GEOQUÍMICA E PALINOLOGIA DE TUFAS CALCÁRIAS DA REGIÃO DE BONITO (MS): IMPLICAÇÕES AMBIENTAIS

GEOCHEMISTRY AND PALINOLOGY OF CALC TUFAS OF THE BONITO REGION (MS): ENVIRONMENTAL IMPLICATIONS

Jéssica Thaís Ferreira Oste¹, Mitsuru Arai², Almério Barros França¹, Leonardo Fadel Cury¹, Anelize Manuela Bahniuk¹

¹Universidade Federal do Paraná.

Emails: jessica.oste@gmail.com; almeriofranca@gmail.com; leonardo.fadel.cury@gmail.com; anegeo2@gmail.com ²UNESP - Câmpus de Rio Claro, UNESPetro. Rio Claro, SP.

Email: mitsuru.arai@gmail.com

Introdução Materiais e Métodos Contexto Geológico Regional Resultados e Discussões Faciologia e associação de fácies Quimioestratigrafia Análise palinológica Conclusões Agradecimentos Referências

RESUMO - As tufas são rochas carbonáticas continentais precipitadas a partir de um fluido rico em bicarbonato com temperatura ambiente, comumente apresentam restos de micro e macrovegetais, invertebrados e bactérias. As tufas de Bonito (MS) ocorrem principalmente ao longo de drenagens, e estão relacionados com rochas subjacentes do Grupo Corumbá, sendo inseridas na Formação Serra da Bodoquena. O presente trabalho tem como objetivos: 1) compreender as condições físico-químicas do fluido; 2) identificar o ambiente deposicional; 3) correlacionar dados isotópicos e palinológicos para estudos paleoclimáticos. Foram realizadas descrições macro- e microscópicas, análises geoquímicas por DRX e FRX, análises isotópicas de Carbono e Oxigênio, e estudos palinológicos. As amostras foram coletadas sistematicamente em um afloramento no sítio Mimosa, no Membro Rio Formoso. Três fácies foram descritas: i) fitoherma, formada pelo acúmulo de folhas e fragmentos de plantas; ii) *shrubs*, estruturas fibro-radiadas; iii) estromatólitos, internamente laminados. Foram identificadas piscinas, barreiras e cascatas/cachoeiras como os principais ambientes deposicionais. A tendência negativa observada nos dados isotópicos indica um fluido meteórico e presença de atividade biológica. A presença em grandes quantidades de fungos e hifas, além de esporos de pteridófitas e grãos de pólen de angiospermas indicam um ambiente úmido e com vegetação abundante, típico de clima tropical.

Palavras-chave: Serra da Bodoquena; Quaternário; Membro Rio Formoso; Estromatólitos; Rochas calcárias.

ABSTRACT -Tufas are the product of calcium carbonate precipitation related to fresh water at ambient temperature, containing micro and macrophyte remains, invertebrates and bacteria. The tufas from Bonito region, Brazil, occur mostly along rivers and creeks in a karstic system of the Corumba Group. These deposits are included in the Serra da Bodoquena Formation. This work aims: 1) understand the physical and chemical conditions of the fluid; 2) identify the depositional environment; 3) correlate isotopic and palynological data to paleoclimatic studies. Petrographic descriptions, XRD, XRF and stable isotopes analyzes were carried out, besides palynological studies. The samples were systematically collected in an outcrop at Mimosa site, Rio Formoso Member. Three lithofacies were defined at Bonito tufas: i) *phytoherm*, formed by the accumulation of leaves, branch fragments and bryophytes cushions; ii) *shrubs* composed by radii-fibers structures; and, iii) *stromatolites*, laminated forms. All the facies were correlated to pools, barriers and cascade or waterfalls, as the depositional context. The negative trend of the isotopic data revealed a meteoric fluid and biological influence on the precipitation. The presence of fungi and hyphae, pteridophytes spores and angiosperms pollen indicate a humid ambient with large vegetation, typical of tropical conditions.

Keywords: Serra da Bodoquena Formation; Quaternary; Rio Formoso Member; Stromatolites; Carbonate rocks.

INTRODUÇÃO

A formação de depósitos carbonáticos formados pela ação e crescimento de micróbios, dentre eles bactérias e as *archaea*, formam os denominados microbialitos (Burne & Moore, 1987; Riding, 2000). Os microbialitos, como travertinos e tufas, envolvem condições físico-químicas e biológicas bastante específicas de precipitação. A compreensão dos eventos que formam essas rochas, dentre eles processos orgânicos e inorgânicos (Ordóñez & García del Cura, 1983; Chafetz & Folk, 1984; Viles & Goudie, 1990), é de suma importância para

definir qual é a real contribuição de microrganismos na precipitação de carbonatos.

A precipitação mineral ocorre devido ao desequilíbrio do estado de saturação do carbonato, relacionado com processos fotossintéticos e a perda de CO_2 para o ambiente, levando ao aumento de saturação de CaCO₃ e, assim, a precipitação de carbonato de cálcio (Arp et al., 2001; Shiraishi et al., 2010; Shiraishi, 2011). Estruturas EPS (*extracellular polymeric substances*), secretadas por microrganismos, possuem um papel fundamental na

precipitação de carbonato, atuando como sítios de nucleação mineral (Merz-Preiß & Riding, 1999; Riding 2000; Shiraishi et al., 2008; Pedley et al., 2009; Dupraz et al., 2009).

