacia do Paraná. Armação de Búzios, 33-33.
- Rocha-Campos, A. C.; Basei, M. A.; Nutman, A. P.; Kleiman, L. E.; Varela, R.; Llambias, E.; Canile, F. M.; Rosa, O. C. R. 2011. 30 million years of Permian volcanism recorded in the Choiyoi igneous province (W Argentina) and their source for younger ash fall deposits in the Paraná Basin: SHRIMP U–Pb zircon geochronology evidence. *Gondwana Research*. 19: 509–523
- Rohn, R.; Lages, L.C.; Penatti, J. R. R. 2003. Litofácies da Formação Irati no furo de sondagem FP-01-PR (Permiano, borda leste da Bacia do Paraná). Resumos. II Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo & Gás. Rio de Janeiro. 1: 1-6.
- Sánchez-Román, M.; McKenzie, J. A.; Luca, A. R. W.; Rivadeneyra, M. A.; Vasconcelos, C. 2009. Presence of sulfate does not inhibit low-temperature dolomite precipitation. *Earth and Planetary Science Letters*. 285: 131–139.
- Sánchez-Román, M.; Romanek, C. S.; Fernández-Remolar, D. C.; Sánchez-Navas A.; McKenzie J. A.; Pibernat, R. A.; Vasconcelos, C. 2011. Aerobic biomineralization of Mg-rich carbonates: Implications for natural environments. *Chemical Geology*. 281: 143–150.
- Santos, R. V.; Souza, P. A.; Alvarenga, C. J. S.; Dantas, E. L.; Pimentel, M. M.; Oliveira, C. G.; Laury, M. A. 2006. Shrimp U–Pb zircon dating and palynology of bentonitic layers from the Permian Irati Formation, Paraná Basin, Brazil. *Gondwana Research*. 9: 456-463.
- Sanz-Montero, M. E.; Rodríguez-Aranda, J. P.; Cura, M. A. G. 2008. Dolomite-silica stromatolites in Miocene lacustrine depositsfrom the Duero Basin, Spain: the role of organotemplates in the precipitation of dolomite. *Sedimentology*. 55: 729–750.
- Sanz-Montero, M. E.; Rodríguez, J. P.; Cura, M. A. G. 2009. Bioinduced precipitation of barite and celestite in dolomite microbialites. Examples from Miocene lacustrine sequences in the Madrid and Duero Basins, Spain. *Sedimentary Geology*. 222: 138-148.

- Schneider, R. L.; Mühlmann, H.; Tommasi, E.; Medeiros, R. A.; Daemon, R. F.; Nogueira, A. A. 1974. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In: Anais. XXVIII Congresso Brasileiro de Geologia. Porto Alegre. São Paulo. 1: 41-65.
- Schieber, J. 2002. Sedimentary pyrite: A window into the microbial past. *Geology*. 30: 531-534.
- Schopf, J. W. 1968. Microbiota of the Bitter Springs Formation, Late Precambrian, central Australia. *Journal of Paleontology*. 42. 651-688.
- Schopf, J. W.; Blacic, J. M. 1971. New microorganisms from the Bitter Springs Formation Late Precambrian of the north-central Amadeus Basin, Australia. *Journal* of Paleontology. 45: 925-961.
- Schopf, J. W. 1992a. Proterozoic prokaryotes: affinities, geologic distribution, and evolutionary trends. In: Schopf, J. W.; Klein, C. (eds.). The Proterozoic Biosphere: a Multidisciplinary Study. Cambridge University Press. New York. 195-218.
- Schopf, J. W. 1992b. Informal revised classification of Proterozoic microfossils. In: Schopf, J. W.; Klein, C. (eds.). The Proterozoic Biosphere: a multidisciplinary study. Cambridge University Press. New York. 1119-1167.
- Schopf, J. W. 1995. Ritmo e modo da evolução microbiana pré-cambriana. *Estudos Avançados*. 23: 195-216.
- Schopf, J. W. 2000. The fossil record: tracing the roots of the cyanobacterial lineage. In: Whitton, B. A.; Pott, M. (ed.). The Ecology of Cyanobacteria: Their Diversity in Time and Space. Kluwer Academic Publisher. Cambridge. 13-35.
- Schopf, J. W.; Kudryavtsev, A. B.; Agresti, D. G.; Czaja, A. D.; Wdowiak, T. J. 2005. Raman imagery: a new approach to assess the geochemical maturity and biogenicity of permineralized Precambrian fossils. *Astrobiology*. 5 (3): 333-371.
- Schopf, J. W.; Tripathi, A. B.; Kudryavtsev, A. B. 2006. Three-dimensional confocal optical imagery of Precambrian microscopic organisms. *Astrobiology*. 6 (1): 1-16.
- Schopf, J. W.; Kudryavtsev, A. B.; Czaja, A. D.; Tripathi, A. B. 2007. Evidence of Archean life: Stromatolites and microfossils. *Precambrian Research*. 158: 141–155.
- Schulz, H. N.; Schulz, H. D. 2005. Large sulfur bacteria and the formation of phosphorite. *Science*. 416: 307-418.
- Schultze-Lam, S.; Fortin, D.; Davis, B. S.; Beveridge, T. J. 1996. Mineralization of bacterial surfaces. *Chemical Geology*. 132: 171–181.

- Sergeev, V. N.; Krylov, I. N. 1986. Microfossils from the Min'yar Formation of the Urals. *Paleontologicheskiy Zhurnal*. 1: 84-95.
- Sergeev, V. N. 1994. Microfossils in cherts from the Middle Riphean (Mesoproterozoic) Avzyan Formation, southern Ural Mountains, Russian Federation. *Precambrian Research*, 65: 231-254.
- Sergeev, V. N. 2001. Paleobiology of the Neoproterozoic (Upper Riphean) Shorikha and Burovaya Silicified Microbiotas, Turukhansk Uplift, Siberia. *Journal of Paleontology*. 75 (2): 427-448.
- Sergeev, V. N.; Schopf, W. 2010. Taxonomy, paleoecology and biostratigraphy of the Late Neoproterozoic Chichkan Microbiota of South Kazakhstan: The marine biosphere on the eve of metazoan radiation. *Journal of Paleontology*. 84 (3): 363-401.
- Sergeev, V. N.; Knoll, A. H.; Grotzinger, J. P. 1995. Paleobiology of the Mesoproterozoic Billyakh Group, Anabar Uplift, Northern Siberia. *The Paleontological Society*. 39: 1-28.
- Shinn, E. A.; Ginsburg, R. N.; Lloyd R. M. 1965. Recent supratidal dolomite from Andros Island Bahamas. In: Pray, L. C.; Morry, R. C (eds). Dolomitization and limestone diagenesis. Special Publication. Tulsa. 112-123.
- Silva, Z. C.; Cornford, C. 1985. The kerogen type, depositional environment and maturity of the Irati Shale, Upper Permian of Paraná Basin, Southern Brazil. Organic Geochemistry. 8: 399–411.
- Souza, P. A.; Marques-Toigo, M. 2003. An overview on the palynostratigraphy of the Upper Paleozoic strata of the Brazilian Paraná Basin. *Revista del Museo Argentino de Ciencias Naturales*. 5: 205-214.
- Souza, P. A.; Marques-Toigo, M. 2005. Progress on the palynostratigraphy of the Permian strata in Rio Grande do Sul State, Paraná Basin, Brazil. Anais da Academia Brasileira de Ciências. 77 (2): 353-365.
- Souza, P A.; Félix, C. M.; Pérez-Aguilar, A.; Petri, S. 2010. Pennsylvanian palynofloras from the Itu rhythmites (Itararé Subgroup, Paraná Basin) in São Paulo State, Brazil. *Revue de Micropaléontologie*. (53): 69–83.
- Spötl, C.; Wright, V. 1992. Groundwater dolocrete from the Upper Triassic of the Paris Basin, France: a case study of an arid, continental diagenetic facies. *Sedimentology*. 39: 1119–1136.

- Subacius, S. M. R.; Amaral, S. E. 1983. Estudo biogeoquímico da matéria orgânica preservada em folhelhos pirobetuminosos próximos a soleira de diabásio, Formação Irati (SP). Anais da Academia Brasileira de Ciências. 55: 45-53.
- Sugitani, K.; Gray, K.; Allwood, A.; Nagaoka, T.; Mimura, K.; Minami, M.; Marshall, C. P.; Kranendonk, M. J. V.; Walter, M. R. 2007. Diverse microstructures from Archaean chert from the Mount Goldsworthy–Mount Grant area, Pilbara Craton, Western Australia: Microfossils, dubiofossils, or pseudofossils? *Precambrian Research*. 158: 228–262.
- Sugitani, K.; Grey, K.; Nagaoka, T.; Mimura, K.; Walter, M. R. 2009. Taxonomy and biogenicity of Archaean spheroidal microfossils (ca. 3.0 Ga) from the Mount Goldsworthy–Mount Grant area in the northeastern Pilbara Craton, Western Australia. *Precambrian Research*. 173: 50–59.
- Sunagawa, I. 1981. Characteristics of crystal growth in nature as seen from the morphology of mineral crystals. *Bulletin de Mineralogie*. 104: 81–87.
- Tappan, H. 1980. The Paleobiology of Plant Protists. W. H. Freeman and Company, San Francisco. 1050 pp.
- Taylor, T. N.; Hass, H.; Kerp, H. 1997. A cyanolichen from the Lower Devonian Rhynie Chert. American Journal of Botany. 84 (8): 992-1004.
- Thompson, J. B.; Ferris; F. G. 1990. Cyanobacterial precipitation of gypsum, calcite and magnesite from natural alkaline lake water. *Geology*. 18: 995–998.
- Tobin, K. J. 2004. A survey of Paleozoic microbial fossils in chert. *Sedimentary Geology*. 168: 97-107.
- Toporski, J. K. W.; Steele, A.; Westall, F.; Thomas-Keprta, K. L.; McKay, D. S. 2002. The simulated silicification of bacteria - new clues to the modes and timing of bacterial preservation and implications for the search for extraterrestrial microfossils. *Astrobiology*. 2: 1-26.
- Tucker, M. E.; Wright, V. P. 1990. Carbonate Sedimentology. Blackwell Publishing. Oxford. 482p.
- Tuinstra, F.; Koenig, J. L. 1970. Raman spectrum of graphite. Journal of Chemical Physics. 53: 1126–1130.
- Turner, E. C.; James, E. N; Narbonne, G. M. 2000. Taphonomic control on microstructure in Early Neoproterozoic reefal stromatolites and thrombolites. *Palaios*. 15: 87–111.
- Tyler, R. V. 1995. Sedimentaty organic matter. Chapman & Hall, London. 591p.

