

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**GÊNESE DOS DOLOMITOS DA FORMAÇÃO BOCAINA (GRUPO CORUMBÁ –
EDIACARANO) E SUAS IMPLICAÇÕES PALEOAMBIENTAIS**

Monografia

22/62

Vinícius Cardoso Lucas

Orientador: Prof. Paulo César Boggiani

Instituto de Geociências - USP

Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental

Coorientadora: Dra. Luana Pereira Costa de Moraes

Instituto de Astronomia e Geofísica - USP

SÃO PAULO
2022

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

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

Bibliotecário responsável: Sonia Regina Yole Guerra - CRB-8/4208

Lucas, Vinícius Cardoso

Gênese dos dolomitos da Formação Bocaina (Grupo Corumbá - Ediacarano) e suas implicações paleoambientais/ Vinícius Cardoso Lucas. - São Paulo, 2022.

65 p.

Trabalho de Formatura : IGc/USP

Orient.: Boggiani, Paulo César

Co-orient.: Moraes, Luana Pereira Costa de

1. Dolomitos 2. Ediacarano 3. Cimentação I.
Título

*Gaia me chamou, precisei sair
À mais de mil km, aguardava eu partir
Decidi deixar, e peguei o avião
Pena que senti pesar o coração*

*Gaia me chamou, me pus a chorar
Mais um dia sem minha mãe, sem amar
Na selva cheguei, mas o medo era maior
Não era a planície que eu já sei decor*

*“Titã, por que devo vir aqui?”
“Ó filho da natureza, teu lugar não é ali”
“Mas lá eu já amo, aqui fiquei perdido”
“Filho, não temas, proteger-te-ei do perigo”*

*Mãe natureza me abraçou
Ao meio de sismos levantou
Olhou em meus olhos e sorriu
“Tu és mais forte que as águas de um rio”*

*Gaia, já ouço o som de tuas raízes
Mas o amor em mim resiste
Ouço a amazona, ao fundo cantar
Porém pra ela não posso voltar*

Ó meu filho, lide com a selva de pedra

Autoral, de quando cheguei em São Paulo para cursar geologia.

AGRADECIMENTOS

Sinto que os cinco anos como graduando do curso de Geologia me fizeram crescer de formas que nunca havia imaginado antes. Ouso dizer que, até o presente momento, foram os cinco melhores anos da minha vida. Além de entender – em partes – como o ser humano chegou até aqui e onde ele pode parar (pelo andar da carruagem, em um futuro muito próximo), o funcionamento do maravilhoso Sistema Terra e a evolução da vida, conheci pessoas que pretendo levar para toda a vida.

Gostaria de iniciar os agradecimentos às pessoas que possibilitaram minha graduação: minha família. Em primeiro lugar, e mais importante, minha mãe, Ana Cláudia, por ter me apoiado em fazer esse curso de gente maluca e me ajudado em relação a tudo, desde que me trouxe nessa cidade. À minha tia, Silvia, que vem me ajudando financeiramente nesse último momento de curso. Ao meu primo, Mateus, por ter me apresentado esse universo geológico que antes desconhecia e por ter me ajudado neste trabalho. À minha prima, Jéssica, e seu companheiro, Paulo, por todas as conversas que tivemos ao longo desses anos e por me ajudarem na minha saúde mental.

Algo imprescindível para minha permanência no curso foi o acolhimento que recebi dos docentes e funcionários do IGc-USP. Em especial, meu orientador, Paulo Boggiani, por ter me acolhido desde 2019 e ter me ajudado com inúmeras questões, sejam de conflitos pessoais, situações reais e, obviamente, nos trabalhos que produzi, além de seu acervo incrível de piadas que quebravam meu stress quando eu menos esperava. Minha coorientadora, Luana Morais, por ser uma pessoa tão solícita, que me ajudou em diversas análises e me apresentou o fantástico mundo dos microfósseis. Uma pessoa muito importante neste processo foi a Jordana Zampelli, técnica do LabPetro, pessoa que transpaz paz e que deixou minhas seções de petrografia com muito mais cor. Agradeço também todos aqueles que estiveram próximos e me ajudaram durante esse ciclo, como a professora Juliana Leme, o professor Thomas Fairchild – que aprendi muito sobre a maravilha dos microbialitos -, Bernardo de Freitas, João Hippertt, Isaac Rudnitski e Mateus Zambon.

Um grande agradecimento à EDEM Agrominerais e os geólogos que conheci na Fazenda Ressaca, que possibilitaram a abertura das ideias que tinha sobre a Formação Bocaina ao me apresentarem a cava, além das discussões que propiciaram: Lucas, Jhon, Beatriz, a todos vocês, muito obrigado!

Sem dúvidas, as pessoas que mantiveram minha mente no lugar foram os amigos mais próximos que fiz no decorrer dessa graduação. Kuririn, pela grande amizade marcada por um amadurecimento absurdo em conjunto e por ser meu irmão de coração. Xupiscu, por todos nossos momentos “abublé” em campo, em sala de aula e no CEPEGE, além de ser meu parceiro musical. Brother, menina maravilhosa, minha eterna presidente dos melhores grupos estudantis, com quem desabafei muito ao longo desses anos. Tigrão, por seu

companheirismo, nossas necessárias partidas de videogame e por compartilhar nossos aniversários em todos esses anos. E todos os outros que também estiveram presentes nesses anos: Afetada, Míope, Xô, Bussanha, Marimba, Jota e Miçanga – essa última foi a principal companheira nesse Trabalho de Formatura e uma das melhores adições deste ano -. Junto a estas pessoas maravilhosas, um grande agradecimento a todos que conheci na ENEGE e nos ENEGEO, em especial Taís, Chuteira, Davi, Felipe e muitos outros! Obrigado geologia do Brasil inteiro!

ÍNDICE

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
1. INTRODUÇÃO	1
2.	2
3.	3
3.1 Dolomitos: histórico, conceitos, modelos genéticos e a irregularidade no Tempo Geológico	3
3.1.1 Histórico e conceitos	3
3.1.2 Modelos genéticos	5
3.1.2 Dolomitos no Tempo Geológico	9
3.2. Evolução da Faixa Paraguai, Grupo Corumbá e contexto da deposição da Formação Bocaina	12
3.3 Dolomitos da Formação Bocaina	14
3.4 Os Dolomitos Neoproterozóicos	14
3.5 Diagênese de rochas carbonáticas	16
3.5.1 Cimentação	17
3.6 Fosforitos	20
4.	22
4.1. Catodoluminescência	25
4.2 Espectroscopia Raman	25
5.	26
5.1 Seção Fazenda Ressaca	28
5.1.1 Fácies de Rudstone oncolítica	29
5.1.2 Fácies de Rudstone estromatolítica	36
5.1.3 Fácies de Boundstone trombolítica	37
5.1.4 Fácies de Grainstone oolítica	39
5.2 Seção Sol Nascente	42
5.2.1 Fácies de Wackestone dolomítica com estratificação cruzada de baixo ângulo	43
5.2.2 Fácies de Wackestone fosforítica em estratificação cruzada de baixo ângulo	45
5.2.3 Fácies de Boundstone LLH fosforítica	47
5.2.4 Fácies de Grainstone em intercalação com Wackestones dolomíticas	47
6.	51
7. CONCLUSÕES	56
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

RESUMO

A precipitação sindeposicional de dolomita é observada em poucos ambientes relacionados a esteiras microbianas com ação de bactérias sulfato-redutoras, com retirada de barreiras químicas e cinéticas para a precipitação do mineral. Entretanto, espessos pacotes de dolomititos são encontrados no registro geológico, em especial no Pré-cambriano, questão explicada pela geoquímica distinta de mares aragonítico-dolomíticos e abundância de microbialitos antes da oxigenação dos oceanos e surgimento de organismos predadores e biomineralizadores no Ediacarano. A Formação Bocaina (Ediacarano) é representada por sucessões dolomíticas com marcante presença de microbialitos, oóides e fosforitos no topo, interpretada como planícies de maré a plataforma carbonática. Este trabalho procura compreender os processos genéticos dos dolomititos da Formação Bocaina, se tal unidade segue as tendências globais dos oceanos Neoproterozoicos, além de verificar a possibilidade de correlação com os ambientes modernos de precipitação de dolomita primária e interpretar as relações entre os processos de gênese dos dolomititos e dos fosforitos presentes. O presente trabalho de formatura utilizou técnicas de petrografia clássicas, catodoluminescência, espectroscopia Raman, MEV e EDS. Foram analisadas duas seções estratigráficas distintas: seção Fazenda Ressaca e seção Sol Nascente. Para a primeira seção, foi observado a tendência de dolomitização marinha mimética da primeira geração de cimento, associada a calcita magnesiânica ou aragonita, seguida da precipitação direta de dolomita marinha e posterior cimentação de dolomita e sílica em ambiente de soterramento. Observou-se cristais de dolomita primária associados à degradação de material orgânico em oóides. Para a segunda seção, foi observado associação sincrônica na precipitação de fosforitos e dolomititos primários, via ação de *large sulfur bacteria* e bactérias sulfato-redutoras, respectivamente, em esteiras microbianas. Observaram-se possíveis microfósseis biomineralizadores de metazoários ainda não descritos para este período no Tempo Geológico. Entende-se, portanto, que a Formação Bocaina segue as tendências de mares aragoníticos-dolomíticos neoproterozoicos, sendo importante sítio para compreensão de mudanças biogeoquímicas.

ABSTRACT

Syn depositional precipitation of the mineral dolomite is documented in a few environments related to sulfate-reducing bacteria microbial mats, with the removal of chemical and kinetic barriers for the precipitation of such mineral. On the other hand, thick dolomite deposits are found in the geological record, especially in the Precambrian, which is explained via the distinct geochemistry of aragonitic-dolomitic seas and the abundance of microbialites prior to the ocean oxygenation of the terminal Ediacaran. The Bocaina Formation (Ediacaran) is represented by dolomitic successions with the presence of microbialites, ooids, and phosphorites at the top, interpreted as tidal flats to carbonate platforms. This study seeks to comprehend the genetic processes of the Bocaina Formation dolomites, if such unit follows the global Neoproterozoic Ocean chemistry trends, in addition to verifying the possibility of correlation between modern primary dolomite environments and interpreting the relationship between phosphorite and dolomite genetic processes. This present work utilized classic petrography techniques, cathodoluminescence, Raman spectroscopy, SEM, and EDS. Such analyses were made in two distinct stratigraphic sections: the Fazenda Ressaca section and Sol Nascente Section. At the first section, a marine mimetic dolomitization trend for the first cement generation was observed, originally of high-Mg calcite or aragonite, followed by direct precipitation of dolomite and posterior cementation of dolomite and silica in burial diagenetic environment. Primary dolomite crystals were observed in ooids, related to the degradation of organic matter. At the Sol Nascente section, a synchronic association of primary phosphorites and dolomites, via large sulfur bacteria and sulfur-reducing bacteria, respectively, was observed in microbial mats. Besides that, possible biomineralizing metazoan microfossils, not yet described for such a period in the Geological Time were observed. With the obtained results, it is understood that the Bocaina Formation follows the proposed aragonitic-dolomitic seas trend from the Neoproterozoic, being an important site to comprehend biogeochemical changes.

1. INTRODUÇÃO

Os dolomitos são rochas carbonáticas sedimentares relativamente abundantes no Pré-Cambriano, mas raras no Quaternário e Paleógeno (Given & Wilkinson 1987). A dolomita é um componente diagenético muito comum em carbonatos fanerozoicos e ocorre com frequência como substituição de mineral carbonático previamente formado (de forma secundária), com destruição das estruturas primárias (Land, 1985; Warren, 2000). Por outro lado, os dolomitos Pré-Cambrianos geralmente possuem feições primárias muito bem preservadas, com dolomita precipitada em diagênese precoce ou em processos primários, sindeposicionais (Tucker, 1982; Hood & Wallace, 2012; Wood et al., 2016; Wilcots et al., 2021).

Os oceanos modernos apresentam condições para precipitação de dolomita, mas a formação de dolomita só ocorre após modificações geoquímicas específicas na água (Lippmann, 1973; Land, 1985). A precipitação direta de dolomita ocorre somente em ambientes hipersalinos e lacustres com predominância de atividade microbiana, como na Laguna Coorong, na Austrália (Warren, 1988; Wright & Wacey, 2005) e na Lagoa Vermelha, no Rio de Janeiro (Vasconcelos et al., 1995), ou associados a processos hidrotermais (Wilcots et al., 2021). Essas constatações têm levado à formulação de modelos organogênicos (origem primária) para a formação de dolomita, que também explicam determinadas feições primárias, associadas a processo orgânicos, em contraposição à interpretação de origem secundária, por substituição de cristais carbonáticos previamente formados, proposta anteriormente (Vasconcelos & Mackenzie, 1997; Wright, 1997; Wright & Wacey, 2005).