Segundo Dupraz et al. (2009) a presença de organismos microbianos (bactérias) pode induzir ou influenciar biologicamente а mineralização de carbonatos. A mineralização biologicamente induzida diz respeito ao processo ativo, onde tapetes microbianos podem alterar as condições físico-químicas do meio, provocando a precipitação de carbonato, enquanto que a precipitação passiva da matéria orgânica é considerada como mineralização biologicamente influenciada (Dupraz et al., 2009).

Além da importância da ação biológica em processos de precipitação de carbonatos, depósitos de tufas e travertinos, apresentam importância significativa para estudos paleoclimáticos (Kano et al., 2003; Andrews & Brasier, 2005; Andrews, 2006; Liu et al., 2010). Essas rochas apresentam assinaturas geoquímicas, deposicionais e palinológicas relacionadas a flutuações climáticas (Özkul et al., 2013; Andrews & Brasier, 2005).

Tufas são o produto de precipitação de carbonato de cálcio relacionados com fluidos de temperatura próxima à temperatura ambiente, comumente apresentam restos de micro e macrovegetais, invertebrados bactérias е

MATERIAIS E MÉTODOS

Para um estudo refinado da quimioestratigrafia e palinologia das tufas da região de Bonito (MS), foi escolhido um afloramento pertencente à Formação Serra da Bodoquena, Membro Rio Formoso, no sítio Mimosa. O sítio Mimosa localiza-se a norte do município de Bonito, no Rio Mimoso.

A coleta sistemática de amostras foi realizada com espaçamento de 40 centímetros em um afloramento de tufas calcárias inativas com 5,00 metros de altura (Figura 1).

Dez amostras foram analisadas geoquimicamente no Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR, Universidade Federal do Paraná).

Enquanto que oito amostras com localização exata (altura definida) foram levadas para análise palinológica no UNESPetro - Centro de Geociências Aplicadas ao Petróleo (UNESP,

(Pedley, 1990; Ford & Pedley, 1996).

A região de Bonito (MS, Brasil) possui extensos depósitos de tufas do Quaternário, constituindo a Formação Serra da Bodoquena (Sallun Filho et al., 2009; Oliveira, 2009; 2013). Essas rochas ocorrem comumente ao longo da rede de drenagens (Membro Rio Formoso) ou em meandros abandonados e antigas regiões alagadas (Membro Fazenda São Geraldo). Esses depósitos apresentam-se em discordância erosiva com as rochas subjacentes do Grupo Corumbá. A ocorrência das tufas está relacionada com a dissolução das rochas das formações Bocaina e Tamengo (Grupo Corumbá), possíveis rochas sendo estas provedoras de cátions cálcio (Corrêa et al., 2011).

As descobertas de gigantescas reservas de óleo em rochas reservatório do Pré-Sal, nas bacias de Santos, Campos e Espírito Santo, têm direcionado estudos para rochas carbonáticas continentais, dentre elas tufas e travertinos. Devido ao interesse nessas rochas, o estudo de tufas calcárias mostra-se necessário para uma maior compreensão da faciologia e influência biológica na formação das mesmas. Com isso, este trabalho na região de Bonito (MS, Brasil) tem como principal objetivo identificar o ambiente deposicional e compreender as condições paleoclimáticas das tufas calcárias da Serra da Bodoquena (MS).

Câmpus de Rio Claro-SP), além de duas amostras coletadas em posição lateral ao afloramento.

Para análises geoquímicas foram utilizados os seguintes equipamentos:

difratômetro Panalytical. modelo i) EMPERYAN com ânodo de Cu (Cu K α 1= 1,5406 Å na geometria Thetax2Theta) e uso do método RIR (Reference Itensity Ratio) para análises semi-quantitativas;

ii) fluorescência de raios X Panalytical, modelo AXIOS MAX, onde foram analisados 10 óxidos maiores e 4 elementos traço e, complementarmente, análises de perda ao fogo ou LOI (lost on ignition);

equipamento GasBench iii) Π e espectrômetro de massa Thermo Delta V Advantage para análises isotópicas de fluxo contínuo de 13C e 18O, usando o padrão VPDB (Pee Dee Belemnite).



Figura 1 - Localização da área de estudo no Sítio Mimosa, ao norte do município de Bonito. Modificado de Folha Campo Grande, CPRM (2004).

O procedimento para análise palinológica foi diferenciado, já que as amostras de tufas contêm quase que unicamente carbonato. Primeiramente as amostras foram moídas e trituradas, logo passaram por peneiras de 0,5 milímetro. O material peneirado (de 10 a 20 gramas) foi atacado com ácido clorídrico (HCl 40%) com volume similar ao volume de amostra. Após o ataque, inicia-se o processo de lavagem com água, por repetidas vezes, finalizando-se quando a água sobrenadante se apresentar limpa e transparente após a decantação do sedimento por aproximadamente 1 hora. Em seguida, o sedimento é passado em peneira de 10 µm, onde a fração fina (argila e partículas orgânicas sem interesse) é descartada. Em caso em que há quantidade grande de minerais associados aos palinomorfos, adiciona-se solução de cloreto de zinco (ZnCl₂ densidade 2,0) para a separação de minerais (Ledru et al., 1996). A decantação dos minerais é feita de forma forçada em centrífuga com rotação em torno de 5000 rpm durante 30 minutos. A porção sobrenadante é coletada,

enquanto que a fração decantada é descartada. Novamente é feito um processo de lavagem com água, primeiramente em centrífuga, para que o cloreto de zinco seja eliminado. Na primeira lavagem com água, pode ocorrer floculação devido à reação dos sais de Zn. Neste caso, adiciona-se cerca de 10 ml ácido clorídrico (HCl 10%) e submete-se a nova centrifugação. Após a última centrifugação, o resíduo orgânico pode ser lavado por decantação natural de 1 hora, seguida de descarte do líquido sobrenadante. Recomendase repetir este ciclo pelo menos três vezes.