- Uesugui, N. 1979. Palinologia: técnicas de tratamento de amostras. *Boletim Técnico da Petrobrás*. 22: 229-240.
- Urrutia, M. M.; Beveridge, T. J. 1993. Mechanism of silicate binding to the bacterial cell wall in *Bacillus subtilis*. *Journal of Bacteriology*. 175: 1936–1945.
- van Lith, Y.; Vasconcelos, C.; Warthmann, R.; Martins, J. C. F.; McKenzie, J. A. 2002. Bacterial sulfate reduction and salinity: two controls on dolomite precipitation in Lagoa Vermelha and Brejo do Espinho (Brazil). *Hydrobiologia*. 485: 35–49.
- van Lith, Y.; Warthmann, R.; Vasconcelos, C.; McKenzie, J. A. 2003. Sulphatereducing bacteria induce low-temperature Ca-dolomite and high Mg-calcite formation. *Geobiology*. 1: 71–79.
- Vasconcelos, C.; McKenzie, J. A.; Bernasconi, S.; Grujic, D. Tien, A. J. 1995. Microbial mediation as a possible mechanism for natural dolomite formation at low temperatures. *Nature*. 377: 220–222.
- Vasconcelos, C.; McKenzie, J. A. 1997. Microbial mediation of modern dolomite precipitation and diagenesis under anoxic conditions Lagoa Vermelha, Rio de Janeiro, Brazil. *Journal of Sedimentary Research*. 67: 378–390.
- Vavrdivá, 2008. Proterozoic acritarchs from the Precambrian-Cambrian transition on southern Moravia (Měnín-1 borehole, Czech Republic). *Bulletin of Geosciences*. 81 (1): 85-92.
- Versteegh, G. J. M.; Blokker, P. 2004. Resistant macromolecules of extant and fossil microalgae. *Phycological Research*. 52: 325–340.
- Wacey, D.; Wright, D. T.; Boyce, A. J. 2007. A stable isotope study of microbial dolomite formation in the Coorong Region, South Australia. *Chemical Geology*. 244: 155–174.
- Walker, J. D.; Geissman, J. W.; Bowring S. A.; Babcock L. E. 2013. The Geological Society of America Geologic Time Scale. *Geological Society of America Bulletin*. 3-4: 259-272.
- Warren, J. 2000. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. *Earth-Science Reviews*. 52: 1–81.
- Warthmann, R.; van Lith, Y.; Vasconcelos, C.; McKenzie, J. A.; Karpoff, A. M. 2000. Bacterially induced dolomite precipitation in anoxic culture experiments. *Geology*. 28 (12): 1091-1094.

- Watkins, J.; Manga, M.; Huber, C.; Martin, M. 2009. Diffusion-controlled spherulite growth in obsidian inferred from concentration profiles. *Contributions to Mineralogy* and Petrology. 157: 163–172.
- Westall, F.; Boni, L.; Guerzoni, M. E. 1995. The experimental silicification of microbes. *Palaeontology*. 38: 495-528.
- Westall, F. 1997. The influence of cell wall composition on the fossilization of bacteria and the implications for the search for early life forms. In: Cosmovici, C.; Bowyer, S.; Werthimer, D. (eds). Astronomical and Biochemical Origins and the Search for Life in the Universe. Editori Compositrici. Bologna. 491–504.
- Westall, F.; Ronde, C. E. J.; Southam, G.; Grassineau, N.; Colas, M.; Cockell, C.; Lammer, H. 2006. Implications of a 3.472–3.333 Gyr-old subaerial microbial mat from the Barberton Greenstone Belt, South Africa for the UV environmental conditions on the early Earth. *Philosophical Transaction of the Royal Society Bulletin.* 361: 1857–1875.
- White, D. 1908. Flora fossil das Coal Measures do Brasil. In: White, I. C. (ed.). Relatório Final. Comissão de Estudos das Minas de Carvão de Pedra do Brazil. Imprensa Nacional. Rio de Janeiro. 3: 337-617.
- Wicander, R., Foster, C. B., Reed, J. D. 1996. Green and blue-green algae, 7E-*Gloeocapsamorpha*. In: Jansonius, J., McGregor, D. C. Palynology: Principles and applications. American Assocation of Stratigraphic Palynolology Foundation. Salt Lake City. 1: 215-225.
- Wicander, R.; Playford, G.; Roberston, E. B. 1999. Stratigraphic and paleogeographic significance of an upper Ordovician acritarch flora from the Maquoketa shale, northeastern Missouri, USA. *Journal of Paleontolology*. 73 (51): 1–38.
- Wicander, R.; Playford, G. 2008. Upper Ordovician microphytoplankton of the Bill's Creek Shale and Stonington Formation, Upper Peninsula of Michigan, U.S.A.: biostratigraphy and paleogeographic significance. *Revue de Micropaléontologie*. 51 (1): 39-66, 4.
- Wopenka, B.; Pasteris, J. D. 1993. Structural characterization of kerogens to graphitefacies graphite: Applicability of Raman microprobe spectroscopy. *American Mineralogist.* 78: 533-557.
- Wright, D. T. 1999. The role of sulphate-reducing bacteria and cyanobacteria in dolomite formation in distal ephemeral lakes of the Coorong region, South Australia. *Sedimentary Geology*. 126: 147–157.

- Wright, D. T.; Wacey, D. 2005. Precipitation of dolomite using sulphate-reducing bacteria from the Coorong Region, South Australia: significance and implications. *Sedimentology*. 52: 987–1008
- Yamamoto, J. K.; Montanheiro, T. J.; Hachiro, J. 2004. Trípoli no Subgrupo Irati: a ocorrência de Ipeúna, Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Geociências*. 34: 35-40.
- Yee, N.; Phoenix, V. R.; Konhauser, K. O.; Benning, L. G.; Ferris F. G. 2003. The effect of cyanobacteria on silica precipitation at neutral pH: implications for bacterial silicification in geothermal hot springs. *Chemical Geology*. 199: 83–90.
- Zalán, P. V.; Wolf, S.; Conceição, J. C. J.; Marques, A.; Astolfi, M. A. M.; Vieira, L. S.;
 Appi, V. T.; Zanotto, O. A. 1990. Bacia do Paraná. In: Gabaglia, G. P. R.; Milani, E.
 J. (coords). Origem e Evolução de Bacias Sedimentares. SNE-PETROBRÁS. 135-168.
- Zalessky, M. D. 1917. A marine sapropelite of Silurian age formed by blue-green alga. (em russo). *Izvestia Imperatorskoj Akademii Nauk IV Series*. 1: 3-18.
- Zalessky, M. D. 1918. Sur le sapropélite marin de l'âge silurien formé par une algue cyanophycée. Ezhegodnik Russkago Paleontologicheskafo Obshchestva, Petrograd. Annuaire de la Socieété Paléontologine de Russie. 1: 25-42. (em russo)
- Zhang, F.; Xu, H.; Konishi, H.; Shelobolina, E. S.; Roden E. E. 2012. Polysaccharidecatalyzed nucleation and growth of disordered dolomite: A potential precursor of sedimentary dolomite. *American Mineralogist*. 97: 556–567.
- Zhang, F.; Yan, C.; Teng H. H.; Roden E. E.; Xu, H. 2013. *In situ* AFM observations of Ca–Mg carbonate crystallization catalyzed by dissolved sulfide: Implications for sedimentary dolomite formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 105: 44–55.

Apêndice 1 Materiais Extracelulares

Introdução

Microfósseis dos gêneros *Botryococcus* e *Gloeocapsomorpha* são, basicamente, restos extracelulares (bainhas extracelulares) de consistências original mucilaginosa. A dificuldade de interpretação de sua morfologia decorre principalmente da ausência de contornos celulares nítidos. Além disso, diferente da maioria dos microfósseis de parede orgânica, são quase sempre marrom-alaranjado, o que pode confundir com os materiais orgânicos amorfos associados.

Este tipo de preservação é comum em muitas rochas de unidades gondwânicas do Permiano, principalmente em preparações palinológicas, cujos microfósseis normalmente são reconhecidos como *Botryococcus* (e.g. Cole & McLachlan 1991; Faure & Cole 1999; Lages 2004), e freqüentemente interpretados como análogos à espécie moderna *Botryococcus braunii*. Como *B. braunii* é uma alga característica de ambientes restritos com baixa salinidade (Foster *et al.* 1990; Batten & Grenfell 1996) ou continentais de água doce (Calijuri *et al.* 2006), os microfósseis que recebem seu nome são utilizados como indicadores de influência de água doce (e. g. Faure & Cole 1999; Lages 2004).

Faure & Cole (1999), por exemplo, analisaram parâmetros isotópicos e registraram a presença destes micro-organismos fósseis em folhelhos gondwânicos em uma área ampla (Subgrupo Irati, no Brasil; Formação Whitehill, na África do Sul; Formação Huab, na Namíbia e Membro Black Rock, nas Ilhas Malvinas) e concluíram, entre outras coisas, que a deposição de toda esta área ocorreu em condições lacustres, predominantemente em águas doces ou com salinidades baixas, onde florações de *B. braunii* atingiriam toda a bacia.

De fato, a abundância de matéria orgânica em muitas rochas gondwânicas sugere que houve grande produção de biomassa por meio de florações. Contudo, somente a caracterização paleobiológica destes microfósseis pode revelar como ou se eles são úteis na reconstituição de processos paleoambientais.

A partir de exames microscópicos com luz normal e epiflorescente, o presente trabalho aprofundou o conhecimento sobre as afinidades biológicas, reconstituição ontogenética e as repercussões paleoambientais dos restos extracelulares encontrados no Subgrupo Irati.

Resultados

Foram reconhecidos quatro morfotipos entre os espécimes que normalmente são interpretados como *B. braunii*, com as seguintes características diagnósticas:

- Morfotipo 1: Vesículas subesféricas e hemisféricas menores que 10µm com superfície lisa (Figuras 37.1-37.6);
- Morfotipo 2: Restos extracelulares globóides com superfícies lisas (Figuras 37.7-37.8);
- *Morfotipo 3*: Espécimes globóides com superfícies arredondadas (Figuras 37.9-37.10) ou aspecto irregular (Figuras 37.11-37.13).
- Morfotipo 4: Espécimes botrioidais com cálices bem definidos e hastes estendidas (Figuras 37.14-37.16);

O Morfotipo 3 foi o único que apresentou, em alguns casos, até três espécimes por lâmina. Na maior parte das vezes a quantidade de espécimes por lâmina foi de apenas um. O Morfotipo 3 foi encontrado somente no sítio paleontológico 1 e o Morfotipo 1 predomina na porção norte da bacia (Tabela 6). Somente espécimes do Morfotipo 4 apresentaram brilho sobre luz epiflorescente. O Morfotipo 2 foi o único não encontrado em folhelho e o Morfotipo 4, por outro lado, o único ausente em sílex.

Outros tipos de restos extracelulares também foram observados e incluem clorófitas indeterminadas (Morfotipo 38.1-38.3) e criptarcos (Morfotipo 38.4-38.6), que são microfósseis com afinidade incerta, mas que apresenta caracteres que apontam para origem microbiana, sem afinidades biológicas claras (Diver & Peat 1979). A maior parte das clorófitas tem morfologia aparentemente alterada (Morfotipo 38.1-38.3). A morfologia dos criptarcos, por fim, permite apenas que sejam reconhecidos como restos de micro-organismos (Morfotipo 38.4-38.6).



Figura 37: Variação morfológica dos palinomorfos normalmente interpretados como B. braunii no Subgrupo Irati. 1-6: Morfotipo 1. Subesferas ou conjuntos de hemisferas com superfície lisa. Seta em (1) aponta para provável cova preenchida (compare com Foster et al. 1989 Pl. 1.1, Pl1.5). 1: GP/L-6E 16; Sítio Paleontológico 29. 2,4: GP/L-6E 120; Sítio Paleontológico 17. 3: GP/L-6E 122; Sítio Paleontológico 16. 5-6: GP/L-6E 2. Sítio Paleontológico 29. 7-8: Morfotipo 2. Espécimes globóides com superfícies lisas. 7: Lâmina palinológica depositada no Museu de Paleontologia, Departamento de Paleontologia e Estratigrafia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Imagens fornecidas por cortesia de Paulo A. Souza). Lajes (2004, Fig. 27). 8: GP/L-6E 12. Sítio Paleontológico 29. 9-13: Morfotipo 3. Espécimes globóides que apresentam superfícies com extremidades arredondadas (setas) (9-10) ou irregulares (11-13).9: GP/4E1725. Sítio Paleontológico 12. 10: GP/4E 1749. Sítio Paleontológico 11. 11: GP/L-6E 185. Sítio Paleontológico 16. 12: GP/4E 1767. Sítio Paleontológico 33. 13: GP/4E 1761. Sítio Paleontológico 33. 14-16: Morfotipo 4. Espécimes botrioidais com cálice e hastes estendidas nas extremidades. Seta em (14) aponta para cálices aparentemente preenchidos. Hastes estendidas bem definidas em (15) e (16). Lâmina palinológica depositadas no Museu de Paleontologia, Departamento de Paleontologia e Estratigrafia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Imagens fornecidas por cortesia de Cristina Félix e Paulo A. Souza). 14: MP-P 5754. Félix (2012, Fig. III.2). Sítio Paleontológico 1.15: MP-P 6124. Sítio Paleontológico 1.16: MP-P 6126. Sítio Paleontológico 1. Barras =10µm. ←

Tabela	6 :	Ocor	rências	dos	morfo	otipos	classificados	aqui	(ver	Figura	37	7).	Ver
Figura	1	para	localiz	ação	dos	sítios	paleontológi	cos.	Mor	fotipo	1	(n=	12);
Morfotipo2 (n=4); Morfotipo3 (n=17); Morfotipo4 (n=3).													