A transição de mares supostamente dolomíticos para mares calcíticos e aragoníticos é uma das hipóteses utilizadas para explicar a diferença entre os dolomitos do Pré-Cambriano e do Fanerozoico. Provavelmente, no Pré-Cambriano, os mares apresentavam mais condições de formação de dolomitos, em contraposição à formação de calcários calcíticos e aragoníticos no Fanerozoico. Isso se daria em razão de evento de oxigenação e diminuição da razão Mg/Ca nos mares do Ediacarano, possivelmente com a diversificação dos metazoários e consumo dos extensos tapetes microbianos (Hood et al., 2011; Wood et al., 2016).

No presente Trabalho de Formatura, procurou-se estudar as gêneses dos dolomitos, com estudo da Formação Bocaina, do Ediacarano do Mato Grosso do Sul. Estes dolomitos apresentam preservação excepcional de suas características primárias, algumas indicativas de origem primária, organogênica de dolomita, o que possibilita boa investigação petrográfica, foco primordial do trabalho desenvolvido. O registro da Formação Bocaina é rico em microbialitos e microfósseis (Gaucher et al., 2003; Fontaneta, 2012; Moraes, 2013; Moraes et al., 2019), associados a fosforitos e são sucedidos por unidades com macrofósseis de organismos biomineralizadores (Zaine & Fairchild, 1984; Parry et al., 2017). Estudos petrográficos prévios de amostras da Formação Bocaina mostram evidências de origem

organogênica primária, associadas a microbialitos e oóides (Boggiani et al., 2008, Boggiani, 2010; Fontaneta, 2012).

O estudo de dolomitos tem importância acadêmica com implicações em Geologia Econômica, uma vez que essas rochas constituem aproximadamente 80% dos depósitos de óleo e gás em rochas carbonáticas na América do Norte (Zenger et al., 1980). Uma vez formados, os dolomitos preservam a porosidade e permeabilidade muito melhor em condições de soterramento do que calcários, em parte pela sua resistência à dissolução por pressão (Warren, 2000). Apesar da Formação Bocaina não conter hidrocarbonetos, pode ser utilizada como análogo para reservatórios economicamente importantes. Adicionalmente, a formação de dolomitos por substituição está associada com a formação de depósitos minerais, geralmente de Pb-Zn (Warren, 2000).

2. METAS E OBJETIVOS

O presente Trabalho de Formatura tem como principal objetivo o estudo dos processos genéticos dos dolomitos da Formação Bocaina (Ediacarano) a fim de se compreender as condições paleoambientais de parte do Ediacarano, em intervalo que antecede a expansão dos organismos excretores de esqueleto, com base em análise petrográfica.

Tem como objetivos específicos:

1. Identificar evidências petrográficas que indiquem origem primária e secundária (por substituição) de dolomita, e formas de distinção dos dois processos;
2. Compreender se tal unidade segue as tendências globais da composição aragonítica-dolomítica dos oceanos Neoproterozoicos e se pode ser correlacionável com ambientes modernos de precipitação de dolomita sinsedimentar;
4. Distinguir as diferentes fases de cimentação e compreender a relação entre os processos de gênese dos dolomitos e dos fosforitos;

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Dolomitos: histórico, conceitos, modelos genéticos e a irregularidade no Tempo Geológico

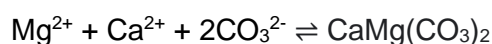
3.1.1 *Histórico e formação do mineral dolomita*

A constatação de mineral carbonático distinto, entre os demais carbonáticos já conhecidos, foi realizada pela primeira vez pelo geólogo italiano Giovanni Arduino, nas montanhas dos Alpes do Tirol (Mackenzie & Vasconcelos, 2009). O nome escolhido para esse novo mineral foi dado em homenagem a Déodat de Dolomieu, geólogo e mineralogista francês que, em trabalhos de campo pela região, já havia notado a ocorrência de um mineral carbonático que efervescia menos que a calcita (de Dolomieu, 1791 *apud* Mackenzie & Vasconcelos, 2009). Posteriormente, as montanhas onde o mineral foi descoberto passaram a ser chamadas de montanhas Dolomita. Portanto, o nome do mineral não vem da denominação da região onde foi constatado e sim o contrário, as montanhas passaram a ser assim denominadas depois do nome dado ao mineral.

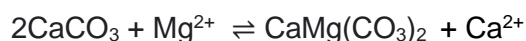
Giovanni Arduino considerou a origem dos dolomitos como alteração do calcário calcítico por soluções hidrotermais ricas em magnésio (von Morlot, 1847 *apud* Mackenzie & Vasconcelos, 2009). Desde então, a origem de rochas dolomíticas é amplamente debatida, com diversos modelos genéticos propostos.

As primeiras interpretações genéticas consideravam os dolomitos como secundários, originados pela substituição de mineral carbonático previamente formado. Porém, hipóteses que sugeriam a precipitação primária de dolomita, defendiam que estes seriam formados pela precipitação direta a partir da água, durante a deposição (sindeposicionais), sem presença de mineral carbonático precursor (Equação 1).

Land (1980) definiu dolomitos primários como resultado de nucleação direta de cristais a partir da água do mar. Dolomitos secundários, por outro lado, são formados na diagênese via substituição (Equação 2) ou em cimentação via águas de poros quimicamente distintas da água do mar, com em ambiente diagenético de soterramento ou hidrotermalismo, de tal forma que o termo “dolomitização” vinha sempre com o subentendimento de origem secundária (Machel, 2004), com destruição das características primárias dos minerais carbonáticos (Tucker, 1982).



Equação 1: Precipitação primária de dolomita



Equação 2: Processo de dolomitização

A dolomita é a forma cristalina mais estável de mineral da estequiometria ideal $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$, resultado da maturação de formas menos estáveis, como a protodolomita, a calcita altamente magnesiana e a dolomita calcítica (Gregg et al., 2015). A protodolomita é um termo proposto por Graf & Goldsmith (1956) para se referir a cristais carbonáticos com estequiometria próxima da dolomita, sem ordenamento catiônico, mas que pode se transformar em dolomita se o equilíbrio for atingido. A calcita altamente magnesiana é a calcita que contém número significativo de cátions de Mg^{2+} , que substituem aleatoriamente os sítios catiônicos de Ca^{2+} (Gregg et al., 2015). Dolomitos calcíticos são encontrados principalmente em sedimentos do Neógeno ao Paleógeno superior e possuem relativo enriquecimento de Ca^{2+} , representados pela fórmula $\text{Ca}_{1+n}\text{Mg}_{1-n}(\text{CO}_3)_2$ (Graf & Goldsmith, 1956; Gregg et al., 2015).

Uma característica intrigante é que ainda que em condições geoquímicas ideais (alta razão Mg/Ca), a dolomita (ou mesmo protodolomita) não se precipita diretamente na água do mar, sem que mudanças geoquímicas ocorram, geralmente associadas a processos biológicos (Land, 1985; Warren, 2000). Experimentos laboratoriais em ambientes estéreis sob condições oceânicas modernas, não obtiveram sucesso na precipitação inorgânica de dolomita (Lippmann, 1973; Land, 1998). Entretanto, qualquer sólido de carbonato de cálcio, sob estas condições, é dolomitizado, ou seja, transformado em dolomita (Lippmann, 1973). Diante dessa impossibilidade de se obter a precipitação direta de dolomita, associava-se grande parte dos pacotes dolomíticos no registro geológico a processos secundários, de substituição (de aragonita e calcita), em condições de diagênese profunda e hidrotermalismo, já que facilmente se obtém dolomita secundária, por experimentos de substituição de aragonita e/ou calcita em temperaturas maiores que 100°C (Gregg et al., 2015).

Interpreta-se que a dolomita não se precipita quimicamente na água do mar em função da presença de inibidores cinéticos (Lippmann, 1973). Modificações na água do mar, com eliminação desses inibidores, como concentração, aquecimento, resfriamento, diluição ou aumento da atividade de CO_3^{2-} promovem a precipitação de dolomita (Warren, 2000). Um dos inibidores cinéticos para a precipitação de dolomita seria o elevado grau de hidratação do íon Mg . A força de ligação eletrostática entre Mg^{2+} e a água impediria a ligação deste cátion com os ânions de CO_3^{2-} , o que impediria a formação primária de dolomita (Lippmann, 1973). Outro inibidor seria a presença, mesmo em baixas quantidades, de sulfato nas águas, que se liga facilmente com o Mg^{2+} , retirando-o da solução e inviabilizando a sua ligação com o ânion carbonato, verificado a partir de experimentos em condições hidrotermais de relativa alta temperatura (Baker & Karstner, 1981). Entretanto, Morrow & Rickets (1986) demonstraram que a quantidade de sulfato dissolvida não influencia a taxa de dolomitização em temperaturas relativamente baixas, mas reduzem a formação de dolomita em temperaturas diagenéticas mais altas.

3.1.2 Modelos genéticos de formação de dolomitos

A formação de dolomitos geralmente se encontra associada a ambientes evaporíticos. Essa relação originou-se com os estudos do mineralogista James D. Dana (Dana, 1872), que pioneiramente observou essa associação, seguido por Friedman (1980), que afirmou “*Dolomite is an evaporite mineral*”, com base em observações em lagunas hipersalinas e evaporíticas no Mar Vermelho, no qual a dolomita é comumente associada a gipsita, anidrita e halita e ocorre como cimentação primária. Em *sabkhas* (planícies de maré no qual minerais evaporíticos ocorrem devido ao clima árido a semiárido) no Golfo da Pérsia, é observada a formação de dolomita em camadas finas e desiguais, com acumulação do mineral na zona supramaré (Warren, 1991; Warren, 2000). Um dos primeiros mecanismos propostos para explicar a gênese destes dolomitos seria a evaporação da água do mar para a saturação da halita, que resulta em uma razão Mg/Ca maior, como resultado da concentração do magnésio e pela perda de cálcio relacionada à precipitação de CaSO_4 (Land, 1985). Segundo Tucker & Wright (1990), a associação de dolomitos a ambientes evaporíticos supramaré, nos anos 60, levou a interpretação de que muitas sequências dolomíticas antigas seriam também originadas nesses tipos de ambiente. De forma complementar, foi sugerido o modelo de *seepage - reflux*, que consiste na entrada dos fluidos hipersalinos em camadas abaixo do evaporito, nos ambientes de inter e inframaré (Tucker & Wright, 1990).

Para ambientes não evaporíticos, a presença de dolomita era associada a modelos de mistura entre água do mar e água meteórica, durante a diagênese (Tucker & Wright, 1990; Warren, 2000). Neste modelo, a premissa é de que seria mais fácil precipitar dolomita quando água do mar é misturada com água doce, pois barreiras cinéticas em relação a força iônica alta da água do mar são removidas, enquanto que a alta razão molar de Mg/Ca se mantém (Tucker & Wright, 1990). O principal mecanismo envolvido na dolomitização de calcários seria o bombeamento ativo da água subterrânea (Tucker & Wright, 1990). A figura 3.1 ilustra os diferentes modelos para processos genéticos de dolomitos.

A ausência de melhor entendimento dos processos formadores de dolomita levou à formulação de modelos genéticos diversos e controversos. A partir da constatação de precipitação de dolomita fina induzida por bactérias sulfato redutoras isoladas em lagos hipersalinos por Georgi A. Nadson, no início do século XX (Vasconcelos & Mackenzie, 2009), abriu linha de pesquisa que se mostrava promissora para desvendar o “Problema Dolomito” (Mackenzie, 1991), como ficou conhecido. Em trabalhos anteriores, citados por Wright (1997), já era mencionada a importância da decomposição de cianobactérias no controle da formação de dolomitos, e experimentos já haviam demonstrado que bainhas e mucilagem de cianobactérias poderiam concentrar Mg^{2+} em níveis três vezes superiores ao normalmente encontrado na água do mar (Gebelein & Hoffman 1973).