Por fim, os palinomorfos são depositados em lamínula de vidro e deixados para secar em temperatura ambiente. Por fim, cola-se a lamínula à lâmina com resina tipo bálsamo-do-canadá ou similar. Os palinomorfos foram analisados sob microscópio óptico, dotado de luz branca (luz transmitida) e luz ultravioleta (fluorescência). No caso do UNESPetro, utilizou-se o Microscópio Leica DM 2500P dotado de câmera digital DFC 310FX.

CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL

A Serra da Bodoquena (Figura 2), situada no Estado do Mato Grosso do Sul, consiste de um conjunto de serras dispostas na orientação norte-sul, fazendo parte do Planalto da Bodoquena (Sallun Filho et al., 2009), na Faixa de Dobramentos Paraguai. A Faixa Paraguai é definida como uma unidade geotectônica Brasiliana-Panafricana, a qual bordeja o Cráton Amazônico e o Bloco Rio Apa (Boggiani & Alvarenga, 2004).

Estratigraficamente, a faixa de dobramentos Paraguai pode ser dividida em três unidades. A unidade inferior, constituída por diamictitos e siltitos com seixos caídos (Grupo Cuiabá, formações Puga e Buxi), é datada do final do Período Criogeniano. A unidade intermediária carbonática pertence aos grupos Corumbá e Araras, ambos datados do Ediacarano e, por fim, a unidade superior e siliciclástica, denominada Grupo Alto Paraguai, datada do intervalo Ediacarano-Cambriano (Alvarenga & Trompette, 1993; Riccomini et al., 2007).



Figura 2: Geologia da Serra da Bodoquena, com separação da Formação Serra da Bodoquena (tufas). Modificado de Sallun Filho et al. (2009).

O Grupo Corumbá, de idade ediacarana, é subdividido em cinco formações. A base é formada por conglomerados, arenitos e pelitos formações Cadiueus e Cerradinho; das da Formação Bocaina; pelitos dolomitos carbonosos e calcários da Formação Tamengo, e, por fim, sedimentos pelíticos da Formação Guaicurus (Boggiani, 1998). Segundo o autor, o Grupo Corumbá apresenta registro estratigráfico semelhante às demais sucessões neoproterozoicas pós-glaciação Varanger e apresenta características de estágio rift-drift do provável supercontinente Pannotia.

Os grupos Corumbá e Araras apresentam grande relevância para a formação das tufas nas regiões de Bonito (MS) e Cáceres (MT), respectivamente, pois constituem as rochas provedoras de carbonato para sua precipitação (Corrêa & Auler, 2006; Corrêa et al., 2011; Oliveira, 2013). As tufas calcárias na região de Bonito (MS), pertencentes a Formação Serra da Bodoquena (Sallun Filho et al., 2009), ocorrem distribuídas ao longo da rede de drenagens geralmente atuais e apresentam-se em discordância erosiva e angular com as rochas metassedimentares neoproterozoicas do Grupo Corumbá (Sallun Filho et al., 2009; Oliveira, 2013).

A Formação Serra da Bodoquena foi diferenciada em dois membros: Membro Rio Formoso, para os depósitos de tufas do tipo represa e cachoeiras (ativas ou não) e Membro Fazenda São Geraldo, para os depósitos micríticos (Sallun Filho et al., 2009). Datações de grãos detritais de quartzo, pertencente a tufas da Formação Bodoquena, revelaram idades do Pleistoceno ($51,9 \pm 4,8$ a $150,3 \pm 35,9$ mil anos) para tufas inativas com alta taxa de recristalização. Enquanto que tufas ativas encontradas ao longo da rede de drenagens

apresentaram idades mais novas, datadas do Holoceno $(0,8 \pm 0,1 \text{ a } 5,5 \pm 0,4 \text{ mil anos})$ (Ribeiro et al., 2015).

O Membro Rio Formoso reúne as tufas do tipo cachoeira e represas, onde a formação dessas rochas ocorre exclusivamente em canais fluviais atuais (Sallun Filho et al., 2009). É bastante comum a presença de conchas e fragmentos de conchas, talos incrustradas de

Fácies e Associação de Fácies

As descrições macroscópicas e análises em campo das tufas calcárias permitiram definir três litofácies (Figura 3): i) fitoherma, formada pelo acúmulo de folhas e fragmentos de plantas; ii) *shrubs*, estruturas fibro-radiadas; iii)

algas carófitas (algas verdes), além de fragmentos de troncos e folhas (Boggiani et al., 2002). O Membro Fazenda São Geraldo, por sua vez, é composto essencialmente por depósitos antigos de "micritas inconsolidadas", presença de quartzo e gastrópodes. Estes depósitos ocorrem em planícies associadas com antigas regiões alagadas, lagos e meandros abandonados (Sallun Filho et al., 2009).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

estromatólito, definido por laminações intercaladas de *shrubs* e micrita. Estruturas pósdiagenéticas, como estalagmites e estalactites, são formadas pela dissolução de tufas e encontradas no interior de pequenas cavernas dentro de cascatas.