Porção Sul									
Sítio paleontológico	Morfotipo 1	Morfotipo 2	Morfotipo 3	Morfotipo 4					
1				Х					
2									
3									
4									
5									
6									
7									
8									
9									
10									
11	X		X						
12			X						
13			X						
14									
15		~							
	Por	ção Norte							
	Morfotipo 1	Morfotipo 2	Morfotipo 3	Morfotipo 4					
16	X		Х						
<u> </u>	X								
18									
<u> </u>									
20									
21									
22									
23									
24	V								
25	X								
20									
21									
28	V	V							
29	Λ	Λ							
30									
31		v	v						
32	v	Λ							
33	Λ		Λ						
25									
<u> </u>									
Morfotino 1 Morfotino 2 Morfotino 3 Morfotino 4									
Folhelho	1		7						
Sílov	11	3	10						
DIILA	11	5	10						



Figura 38: Restos extracelulares indeterminados. **1-3**: Clorófitas indeterminas com extremidade arredondadas (setas), (2-3) são, aparentemente, mais alterados. 1-2: GP/L-6E 2; Sítio Paleontológico 29. 3: GP/L-6E 119; Sítio Paleontológico 17. **4-6**: Criptarcos: Formas muito alteradas que permitem reconhecer somente que são restos extracelulares de micro-organismos. 4: GP/L-6E 120; Sítio Paleontológico 29. 6: GP/L-6E 12; Sítio Paleontológico 29. Barras =10µm.

Discussão

Diferenciação dos materiais extracelulares

Materiais extracelulares de micro-organismos ocorrem ao longo de todo o Subgrupo Irati. A interpretação da natureza destas microestruturas é especialmente difícil devido à simplicidade morfológica, às semelhanças de coloração com a matéria orgânica amorfa associada e às alterações tafonômicas na morfologia.

Parte destes microfósseis têm origem enigmática, sobretudo por conta das alterações morfológicas. É o caso das clorofíceas indeterminadas (Figuras 38.1-38.3). As extremidades arredondadas, comuns em muitos gêneros de clorofíceas (Tappan 1980), não são tão bem definidas na maioria dos espécimes a ponto de que as afinidades biológicas precisas possam ser reconhecidas. Os criptarcos (Figuras 38.4-38.6), por sua

vez, são ainda mais alterados, permitindo somente que fossem reconhecidos como vestígios microbianos.

Por outro lado, a natureza dos demais restos extracelulares pôde ser avaliada por comparações morfológicas. O exame cuidadoso permitiu distinguir formas vesiculares (Figuras 37.1-37.6) (Morfotipo 1), globóides (Morfotipos 2 e 3) (Figuras 37.7-37.14), hastes estendidas isoladas (Figuras 37.15-37.16) e cálices nas extremidades de hastes (Figuras 37.14-37.16) (Morfotipo 4).

O Morfotipo 1, por exemplo, muito provavelmente tem origem cianobacteriana, pois a maior parte de seus espécimes é menor que 10µm (Schopf 1992a) (Tabela 7) e possui variantes que lembram conjuntos com hemisferas agregadas como células-filhas em divisão celular (Figuras 37.2, 37.3-37.5), além dos exemplares parecidos com células solitárias (Figura 37.1). A presença nos folhelhos denota hábito planctônico (Calça & Fairchild 2012, Capítulo 4). O espécime da Figura 37.7 é muito parecido com exemplares de *Gloeocapsomorpha prisca* descrita por Ottone *et al.* (1992 Pl.4, Fig. 6, 8) e por Wicander & Playford (2008, Pl.4, Fig.4), que é uma cianobactéria reconhecidamente planctônica.

Os demais morfotipos representam vestígios de material extracelular de variantes coloniais, sem indícios diretos da morfologia das células. Tal tipo de microfóssil é normalmente interpretado como do gênero *Gloeocapsomorpha* ou *Botryococcus*. Comparações ou mesmo sinonômias entre *G. prisca* e *Botryococcus* sp são comuns (ver Batten & Grenfell 1996) pelo fato de que, na maior parte das vezes, ambos ocorrem no registro paleo-palinológico como restos extracelulares com coloração marrom-alaranjada, quase sempre em rochas com grande quantidade de matéria orgânica.

Restos coloniais de *G. prisca* não demonstram padrão botrioidal, o que é observado nas Figuras 37.7-37.8. Por outro lado, sob certas condições, os *Gloeocapsomorpha* e *Botryococcus* podem apresentar morfologias globóides com superfícies lisas. A partir de experimentos *in vitro*, Derenne *et al.* (1992) compararam o padrão morfológico de *G. prisca* de algumas bacias ordovicianas a variantes ecológicas de colônias atuais de *B. braunii*. Com o aumento das concentrações de sais no meio, elas produzem mucilagem em quantidade tão grande que as covas são preenchidas, tornando a superfície lisa. Este padrão é observado no Mortipo 2 (comparar Figuras 37.7-37.8 com Pl. 1A-1B de Derenne *et al.* 1992), que deve, assim, ser indicador de salinidades elevadas.

Devido à esta convergência, assume-se que a morfologia do Morfotipo 2 não permite afirmar com grande segurança se ele pertence ao gênero *Gloeocapsomorpha* ou *Botryococcus*. A sua prevalência na porção norte da bacia (Tabela 6), onde as cianobactérias são mais comuns (Figuras 13) torna possível a afinidade procarionte. Em outras palavras, poderia indicar que o morfotipo pertence ao gênero *Gloeocapsomorpha*.

Os outros dois morfotipos (Morfotipos 3 e 4) devem representar variantes de *Botryococcus* sp. As extremidades arredondadas dos espécimes dos Morfotipo 3 (Figuras 37.9-37.13) devem ser extremidades de cálices. A morfologia botrioidal, as hastes estendidas com cálices nas extremidades do Morfotipo 4, bem como seu brilho intenso com luz epiflorescente são característicos deste gênero (Batten & Grenfell 1996).

Conclui-se que o Morfotipo 1 pertence ao gênero *Gloeocapsomorpha*, os Morfotipos 3 e 4 ao gênero *Botryococcus* e o Morfotipo 2 pode ser incluído em ambos. Para fins formais, assume-se que este último pertença ao gênero *Gloeocapsomorpha*.

Tabela 7: Síntese dos dados morfológicos dos táxons reconhecidos.								
Táxons		Estrutura medida	Tamanho médio (µm)	Variância (µm)	Ν			
Gloeocapsomorpha sp	Morfotipo 1	Células subesféricas e hemisferóides	Células besféricas e 6,5 misferóides		9			
	Morfotipo 2	Materiais extracelulares (individuais)	39,4	15,3-81,7	5			
Botryococcus sp	Morfotipo 3	Materiais extracelulares coloniais	50,3	23,7-122,9	37			
	Morfotipo 4	Material extracelular botrioidal	39,4	15,3-81,7	5			

Paleobiologia e implicações paleoambientais

Gloeocapsomorpha sp

É comum que, devido às incertezas quanto à morfologia e às implicações paleoambientais da presença do gênero *Gloeocapsomorpha*, classificações taxonômicas formais (e. g. Wicander *et al.* 1996, 1999; Ottone *et al.* 1992; Wicander & Playford 2008) lhe atribuam status de acritarco.

Por outro lado, muitos dos trabalhos que discutiram a origem de *G. prisca* a compararam a cianobactérias marinhas modernas que secretam grandes quantidades de mucilagem e comumente produzem esteiras microbianas.

Na descrição original, Zalessky (1917) estabeleceu analogia entre *G. prisca* e o gênero atual *Gloeocapsa*, que produz bainhas espessas, homogêneas, com lâminas que englobam diversas células, porém não mais que oito (Lo 1980; Foster *et al.* 1989; Tyson 1995). Colônias de *Gloeocapsa*, todavia, não ultrapassam 30µm de diâmetro, sendo menores que os espécimes aqui estudados.

G. prisca é, no entanto, mais comparada na literatura a *Entophysalis* (Zalessky 1918; Foster *et al.* 1990; Horodyski & Vonder Har 1975; Horodyski *et al.* 1977), gênero atual que, depois de cada divisão celular, desenvolve uma nova bainha gelatinosa mais interna que expande a bainha velha sobrejacente (Foster *et al.* 1989). Em situações de intensa luminosidade, a camada mais externa se torna mais espessa e rígida (Golubić 1976), sendo por isso a camada que deve ser encontrada no registro fóssil (Horodyski & Vonder Haar 1975; Horodyski *et al.* 1977), o que pode gerar grandes mudanças na morfologia original. Um processo análogo deve ter ocorrido com os espécimes do presente trabalho, o que explicaria as alterações morfológicas e a ausência de laminação nas bainhas (Figuras 37.7-37.8).

Uma vez que *G. prisca* é relatada somente em rochas marinhas (Foster *et al.* 1990; Wicander *et al.* 1996, 1999; Wicander & Playford 2008), a superfície lisa e sem covas do Morfotipo 2 pode ser consequencia de salinidades altas (Derenne *et al.* 1992, ver acima). A maior ocorrência de *Gloeocapsomorpha* sp na porção norte da Formação Assistência (Tabela 6), assim, deve decorrer da maior salinidade nesta parte da bacia (Hachiro 1996).

Já o reconhecimento do hábito original – se planctônico ou bentônico – destes microfósseis pode ser inferido com análise das condições dos depósitos e a forma como ocorrem nestes locais. Como são encontrados em folhelho (Tabela 6), é mais provável
que tenham sido originalmente planctônicos e se depositaram no fundo por gravidade, pois estas rochas, no Subgrupo Irati, devem ter sido depositadas sob condições inóspitas a micro-organismos bentônicos fossilizáveis (Calça & Fairchild 2012, Capítulo 4). Já os espécimes do *Glocapsomorpha* sp no sílex microbialítico (Tabela 6) não devem ter formado as esteiras microbianas, pois foram encontrados em quantidades consideravelmente menores que as cianobactérias bentônicas (ver Capítulos 4-6, Butterfield & Chandler 1992; Knoll *et al.* 1989, 1991).

Botryococcus sp

Tenta-se, aqui, compreender a repercussão das ocorrências das variantes ontogenéticas de *Botryococcus* sp. Tomou-se como base o trabalho de Guy-Ohlson (1992) (Figura 39) que, ao se basear em comparações com *B. braunii* atual, correlacionou a ocorrência de determinadas características morfológicas de *Botryococcus* sp de diferentes unidades às mudanças paleoambientais e processos tafonômicos.

A forma mais conhecida de *B. braunii* é semelhante ao Morfotipo 4, pois é colonial, botrioidal, com mucilagem abundante, rígida e organizada em hastes estendidas (Figuras 39.1, 37.14-37.16). Esta etapa apresenta porções distais das hastes com extremidade em forma de taça (cápsula), onde se encontram células periformes com parte distal de mucilagem mais viscosa (Batten & Grenfell 1996). Com a liberação das células e o crescimento colonial, uma nova camada mais externa se desenvolve. Isto pode ocorrer até três vezes, produzindo uma bainha multilamelar (Figura 39.2). Durante o crescimento, as células liberam materiais oleosos e serosos que ficam concentrados no centro da colônia e conferem à colônia a capacidade de boiar (Guy-Ohlson 1992).