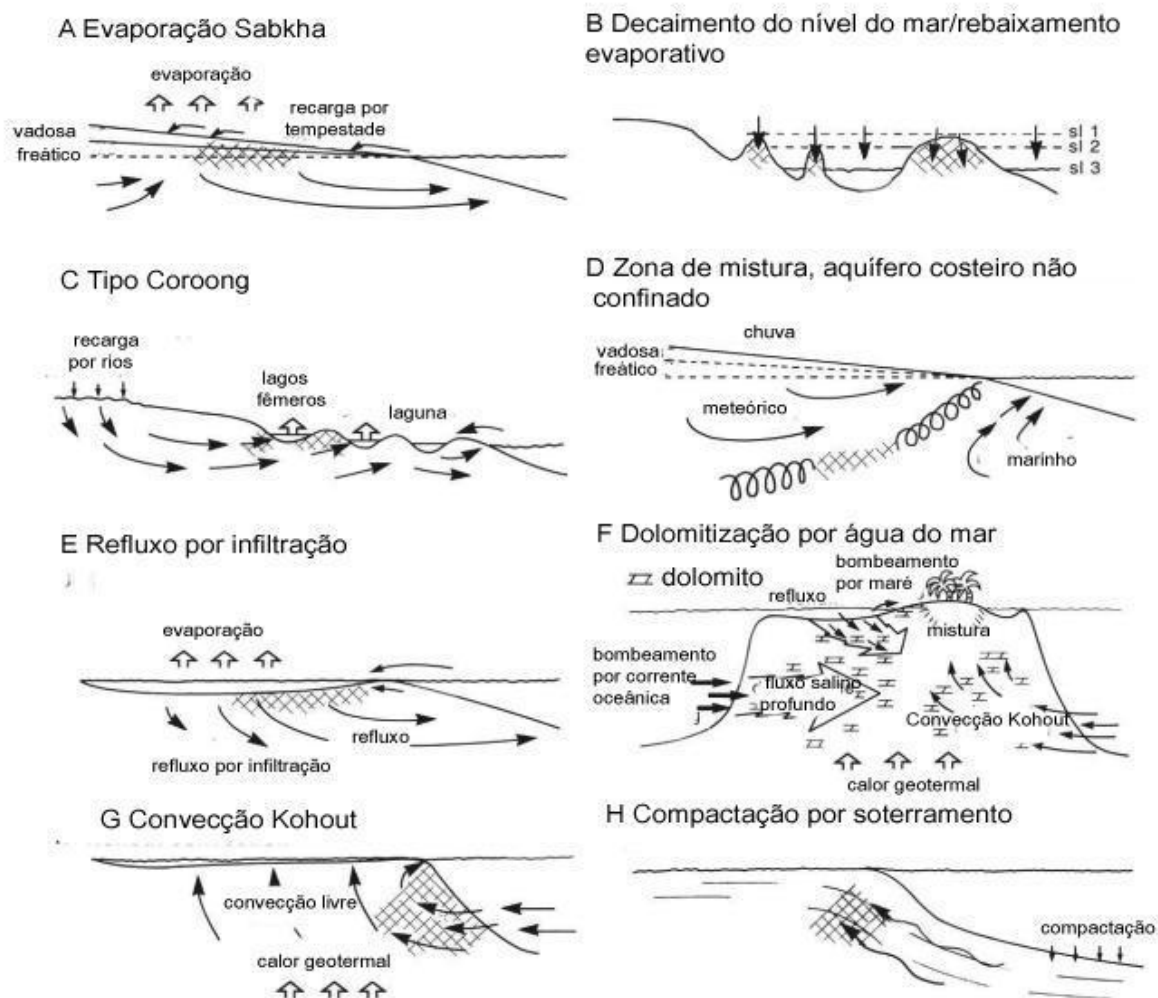
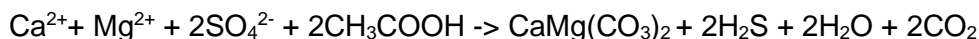


Figura 3.1 – Modelos de dolomitização secundária. Atualmente, a interpretação de processos de dolomitização secundária consideram cinco processos: evaporativo (A, B) e refluxo por infiltração (*seepage-reflux*) (E), zona de mistura (C, D), soterramento (H) e água marinha (G). Traduzido de Tucker (1985).

O modelo organogênico ganhou impulso com as descobertas de precipitação de dolomita por meio de bactérias sulfato-redutoras em Lagoa Vermelha, no Rio de Janeiro (Vasconcelos et al., 1995). Durante o metabolismo bacteriano, bicarbonatos e sulfetos são liberados juntamente com o excesso de Mg^{2+} das células. Neste contexto, as bactérias são necessárias para criação de condições que favoreçam a precipitação de dolomita segundo o modelo organogênico. As bactérias atuam não apenas na manutenção das condições químicas para a precipitação, mas também como sítios de nucleação de cristais de minerais precursores, como a dolomita calcítica e calcita altamente magnesiânica, com ordenamento catiônico fraco, como exemplificado pela figura 3.2 (Vasconcelos & Mackenzie, 1997). As esteiras microbianas de Lagoa Vermelha são consideradas análogas às esteiras microbianas em ambientes hipersalinos Pré-Cambrianos, com ausência organismos destruidores dos microbialitos (Vasconcelos & Mackenzie, 1997), e podem ser comparados aos depósitos

dolomíticos ediacaranos da Bacia de Corumbá (Boggiani, 2010). A reação interpretada como mecanismo da indução via bactérias sulfato redutores segue a Equação 3.



Equação 3: Precipitação de dolomita via sulfato redução, segundo Vasconcelos & Mackenzie (2009)

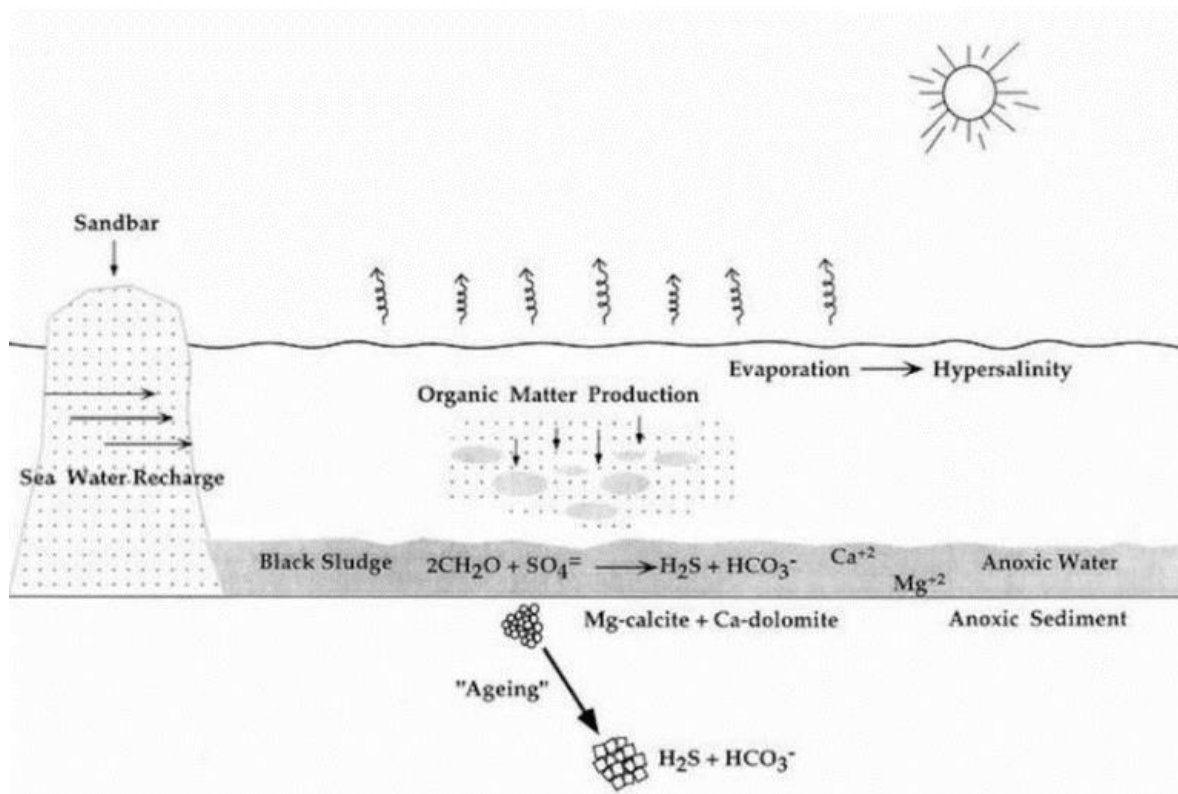


Figura 3.2: Modelo genético de dolomitos primários organogênicos na Lagoa Vermelha. Extraído de Vasconcelos & Mackenzie, 1997.

Segundo Vasconcelos et al., (1995), a dolomita calcítica e calcita altamente magnesiana são precipitadas em associação com as bactérias sulfato redutoras em uma camada preta, anóxida, nos 15 primeiros centímetros de sedimento. O sulfato para a sulfato redução bacteriana, tal como grande parte dos íons de Mg^{2+} e Ca^{2+} , são providenciados pelas águas hipersalinas. Com a precipitação, a dolomita calcítica e a calcita altamente magnesiana entram em processo de maturação, tornando-se mais estequiométrica. Espera-se encontrar pirita em depósitos antigos de dolomita associada a sulfato-redução. O modelo genético é representado pela figura 3.2 e a foto da esteira microbiana da Lagoa Vermelha na figura 3.3A.

A região de Coorong no Sul da Austrália é outra área na qual a formação de dolomita moderna é documentada (Warren, 1991; Wright, 1999; Wright & Wacey, 2005). A área consiste em diversos lagos continentais ao lado de uma extensa laguna. A gênese destes dolomitos foi inicialmente associada a processos primários e inorgânicos (Warren, 1990), mas

posteriormente também interpretada como associada a bactérias sulfato redutoras, como na Lagoa Vermelha (Wright & Wacey, 2005).

Outra área tipo para a caracterização de processos organogênicos modernos para a precipitação de dolomitos é a *sabkha* de Abu Dhabi, no qual é observado a associação de dolomita com tapetes microbianos, além de aragonita, calcita, calcita magnesiana e terrígenos, representados por quartzo e feldspato (figura 3.3B) (Bontognali et al., 2010).

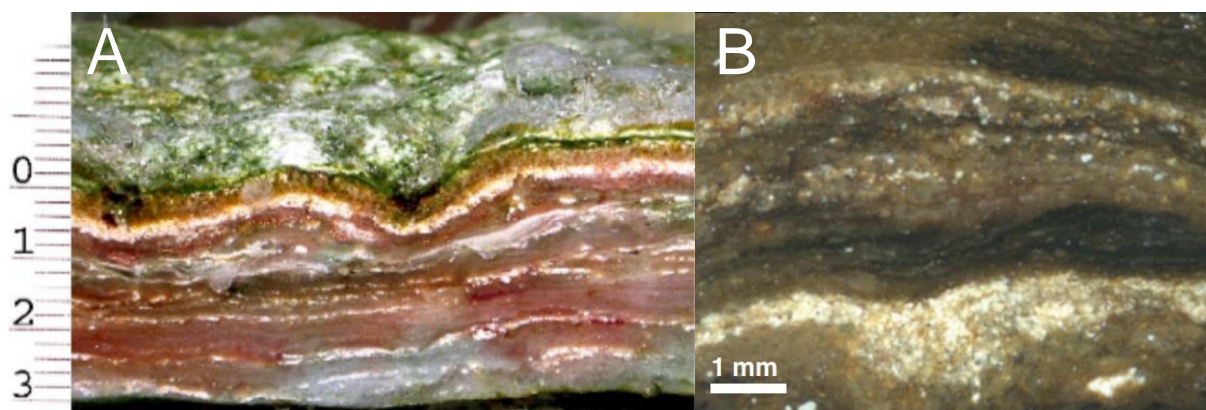


Figura 3.3: (A) Tapete microbiano da Lagoa Vermelha. As camadas avermelhadas representam extrato orgânico não litificado, enquanto as camadas brancas indicam precipitação de carbonato (dolomita) (Extraído de Vasconcelos et al., 2006). (B) Tapete microbiano da *Sabkha* de Abu Dhabi. Os pontos brancos representam partículas inclusas no tapete, que são tanto os grãos terrígenos aprisionados quanto esferóides carbonáticos que se precipitam *in situ* (Extraído de Bontognali et al., 2010)

A formação de dolomita também tem sido associada a processo de metanogênese bacteriana (Baker & Burns, 1985; Mazzulo, 2000; Sánchez-Román et al., 2009). Este processo ocorre principalmente em áreas com elevada taxa de sedimentação, onde o sulfato é pouco presente e é responsável pela fermentação dos carboidratos, via remoção do oxigênio diretamente da matéria orgânica. Em contraste, a sulfato-redução bacteriana é dominante em áreas com taxa de sedimentação baixa, onde a água do mar fornece sulfato por difusão, suficiente para manter o processo (Mazzullo, 2000). Metanogênese e a sulfato-redução não coexistem, mas a primeira substitui a segunda em profundidades de soterramento maiores, estando mais associados a processos diagenéticos.