Figura 3: Afloramento do sítio Mimosa, formado por tufas inativas, e perfil estratigráfico. Destaque para os ambientes deposicionais.

A fácies fitoherma, classificada como tufa vacuolar segundo Manzo et al. (2012), corresponde a fácies *Phytoherm framestone* ou *Phytoclast tufa* (Pedley, 1990), onde a precipitação de carbonato ocorre ao redor de algas e de briófitas, de forma autóctone, ou fragmentos de plantas trazidos pelas correntes

(aloctonia), respectivamente. Microscopicamente, a fácies fitoherma é formada por finas películas de cor escura, correspondendo à porção orgânica de folhas, fragmentos de pequenos galhos ou por filamentos de briófitas e cianobactérias que são incrustadas por micrita. São rochas com porosidade alta a muito alta, com poros do tipo vugular e móldico (moldes de folhas e fragmentos de plantas).

A fácies shrubs são formadas por estruturas fibro-radiadas, com aspecto arborescente, por vezes com tamanhos de até 5 cm, ou crescem internamente a laminações de estromatólitos. Por vezes, essa estrutura utiliza como substrato, para seu crescimento, fragmentos de plantas ou folhas. A porosidade é do tipo fenestral, ocorrendo entre os filamentos. Segundo a classificação de Dunham (1962), a fácies shrub pode ser relacionada com boundstones, onde os componentes originais da trama mineralógica (shrubs) foram ligados durante a deposição. Essas estruturas fibro-radiadas foram definidas Chafetz & Guidry (1999).por Microscopicamente, a fácies shrub é formada essencialmente por filamentos incrustados por micrita ou microesparita. Possuem o aspecto arborescente devido a esses filamentos serem unidirecionais ou levemente radiados. Segundo Chafetz & Guidry (1999), essas estruturas podem ser consideradas como bacterial shrubs. São rochas com alta porosidade, onde os poros do tipo fenestral são formados entre OS filamentos calcificados.

A fácies estromatólito é definida por tufas que apresentam laminações milimétricas a 2 centímetros. Internamente, as laminações são formadas pela intercalação de micrita e de shrubs. Na porção superficial dessa fácies há estruturas arredondadas pequenas а pontiagudas, com até 2 cm, onde há uma cobertura orgânica (biofilme). São encontrados no campo com orientações a depender do fluxo e da direção da luz solar. A porosidade é do tipo fenestral, onde os poros são paralelos às laminações. Manzo et al. (2012) definiram a fácies estromatolítica para tufas na região da Itália. Essa fácies pode ser classificada como Phytoherm boundstone (Pedley, 1990) ou boundstone 1962). (Dunham, Microscopicamente, a laminação é formada devido a intercalações de micrita e de estruturas arborescentes com alta limpidez (crystalshrubs, segundo Chafetz & Guidry, 1999). Apresentam porosidade baixa a média, onde os poros são do tipo vugular ou do tipo fenestral, os quais ocorrem paralelas à laminação.

Segundo a interpretação e associação de fácies, três ambientes deposicionais foram identificados: i) barragem; ii) cachoeira e iii) piscina. O ambiente de barragem é definido exclusivamente pelo aparecimento da fácies onde ocorre fitoherma, 0 acúmulo de fragmentos de plantas superiores e precipitação de carbonato de cálcio ao redor da matéria orgânica. Cachoeiras e cascatas são formadas por alto ângulo das camadas, normalmente formadas pelo aparecimento das fácies shrub e fitoherma (almofadas de briófitas). Por fim, o ambiente de piscina é caracterizado pela laminação plano-paralela e horizontalidade das camadas. As fácies estromatolítica e fitoherma, essa formada por acúmulo de algas, são encontradas no ambiente de piscina.

Quimioestratigrafia

Análises por Difratometria de raios X (DRX) indicaram uma composição mineralógica composta essencialmente por calcita (87 a 100%) e, pontualmente, quartzo (0 a 13%). As variações químicas do óxido CaO e a curva de voláteis (obtidos pela análise de LOI - lost on ingnition) apresentam tendências similares e são correlacionados com a presença de calcita na rocha, enquanto que a curva de SiO₂ é complementar à curva de CaO (Figura 4). Essa tendência reflete a ação do pH na precipitação de carbonatos. Quando há o aumento do pH, ocorre a precipitação de calcita, enquanto que a diminuição deste mesmo potencial, há dissolução de calcita e formação de quartzo.

A presença de sílica no sistema carbonático pode estar correlacionado com os seguintes fatores: i) presença de grãos detritais de quartzo e embarreirados em ambientes do tipo barragem ou piscina; ii) sílica amorfa devido à presença de diatomáceas (microrganismos com carapaça silicosa); iii) presença de argilominerais, como a ilita, o que explicaria maiores quantidades de Al_2O_3 e K_2O ; iv) processos pedogenéticos, relacionados com a infiltração de silte ou argila vadosa.