Colônias jovens e pequenas, em águas rasas, calmas e oxigenadas, desenvolvem formas globóides até à fase de senescência (Figura 39.3). Esta deve ser a etapa ontogenética representada pelo Morfotipo 3 (Figuras 37.9-37.13). Mesmo que os mecanismos ainda não estejam completamente compreendidos, sabe-se que mudanças nas condições da água alteram esta morfologia (Guy-Ohlson 1992; Tyler 1995), fazendo surgir, por exemplo, colônia com ramificações ou abundante mucilagem amorfa com conexões entre as colônias (Guy-Ohlson 1992) (Figura 39.4). Com a senescência, as células podem ficar recobertas por mucilagem, o que muitas vezes causa a morte celular (Nguyen & Harvey 2003). Ao que parece este ecomorfotipo não ocorre no Subgrupo Irati.



Figura 39: Ontogenia comparada de *Botryococcus braunii* modificada de Guy-Ohlson (1992). **1**: Forma mais comum, constituída de colônias globóides com hastes estendidas, equivalente ao Morfotipo 4 (Figuras 37.14-37.16). **2**: Formação da bainha multilamelar decorrente do crescimento colônial. **3**: Colônia jovem, sem ramificação, típica de águas calmas, morfologicamente semelhante ao Morfotipo 3 (Figuras 37.9-37.13). **4**: Colônias com ramificações e/ou abundantes mucilagens originadas graças a mudanças ambientais. **5**: Estágios não coloniais, característicos de águas oxigenadas e rasas.

Espécimes nos estágios não coloniais do ciclo de vida, com no máximo quatro cavidades celulares por cápsula (parte distal da haste), por exemplo, teriam sido preservados em locais com águas oxigenadas rasas (Figura 39.5). A existência de cápsulas multilameladas, que se formaram em condições de pouca luminosidade, registraria soterramento. A presença de bainhas espessas muito alteradas, por sua vez, seria indício de senescência, estágio comum em águas pouco oxigenadas.

Como o Subgrupo Irati não apresentou nenhum equivalente relacionado às mudanças paleoambientais e o Morfotipo 3 é morfologicamente análogo ao variantes de águas calmas, deduz que os espécimes de *Botryococcus* sp da unidade viveram em águas com poucas modificações ambientais.

Pelos mesmos motivos que *Glocapsomorpha* sp, a existência de microfósseis do gênero *Botryococcus* em folhelhos do Subgrupo Irati denota hábito planctônico, pois os sítios deposicionais destas rochas eram inadequados ao desenvolvimento de micro-organismos bentônicos fossilizáveis (Calça & Fairchild 2012, Capítulo 4.

Como *B. braunii* é característica de ambientes restritos com baixa salinidade (Foster *et al.* 1990; Batten & Grenfell 1996) ou continentais de água doce (Calijuri *et al.* 2006), a maior ocorrência de fósseis de *Botryococcus* na parte sul do Subgrupo Irati (Tabela 6) deve ser decorrente da menor salinidade das águas nesta parte da bacia.

Conclusões

0 presente estudo mostrou que muitos dos restos extracelulares precipitadamente considerados Botryococcus podem representar outros táxons. A interpretação precipitada de materiais extracelulares simplesmente como *Botryococcus*, portanto, pode levar a conclusões paleoambientais equivocadas. A diferenciação morfológica auxilia no reconhecimento dos níveis de modificações ambientais e de salinidade das águas. A morfologia do Morfotipo 2 e a distribuição geográfica de Gloeocapsomorpha sp., por exemplo, devem ser reflexo das salinidades mais elevadas na porção norte do Subgrupo Irati. A pequena variação morfológica de Botryococcus sp, por sua vez, muito provavelmente decorre das poucas variações ambientais das águas.

Referências Bibliográficas

Batten, D. J.; Grenfell, H. R. 1996. *Botryococcus*. In: Jansonius, J., McGregori, D. C. (eds). Palynology: principles and applications. American Association of Stratigraphic Palynological Foundation. Dallas. 205–214.

- Butterfield N. J.; Chandler F. W. 1992. Paleoenvironmental distribution of Proterozoic microfossils, with an example from the Agu Bay Formation, Baffin Island. *Palaeontology*. 35: 943–957.
- Calça, C. P.; Fairchild, T. R. 2012. Petrographic approach to the study of organic microfossils from the Irati Subgroup (Permian, Paraná Basin, Brazil). *Journal of South American Earth Sciences*. 35: 51-61.
- Calijuri, M. C.; Alves, M. S. A.; Santos, A. C. A. 2006. Cianobactérias e cianotoxinas em águas continentais. Rima. São Carlos. 109p.
- Cole, D. I.; McLachlan, I. R. 1991. Oil potential of the Permian Whitehill Shale Formation in the main Karoo Basin, South Africa. In: Gondwana Seven Proceeding. São Paulo. 379–390.
- Derenne, S.; Metzger, C.; Largeau, C.; Van Bergen, P. F.; Gatellier, J. P.; Damsté, J. S.
 S.; Leeuw, J. W.; Berkaloff, C. 1992. Similar morphological and chemical variations of Gloeocapsomorpha prisca in Ordovician sediments and cultured *Botryococcus braunii* as a response to changes in salinity. *Organic Geochemistry*.19: 299-312.
- Diver, W. L.; Peat, C. J. 1979. On the interpretation and classification of Precambrian organic-walled microfossils. *Geology*. 7: 401-404.
- Faure, K.; Cole, D. 1999. Geochemical evidence for lacustrine microbial blooms in the vast Permian Main Karoo, Paraná, Falkland Islands and Huab basins of southwestern Gondwana. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*. 152: 189-213.
- Félix, C. M. 2012. Nova abordagem para o tratamento taxonômico de determinadas espécies de palinomorfos do paleozóico superior do gondwana, com ênfase na Bacia Do Paraná, Brasil. Tese de Doutoramento, 206p. Inédita.
- Foster, C. B.; Reed, J. D.; Wicander, R. 1989. *Gloeocapsomorpha prisca* Zalessky 1917: A new study. Part I: Taxonomy, geochemistry, and paleoecology. *Geobios*. 22: 735-759.
- Foster, C. B.; Reed, J. D.; Wicander, R. 1990. *Gloeocapsomorpha prisca* Zalessky 1917: A new study. Part II: Origin of kukersite, a new interpretation. *Geobios*. 22: 735-759.
- Golubić, S. 1976. Taxonomy of extant stromatolites-building cyanophytes. In: Walter M.R. (ed.). Stromatolites. Developments in Sedimentology. Elsevier Scientific Publishing Company. Amsterdam. 127-140.

- Guy-Ohlson, D. 1992. *Botryococcus* as an aid in the interpretation of palaeoenvironment and depositional processes. *Review of Palaeobotany and Palinology*. 71: 1-15.
- Hachiro, J. 1996. O Subgrupo Irati (Neopermiano) da Bacia do Paraná. Universidade de São Paulo. Tese de Doutoramento, 196p. Inédita.
- Horodyski, R. J.; Vonder Haar, S. 1975. Recent calcareous stromatolites from Laguna Mormona (Baja Califórnia) Mexico. *Journal of Sedimentary Petrology*. 45 (4): 894-906.
- Horodyski, R. J.; Bloeser, B., Haar, V. S. 1977. Laminated algal mats from a coastal lagoon, Laguna Mormona, Baja California, Mexico. *Journal of Sedimentary Petrology*. 47 (2): 680-696.
- Knoll, A. H.; Swett, K.; Burkhardt, E. 1989. Paleoenvironmental distribution of microfossils and stromatolites in the Upper Proterozoic Backlundtoppen Formation, Spitsbergen. *Journal of Paleontology*. 63: 129–145.
- Knoll, A. H.; Swett, K.; Mark, J. 1991. Paleobiology of Neoproterozoic tidal flat/lagoonal complex: the Draken Conglomerate Formation, Spitsbergen. *Journal of Paleontology*. 65: 531-569.
- Lages, L. C. 2004. A Formação Irati (Grupo Passa Dois, Permiano, Bacia Do Paraná) no Furo de Sondagem Fp-01-PR (Sapopema, PR). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado. 117p. Inédita.
- Lo, S. C., 1980. Microbial fossils from the lower Yudoma Suite, earliest Phanerozoic, eastern Siberia. *Precambrian Research*. 13: 109-166.
- Nguyen, R. T.; Harvey H. R. 2003. Preservation via macromolecular associations during *Botryococcus braunii* decay: proteins in the Pula kerogen. *Organic Geochemistry*. 34: 1391–1403.
- Ottone, E. G.; Toro, B. A.; Waisfeld, B. G. 1992. Lower ordovician palynomorphs from the Acoite Formation, northwestern Argentina. *Palynology*. 16: 93-116.
- Schopf, J. W. 1992. Proterozoic prokaryotes: affinities, geologic distribution, and evolutionary trends. In: Schopf, J. W.; Klein, C. (eds.). The Proterozoic Biosphere: a Multidisciplinary Study. Cambridge University Press. New York. 195-218.
- Tappan, H. 1980. The Paleobiology of Plant Protists. W. H. Freeman and Company, San Francisco. 1050 pp.

- Taylor, T. N.; Hass, H.; Kerp, H. 1997. Acyanolichen from the Lower Devonian Rhynie Chert. American Journal of Botany. 84 (8): 992-1004.
- Wicander, R., Foster, C. B., Reed, J. D. 1996. Green and blue-green algae, 7E-*Gloeocapsamorpha*. In: Jansonius, J., McGregor, D. C. Palynology: Principles and applications. American Assocation of Stratigraphic Palynolology Foundation. Salt Lake City. 1: 215-225.
- Wicander, R.; Playford, G.; Roberston, E. B. 1999. Stratigraphic and paleogeographic significance of an upper Ordovician acritarch flora from the Maquoketa shale, northeastern Missouri, USA. *Journal of Paleontolology*. 73 (51): 1–38.
- Zalessky, M. D. 1917. A marine sapropelite of Silurian age formed by blue-green alga. (em russo). *Izvestia Imperatorskoj Akademii Nauk IV Series*. 1: 3-18.
- Zalessky, M. D. 1918. Sur le sapropélite marin de l'âge silurien formé par une algue cyanophycée. Ezhegodnik Russkago Paleontologicheskafo Obshchestva, Petrograd (em russo). Annuaire de la Socieété Paléontologine de Russie. 1: 25-42. (em russo).

Apêndice 2 Aproximação de uma taxonomia das cianobactérias fósseis da Formação Assistência

Todos os microfósseis descritos ocorrem em lâminas delgadas da Formação Assistência, do Permiano (Época Cisuraliana, Andar Artinsquiana), depositada na coleção do Laboratório de Paleontologia Sistemática do IGc-USP, São Paulo, na Coleção de Estromatólito com os códigos GP/L-6E1-69, 104-129, 140-230, 403. Os sítios paleontológicos e a distribuição estratigráficas estão listados nas Figura 1 e Tabela 1-2. A sistemática adotada aqui é baseada nos trabalhos de Komárek & Hauer (2004). Os princípios de análise baseiam-se no "espalhamento" taxonômico, que considera as variações ontogenéticas e degradacionais das espécies paleontológicas (Knoll & Golubić 1979). Além disso, grandes similaridades entre microfósseis e táxons modernos auxiliaram nas interpretações (Schopf 1992a).