Experimentos em laboratório demonstraram a precipitação de dolomita em condições não necessariamente hipersalinas, mas também intermediadas por bactérias sulfato-redutoras (Krause et al., 2012). Neste experimento, constatou-se que “as substâncias extracelulares poliméricas da bactéria *D. Mediterraneus* possuem influência direta na razão Mg/Ca nas proximidades do biofilme, com complexação relativamente maior de Ca^{2+} do que de Mg^{2+} (Krause et al., 2012). Tais descobertas expandem ainda mais as possibilidades do modelo organogênico, que não fica mais restrito apenas às condições de hipersalinidade ou exclusivamente diagenética e demonstram que, em ambientes modernos, a dolomita se forma

em ambientes hipersalinos apenas devido ao fato de serem locais com ausência de animais que destruiriam as esteiras microbianas.

3.1.2 *Dolomitos no Tempo Geológico*

O registro geológico é marcado por intervalos com registro relativamente maior de dolomitos no Pré-Cambriano, em contraposição à baixa ocorrência de dolomitos em ambientes modernos (Ronov, 1964; Given & Wilkinson 1987; Vasconcelos & Mackenzie, 2009; Cantine et al., 2020). Os dolomitos do Pré-Cambriano apresentam boa preservação de características primárias, ao contrário dos dolomitos fanerozoicos, geralmente recristalizados (Tucker, 1982). O autor argumenta que esta diferença seria em função de condições químicas marinhas pré-cambrianas distintas das fanerozoicas, que levariam a formação de dolomita primária por precipitação de protodolomita, enquanto que os dolomitos fanerozoicos estariam associados a processos secundários de substituição, seguidos de recristalização.

Segundo Wright & Wacey (2005), grande parte dos dolomitos pré-cambrianos foram precipitados em ambientes inframaré rasos, enquanto que os dolomitos modernos formam-se em ambientes de supramaré.

Outra hipótese que vem sendo trabalhada para explicação da relativa abundância de dolomitos no registro Pré-cambriano é relacionada com a oxidação dos oceanos Ediacaranos (Wood et al., 2016; Hood et al., 2021). Anteriormente a este evento, associa-se uma razão molar de Mg/Ca muito maior que nos oceanos do Fanerozoico. Além disso, uma característica comum, entre a formação de dolomitos modernos e pré-cambrianos, é a associação de ambos com microbialitos. Portanto, uma possível explicação para abundância de dolomitos no Pré-Cambriano, seria a abundância relativa de estruturas microbianas antes do surgimento de organismos bioturbadores e que se alimentavam das esteiras microbianas e provocariam seu revolvimento (“Revolução Agrônômica”), que teriam causado declínio da abundância e registros dos estromatólitos, no início do Fanerozoico (Kaufman, 2018). Para a compreensão de tal hipótese, deve-se entender a evolução biogeoquímica dos oceanos até o Neoproterozóico terminal.

O Neoproterozóico foi marcado por intensa diversificação biológica, após extenso período de evolução relativamente lenta. A atividade biológica dos 3,65 bilhões de anos que o antecede caracterizou-se por picos de aceleração isolados, como o Grande Evento de Oxigenação (2,4 – 2,3 Ga), evidenciado pelo “desaparecimento” de pirita detrítica e aparecimento de extensas formações de ferro, causados pela proliferação da fotossíntese oxigenada por cianobactérias (Canfield, 1998; Canfield, 2005; Eriksson et al., 2013) e o evento de euxinia generalizada pela abundância de bactérias sulfato redutoras em 1,85 Ga, com o fim do registro de tais formações (Canfield, 1998; Eriksson et al., 2013). A partir deste último

evento, ocorre notável desaceleração na evolução dos eucariontes, iniciando o “*boring billion*” (Eriksson et al., 2013).

Uma interação química importante no estudo da evolução dos oceanos é a razão sulfato-sulfeto, onde se pode relacionar a presença de bactérias sulfato-redutoras, taxa de soterramento de sulfato e a disponibilidade do mesmo no ambiente (Canfield & Farquhar, 2009). Após o evento de euxínia supracitado, ainda no Mesoproterozóico, o oceano se tornou estratificado, com topo oxigenado e leito altamente redutor, com o fluxo de SO_4^{2-} proveniente da lixiviação continental e gases vulcânicos rapidamente assimilado pelas bactérias sulfato-redutoras que produziam H_2S , soterrado e transformado em pirita (Canfield & Farquhar, 2009; Johnston et al., 2009). Segundo Wood et al (2016), o estrato anóxico possuía alta razão Mg/Ca e era ferruginoso - mares dolomíticos/aragoníticos, no qual a aragonita se precipitava na camada óxica e a dolomita na camada anóxica. Esta configuração química dos oceanos poderia permitir a precipitação de dolomita primária.

O “*boring billion*” se encerrou com a série de glaciações de baixa a média latitude neoproterozóicas - as globais Sturtiana de 750 a 700 Ma (Young, 1992; Powell et al., 1993) e Marinoana de 650 a 635 Ma (Halverson et al., 2004; Condon et al., 2005), e, em menor escala e mais restrita, a glaciação Gaskiers em 583 Ma (Fluteau et al., 2017) - que deram início ao Evento de Oxigenação Neoproterozóico, marcado por três estágios, conforme o observado no Supergrupo Huqf, no Sultanato de Oman, por Fike et al (2006). O primeiro estágio caracterizou-se pelo aumento de $\Delta\delta^{34}\text{S}$ - diferença entre o $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}}$, o sulfato aprisionado nas rochas carbonáticas e o $\delta^{34}\text{S}$ de pirita (um incremento em $\Delta\delta^{34}\text{S}$ sugere aumento na concentração de sulfato), consequência do aumento de O_2 e recuperação da diminuição da concentração de sulfato pós período glacial. O segundo estágio é indicado pela Excursão Shuram, com valores negativos de $\delta^{13}\text{C}$, resultado de possível oxidação do oceano profundo, após a glaciação Gaskiers (Fike et al., 2006). Tal fenômeno associou-se também com a irradiação dos metazoários Ediacaranos. O terceiro e último estágio de oxigenação caracterizou-se por outro aumento de $\Delta\delta^{34}\text{S}$, com a diversificação das formas de vida, como o aparecimento de seres biomineralizantes e bioturbadores (Canfield & Farquhar, 2009; Eriksson et al., 2013).

O aumento da concentração de sulfato no Ediacarano terminal se dá por fatores intrinsecamente ligados à diversificação metazoária: o surgimento de animais bioturbadores, que possibilitou um revolvimento dos sedimentos do leito de mares e oceanos e reoxidou o enxofre presente na pirita soterrada e consequentemente aumentou a disponibilidade de sulfato (Canfield & Farquhar, 2009); a predação dos tapetes de bactérias sulfato-redutoras por animais, as quais atualmente são restritas a ambientes hipersalinos e sem predadores (Vasconcelos et al., 1995). A camada superior oxigenada passou a dominar os oceanos e se estendeu até o leito, com passagem de oceanos aragoníticos-dolomíticos para aragoníticos-

calcíticos próximo ao limite Ediacarano-Cambriano (Wood et al 2016), condição que se prolongou por todo o Fanerozóico (figura 3.4).

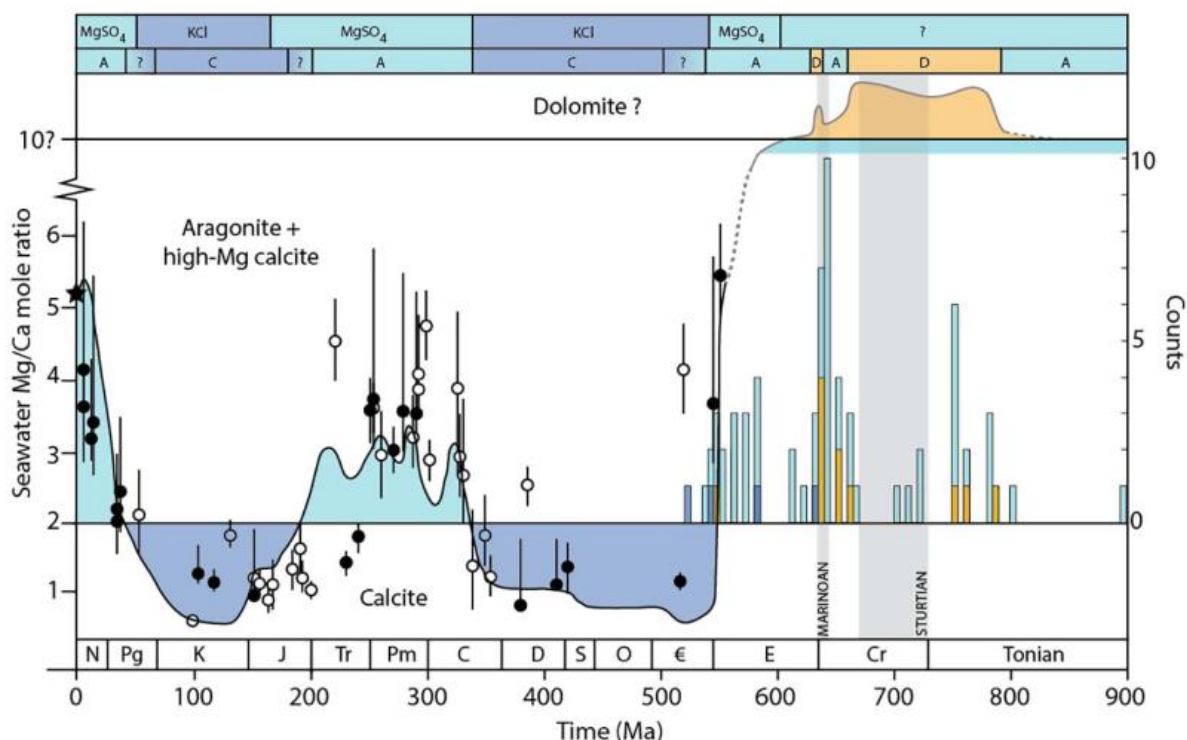


Figura 3.4: Razão molar de Mg/Ca ao longo do Tempo Geológico. Uma razão molar de Mg/Ca maior que 10 seria indicativo de mares aragonítico-dolomíticos. Extraído de Hood & Wallace (2018).

3.2. Evolução da Faixa Paraguai, Grupo Corumbá e contexto da deposição da Formação Bocaina

A Faixa Paraguai é uma faixa de dobramento brasileira posicionada na borda do Cráton Amazônico e do Bloco Rio Apa, contínuo ao cráton (Figura 3.5), aflorante nos estados de Mato Grosso do Sul e Mato Grosso e dividida em Faixa Paraguai Norte e Faixa Paraguai Sul (Boggiani & Alvarenga, 2004).

A partir da síntese proposta por Campanha et al (2011), a história evolutiva da Faixa Paraguai teve início com a deposição de diamictitos concomitantemente a rifteamentos, no final do Criogeniano, seguida de transgressão marinha, inicialmente em mares restritos e posterior afogamento da bacia. No final do Ediacarano e início do Cambriano, durante o evento orogênico Brasileiro, deu-se a deformação e origem da faixa de dobramento, com metamorfismo mais intenso ao leste e rochas sedimentares preservadas ao oeste, razão esta da divisão da Faixa Paraguai em Brasilides metamórficas e Brasilides não-metamórficas por Almeida (1984).

O final do Criogeniano na Faixa Paraguai foi caracterizado pela abertura de riftes intracontinentais, contemporaneamente a depósitos glaciais Marinoanos (650 a 632 Ma), representados pela Formação Puga (Piacentinni et al., 2016), que são sucedidos por capas

carbonáticas (Alvarenga & Trompette, 1992). Na Faixa Paraguai Sul, em decorrência da abertura dos riftes, instala-se a Bacia Corumbá que é representada pelo Grupo Corumbá, que se inicia com as formações Cadieus e Cerradinho, caracterizadas por conglomerados, arenitos e folhelhos (Boggiani, 1998), com idade de 645 ± 14 Ma, obtida pelo método Rb/Sr nos folhelhos da Formação Cerradinho (Cordani et al., 2005).