O perfil isotópico (Figura 5) relacionado com o perfil estratigráfico apresenta tendências nega-tivas dos valores para δ^{18} O e δ^{13} C. Os valores de δ^{18} O variaram de -6,24 a -7,82 VPDB, indicando um empobrecimento do fluido no isótopo pesado, enriquecendo o mesmo no isótopo mais leve (¹⁶O). Já os valores isotópicos de δ^{13} C (variação de -5,67 a -7,70) também representam um empobrecimento do isótopo pesado (¹³C) e consequente enriquecimento no isótopo leve (¹²C).



Figura 4: Quimioestratigrafia do afloramento analisado, com dados mineralógicos (DRX) e químicos (FRX).



Figura 5: Perfil isotópico do afloramento, com valores de δ^{18} O e δ^{13} C.

Estudos isotópicos da água meteórica na cidade de Campo Grande (capital do Estado de Mato Grosso do Sul) revelaram valores de δ^{18} O -7,36 VPDB (em estações GNIP - *Global Network for Isotopes in Precipitation*) (Paula, 2012). A tendência negativa dos valores isotópicos de δ^{18} O representa um fluído meteórico com efeitos de *rainout* (Andrews, 2006), consistente com os valores da água da chuva da região. As variações nos valores isotópicos de δ^{18} O refere-se a períodos mais quentes ou mais frios durante a precipitação da tufa (Andrews & Brasier, 2005). Valores mais depletados com relação à média da água meteórica da região refere-se a períodos mais quentes (primavera/verão). Enquanto que os valores menos depletados, mais ricos no isótopo pesado, indica períodos mais frios (outono/inverno). Sendo assim, devido aos valores isotópicos é possível indicar uma maior precipitação em épocas frias. Os valores isotópicos de δ^{13} C, negativos e depletados no

isótopo mais pesado, indica influência biogênica, como presença de plantas e cianobactérias. Segundo valores isotópicos para processos como fotossíntese, metanogênese e influência de sulfobactéria (Schidlowski, 2000), cianobactérias e plantas superiores apresentam valores isotópicos negativos dentro do intervalo de processos fotossintéticos. Os resultados isotópicos das amostras de Bonito confirmam sistema de rochas carbonáticas de água fria (tufas), com valores no intervalo de δ^{13} C: -2 a -12‰ VPDB, valores definidos na literatura (Pentecost, 1995; Capezzuoli et al., 2014; Özkul et al., 2013).

Análise palinológica

A composição palinológica das amostras de tufas calcárias é bastante diversificada, indicando a presença de minerais, esporos, grãos de pólen, matéria orgânica amorfa e lenhosa, além de cianobactérias, algas verdes, diatomáceas e fungos. Não foi realizada contagem absoluta dos palinomorfos, porém foi efetuada uma estimativa de quantidade relativa dos componentes. Análises químicas e faciológicas corroboram os dados palinológicos obtidos.

Grãos de quartzo (Figura 6A) foram identificados durante o processo de preparação, onde a solução de cloreto de zinco serviu para descartar a fração mineralógica, bem como grãos de carbonato e de quartzo foram vistos em microscópio petrográfico. Análises químicas e mineralógicas de FRX e DRX, respectivamente, revelaram a presença de quartzo e quantidades significativas de sílica. A visualização de minerais associados a palinomorfos revelou grãos angulosos a subangulosos, indicando que grãos de quartzo são detritais, normalmente embarreirados em ambientes tipo piscina. As quantidades de sílica no sistema também correspondem ao aparecimento de diatomáceas (Figura 6B), microrganismos aquáticos com frústula silicosa (Carvalho, 2011), observados na análise palinológica. Esses microrganismos foram classificados como diatomáceas penadas, com formato fusiforme ou navicular.

Diatomáceas podem se relacionar com a formação de matéria orgânica amorfa. Esta pode ser produzida também por ação de bactérias anaeróbicas (retrabalhamento biogeo-químico). Porém, não há evidências dessas bactérias em amostras de tufas calcárias na região de Bonito. A matéria orgânica lenhosa (Figura 6C) aparece apenas de modo raro a comum nas amostras, contrariando a expectativa inicial que era de maior participação de matéria orgânica lenhosa proveniente de plantas superiores. Isso nos leva a um certo questionamento: houve oxidação da matéria orgânica ou teve influência do período climático durante a preservação da matéria orgânica lenhosa? Por fim, o aparecimento de matéria orgânica carbonizada (Figura 6D) indica algum evento de queima ou incêndio da mata, sendo que apenas a porção carbonizada foi preservada. A matéria orgânica carbonizada ocorre na porção superior do afloramento, aproximadamente 2,8 a 3,2 metros de altura.

Em todas as amostras foram identificadas matéria orgânica amorfa (Figura 6D) na matriz da rocha, enquanto que matéria orgânica lenhosa e estruturada é mais rara. A presença de cianobactérias, algas verdes e diatomáceas é relativamente comum. Cianobactérias e algas verdes são filamentosas, com células dispostas em cadeia. Diatomáceas apresentam formato fusiforme ou navicular e foram identificadas como diatomáceas penadas (Seyve, 1990; Carvalho, 2011).