> Domínio Eubacteria Woese (1981) Filo Cyanobacteria Stanier *et al.*, 1978 Classe Coccogoneae Thuret, 1875 Ordem Chroococcales Wettstein, 1924 Família Chroococcaceae Nägeli 1849 Gênero Archaeophycus Wang *et al* 1983

Discussão

A ausência de bainha evidente e presença de conjunto com células subesféricas e hemisféricas, normalmente em número de 2, 3, 4, 6 ou 8 por conjunto são comuns às espécies do gênero *Archaeophycus*, *Tetraphycus* e *Paratetraphycus*. Por outro lado, *Tetraphycus* e *Paratetraphycus* apresentam células mutuamente comprimidas dentro de um conjunto único, indicando que suas paredes são mais flexíveis que *Archaeophycus parum*. Além disso, têm células menores (veja Oehler 1978; Zhongying 1985; Kumar & Sirivastava 1995).

Os espécimes do presente trabalho apresentam morfológias muito similares às espécies do gênero *Archaeophycus*. A variação de tamanho deste gênero está dentro da demonstrada por *A. parum* (veja Dong *et al.* 2009). Por outro lado, *A. parum* contêm, geralmente, não mais que 8 células por colônia, número menor que as demais espécies

do gênero. Outra diferença são suas evidências relativamente mais claras de divisão celular em dois planos, como a morfologia cuneiforme de muitas células em conjunto.

Archaeophycus parum sp. nov. Figuras 19.1-19.2, 25.2-25.5, 40, Tabela 8

<u>Material Tipo</u>: Conjuntos das Figuras 25.3-25.4 (GP/L-6E 18) e Figura 25.5 (GP/L-6E 16). Todos os demais são parátipos.

Material: Sítios paleontológicos 19 e 29. GP/L-6E 18, GP/L-6E 16, GP/L-6E 22, GP/L-6E 23.

Descrição

Espécie unicelular, colonial, com vesículas subesféricas, esféricas, hemisféricas e cuneiformes, solitárias ou em conjuntos com 2, 3, 4, 6 ou 8 unidades. Colônias aleatoriamente arranjadas. Paredes celulares espessas, lisas, claras, com coloração marrom ou negra. Bainha extracelulares ausente ou pouco evidente. Células subesféricas com 14.3–39.3µm de diâmetro máximo (média 18.1 ± desvio padrão: $4.9 \pm$ N = 78). Células hemisferóides com 10.9–29.3µm de diâmetro máximo (média 18.6 ± desvio padrão: $4.2 \pm$ N = 56). Células cuneiformes com 6.6–22.3µm de diâmetro máximo (média 13.0 ± desvio padrão: $3.9 \pm$ N = 17).

<u>Material</u>: Sítios Paleontológicos: 19, 21, 29. Lâminas delgadas: GP/L-6E 21, GP/L-6E 22, GP/L-6E 23, GP/L-6E18, GP/L-6E 19, GP/L-6E 60, GP/L-6E 3, GP/L-6E4, GP/L-6E 7, GP/L-6E 13, GP/L-6E 30.

<u>Etimologia</u>: Do latim, *parum*= pequeno número, com referência ao pequeno número de células por colônia, em comparação com outras espécies do mesmo gênero.

Gloeodiniopsis lamellosa Schopf, 1968, emend. Sergeev (1994) Figura 17.3, 19.3, 20, 25.6-25.10, 40, Tabela 8 Espécie-tipo: Gloeodiniopsis lamellosa Schopf, 1968, emend. Knoll & Golubić, 1979 Eozygion grande Schopf & Blacic (1971) p. 947 Pl 111 Fig. 2a-2b

Eozygion minutum Schopf & Blacic (1971) p. 947 Pl 111 Fig. 3, 5

(?) Gloeodiniopsis lamellosa Knoll & Golubić (1979) p. 135, fig. 6

Gloeodiniopsis sp Knoll (1982) p. 783 Pl. 6 fig.7

Gloeodiniopsis lamellosa Mendelson & Schopf (1982) p. 61 Pl. 1 fig.13-15, p. 67 Pl. 2

fig. 5

Gloeodiniopsis lamellosa Nyberg & Schopf (1984) p. 761 Fig. 14

(?) Glenobotridion granulosum Yun (1988) p. 169 Fig. 3g-3h

(?) Sphaerophycus parvum Knoll et al. (1991) p. 555, fig. 15.10-15.12

(?) Coniunctiophycus majorinum Knoll et al. (1991) p. 556, fig. 16.6

(?) Gloeodiniopsis mikros Knoll et al. (1991) p. 559 fig. 16.2-16.5

(?) Tetraphycus hebeienis Hofmann & Jackson (1991) p. 375 fig. 7.9-7.13

(?) *Gloeodiniopsis magma* Hofmann & Jackson (1991) p. 377 fig. 11.1-11-7, 11.11-11-14

Gloeodiniopsis lamellosa Sergeev (1994) p. 238, fig. 7a, 7c, p. 241, fig.10c, 10e, 10f

Gloeodiniopsis sp Sergeev et al. (1994) p. 27 fig. 9.14

Gloeodiniopsis lamellosa Sergeev & Schopf (2010) p. 439, fig. 9.8, 9.9

Gloeodiniopsis sp. Ahn & Lee (2003) p. 230 fig. 3e-f

(?) Gloeodiniopsis lamellosa Kumar & Pandey (2008) p. 799, fig. 3d

(?) Archaeophycus yunnanensis Dong et al. (2009) p. 38, fig 6.1, 6.2-6.6

Descrição

Espécie unicelular com predomínio de células coloniais. Células subesféricas, hemisféricas ou cuneiformes. Conjuntos celulares formam pares, trios ou quartetos de células. Colônias densamente agregadas, muitas com mais de um tipo de morfologia celular, formadas por conjuntos celulares irregularmente distribuídos ou com arranjo aparentemente planar. Número variado de espécimes por colônia, podendo ser mais que quatorze unidades. Bainha extracelular fina e conspícua, uni ou bilamelar, com espessuras entre 0.5-3.6 μ m (média 1.3 ± desvio padrão: 0.7 ± N = 98) e, nas colônias, forma envelope liso que engloba duas, três ou quatro células. Pelo menos dois planos de divisão celular são reconhecíveis. Células subesféricas entre 9.2–29.7 μ m de diâmetro máximo (média 13,6 ± desvio padrão: 4.3 ± N = 66). Células hemisferóides entre 6.4– 28.0 μ m, em diâmetro máximo (média 15.0 ± desvio padrão: 4 ± N = 232). Células cuneiformes entre 1.8–17.5µm de diâmetro máximo (média 12.2 \pm desvio padrão: 2.2 \pm N = 71).

Material Tipos: Sítio Paleontológico: 29. Lâminas Delgadas: GP/L-6E 2; GP/L-6E 3; GP/L-6E 4; GP/L-6E 5; GP/L-6E 7; GP/L-6E 9; GP/L-6E 11; GP/L-6E 16.

Material: Sítios Paleontológicos 29. Lâminas Delgadas: GP/L-6E 2; GP/L-6E 3; GP/L-6E 4; GP/L-6E 5; GP/L-6E 7; GP/L-6E 9; GP/L-6E 11; GP/L-6E 16.

Discussão

Espécies coloniais com grande similaridade com G. lamellosa do presente estudo são exemplificadas por Eozygion minutum (Schopf 1971), Eoenthophysalis (Hofmann 1976), *Sphaerophycus* belcherensis medius (Knoll 1982). Gloeocapsomorpha prisca (Wicander et al. 1996) e Winfrenatia reticulate (Taylor et al. 1997). G. majorinum descrita por Nyberg & Schopf (1984), diferentemente de G. lamellosa do presente trabalho, possui variantes filamentosas e sem células cuneiformes. Gloeodiniopsis sp. referida por Sergeev et al. (1994) não demonstra indícios de ter tido dois planos de divisão celular e apresenta menor variedade de formas celulares que os espécimes aqui estudados. Já S. bistratosa descrita por Sergeev & Schopf (2010), além de ter menor variedade de formas celulares, apresenta envelope granulado e não discernível em todos espécimes, enquanto os envelopes dos organismos aqui descritos são conspícuos e lisos.

Schopf & Blacic (1971) descreveram duas espécies de *Eozygion: E. grandis* e *E. minutum*, ambos compostos por células hemisferóides agregadas em pares, cobertas por uma bainha espessa, sem nenhuma evidencia de parede celular. A diferença entre ambos é o tamanho (*E. grandis* com diâmetro máximo de 13.4µm e espessura da bainha entre 1.5-4.0 e. *minimum* com 8.2µm e 1.7-1.8µm, respectivamente). Estes valores são equivalentes aos de *G. lamellosa* do presente trabalho. Knoll & Golubić (1979) abandonaram o gênero *Eozygion* e os sinonimizaram a *Gloeodiniopsis*. O formato celular, a bainha e os invólucros observados nos conjuntos celulares do presente trabalho são relatados em diversas descrições de *G. lamellosa* (Mendelson & Schopf 1982; Nyberg & Schopf 1984; Sergeev 1994; Sergeev *et al.* 1995; Sergeev 2001; Ahn & Lee 2003), o que confirma a afinidade biológica.

Cyanosarcinopsis g. nov. Figuras 17.7-17.8, 26, 40, Tabela 8

Material Tipos: Colônias da Figura 26. Lâminas delgadas: Figuras 26.1-26.4: GP/L-6E 3 e Figura 26.4: GP/L-6E 2.

Material: Sítios paleontológicos 19 e 29. Lâminas delgadas: GP/L-6E 3, GP/L-6E 10, GP/L-6E 13, GP/L-6E 8, GP/L-6E 19, GP/L-6E 22, GP/L-6E 23.

Descrição

Espécie formada por dois tipos de colônia. Um deles tem arranjo empacotado, (Figuras 26.1-26.3) e o outro com arranho framboidal (Figura 26.4). No primeiro caso, as colônias são formadas por conjuntos celulares tridimensionalmente muito próximos entre si (empacotados), com duplas de vesículas hemisféricas ou quartetos de vesículas cuneiformes. O número de unidade por colônia é variado, podendo ser maior que 20. Superfícies celulares com aspecto delicado, comumente fina e translúcida, porém rugosas e pontuado em muitos organismos. Há colônias degradadas com arranjos empacotados compostas por resíduos orgânicos com coloração de bege ou negra. Estes resíduos podem ser subesféricos, hemisferóides, cuneiformes e cilíndrico-curvados (e.g.: Figuras 17.7-17.8). Células subesféricas entre 9.0-21.8µm de diâmetro máximo (média 14.9 \pm desvio padrão: 3.3 \pm N = 27). Células hemisferóides entre 9.3–21.6µm em diâmetro máximo (média 15.2 \pm desvio padrão: 3.2 \pm N = 62).

Já a colônia framboidal (espécime única) exibe paredes celulares finas e transparentes. As bordas celulares nas extremidades da colônia são angulosas devido às compressões mútuas. Diâmetro desta colônia é de 35µm.

Etimologia

Refere-se ao gênero moderno Cyanosarcina (Komarek & Anagnostidis 1986).

Discussão

A elevada variedade de tamanhos celulares nas colônias, o arranjo empacotado e a variante framboidal são características do gênero moderno *Cyanosarcina*. Além disso, os conjuntos celulares de *Gloeodiniopsis hachiroi*, quando comparados com a descrição do padrão de divisão celular de Anagnostidis & Komárek (1988) para *Cyanosarcina*, permitem que se reconstitua uma ontogenia de *G. hachiroi* análoga à do gênero *Cyanosarcina*.