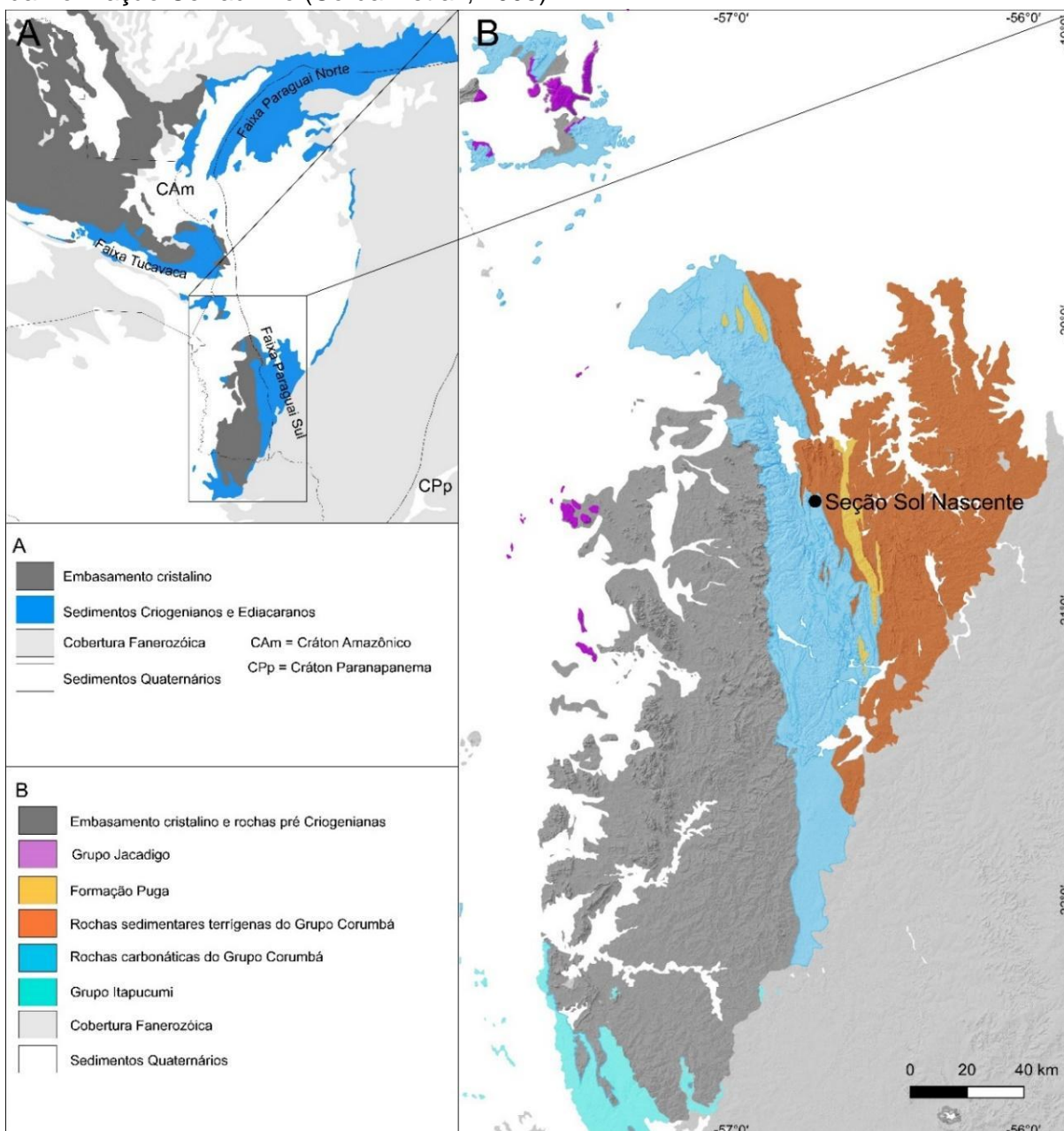


Figura 3.5: Mapa geológico da Faixa Paraguai. Em (A) Mapa esquemático das rochas sedimentares criogenianas e ediacaranas das Faixas Paraguai e Faixa Itapucumi, interpretadas como rifte R-R-R. CAm – Cráton Amazônico; CPp – Cráton Paranapanema. Em (B) Mapa geológico da Faixa Paraguai Sul, com localização das seções analisadas neste trabalho. Fonte: CPRM, USGS e Boggiani & Alvarenga, 2004.

O início do Ediacarano na Faixa Paraguai caracteriza-se por extenso período erosivo (superfície de aplainamento Pedra Branca; Boggiani, 1998), seguido pela formação dos dolomitos da Formação Bocaina em margem passiva em contexto de mares rasos e restritos sujeitos a *upwellings* em transgressão (Boggiani, 1998; Fontaneta, 2012) - Figura 3.6.

O topo da Formação Bocaina foi datado pelo método U/Pb em zircão de cinza vulcânica fornecendo $555,18 \pm 0.70$ Ma (Parry et al., 2017). Com a gradativa transgressão, depositaram-se brechas polimíticas oriundas de leques submarinos (Fernandes, 2020; Fernandes et al., 2022), que marcam o início da deposição da Formação Tamengo. A Formação Tamengo é caracterizada por folhelhos e calcários carbonosos, com presença de metazoários biomineralizantes, como *Cloudina* e *Corumbella* (Zaine & Fairchild, 1985; Amorin et al., 2020), com idade de $542,37 \pm 0.68$ Ma obtida em camadas de cinza vulcânica intercaladas no topo da formação pelo método U/Pb (Parry et al., 2017). A Formação Guaicurus recobre a Formação Tamengo em contato gradual e é caracterizada pelo domínio de folhelhos, com eventuais lentes de marga e calcário (Boggiani, 1998). Durante a deposição dos sedimentos da Formação Tamengo e Formação Guaicurus, inicia-se o metamorfismo dos sedimentos distais da Faixa Paraguai, com instalação de dobras e falhas de empurrão a partir da aproximação do Cráton Paranapanema, sugerindo que a Formação Tamengo marca a transição da Bacia Corumbá para Bacia de Antepaís (Campanha et al., 2011).

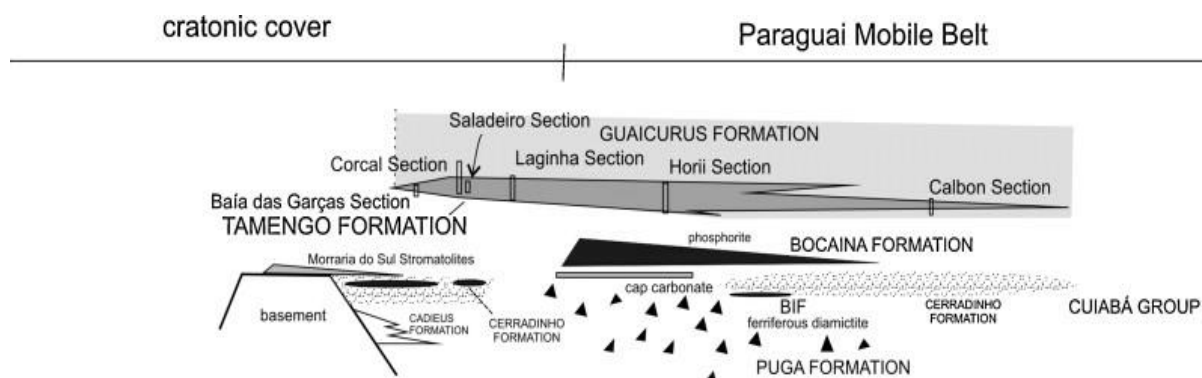


Figura 3.6: Modelo de corte transversal dos grupos Corumbá e Jacadigo no contexto da Faixa Paraguai (extraído de Boggiani et al., 2010)

3.3 Dolomititos da Formação Bocaina

A Formação Bocaina é definida por sucessões dolomíticas com aumento de silicificação para o topo, marcante presença de estromatólitos e esteiras microbianas, pacotes oolíticos com estratificação cruzada, níveis de oncóides, *mudstones* e brechas intraformacionais com estruturas *tepee*, no qual o topo é caracterizado pela presença de depósitos de fosfato (Boggiani et al., 1993; Boggiani, 1998; Fontaneta, 2012), interpretados por Boggiani et al (1993) como planícies de maré sujeitas a *upwellings* marinhos - o que explicaria a fosfatização - e por Fontaneta (2012) como plataforma carbonática com lagunas restritas.

Os processos de dolomitização envolvidos nos pacotes carbonáticos da Formação Bocaina ainda são debatidos. Boggiani (2010) formulou a hipótese de que tais dolomititos seriam primários, organogênicos, possivelmente associados à atividade de bactérias sulfato-redutoras. Fontaneta (2012), observou tendência ligeiramente positiva dos isótopos de C, que podem sugerir origem metanogênica dos dolomititos. No entanto, a falta de evidências

petrográficas de dolomitização primária e as estruturas de exposições subaéreas (relacionadas ao modelo evaporítico), levaram-na a considerar como hipótese mais viável a dolomitização secundária, mas ainda sem descartar a dolomitização primária anterior. Nos trabalhos prévios de iniciação científica do aluno, foram realizadas análises petrográficas que demonstraram possível dolomitização primária, evidenciada pela degradação do material orgânico de oóides e oncóides, presença de cristais turvos de dolomita, esteiras microbianas semelhantes às análogas de Lagoa Vermelha e cimentação dolomítica com clara distinção de fases em eodiagênese. No entanto, foi constatado que houve recristalização de dolomita em vários níveis, com sobrecrecimento de cristais e contatos lobados entre os mesmos, fruto da metaestabilidade do mineral, mas isso não é excludente com o modelo organogênico.

3.4 Os Dolomitos Neoproterozoicos

Os espessos pacotes dolomíticos no registro geológico devem ser tratados de forma não-uniformitarista e atualística, visto que não existem análogos modernos dos mares e oceanos dominados por bactérias no Pré-Cambriano (Boggiani, 2010), comparáveis aos da como a Formação Doushantuo, na China, o Grupo Yudoma, na Rússia, o dolomito *Beck Spring* nos Estados Unidos e Formação Balcanoona na Austrália.

Os dolomitos de Beck Spring localizam-se no Death Valley, na Califórnia e são de idade Toniana. Tais dolomitos são interpretados como depositados em planícies de maré restritas (Marian & Osborne, 1992), com presença de oóides, pisóides, pelóides e agregados como componentes carbonáticos, além de estruturas microbialíticas (Tucker, 1982). São caracterizados por preservação excepcional das texturas primárias, fato que levou Tucker (1982) a considerá-los primários. Entretanto, estudos mais recentes indicam que o Dolomito Beck Spring foi originalmente precipitado como aragonita e calcita altamente magnesiana e dolomitizado em processo diagenético precoce com substituição mimética e sintaxial (Shuster et al., 2018).

A Formação Balcanoona é interpretada como um complexo recifal de aproximadamente 650 Ma (Giddings et al., 2009). As estruturas primárias são consideradas originalmente como aragoníticas e calcíticas, com oóides também originalmente aragoníticos (Hood & Wallace, 2012), seguidas por cimentação marinha de calcita altamente magnesiana fibrosa, dolomitizada em diagênese precoce e seguida pela precipitação direta de dolomita como cimento ainda no ambiente diagenético marinho (Hood & Wallace, 2012; Hood et al., 2021).

A Formação Doushantuo (Sul da China) possui sucessões de rochas dolomíticas, siliciclásticas e fosfáticas depositadas no intervalo entre $635,2 \pm 0,6$ Ma a $551,1 \pm 7$ Ma sobrepondo diamictitos Criogenianos (Condon et al., 2005; Chang et al., 2020). Os carbonatos da Formação Doushantuo são depositados principalmente entre ~614 a 551 Ma, antecidos

por folhelhos negros e um *cap dolostone*. Sugere-se que os dolomitos da Formação Doushantuo possuem fácies de água rasa, interpretadas como depositadas em lagunas semi restritas (Chang et al., 2020). Acima da Formação Doushantuo, depositou-se a Formação Dengying, que também possui sucessões dolomíticas, mas estas interpretadas como de origem secundária (Cui et al., 2019), com presença de fósseis bioturbadores como *Cloudina* e *sinotubulitites*, além de icnofósseis que se alimentavam possivelmente da esteira microbiana presente. Os dolomitos da Formação Doushantuo formaram-se majoritariamente em diagênese precoce, por substituição de aragonita/calcita precursoras seguindo o modelo de evaporitos, entretanto não se descarta a dolomitização primária, com presença de cristais esféricos envoltos por matéria orgânica (Chang et al., 2020).

Na Rússia, o Grupo Yudoma possui características semelhantes. É subdividido em duas formações: a Formação Aim, que possui sequências carbonáticas, iniciando-se com depósitos siliciclásticos, com dolomito predominando as seções superiores e contato superior com a Formação Ust'Yudoma (Semikhatov, 2004), com limite superior de aproximadamente 545 Ma. Na Formação Ust'Yudoma, nota-se uma sequência dolomítica que se encerra com o aparecimento de macrofósseis, como *Cloudina* e *Anabarites*, em uma sequência calcítica. A Formação Aim possui evidências de dolomitização muito rápida e precoce, podendo também ser primário, com material orgânico preservado e incrustado por dolomita cristalina muito fina (Wood et al., 2016).

3.5 Diagênese de rochas carbonáticas

A diagênese carbonática é definida, por Tucker & Bathurst (1990), como o conjunto de processos pós deposicionais que afetam os sedimentos até o início do metamorfismo em pressões e temperaturas elevadas. Os processos na diagênese carbonática incluem a cimentação, micritização, neomorfismo, dissolução, compactação e dolomitização. Para o estudo da gênese dos dolomitos, os processos mais importantes são a cimentação e o neomorfismo.