Cianobactérias (Figura 6E) e algas verdes (clorófitas) aparecem comumente ao longo do afloramento analisado, comprovando que esses microrganismos compõem tapetes microbiais e fazem parte da associação palinológica. A ação fotossintética de cianobactérias e clorófitas está diretamente relacionada com a formação de carbonato de cálcio por meio de processo químico, enquanto que substâncias polimerizadas extracelulares (EPS) e liberadas por estes organismos participam biologicamente como sítios de nucleação de carbonato de cálcio. A visualização de cianobactérias corrobora a hipótese de que a mineralização de carbonato de cálcio é induzida biologicamente pela ação desses microrganismos.

Esporos de fungos, hifas e fungos são comuns em todas as amostras analisadas, sendo que estes componentes não apresentam fluorescência sob luz ultravioleta incidente. Fitólitos são comuns e correspondem a partículas silicosas micrométricas derivadas de gramíneas, porém aparecem em pequenas quantidades, quando não ausentes. Enquanto que fragmentos vegetais são comuns, podendo ter sua proveniência tanto de plantas superiores quanto inferiores.



Figura 6 - **A**) Vista geral da lâmina, com grãos de quartzo angulosos (cor azul) e matéria orgânica amorfa em abundância. **B**) Diatomáceas. **C**) Matéria orgânica lenhosa. **D**) Matéria orgânica amorfa (cor marrom clara) e matéria orgânica carbonizada (cor marrom escura). **E**) Cianobactéria. **F**) Hifa de fungo. **G**) Outro exemplo de hifa de fungo. **H**) Pólen de gramínea. **I**) Pólen de angiosperma. **J**) Esporo de pteridófita. **L**) Esporo trilete de pteridófita. **M**) Pólen de angiosperma.

Fungos, esporos de fungos e hifas (Figura 6F e 6G) são abundantes ao longo do afloramento indicando proliferação analisado, desses organismos em ambiente úmido. Ausência de indicadores paleoclimáticos como fitólitos em abundância e grãos de pólen de gramíneas (Figura 6H), além da ausência de grãos de pólen de coníferas, indica que o paleoambiente não era árido e/ou frio, respectivamente. Sendo assim, os melhores indicadores paleoclimáticos das amostras de tufas calcárias seriam fungos e hifas, além de grãos de pólen de angiospermas (Figuras 6I), revelando um paleoclima quente e úmido, normalmente com uma vegetação exuberante.

Esporos e grãos de pólen são identificados em quase todas as amostras analisadas, porém

A partir da análise de um afloramento de tufas calcárias inativas no sítio Mimosa, situado no Membro Rio Formoso, três fácies foram definidas: i) fitoherma, formada pelo acúmulo de folhas e fragmentos de galhos ou formada por almofadas de briófitas, normalmente ocorre em barragens ou nas paredes de cascatas; ii) *shrubs*, são estruturas fibro-radiadas formadas internamente pela cristalização de filamentos de bactérias; iii) estromatólitos, formados por tufas com laminações de micrita intercaladas com laminações de *shrubs* e presença de biofilme orgânico na superfície. A associação faciológica revelou três ambientes deposicionais: piscina, barragem e cascata/cachoeira.

Os resultados químicos por FRX foram compatíveis com os resultados mineralógicos por DRX. As amostras de tufa do afloramento no sítio Mimosa são constituídas essencialmente por calcita e, pontualmente, por quartzo. As quantidades de CaO e voláteis se apresentam normalmente constantes e com valores altos, enquanto que a quantidade de em pequenas quantidades. Os esporos são provenientes de pteridófitas (Figura 6J e 6L), servindo como indicador muitas vezes paleoclimático. Já os pólens são predominantemente de angiospermas (Figura 6M e 6N), identificados como tricolporado, espinhoso e tectado. Tanto os esporos como grãos de pólen são bons indicadores de paleovegetação e paleoclima. Grãos de pólen de angiospermas e esporos de pteridófitas são abundantes nas amostras analisadas, sendo estes bons indicadores paleoclimáticos. Normalmente os esporos de pteridófitas são triletes ou, raramente, monoletes. Enquanto que grãos de pólen de angiospermas são de diversas morfologias, desde monocolpados a tricolpados e tricolporados.

CONCLUSÕES

SiO₂ aumenta inversamente com relação ao CaO, devido a variações de pH ou devido à presença de quartzo detrital. Grãos de quartzo angulosos foram identificados em análises palinológicas, correspondendo ao embarreiramento desses grãos em ambientes de piscina. Os resultados isotópicos apresentaram trend negativo nos valores de δ^{18} O e δ^{13} C, revelando um fluido meteórico com enriquecimento no isótopo leve de oxigênio (¹⁶O) e a presença de atividade biológica e ação de cianobactérias, a qual enriquece o material no isótopo leve de carbono (¹²C). Diversos palinomorfos foram identificados, sendo que a presença em abundância de fungos, hifas, esporos de pteridófitas e pólens de angiospermas indicam um paleoambiente úmido e com vegetação exuberante, típico de clima tropical. A presença de cianobactérias, identificada em estudo palinológico, além dos valores isotópicos, comprovam a biogenicidade dessas rochas e a influência microbial na precipitação dessas tufas.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos, primeiramente, ao Projeto Geobiocal, uma cooperação técnico-científica entre a Universidade de Hiroshina e a Universidade Federal do Paraná (LAMIR), e financiado pela FRADE Petróleo Japão LTDA. Este trabalho teve a colaboração do professor Fumito Shiraishi e de seus alunos e do geólogo Jiro Asada, que vieram fazer trabalho de campo conosco, na região de Bonito. Também gostaríamos de agradecer à toda equipe LAMIR que auxiliaram nas análises e nos ajudaram a interpretar os resultados. E por fim, gostaríamos de agradecer a UNESPetro por abrir às portas para um minicurso sobre micropaleontologia e palinologia, que por fim, resultou nesse artigo.