Tabela 8: Sumário de dados morfológicos das cianobactérias *Archaeophycus parum*, *Gloeodiniopsis lamellosa* e *Cyanosarcinopsis hachiroi* do Subgrupo Irati. Todos os dados estão em micrometros N = Número de indivíduos mensurados. Dmáx= Diâmetro máximo; VB= Variação da espessura da bainha.'x= Média do diâmetro máximo de cada espécime

Táxon	Ocorrência das células	`x	N	VB	N	Morfologia mensurada	0 Variação (μm) 40
Archaeophycus parum	Solitários, pares, trios	22.8	78			Subesferas]'
	e quartetos. Colônias	17.8	56			Hemisferas	
	aleatórias	14.4	17			Cunhas]
Gloeodiniopsis unilamella	Solitários, pares, trios	13.6	66			Subesferas	
	e quartetos. Colônias	15	232	1.3	171	Hemisferas]
	aparentemente planares	15.8	71			Cunhas	<u>на на н</u>
Cyanosarcinopsis hachioi	Pares e quartetos.	14.9	27			Subesferas	İ F
	Colônias aleatórias e	15.1	62			Hemisferas	
	empacotadas	14.7	135			Cunhas	



Figura 40: Histogramas com variações de tamanho das subesferas, hemisferas e cunhas de *Archaeophycus parum, Gloeodiniopsis lamellosa* e *Cyanosarcinopsis hachiroi* (n. gen. et sp.) da Formação Assistência.

Cyanosarcinopsis hachiroi sp. nov. Figuras 17.7-17.8, 26, 40, Tabela 8

Descrição

A mesma do gênero

<u>Material Tipos</u>: Colônias da Figura 26 (Figuras 26.1-26.3: GP/L-6E 3; Figuras 26.4: GP/L-6E 2). Demais espécimes são parátipos.

Material: Sitio paleontológicos 19 e 29. Lâminas delgadas: GP/L-6E 3, GP/L-6E 8, GP/L-6E 10, GP/L-6E 13, GP/L-6E 19, GP/L-6E 22, GP/L-6E 23.

<u>Etimologia</u>: Em homenagem a Jorge Hachiro, sedimentólogo responsável por muito do que se conhece sobre a geologia do Subgrupo Irati.

Discussão

A mesma do gênero.

Referências Bibliográficas

- Ahn, S.; Lee, S. J. 2003. Meso Neoproterozoic bacterial microfossils from the Sukhaya Tunguska Formation of the Turukhansk Uplift, Russia. *Geosciences Journal*. 7 (3): 277-236.
- Anagnostidis, K.; Komárek, J. 1988. Modern approach to the classification system of cyanophytes, 3–Oscillatoriales. Archita Hydrobiology 80 Algological Studies. 50– 53: 327–472.
- Cao, R. J. 1985. The new data of algal microfossils from simian Doushantuo Formation. Bulletin Tianjin Institute. 12: 183-188. (em chinês)
- Dong, L.; Xiao, S.; Shen, B.; Zhou, C.; Li, G.; Yao, A. 2009. Basal Cambrian microfossils from the Yangtze Gorges area (South China) and the Aksu area (Tarim Block, Northwestern China). Journal of Paleontology. 83 (1): 30-44.
- Hofmann, H. J.; Jackson, G. D. 1991. Shelf-facies microfossils from the Uluksan Group (Proterozoic Bylot Supergroup), Baffin Island, Canada. *Journal of Paleontology*. 65 (3): 361-382.
- Knoll, A. H.; Golubić, S. 1979. Anatomy and taphonomy of a Precambrian algal stromatolite. *Precambrian Research*. 10: 115-151.
- Knoll, A. H. 1982. Microfossils from the Late Precambrian Draken conglomerate, NY Frienland, Svalbard. Journal of Paleontology. 56 (3): 755-790.
- Knoll, A. H.; Swett, K.; Mark, J. 1991. Paleobiology of Neoproterozoic tidal flat/lagoonal complex: the Draken Conglomerate Formation, Spitsbergen. *Journal of Paleontology*. 65: 531-569.
- Komárek, J.; Anagnostidis, K.1986. Modern approach classification system of cyanophytes, 2-Chroococcales fúr Hydrobiologie/Algological Studies. 43: 157-226.

- Kumar, S.; Pandey, S. K. 2008. Discovery of organic-walled microbiota from the blackbedded chert, Balwan Limestone, the Bhander Group, Lakheri area, Rajasthan. *Research Communications*. 94 (6): 797-800.
- Mendelson, C. V.; Schopf, W. 1982. Proterozoic Microfossils from the Sukhaya Tunguska, Shorikha, and Yudoma Formations of the Siberian Platform, USSR. *Journal of Paleontology*. 56 (1): 42-83.
- Nyberg, A. V.; Schopf, J. W. 1984. Microfossils in stromatolitic cherts from the Upper Proterozoic Min'yar Formation, Southern Ural Mountains, USSR. *Journal of Paleontology*. 58: 738-77.
- Oehler, D. Z. 1978. Microflora of the middle Proterozoic Balbirini Dolomite (McArthur Group) of Australia. *Alcheringa: An Australasian Journal of Palaeontology*.
- Schopf, J. W.; Blacic, J. M. 1971. New microorganisms from the Bitter Springs Formation Late Precambrian of the north-central Amadeus Basin, Australia. *Journal* of Paleontology. 45: 925-961.
- Schopf, J. W. 1992a. Proterozoic prokaryotes: affinities, geologic distribution, and evolutionary trends. In: Schopf, J. W.; Klein, C. (eds.). The Proterozoic Biosphere: a Multidisciplinary Study. Cambridge University Press. New York. 195-218.
- Schopf, J. W. 1968. Microbiota of the Bitter Springs Formation, Late Precambrian, central Australia. *Journal of Paleontology*. 42. 651-688.
- Sergeev, V. N.; Schopf, W. 2010. Taxonomy, Paleoecology and Biostratigraphy of the Late Neoproterozoic Chichkan Microbiota of South Kazakhstan: The marine biosphere on the eve of Metazoan radiation. *Journal of Paleontology*. 84 (3): 363-401.
- Sergeev, V. N. 1994. Microfossils in cherts from the Middle Riphean (Mesoproterozoic) Avzyan Formation, southern Ural Mountains, Russian Federation. *Precambrian Research*, 65: 231-254.
- Sergeev, V. N. 2001. Paleobiology of the Neoproterozoic (Upper Riphean) Shorikha and Burovaya Silicified Microbiotas, Turukhansk Uplift, Siberia. *Journal of Paleontology*. 75 (2): 427-448.
- Sergeev, V. N.; Knoll, A. H.; Grotzinger, J. P. 1995. Paleobiology of the Mesoproterozoic Billyakh Group, Anabar Uplift, Northern Siberia. *The Paleontological Society*. 39: 1-28.
- Taylor, T. N.; Hass, H.; Kerp, H. 1997. A cyanolichen from the Lower Devonian Rhynie Chert. American Journal of Botany. 84 (8): 992-1004.

Wicander, R., Foster, C. B., Reed, J. D. 1996. Green and blue-green algae, 7E-*Gloeocapsamorpha*. In: Jansonius, J., McGregor, D. C. Palynology: Principles and applications. American Assocation of Stratigraphic Palynolology Foundation. Salt Lake City. 1: 215-225.

Anexo 1 Clorófitas solitárias, acritarcos, zoomorfos, fitoclástos e grãos de pólen



Figura 41: Clorófitas unicelulares. **1-3**: Ficomas da prasinófitas *Cymatiosphaera* sp. 1: GP/L-6E 122. 2: GP/L-6E 118. 3: GP/L-6E 128. **4-5**: Prováveis aplanosporóides (estrutura reprodutiva). 4: GP/L-6E 118. 5: GP/L-6E 119. **6**: Clorófita indeterminada. 6: GP/L-6E 185.Barras=10µm.



Figura 42: 1: Provável Grão de Pólen. GP/4E 1780. **2-3**: Prováveis fitoclástos. 2: GP/4E 1752. 3: GP/4E 1752. 4: GP/4E 1780. 5: GP/L-6E 119. 6: GP/4E 1722. 7: GP/4E 1741. **8**: Acritarcos esferomorfos. 8: GP/L-6E 122. 9: GP/L-6E 118. Barras=10µm.



Figura 43: **1-8**: Microfósseis indeterminados. 1: GP/4E 1763. 2: GP/4E 1749. 3: GP/4E 1762. 4: GP/4E 1749. 5: GP/L-6E 118. 6: GP/4E 17566. 7: GP/4E 1741. 8: GP/4E 1725. **9-10**: Acritarcos esferomorfos. 9: GP/4E 1782. 10: GP/4E 1725. Barras=10µm.



Figura 44: **1-8**: Fitoclástos. 1: GP/L-6E 185. 2: GP/L-6E 120. 3: GP/L-6E 185. 4: GP/L-6E 120. 5: GP/4E 1730. 6: GP/4E 1760. 7: GP/4E 1755. 8: GP/4E 1724. **9-11**: Acritarcos não esferomorfos. 9: GP/4E 1733. 10: GP/4E 1733. 11: GP/L-6E 128. Barras=10µm.



Figura 45: **1-3**: Fitoclástos. 1: GP/L-6E 118. 2: GP/L-6E 185. **3-4**: Escolecodontes. 3: GP/4E 1725. 4: GP/4E 1725. **5-8**: Zoomorfos indeterminados. 5: GP/4E 1726. 6: GP/L-6E 127. **7**: GP/4E 1725. **8**:GP/L-6E 127. Barras=10µm.



Figura 46: Amostra dos grãos de pólen solitários. 1-6: GP/L-6E 128. 7--9: GP/L-6E 128. Barras=10µm.



Figura 47: Conjuntos de Grãos de Pólen. 1-3, 4-5, 7-10 são sequências de um mesmo agregado em diferentes níveis óticos. Todas imagens são da lâmina GP/L-6E 118.



Figura 48: Fitoclástos. 1: GP/L-6E 45. 2: GP/L-6E 40. 3: GP/L-6E 46. 4: GP/L-6E 21. 5: GP/L-6E 65. Barras=10μm.

Anexo 2 Dados complementares

Fixação de microfósseis de parede orgânica

Entre os microfósseis de parede orgânica encontrados nos extratos fixados com Carnovix, não foram encontradas células de cianobactérias suficientemente caracterizadas. O procedimento, no entanto, se mostrou útil à preparação de vesículas com paredes orgânicas fossilizadas em sílex, pois apresentaram poucas alterações (Figura 49) e alta condutividade nos exames com MEV.

Figura 49: Micrografias eletrônicas de varredura de vesículas encontradas em extrato fixado com Carnovix e dessecado com ponto crítico. Não se observa morfologias caracteristicamente cianobacterianas, porém microfósseis encontrados apresentaram poucas alterações. Todas micrografias são da amostra GP/4E 1590. 2. Sítio Paleontológico 29. \rightarrow



Células em macerações palinológicas

Extraiu-se células de cianobactérias com paredes orgânicas por dissoluções completas da matriz mineral, que foram encontradas somente nas lâminas palinológicas provisórias não produzidas pelo métodos convencionais em chapa metálica aquecida (e.g.: Figura 20.1). Poucas, porém, resistiram ao dessecamento, mesmo a baixas temperaturas. Recuperaram-se principalmente paredes celulares, enquanto as bainhas extracelulares, quando presentes, encontravam-se parcialmente fragmentadas (e.g. Figura 20.2). A Figura 50 compara as micrografias de espécimes em luz transmitida e de MEV.



Figura 50: Micrografias de luz transmitida de paredes orgânicas de cianobactérias fósseis reconhecíveis extraídas dos resíduos orgânicos (1,3) e respectivas micrografias eletrônicas de varredura (2,4). 1-2: (GP/4E 1591). 3-4: (GP/4E 1591). Todas amostras são do Sítio Paleontológico 29.

Micro-estromatólito

Grande parte das lâminas delgadas de sílex espesso da Camada Evaporítica apresentou microlaminações irregulares. Em uma delas, porém, foi possível notar o padrão estromatolítico de forma mais evidente. A Figura 51 ilustra o estromatólito colunar obtida da seção delgada.



Figura 51: Detalhamento crescente de micro-estromatólito colunar em lâmina delgada de sílex espesso. (GP/L-6E 122), Sítio Paleontológico 16. 1-2: Micrografia da seção. 3: Micrografia de luz transmitida de detalhamento de micro-estromatólito colunar.