Os principais ambientes diagenéticos, segundo Flügel (2004), são: (I) o meteórico vadoso - a partir de água meteórica nos primeiros metros de sedimento, acima do lençol freático -; (II) meteórico freático - abaixo do nível freático, podendo alcançar centenas de metros de profundidade -; (III) marinho vadoso - na interfície mar-terra -; (IV) marinho freático - na interfície sedimento-água a dezenas metros de profundidade, no ambiente marinho - e (V) ambiente de soterramento - abaixo da ação de processos relacionados a superfície e pode chegar a milhares de metros até a zona de metamorfismo de baixo grau. Na interfície meteórico freático (II) e marinho freático (IV), ocorre a zona de mistura (figura 3.7).

O bombeamento de fluidos na zona vadosa, tanto marinha quanto meteórica, ocorre a partir da capilaridade no contato entre grãos, enquanto que na zona freática o fluido preenche

todos os poros (Flügel, 2004). A diagênese em zona marinha freática ocorre a partir de fluidos que são bombeados por ação das ondas e da maré (Tucker & Bathurst, 1990). No ambiente de soterramento, um dos principais processos que diferenciam dos outros ambientes é a compactação e dissolução por pressão de solução (Flügel, 2004).

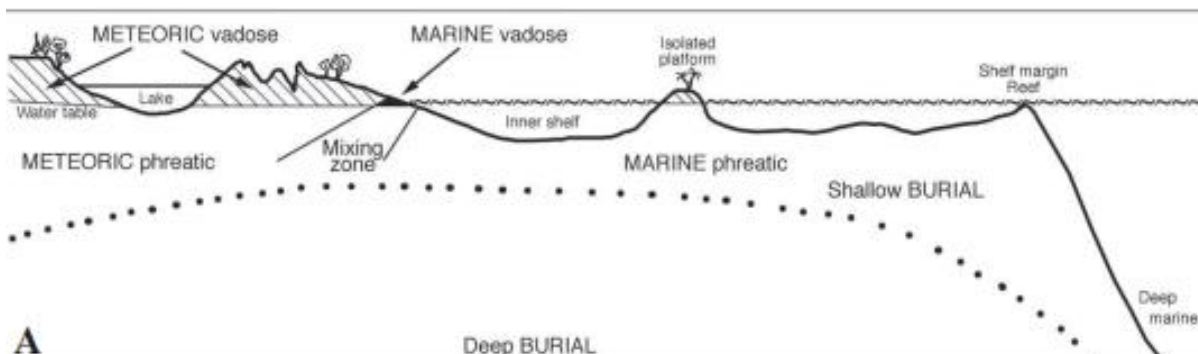


Figura 3.7: Ambientes diagênicos. O ambiente meteórico vadoso compreende os primeiros metros de sedimento, com porosidades preenchidas por água doce (insaturada) e ar. No ambiente meteórico freático, as porosidades são totalmente preenchidas por água doce. Em ambos ambientes meteóricos, o processo mais frequente é o de dissolução e secundariamente, mas relativamente baixa, a cimentação. A zona marinha vadosa fica na interfície mar-terra e, ao contrário da zona meteórica vadosa, a cimentação ocorre com mais frequência. A zona marinha freática ocorre totalmente abaixo d'água. Os sedimentos na zona marinha freática estão sujeitos a bombeamento constante de água e os processos de cimentação dominam. No ambiente de soterramento, ocorre compactação e química, além de processos de cimentação relativamente mais intensos. Extraído de Flügel, 2004.

A diagênese em soterramento pode durar de 10^6 a 10^8 anos (Flügel, 2004). Portanto, a diagênese em soterramento da Formação Bocaina deve ter ocorrido intensamente, devido a ocorrência do evento orogenético em aproximadamente 520 Ma (Campanha et al., 2011), enquanto a diagênese ainda ocorria, o que é evidenciado pelo intenso neomorfismo associado.

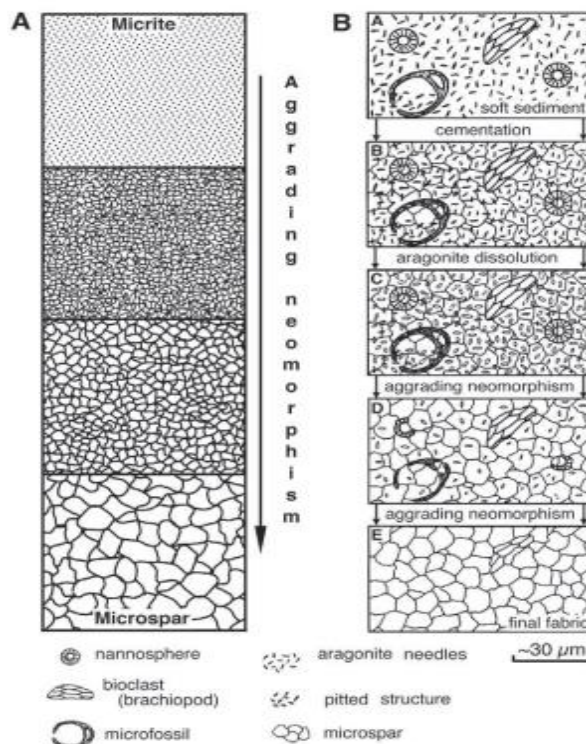


Figura 3.8: Dois modelos que demonstram a evolução de rochas carbonáticas durante o neomorfismo. Notar o crescimento do tamanho dos cristais. Extraído de Flügel, 2004.

O neomorfismo (figura 3.8) é o processo no qual há substituição e recristalização e pode haver mudanças na mineralogia original (Tucker & Bathurst, 1990). A recristalização é um termo utilizado para o processo no qual um cristal sofre alteração em seu tamanho sem mudança mineralógica, enquanto a substituição, pelo próprio termo, descreve a mudança de mineralogia, como a transição de aragonita para calcita.

3.5.1 Cimentação

A cimentação ocorre a partir da percolação de fluidos supersaturados em carbonato nos poros, sem presença de inibidores cinéticos. A cimentação pode ocorrer precocemente via fluidos marinhos e meteóricos ou posteriormente, em ambiente de soterramento (Tucker & Bathurst, 1990; Flügel, 2004).

Cimentos meteóricos possuem razão Mg:Ca baixa em consequência da também baixa Mg:Ca da água meteórica (Flügel, 2004). Por isso, pode ocorrer a conversão de calcita magnesianas para calcita pouco magnesiânica. A melhor maneira de interpretar cimentos francamente meteóricos é pela catodoluminescência, visto a tendência de oxidação dos fluidos meteóricos (Flügel, 2004). Por outro lado, cimentos das zonas vadasas apresentam morfologia gravitacional, como forma de meniscos, pingentes ou microestalactites (Flügel, 2004).

A cimentação marinha possui algumas características diagnósticas: é a primeira fase de cimentação, com textura geralmente fibrosa com alongação normal à parede da cavidade, formam geometria isópaca com zoneamento de crescimento, são sucedidos por carbonato esparítico equante e os cristais são tipicamente não ferroanos e não luminescentes (Tucker & Bathurst, 1990; Hood & Wallace, 2018).

A morfologia de cristais carbonáticos alongados já é bem conhecida na literatura. Kendall (1985) define três principais tipos de cristais carbonáticos alongados: radiaciais, fasciculares e radiais, conforme exemplifica a figura 3.9. Os cristais radiaciais e fasciculares possuem extinção ondulante e, ao girar a platina do microscópio no sentido horário, os primeiros terão extinção no sentido horário e os últimos, no sentido anti-horário.

Os cimentos marinhos podem ser aragoníticos, calcíticos (pouco a altamente magnesianos) ou dolomíticos, sendo que o último pode ser encontrado em sucessões Neoproterozóicas (Hood & Wallace, 2018). Para diferenciação entre cimentos originalmente aragoníticos, calcíticos ou dolomíticos, o principal parâmetro é o sinal de alongação dos cristais (Hood & Wallace, 2018). Cristais com alongação negativa são sempre originalmente de aragonita ou calcita, enquanto cristais com alongação positiva denotam dolomita precipitada diretamente (Hood & Wallace, 2018; Zhao et al., 2021).

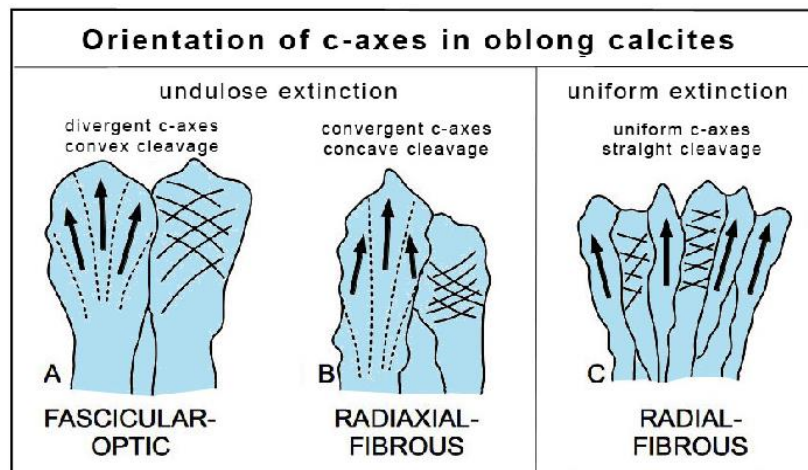


Figura 3.9: Tipos de cristais carbonáticos alongados de acordo com a orientação interna do eixo C. As setas representam o eixo-C; linhas sólidas representam fraturas de clivagem e as linhas pontilhadas os subcristais. Extraído de Richter et al., 2014.

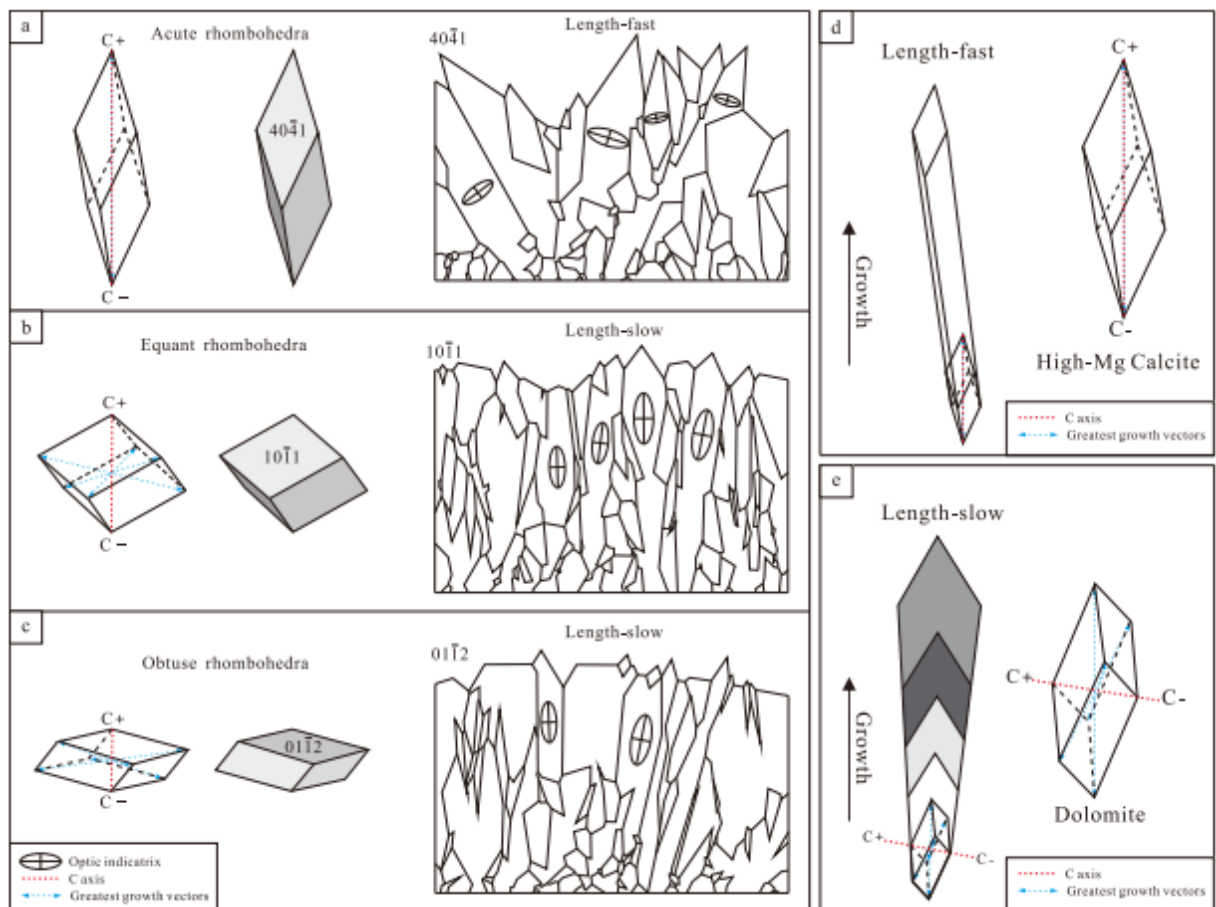


Figura 3.10: Diagramas de crescimento e maturação de cimentos fibrosos. (a) Crescimento do cristal desenvolvido em romboédros agudos, na face $[40\bar{4}1]$; (b) crescimento do cristal desenvolvido em romboédros equidimensionais na face $[10\bar{1}1]$; (c) crescimento do cristal desenvolvido em romboédros obtusos na face $[01\bar{1}2]$; (d) Calcita e aragonita geralmente possuem formas escalenoédricas ou romboédricas agudas e possuem alongação negativa, enquanto (e) a dolomita possui forma romboédrica obtusa e alongação positiva. Extraído de Zhao et al., 2021.