- ALVARENGA, C.J.S. & TROMPETTE R. Evolução Tectônica Brasiliana da Faixa Paraguai: A Estruturação da Região de Cuiabá. Revista Brasileira de Geociências, v. 23, n. 1, p. 18-30, 1993.
- ANDREWS, J.E. Paleoclimatic records from stable isotopes in riverine tufas: Synthesis and review. **Earth-Science Reviews**, v. 75, p. 85-104, 2006.
- ANDREWS, J.E. & BRASIER, A.T. Seasonal records of climatic change in annualy laminated tufas: short review and future prospects. Journal of Quaternary Science, v. 20, n. 5, p. 411-421, 2005.
- ARP, G.; REIMER, A.; REITNER, J. Photosynthesis-induced biofilm calcification and calcium concentrations in Phanerozoic oceans. Science, v. 292, p. 1701–1704, 2001.
- BOGGIANI, P.C. Análise Estratigráfica da Bacia Corumbá (Neoproterozoico) – Mato Grosso do Sul. São Paulo, 1998.
 193 p. Tese (Doutorado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- BOGGIANI, P.C. & ALVARENGA, C.J.S. Faixa Paraguai. In: MANTESSO-NETO, V.; BARTORELLI, A.; CARNEIRO, A.D.R.; BRITO-NEVES, B.B. (Coordenadores) Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. São Paulo, Beca Editora, pp. 113-121, 2004.
- BOGGIANI, P.C.; COIMBRA, A.M.; GESICKI, A.L.D.; SIAL, A.N.; FERREIRA, V.P.; RIBEIRO, F.B.; FLEXOR, J.M. Tufas Calcárias da Serra da Bodoquena, MS. In: SCHOBBENHAUS, C.; CAMPOS, D.A.; QUEIROZ, E.T.; WINGE, M; BERBERT-BORN, M.L.C. (Coordenadores), Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil. Brasília, DNPM, p. 249-259, 2002.
- BURNE, R.V. & MOORE, L.S. Microbialites: organosedimentary deposits of benthic microbial communities. **Palaios**, v. 2, p. 241-254, 1987.
- CAPEZZUOLI, E.; GANDIN, A.; PEDLEY, M. Decoding tufa and travertine (fresh water carbonates) in the sedimentary record: The state of the art. **Sedimentology**, v. 61, p. 1-21, 2014.
- CARVALHO, I.S. (Coordenador). **Paleontologia: Microfósseis, Paleoinvertebrados**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 554 p., 2011.
- CHAFETZ, H.S. & FOLK, R.L. Travertines: depositional morphology and the bacterially constructed constituents. Journal of Sedimentary Petrology, v. 54, p. 289-316, 1984.
- CHAFETZ, H.S. & GUIDRY, S.A. Bacterial shrubs, crystal shrubs, and ray-crystal shrubs: bacterial vs. abiotic precipitation. **Sedimentary Geology**, v. 126, p. 57-74, 1999.
- CORRÊA, D. & AULER, A.S. Caracterização, cronologia e gênese das tufas da Serra das Araras, Mato Grosso. In: 1°SIMPÓSIO DE GEOTECNOLOGIAS NO PANTANAL, 2006, Campo Grande. Resumos Expandidos... Embrapa Informática Agropecuária/INPE, 2006, p. 165-174.
- CORRÊA D.; AULER A.S.; WANG X.; EDWARDS R.L.; CHENG H. Geomorphology and genesis of the remarkable Araras Ridge tufa deposit, Western Brazil. **Geomorphology**, v. 134, p. 94-101, 2011.
- CPRM COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS – SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo da Folha de Campo Grande SF. 21, Estado de Mato Grosso do Sul, Escala 1:1.000.000. 2004.
- DUNHAM, R.J. Classification of carbonate rocks according to depositional texture. In: HAM, W.E. (Coordenador), Classification of carbonate rocks. Tulsa. American Association of Petroleum Geologists, Memoir 1, p. 108-122, 1962.
- DUPRAZ, C.; REID, R.P.; BRAISSANT, O.; DECHO, A.W.;

NORMAN, R.S.; VISSCHER, P.T. Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats. **Earth-Science Reviews**, v. 96, p. 141-162, 2009.