Películas com superfícies botrioidais

A dissolução com HF 5% expos também películas com superfícies botrioidais de composição silicosa que podem ser vestígios de opalina, superfícies mineralizadas de micro-organismos fósseis ou moldes de biofilmes (Figura 52).



Figura 52: Micrografias eletrônicas de varredura e espectros EDX de películas silicosas de origem indeterminada. **1-2**: Detalhamento das superfícies botrioidais. **3**: Película (setas) sobre cristais quartzíticos euhédricos. **4**: Esferas cobertas por película e espetros EDX (a-d) correspondente, mostrando composição silicosa tanto fora quanto dentro das esferas. Todas micrografias da amostra GP/4E 1548. Elétrons secundários. Sítio Paleontológico 29.

Microssonda

As concentrações dos elementos traços Cr_2O_3 ; MnO; FeO; NiO; Na; Mg; Al; Si; Cr; Mn; Fe; Ni; Na₂O; MgO; Al₂O₃; SiO; ZnO; PbO; SO₃; U₂O₃; K ;Ca; Ti; O; SiO₂; K₂O; CaO e TiO₂ em nódulos; lentes e sílex espesso analisados em seções delgadas polidas encontram-se nas Tabelas 9-13.

Ponto	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	NiO	ZnO	PbO	SO_3	U_2O_3
1/1.	0,031	0,024	0,053	96,34	0,028	0,027	0,007	0	0	0	0	0,005	0,001	0,005	0
1/2.	0,018	0,01	0,041	97,515	0,023	0,027	0,023	0,004	0	0	0,006	0,002	0	0,004	0
1/3.	0,011	0	0,03	97,448	0,012	0,034	0	0,006	0,028	0	0,007	0,003	0,004	0,004	0
1/4.	0,034	0,041	0,059	97,756	0,014	0,042	0,022	0	0	0,008	0,012	0,002	0,005	0,011	0
1/5.	0,028	0,019	0,053	97,605	0,012	0,021	0,003	0	0,027	0,011	0	0	0	0,005	0
1/6.	0,019	0,063	0,063	97,503	0,023	0,044	0,011	0	0,019	0	0	0,004	0	0,008	0
1/7.	0,034	0,064	0,061	97,201	0,035	0,035	0,047	0,018	0,053	0,921	0,003	0,006	0	0,352	0
1 / 8 .	0,032	0,348	0,033	96,172	0,02	0,639	0,009	0	0,001	0	0	0,002	0,001	0,014	0
1/9.	0,033	0,001	0,036	97,423	0,019	0,036	0,039	0,009	0,012	0	0,001	0,003	0	0,006	0
1 / 10 .	0,023	0	0,036	98,047	0,026	0,031	0,017	0	0,025	0	0,005	0,002	0	0,009	0
1/11.	0,029	0,038	0,039	98,029	0,014	0,018	0,02	0,009	0,011	0	0,001	0,008	0	0,021	0
1 / 12 .	0,041	0,012	0,051	98,362	0,019	0,008	0	0	0,008	0	0,011	0,003	0	0,008	0
1/13.	0,018	0,048	0,019	97,708	0,025	0,127	0,006	0	0	0,011	0,004	0,003	0,006	0,028	0
1 / 14 .	0,009	0	0,003	99,395	0,015	0	0,017	0	0,009	0	0,016	0,001	0,01	0,005	0
1 / 15 .	0,015	0,043	0,035	98,424	0,02	0,018	0	0,022	0	0	0	0,006	0,004	0,078	0
1/16.	0,042	4,421	0,038	62,725	0,019	11,75	0,008	0	0,342	0,051	0,003	0,017	0	0,044	0
1 / 17 .	0,038	0,074	0,051	97,987	0,012	0,113	0,016	0,001	0,015	0,026	0	0,005	0,001	0,017	0,001
1/18.	0,029	0,006	0,02	98,748	0,005	0	0,009	0,007	0	0	0	0,007	0	0,007	0
1/19.	0,034	1,198	0,049	91,145	0,015	2,594	0	0,005	0,073	0,007	0	0,014	0	0,061	0
1 / 20 .	0,017	0,936	0,038	90,979	0,016	2,646	0,017	0,009	0,095	0,009	0	0,009	0,005	0,02	0

 Tabela 9: Concentrações per mil de moléculas analisadas com microssonda em sílex espesso. 1 de 2.

	3		, I							1					
Ponto	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	NiO	ZnO	PbO	SO ₃	U_2O_3
2/1.	0,051	10,592	0,19	78,185	0,022	0,091	0,004	0	0	0,088	0	0,018	0,011	0,071	0
2/2.	0,017	0,13	0,081	100,788	0,009	0	0	0,017	0,007	0,005	0,003	0,007	0	0,008	0
2/3.	0,131	26,388	0,347	64,412	0,039	0,156	0,015	0	0	0,305	0,007	0,018	0	0,063	0
2/4.	0,114	26,744	0,398	59,792	0,036	0,209	0	0,007	0,011	0,4	0,009	0,022	0,003	0,07	0
2/5.	0,018	0,281	0,063	94,888	0	0,027	0,016	0	0,025	0,035	0,007	0,003	0,002	0,006	0
2/6.	0,102	25,449	0,394	55,123	0,035	0,229	0,014	0,005	0	0,226	0,002	0,021	0,006	0,081	0,005
2/7.	0,012	1,215	0,034	22,769	0,033	0,194	0,015	0	0,016	0,159	0,002	0,013	0	0,056	0
2/8.	0,037	1,617	0,087	102,657	0,012	0,021	0	0	0	0,027	0	0,014	0	0,005	0
2/9.	0,119	26,048	0,359	63,41	0,043	0,209	0,01	0	0	0,244	0	0,044	0	0,073	0,008
2 / 10 .	0,132	32,323	0,4	65,237	0,038	0,205	0,012	0	0,036	0,26	0,004	0,034	0,016	0,073	0
2/11.	0,074	18,245	0,25	43,042	0,021	0,269	0,002	0	0,004	0,195	0	0,024	0,007	0,074	0
2 / 12 .	0,078	24,807	0,346	53,066	0,03	0,25	0,007	0,009	0,021	0,282	0	0,03	0	0,08	0
2 / 13 .	0,079	0,126	0,1	98,891	0,032	0	0	0,005	0	0,007	0,002	0	0,008	0,003	0
2 / 14 .	0,134	30,842	0,442	57,271	0,033	0,253	0	0	0	0,257	0,007	0,031	0	0,08	0
2 / 15 .	0,102	28,223	0,329	61,78	0,018	0,177	0	0	0	0,292	0,008	0,025	0,004	0,078	0
2 / 16 .	0,084	21,873	0,273	70,756	0,035	0,15	0,011	0,021	0	0,346	0	0,027	0	0,073	0
2 / 17 .	0,137	35,544	0,474	65,426	0,027	0,179	0	0,024	0	0,501	0	0,034	0	0,058	0
2 / 18 .	0,105	27,961	0,361	58,698	0,04	0,234	0	0	0,044	0,328	0,005	0,026	0	0,079	0
2 / 19 .	0,028	0,004	0,049	99,211	0,008	0	0	0	0,005	0,022	0,003	0,002	0	0,001	0
2 / 20 .	0,027	6,72	0,093	20,371	0,049	0,365	0,012	0,009	0,054	0,326	0	0,031	0	0,131	0

 Tabela 9 (continuação):
 Concentrações per mil de moléculas analisadas com microssonda em sílex espesso.
 2 de 2.
	NL O	Mio	41.0	S:O	K O	0.0	T 'O	C O	M	E.O	NO	7.0	DL O	50	ЦО
DataSet/Point	Na_2O	MgO	AI_2O_3	S10 ₂	K_2O	CaO	1102	Cr_2O_3	MnO	FeO	NiO	ZnO	PbO	SO ₃	$U_2 U_3$
3/1.	0,106	0,147	0,748	96,137	0,332	0,04	0,006	0	0,016	0,132	0	0,004	0	0,06	0
3/2.	0,143	0,706	0,39	94,046	0,042	0,149	0,02	0,014	0,006	0,123	0,009	0,008	0,001	0,085	0
3/3.	0,106	0,113	0,174	96,86	0,019	0,04	0	0,009	0	0,013	0	0,002	0,003	0,062	0,001
3/4.	0,125	0,064	0,237	99,05	0,196	0,038	0	0,009	0,002	0,036	0,007	0,011	0,002	0,157	0,002
3/5.	0,133	0,358	0,217	96,492	0,029	0,073	0,007	0,002	0,019	0,07	0	0,008	0,005	0,097	0
3/6.	0,056	0,035	0,088	98,255	0,022	0,031	0	0	0	0,018	0,001	0,001	0,007	0,018	0
3/7.	0,116	0,213	0,27	93,017	0,062	0,069	0,007	0,005	0,041	0,051	0,004	0,01	0,003	0,063	0
3/8.	0,075	0,022	0,103	98,173	0,012	0,026	0,017	0	0	0,026	0,002	0,002	0	0,073	0
3/9.	0,092	0,081	0,139	96,257	0,024	0,055	0	0,008	0	0,032	0,003	0,005	0	0,08	0
3 / 10 .	0,116	0,138	0,232	97,12	0,03	0,041	0,001	0,012	0	0	0	0,002	0,004	0,04	0
3 / 11 .	0,06	0,046	0,08	98,904	0,015	0,019	0	0	0,006	0,023	0,004	0,004	0,004	0,033	0,003
3 / 12 .	0,071	0,035	0,097	97,716	0,021	0,006	0	0,038	0	0,027	0	0,002	0	0,032	0
3 / 13 .	0,205	0,863	0,522	94,178	0,041	0,221	0,008	0	0,001	0,228	0	0,013	0,004	0,092	0
3 / 14 .	0,205	0,313	1,637	89,915	0,89	0,078	0,13	0	0,006	0,454	0,003	0,01	0,002	0,125	0
3 / 15 .	0,117	0,143	0,339	98,04	0,111	0,038	0,006	0	0,029	0,091	0,014	0,003	0,01	0,071	0,001
3 / 16 .	0,066	0,221	0,152	94,063	0,032	0,046	0	0	0,015	1,35	0,008	0,003	0	0,165	0
3 / 17 .	0,1	0,063	0,186	97,568	0,024	0,035	0	0,007	0	0,04	0	0,003	0	0,043	0,003
3 / 18 .	0,158	0,104	0,332	97,557	0,047	0,056	0,012	0	0	0,033	0,003	0,005	0	0,04	0
3 / 19 .	0,076	0,01	0,094	98,537	0,022	0,015	0,028	0,024	0,006	0,046	0	0,002	0	0,05	0
3 / 20 .	0,112	0,067	0,204	96,305	0,031	0,044	0	0	0	0,03	0	0,003	0,003	0,064	0

 Tabela 10:
 Concentrações per mil de moléculas analisadas com microssonda em nódulo de sílex.