A questão da alongação é explicada pela estrutura cristalina dos cristais (figura 3.10). Segundo Zhao et al (2021), cristais romboédricos agudos possuem dois vetores de crescimento rápido que são paralelos ao eixo-c e, portanto, apresentarão sinal de alongação negativo (*length-fast*) após maturação. Por outro lado, cristais romboédricos obtusos ou equidimensionais possuem seis vetores de crescimento rápido que são quase

perpendiculares ao eixo-c e apresentam sinal de elongação positivo (*length-slow*) após a maturação. A aragonita e a calcita geralmente apresentam cristais escalenoédricos ou romboédricos agudos e, portanto, os cimentos fibrosos formados por estes minerais possuem elongação negativa. A dolomita apresenta cristais romboédricos obtusos e por isso apresenta cimentos fibrosos com elongação positiva.

Outro método para compreender se a mineralogia do cimento é resultado de precipitação direta ou resultado de substituição é a catodoluminescência. Cristais com claro zoneamento são indubitavelmente primário, enquanto que aqueles com zoneamento difuso ou inexistentes podem ser secundários (Hood & Wallace, 2018).

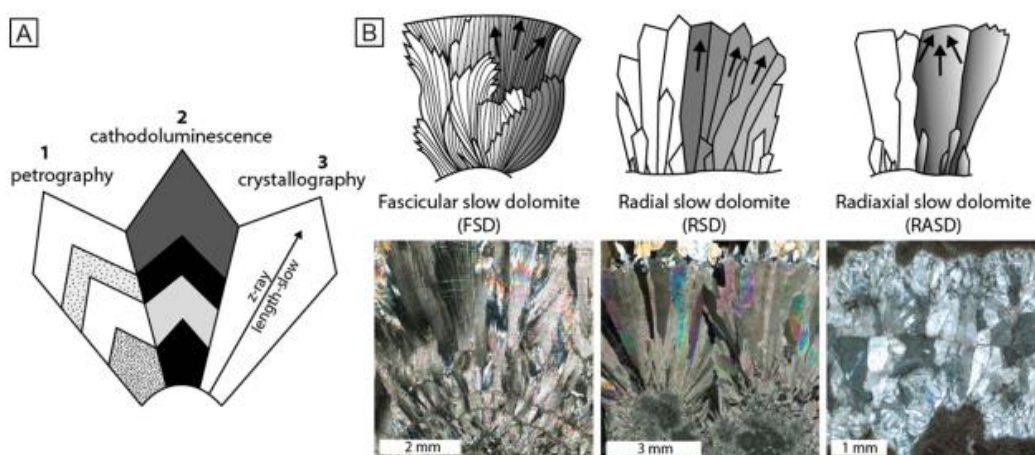


Figura 3.11. Cimentos primários de dolomita, que são identificados por petrografia, como demonstrados em (A-1) e (B); Catodoluminescência (com zoneamento de catodoluminescência em (A-2) e cristalografia com elongação negativa (A-3). Extraído de Hood & Wallace, 2018.

No ambiente de soterramento, cristais mais grossos são formados na fase de cimentação (Tucker & Bathurst, 1990; Flügel, 2004). Cristais de calcita prismáticos laminados e com catodoluminescência escura podem se formar. Em relação a dolomitos, a cimentação por dolomita em sela ocorre na fase de soterramento, além da textura xenotópica com cristais de 0.1 a 1 mm. As águas de poros em ambientes de soterramento possuem salinidades elevadas e atuam de forma redutora, resultando na mobilização de elementos sensíveis a redox e Mn e Fe tendem a ser incorporados nos cimentos (Flügel, 2004). Entretanto, os cimentos marinhos Neoproterozóicos também possuem características típicas de ambiente redutor, em função das características anóxicas dos oceanos (Wood et al., 2016; Hood & Wallace, 2018).

3.6 Fosforitos

Fosforitos são rochas sedimentares bioelementais ricas em fósforo (de 18 wt. % P_2O_5 até 40 wt. %) (Pufahl, 2010; Hiatt & Pufahl, 2012). Pelo alto conteúdo de fósforo, são importantes minérios para fertilização natural de solos e, por isso, torna-se economicamente importante (Pufahl, 2010). São rochas quase que exclusivas do Fanerozoico, associadas a

zonas costeiras de ressurgência, com exceção de um pequeno volume no Paleoproterozoico associado ao Grande Evento de Oxigenação e no Neoproterozoico, associado ao Evento de Oxigenação Neoproterozoico, como indica a figura 3.12 (Hiatt & Pufahl, 2012).

O fósforo é um elemento essencial à vida pois é um componente do DNA e age na transferência de energia celular (Felippelli, 2002; Pufahl, 2010). Organismos fotossintetizantes utilizam fósforo e carbono dissolvidos para a confecção dos seus tecidos utilizando a energia solar (Ruttenberg, 2004).

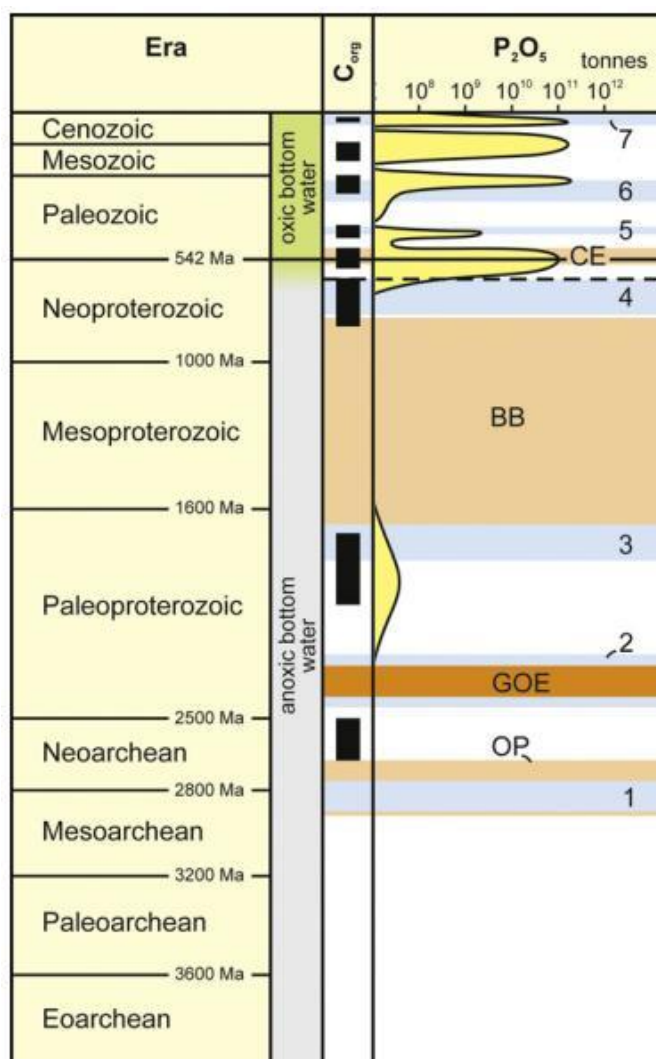


Figura 3.12. Distribuição dos fosforitos ao longo do Tempo Geológico. Notar pequeno volume no Paleoproterozoico, associado ao GOE (*Great Oxigenation Event*) e grande volume na transição Ediacarano-Cambriano, associado ao NOE (*Neoproterozoic Oxigenation Event*). CE – explosão cambriana; OP – aparição da fotossíntese oxigênica; BB = *Boring billion*. Glaciações: 1 = Mesoarqueana; 2 = Huroniana; 3 = Paleoproterozoica; 4 = *Snowball* Neoproterozoica; 5 = Ordoviciano; 6 = Permiano; 7 = Neógeno. Modificado de Hiatt & Pufahl, 2012.

A compreensão do ciclo do fósforo é essencial para estudos acerca de fosforitos. A fonte inicial de P no sistema global é via intemperismo químico durante o desenvolvimento de solos, no qual o fósforo é liberado a partir da apatita e é solúvel e biodisponível (Felippelli, 2002). Este fósforo é então transportado pelos rios para os oceanos, em forma dissolvida ou particulada (Felippelli, 2002). No sistema marinho, o fósforo dissolvido age como nutriente que

limita a produtividade biológica (Felippelli, 2002; Pufahl, 2010). O fosfato é removido dos oceanos via sedimentação de moléculas orgânicas e é ligado a partículas de oxihidróxido de ferro (Hiatt et al., 2015). Os fosforitos são o mais importante destino final do fósforo no ciclo global do fósforo (Schulz & Schulz, 2005; Pufahl, 2010).

No Fanerozoico, os fosforitos ocorrem abaixo de áreas sujeitas a ressurgência marinha, na região de sedimentos profundos anóxicos, no qual o fosfato é removido das águas superficiais ricas em nutrientes por fitoplâncton, que então decanta e é convertida autigenicamente para francolita (fluorapatita carbonática altamente substituída, com fórmula estequiométrica $(\text{Ca}_{10-a-b}\text{Na}_a\text{Mg}_b(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_{x-y-z}(\text{CO}_3\cdot\text{F})_{x-y-z}(\text{SO}_4)_z\text{F}_2))$ nos sedimentos orgânicos a partir da mediação microbiana (Pufahl, 2010; Hiatt & Pufahl, 2012; Hiatt et al., 2015). As bactérias (notavelmente sulfato redutoras) decompõem o material orgânico e liberam fosfato para as águas de poros e, quando a água se torna supersaturada em cálcio-fosfato, há a precipitação de francolita (Schulz & Schulz, 2005; Hiatt & Pufahl, 2012; Hiatt et al., 2015).

No Pré-cambriano, o modelo das zonas de ressurgência nem sempre é aplicável, pois apresentam-se como depósitos de águas rasas (fig. 3.13). Entretanto, a ação das bactérias é certa. No Neoproterozóico, observa-se a associação de rochas fosfáticas intrinsecamente ligadas a esteiras microbianas e estromatólitos (Hiatt et al., 2015; Caird et al., 2017; Zhang et al., 2019). Os microbialitos pré-cambrianos promoveram a fosfogênese em ambientes costeiros via produção de oxigênio fotossintético (Caird et al., 2017). Diferente das condições fanerozoicas, águas profundas pré-cambrianas eram anóxicas e inibiam a precipitação de minerais fosfáticos. Por isso, nas zonas intermaré dominadas por estromatólitos, no qual o acúmulo de oxigênio era muito maior, ocorria a precipitação dos minerais fosfáticos (Caird et al., 2017).

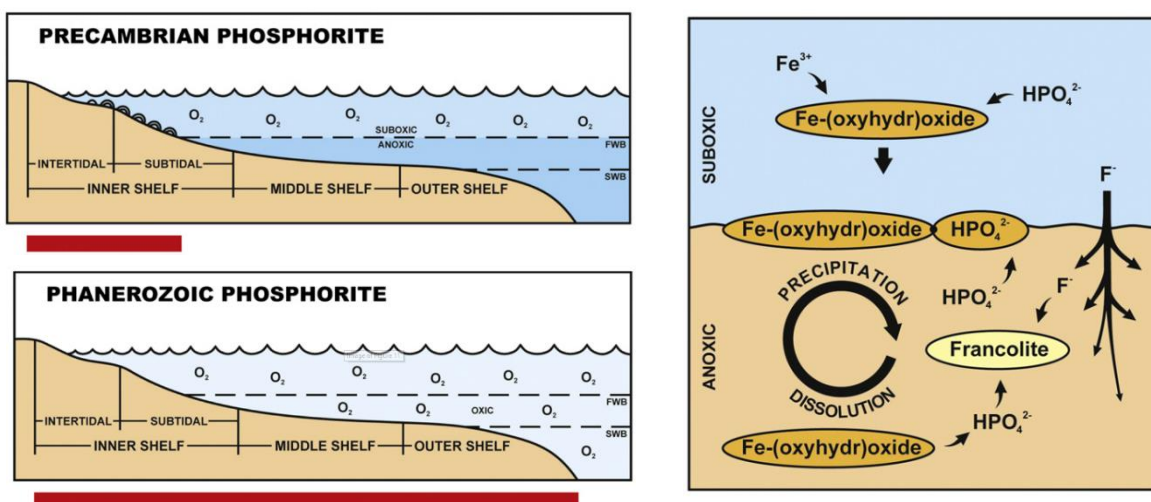


Figura 3.13. Esquema da diferença entre os fosforitos fanerozoicos e pré-cambrianos. Os oceanos pré-cambrianos possuíam camadas oxigenadas contidas no topo da coluna d'água, enquanto os oceanos fanerozoicos são completamente oxigenados. Quando oxihidróxidos de Ferro são soterrados abaixo do limite redox do ferro, eles dissolvem e liberam HPO_4^{2-} para as águas de poros. SWB = storm wave base; FWB = fair-weather wave base. Extraído de Hiatt & Pufahl, 2012.