- FORD, T.D. & PEDLEY, H.M. A review of tufa and travertine deposits of the world. **Earth Science Reviews**, v. 41, p. 117-175, 1996.
- KANO, A.; MATSUOKA, J.; KOJO, T.; FUJII, H. Origin of annual laminations in tufa deposits, southwest Japan. Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology, v. 191, p. 243-262, 2003.
- LEDRU, M.P.; BRAGA, P.I.S.; SOUBIES, F.; FOURNIER, M.; MARTIN, L.; SUGUIO, K.; TURCQ, B. The last 50.000 years in the Neotropics (Southern Brazil): evolution of vegetation and climate. **Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology**, v. 123, p. 239-257, 1996.
- LIU, Z.; SUN, H.; BAOYING, L.; XIANGLING, L.; WENBING, Y.; CHENG, Z. Wet-dry seasonal variations of hydrochemistry and carbonate precipitation rates in a travertine-depositing canal at Baishuitai, Yunnan, SW China: Implications for the formation of biannual laminae in travertine and for climatic reconstruction. **Chemical Geology**, v. 273, p. 258-266, 2010.
- MANZO, E.; PERRI, E.; TUCKER, M.E. Carbonate deposition in a fluvial tufa system: processes and products (Corvino Valley – southern Italy). **Sedimentology**, v. 59, p. 553-577, 2012.
- MERZ-PREIB, M. & RIDING, R. Cyanobacterial tufa calcification in two freshwater streams: ambient environment, chemical thresholds and biological processes. **Sedimentary Geology**, v. 126, p. 103-124, 1999.
- OLIVEIRA, E.C. **Tufas Calcárias da Serra da Bodoquena**, **MS.** São Paulo, 2009, 149 p. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- OLIVEIRA, E.C. Rochas Carbonáticas Continentais (Quaternário) do Pantanal Matogrossense e Adjacências. São Paulo, 2013, 133 p. Tese (Doutorado em Geociências) -Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- ORDÓÑEZ, S. & GARCÍA DEL CURA, M.A. Recent and Tertiary fluvial carbonates in Central Spain. **Spec. Publs int.** Ass. Sediment., v. 6, p. 485-497, 1983.
- ÖZKUL, M.; KELE, S.; GÖKGÖZ, A.; SHEN, C.; JONES, B.; BAYKARA, M.O.; FÓRIZS, I.; NÉMETH, T.; CHANG, Y.; ALÇIÇEK, M.C. Comparison of the Quaternary travertine sites in the Denizli extensional basin based on their depositional and geochemical data. Sedimentary Geology, v. 294, p. 179-204, 2013.
- PAULA, M.S. Variabilidade do Sistema de monções de verão durante os últimos 1500 anos na região de Bonito – MS, com base em registros paleoclimáticos de espeleotemas. São Paulo, 2012, 121 p. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- PEDLEY, H.M. Classification and environmental models of cool freshwater tufas. Sedimentary Geology, v. 68, p. 143-154, 1990.
- PEDLEY, M.; ROGERSON, M.; MIDDLETON, R. Freshwater calcite precipitates from *in vitro* mesocosm flume experiments: a case for biomediation of tufas. **Sedimentology**, v. 56, p. 511-527, 2009.
- PENTECOST, A. The Quaternary travertine deposits of Europe and Asia Minor. **Quaternary Science Reviews**, v. 14, p. 1005-1028, 1995.
- RIBEIRO, L.M.A.L.; SAWAKUCHI, A.O.; WANG, H.; SALLUN FILHO, W.; NOGUEIRA, L. OSL dating of Brazilian fluvial carbonates (tufas) using detrital quartz grains. **Quaternary International**, v. 362, p. 146-156, 2015.

RICCOMINI C.; NOGUEIRA A.C.R.; SIAL A.N. Carbon and oxygen isotope geochemistry of Ediacaran outer platform carbonates, Paraguay Belt, central Brazil. Anais da Academia Brasileira de Ciências, v. 79, n. 3, p. 519-527, 2007.

RIDING, R. Microbial carbonates: the geological record of calcified bacterial-algal mats and biofilms. **Sedimentology**, v. 47, p. 179-214, 2000.

- SALLUN FILHO, W.; KARMANN, I.; BOGGIANI, P.C.; PETRI, S.; CRISTALLI, P.S.; UTIDA, G. A Deposição de Tufas Quaternárias no Estado de Mato Grosso do Sul: Proposta de Definição da Formação Serra da Bodoquena. Revista do Instituto de Geociências – USP, v. 9, n. 3, p. 47-60, 2009.
- SCHIDLOWSKI, M. Carbon Isotopes and Microbial Sediments In: RIDING, R.E. & AWRAMIK S.M. (Coordenadores), Microbial Sediments. Springer-Verlag, Berlin, p. 84-95, 2000.

SEYVE, C. (Coord.). Introdução à micropaleontologia. Elf. Arquitaine Angola, 232 p., 1990.

SHIRAISHI, F. Photosynthesis-Induced Stromatolite Formation

in the Freshwater Creeks. In: REITNER, J., QUERIC, N., ARP., G. (Coordenadores), Advances in Geobiology of Stromatolite Formation, Lecture Notes in Earth Sciences, v. 131, pp. 135-140, 2011.

- SHIRAISHI, F.; BISSETT, A.; DE BEER, D.; REIMER, A.; ARP, G. Photosynthesis, respiration and exopolymer calcium-binding in biofilm calcification (Westerhöfer and Deinschwanger Creek, Germany). Geomicrobiology Journal, v. 25, p. 83-94, 2008.
- SHIRAISHI, F.; OKUMURA, T.; TAKAHASHI, Y.; KANO, A. Influence of microbial photosynthesis on tufa stromatolite formation and ambient water chemistry, SW Japan. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 74, p. 5289-5304, 2010.
- VILES, H.A. & GOUDIE, A.S. Tufas, travertines and allied carbonate deposits. **Progress in Physical Geography**, v. 14, 1990.

Submetido em 21 de fevereiro de 2017 Aceito em 27 de junho de 2018