Ponto	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	NiO	ZnO	PbO	SO ₃	U ₂ O ₃
4/1.	3,102	2,264	11,093	62,294	1,654	2,441	0,051	0,008	0,059	0,907	0,006	0,005	0,001	0,58	0,001
4/2.	0,53	1,671	6,767	81,426	2,794	0,213	0,242	0	0,008	1,736	0,005	0,008	0,006	0,082	0
4/3.	0,589	2,137	16,314	67,986	12,017	0,329	0,075	0	0,006	0,653	0	0,004	0	0,157	0
4/4.	0,347	4,461	3,257	71,743	0,556	4,127	0,107	0,001	0,069	2,209	0,009	0,023	0,003	0,334	0
4 / 5 .	0,44	6,011	3,352	62,524	0,681	4,548	0,2	0	0,113	5,345	0,013	0,007	0	7,344	0
4/6.	0,158	7,625	1,012	42,988	0,124	9,816	0,013	0	0,187	1,099	0,001	0,007	0	0,466	0
4/7.	2,408	3,545	4,467	76,309	0,148	2,975	0,041	0	0,038	0,558	0,003	0,007	0	0,25	0
4/8.	0,548	1,774	5,134	79,447	1,697	0,329	0,283	0	0,011	2,623	0	0,008	0,013	1,031	0
4/9.	0,304	7,414	4,862	57,181	1,206	5,945	0,635	0	0,12	1,832	0,003	0,004	0	0,516	0
4 / 10 .	0,146	8,407	1,997	58,409	0,34	5,598	0,017	0	0,088	0,843	0,001	0,005	0,001	0,506	0,003
4 / 11 .	0,165	6,136	2,738	64,067	0,684	4,894	0,072	0,007	0,077	1,658	0,006	0,006	0	1,171	0
4 / 12 .	0,259	1,238	0,918	50,381	0,238	0,358	0,034	0	0	23,495	0	0,006	0	32,693	0
4 / 13 .	0,182	2,481	1,382	72,732	0,339	0,642	0,039	0	0,037	1,275	0	0,008	0,008	1,124	0
4 / 14 .	0,202	11,418	0,62	39,897	0,096	19,512	0,008	0,019	0,283	1,969	0	0,003	0,007	1,891	0
4 / 15 .	1,682	2,206	9,892	74,542	1,873	2,089	0,226	0,026	0,023	0,797	0,008	0,002	0	0,709	0
4 / 16 .	0,108	0,66	0,918	91,227	0,406	0,888	0,133	0,013	0,023	0,375	0,005	0,005	0,003	0,096	0
4 / 17 .	0,383	2,276	3,295	82,589	0,954	0,64	0,229	0,023	0,031	0,92	0,007	0,004	0,002	0,431	0
4 / 18 .	0,039	0,27	1,162	97,512	0,385	0,031	0,016	0,011	0	0,505	0	0	0	1,594	0
4 / 19 .	0,212	4,362	0,882	71,305	0,124	4,873	0,024	0,01	0,075	0,521	0	0,005	0	0,213	0
4 / 20 .	0,442	0,644	2,44	91,454	0,706	0,439	0,138	0,002	0,025	0,644	0,002	0,001	0	1,356	0

Tabela 11: Concentrações per mil de moléculas analisadas com microssonda em lente de sílex. 1 de 4.

Ponto	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	NiO	ZnO	PbO	SO ₃	U ₂ O ₃
5/1.	0,11	7,808	10,416	42,767	1,61	0,954	0,1	0,013	0,212	11,732	0,004	0,018	0	0,24	0
5/2.	0,081	1,155	0,392	66,212	0,145	0,303	0,046	0,015	0,006	0,416	0	0,002	0	1,008	0
5/3.	0,124	2,852	2,164	78,37	0,674	0,596	0,122	0	0,038	1,042	0,002	0,007	0,002	0,167	0
5/4.	0,079	10,704	2,204	46,687	0,977	4,379	0	0	0,119	0,852	0	0,001	0	0,339	0
5/5.	0,373	3,469	4,615	76,255	1,178	0,774	0,229	0,023	0,021	1,442	0	0,007	0,001	0,152	0
5/6.	0,536	4,745	1,807	61,778	0,169	3,804	0,03	0,01	0,07	0,828	0	0,009	0	7,532	0
5/7.	0,355	4,423	6,549	67,052	1,303	0,617	0,175	0,025	0,03	4,991	0,013	0,009	0,003	0,261	0
5/8.	0,135	2,428	1,077	85,044	0,396	2,015	0,124	0,006	0,029	0,786	0	0,003	0,004	1,177	0,003
5/9.	0,727	2,071	7,412	79,759	2,213	0,365	0,387	0	0,048	1,888	0	0,011	0	0,19	0
5 / 10.	0,371	3,678	5,116	79,136	1,53	1,055	0,3	0	0,013	1,419	0,01	0,009	0,004	0,481	0
5/11.	5,492	1,823	13,78	69,953	0,434	3,559	0,077	0	0,029	0,609	0	0,005	0,007	0,225	0
5/12.	0,28	2,56	2,669	76,405	1,058	2,417	1,31	0,008	0,063	0,989	0,005	0,003	0	0,418	0
5/13.	0,125	6,294	0,814	41,106	0,04	4,813	0,017	0,014	0,104	14,529	0,001	0,005	0	10,52	0
5/14.	0,163	5,02	6,226	62,827	2,116	5,009	0,158	0,03	0,077	1,505	0	0,006	0	0,247	0
5/15.	5,95	0,843	12,528	77,213	0,876	0,615	0,104	0,045	0,025	0,792	0,001	0,007	0,005	0,061	0
5/16.	6,836	0,189	19,197	61,208	0,051	0,087	0,008	0,005	0	0,303	0,008	0,004	0,004	0,38	0
5/17.	1,276	3,814	8,725	65,111	0,767	2,497	0,095	0	0,033	0,93	0	0,007	0,007	0,14	0
5/18.	0,142	14,349	8,739	38,219	1,845	2,002	0,357	0,005	0,047	3,7	0	0,013	0	0,57	0
5/19.	0,149	4,261	8,922	65,004	2,114	0,519	0,761	0,035	0,01	1,409	0,009	0,011	0,003	0,082	0
5 / 20 .	0,367	5,241	6,278	61,62	1,651	4,219	0,144	0	0,047	1,569	0,004	0,007	0	0,351	0

Tabela 11 (continuação): Concentrações per mil de moléculas analisadas com microssonda em lente de sílex. 2 de 4.

	Lense 3 – Line – (Second analyze)														
DataSet/Point	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	NiO	ZnO	PbO	SO_3	U_2O_3
6/1.	0,123	8,015	1,416	44,517	0,207	6,245	0,077	0,007	0,119	1,039	0	0,008	0,001	0,339	0
6/2.	5,37	0,313	14,462	66,207	0,181	0,142	0,039	0	0,025	0,297	0,005	0,003	0	0,268	0,001
6/3.	0,125	7,797	2,548	47,945	0,688	8,146	0,142	0	0,116	1,433	0	0,007	0,009	0,316	0
6/4.	0,287	2,681	1,674	78,252	0,293	2,385	0,132	0	0,047	1,023	0,001	0,01	0	11,336	0
6/5.	0,57	4,184	8,471	73,717	2,17	0,49	0,267	0,032	0,045	3,525	0,001	0,011	0,012	1,259	0
6/6.	0,618	3,815	6,34	77,694	1,22	0,645	0,219	0,004	0,015	1,549	0,011	0,01	0,005	0,301	0
6/7.	0,185	2,986	1,458	67,089	0,646	3,705	0,067	0	0,093	1,05	0	0,009	0	1,256	0
6/8.	0,444	2,985	2,369	69,117	0,627	2,573	0,193	0,007	0,036	0,755	0	0,004	0	0,539	0
6/9.	0,422	4,799	2,156	61,509	0,311	4,861	0,075	0,021	0,104	0,861	0	0,005	0,005	0,402	0
6 / 10 .	0,494	2,825	1,935	74,607	0,342	3,69	0,088	0,015	0,061	0,846	0,001	0,007	0	0,527	0
6/11.	0,328	0,807	1,355	84,832	0,39	0,513	0,111	0	0,016	1,85	0,006	0,003	0	1,374	0
6/12.	1,197	2,689	5,938	69,814	0,839	0,508	0,13	0,02	0,072	3,038	0	0,005	0	0,505	0
6/13.	0,311	5,758	1,761	57,57	0,299	3,03	0,046	0	0,066	0,88	0,001	0,006	0,001	0,546	0
6/14.	7,769	0,105	19,342	61,369	0,261	0,143	0,027	0	0	0,295	0,003	0,002	0	0,458	0,001
6/15.	0,173	1,619	0,909	83,237	0,373	2,906	0,06	0	0,063	0,607	0	0,006	0,006	0,297	0
6/16.	0,254	1,925	1,502	78,218	0,441	2,203	0,103	0	0,039	0,693	0,001	0,005	0	0,592	0
6/17.	0,244	4,302	6,148	68,983	1,555	1,76	0,262	0	0,056	2,006	0	0,006	0	0,576	0
6/18.	0,168	6,428	1,307	51,919	0,208	7,951	0,044	0,022	0,19	1,194	0,005	0,007	0	0,222	0,004
6/19.	0,175	7,949	6,096	56,186	1,646	4,731	0,267	0,015	0,103	1,773	0,001	0,007	0	0,278	0
6 / 20 .	0,196	2,228	1,514	71,632	0,438	3,249	0,064	0	0,063	0,724	0	0,005	0	0,884	0,002

Tabela 11 (continuação): Concentrações per mil de moléculas analisadas com microssonda emlente de sílex. 3 de 4.

Tabela 11 (conti	inuação)	: Concer	ntrações pe	er mil de mo	oléculas ai	nalisadas o	com mici	rossonda	em lente	de sílex.	4 de 4.				
DataSet/Point	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	NiO	ZnO	PbO	SO ₃	U ₂ O ₃
7/1.	4,282	1,119	11,44	66,311	0,184	0,296	0,019	0	0,011	0,83	0,002	0	0	0,293	0
7/2.	3,888	1,648	13,352	63,912	0,118	0,096	0,032	0,013	0,014	0,34	0	0	0,002	0,135	0
7/3.	8,955	0,269	20,302	61,675	0,042	0,051	0,006	0	0,016	0,131	0,001	0	0,001	0,142	0
7/4.	0,067	0	0,08	100,695	0,023	0,034	0	0	0,009	0,019	0	0,003	0	0,007	0
7/5.	2,293	0,663	6	76,715	0,374	0,785	0,025	0	0	0,358	0	0,008	0	0,073	0
7/6.	0,008	0,047	0,079	100,233	0,039	0,011	0,003	0,042	0	0,098	0	0,002	0	0,006	0
7/7.	4,645	3	12,116	71,232	1,241	0,89	0,166	0,001	0	1,031	0	0,009	0	0,714	0
7/8.	0,167	8,436	2,732	48,042	0,392	3,031	1,377	0,024	0,02	2,335	0	0,01	0,006	4,318	0
7/9.	0,007	0,007	0,029	101,202	0,007	0,025	0,013	0	0	0,077	0,003	0,005	0,011	0,191	0
7 / 10 .	0,003	0,038	0,036	101,248	0,007	0,079	0	0	0,009	0,115	0	0,002	0	0,017	0,003
7/11.	0,353	0,789	2,48	91,324	0,953	0,089	0,178	0,012	0,002	1,288	0,003	0,008	0,001	0,432	0
7 / 12 .	0,01	0,035	0,073	100,803	0,025	0,018	0,004	0	0,001	0,114	0,009	0,002	0	0,016	0
7/13.	7,168	0,991	15,731	70,383	1,747	0,172	0,109	0,008	0,027	1,62	0	0,014	0	0,181	0
7 / 14 .	0,354	1,203	7,208	77,456	3,954	0,284	0,24	0,003	0,017	1,795	0	0,01	0	0,145	0
7 / 15 .	0,294	1,199	4,848	79,191	3,169	0,267	0,058	0,007	0	1,428	0,005	0,009	0,003	0,47	0
7 / 16.	0,115	0,045	0,37	100,059	0,073	0,025	0,012	0,004	0	0,082	0	0	0	0,044	0
7/17.	0,004	0	0,009	103,258	0,006	0,006	0	0	0,003	0,108	0,008	0,003	0,021	0,025	0
7 / 18.	1,487	2,078	3,654	86,676	0,361	0,296	0,067	0	0,014	1,036	0	0,005	0	0,088	0
7 / 19 .	0,096	7,634	20,806	40,242	0,731	0,329	0,034	0	0,216	23,626	0,016	0,036	0	0,063	0
7 / 20 .	0,689	0,167	14,538	68,156	12,171	0,466	0,135	0	0	0,205	0,002	0,002	0	0,035	0