Pela associação com bactérias sulfato-redutoras, entende-se que o fosforito pré-cambriano pode estar intimamente relacionado aos dolomitos, juntamente com a formação de pirita. Esta associação é observada na Formação Michigamme (Paleoproterozóico – Estados Unidos), no qual também são observados fósseis de bactérias, tanto em petrografia quanto em MEV (Hiatt et al., 2015).

Segundo Hiatt et al., 2015, os depósitos fanerozoicos são caracterizados por serem mais espessos que os pré-cambrianos. Esta relação se deve a disponibilidade de sulfato, que é muito maior no Fanerozoico do que no Pré-Cambriano. Isto faria com que a sulfato-redução bacteriana fosse muito menos eficiente no Pré-Cambriano do que no Fanerozoico.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido com análise de amostras e seções delgadas previamente coletadas da Formação Bocaina. As amostras já disponíveis são da seção Sol Nascente (da Mineração Horii), coletadas em 2018, além de lâminas petrográficas e amostras utilizadas por Boggiani (1998) e Fontaneta (2012).

As fácies sedimentares da Formação Bocaina são apresentadas com base em trabalhos anteriores (Boggiani, 1998; Fontaneta, 2012), individualizados e caracterizados pelo método de Walker & James (1992), que consistem em individualização de fácies sedimentares, seguido de detalhada descrição (litologia, texturas e estruturas sedimentares) a fim de embasar as interpretações paleoambientais. A interpretação das rochas carbonáticas foi embasada nos trabalhos de Tucker (1985) e Flügel (2004).

Na caracterização petrográfica, foram realizadas a classificação das texturas e fábricas dolomíticas de acordo com Sibley & Gregg (1987) (fig. 4.2) e também a partir da proposta de Randazzo e Zachos (1984) (fig. 4.3), a partir dos trabalhos de Friedman (1965) e nomenclatura de rochas carbonáticas através da classificação de Dunham (1962), acrescida das complementações de Embry & Klovan (1971) (fig.4.1). Para as porções recristalizadas, foi utilizado o método proposto por Delgado (1977), que consiste em colocar uma folha de papel logo abaixo da lâmina para melhor visualização das feições primárias da rocha. Para identificação de cimentos primários ou secundários, foi utilizado o método de Hood & Wallace (2018), explicado no capítulo anterior. Para obtenção dos sinais de alongação, foram utilizados tanto a placa de gipso quanto a cunha. Para a maioria dos cristais analisados, a diferença entre as cores de interferência foi muito sutil, portanto, não foi possível fazer fotomicrografias da análise do sinal de alongação. O microscópio utilizado foi do modelo AxioPlan 2, da Carl Zeiss, em conjunto com o software de imageamento LAS, no Laboratório de Petrografia Sedimentar (LabPetro) no Instituto de Geociências da USP (IGc-USP).

As investigações petrográficas foram complementadas por análises em catodoluminescência óptica para distinção de fases de cimentação e seus respectivos teores de Fe, Mn e metais pesados, além de possibilitar saber se houve substituição ou não. O

equipamento utilizado para a catodoluminescência foi o CITL Cathodoluminescence MK5-2 acoplado em microscópio Leica DM2700P, no Laboratório GeoFluid no IGc-USP. A voltagem utilizada para as análises em CL foram de 15 kV, com corrente entre 250-300 μ A. O tempo de exposição foi de 3 segundos para o aumento de 2,5x e 7 segundos para o aumento de 20x.

Foram realizadas também análises em microscopia eletrônica de varredura (MEV) para investigação da morfologia dos cristais carbonáticos, fosfáticos e microfósseis. O Modelo do Microscópio eletrônico de varredura utilizado foi o LEO Electron Microscopy 440, equipado com detetor de elétrons secundários (SE) e um detetor de elétrons espalhados (BSE), um espectrômetro por energia dispersiva de Raios X (EDS) com detector de estado sólido do tipo Si (Li). O software utilizado para a captura dos espectros foi o Inca 300 da marca Oxford Instruments Ltd..

Espectroscopia Raman foi utilizada para determinação rápida da composição das fases minerais e material orgânico. O equipamento utilizado na Espectroscopia Raman foi Espectrômetro Raman Renishaw InVia, no Laboratório de Astrobiologia do IQ-USP, juntamente com o software WiRE 4.0. O laser utilizado nas medidas de espectroscopia foi o laser de 633 nm, com exposição de 10 segundos, 10% de intensidade e 10 disparos.






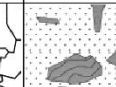



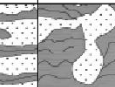
Calcários Alóctones					Calcários Autóctones				
Os componentes do calcário estavam soltos durante a deposição				Textura deposicional não reconhecível	Componentes não interligados organicamente durante a deposição		Componentes interligados organicamente durante a deposição		
Contém lama			Não contém lama e é sustentado por grãos		> 10% grãos > 2mm		Organismos que formam ramificações	Organismos que encrustam e aprisionam partículas	Organismos construtores de espaços rígidos
Sustentado por lama		Sustentado por grãos			Suportado pela matriz	Suportado pelos grãos			
< 10 % grãos	> 10 % grãos								
									
Mudstone	Wackestone	Packstone	Grainstone	Crystalline	Floatstone	Rudstone	Bafflestone	Bindstone	Framestone

Figura 4.1 – Classificação para rochas carbonáticas segundo Dunhan (1962) com as complementações de Embry & Klován (1971).

Planar-e	Planar-s	Não-planar
Mosaico Idiotópico	Mosaico hipidiotópico	Mosaico xenotípico

Figura 4.2 – Tipos texturais básicos diferenciados entre cristais planar ou não planar. Planar-e denota cristais de dolomita euédricos, com área intercrystalina preenchida por outro mineral ou porosa. Não planares são cristais compactados, com limites cristalinos irregulares. Planar-s se encontra como intermediário. (Sibley e Gregg, 1987).

Equigranulares			Cristais < 0,002mm
Peloidal	Mosaico Sutureado	Mosaico sieve	Afanotípico
Inequigranulares			
Mosaico spotted	Mosaico nebuloso	Contact rhomb	Poikilotópico

Figura 4.3 – Terminologia de texturas de cristalização proposta por Randazzo e Zachos (1984), a partir dos trabalhos de Friedman (1965). Os diversos tipos texturas dolomíticas denotam diferentes processos de dolomitização.

4.1. Catodoluminescência Óptica

A microscopia por Catodoluminescência (CL) é o processo no qual um feixe de elétrons estimula a luminescência em seções delgadas e superfícies de rocha polida (Flügel, 2004). A luz emitida é resultado da excitação dos átomos presentes, que liberam fótons em diferentes comprimentos de onda. Nos carbonatos, a catodoluminescência é utilizada para compreensão das relações paragenéticas de diagênese, avaliar recristalização e providenciar uma base para análises de assinaturas geoquímicas das rochas e são amplamente utilizadas no estudo de dolomitos (Hiatt & Pufahl, 2014).

A catodoluminescência em carbonatos é causada por elementos traços, que incluem elementos terras raras, que agem como ativadores, sensibilizadores ou inibidores (Machel, 2000). Os elementos químicos mais importantes na catodoluminescência em carbonatos são o Mn^{2+} , que age como principal ativador e o Fe^{2+} , que age como principal extintor (Machel et al., 1991; Machel, 2000; Hiatt & Pufahl, 2014). Mn^{2+} e Fe^{2+} entram na estrutura cristalina de carbonatos nos sítios catiônicos e o Mn^{2+} é incorporado preferencialmente ao sítio do Mg em dolomita. Baixas concentrações de Mn (10-20 ppm) são suficientes para gerar luminescência visualmente detectável, contanto que as concentrações de Fe não excedam 150 ppm (Machel, 2000). Quando um carbonato possui catodoluminescência ativada por Mn, emite luz em banda entre 570 a 640 nm, que é visualmente identificado por colorações amarelas a laranja avermelhado (Machel et al., 1991). Além do Mn, outro elemento ativador de luminescência nos carbonatos é o Pb^{2+} (Flügel, 2004).

Com a CL, é possível distinguir diferentes fases de cimentação, que geralmente possuem diferentes concentrações dos elementos ativadores, sensibilizadores e extintores da catodoluminescência (Machel 2000; Hiatt & Pufahl, 2014). Romboedros de dolomita podem ter zoneamento concêntrico, que pode ser gerado a partir de mudanças na composição da solução, taxa de crescimento do cristal e mudanças na temperatura (Machel, 2000). A recristalização pode ser observada em texturas intracristalinas caóticas, sem distinção da cimentação em fases (Hiatt & Pufahl, 2014).

4.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é um método para identificação de moléculas com base na interação delas com a luz. O método utiliza-se da absorção de infravermelho e espalhamento Raman para identificação das moléculas. Quando fótons interagem com a matéria, podem ser absorvidos, espalhados ou simplesmente não interagem com o material. Se a energia de um fóton incidente corresponde ao intervalo energético entre o estado fundamental e excitado de uma molécula, o fóton pode ser absorvido e a molécula irá para um estado de excitação de maior energia. Essa mudança é medida na espectroscopia de absorção pela detecção de da perda dessa energia de radiação da luz. Para o caso do espalhamento, não há necessidade

do fóton ter a mesma energia da diferença entre os dois níveis energéticos da molécula. Os fótons espalhados podem ser observados a partir do ângulo em relação ao raio incidente e cada molécula apresenta um ângulo distinto (Smith & Dent, 2005).

A técnica utiliza-se de um laser, em um comprimento de onda específico (532 nm; 633 nm ou 784 nm, para o caso do equipamento utilizado). O laser utilizado nas medições foi o de 633 nm, no qual foi possível distinguir as seguintes moléculas: dolomita, calcita, apatita, óxido de ferro e querogênio. A identificação das moléculas foi feita comparando os espectros obtidos com aqueles na bibliografia.

Foi possível distinguir calcita de dolomita com este método. Disparos foram realizados em um cimento com morfologia tipicamente calciana (cimento monocristalino preenchendo um vazio) e notou-se o maior pico Raman em 1085 (desvio Raman/cm⁻¹), com picos secundários em 156, 282 e 712 (figura 4.4.A). Por outro lado, os disparos em dolomita resultaram em um maior pico Raman entre 1095 a 1098 (desvio Raman/cm⁻¹), com picos secundários em 178, 301 e 724 (figura 4.4.B). Isto é equiparável com os resultados de Sun et al (2014), estudo comparativo entre dolomita e calcita em espectroscopia Raman (figura 4.5).

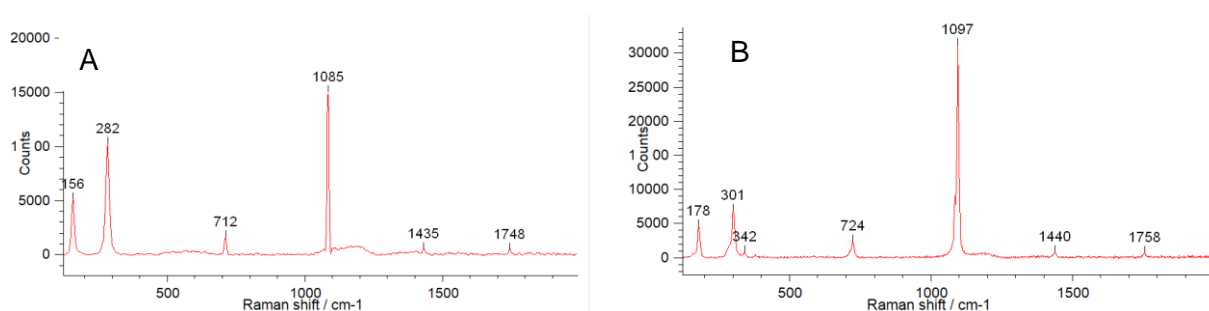


Figura 4.4: Espectros Raman típicos de (A) calcita e (B) dolomita.

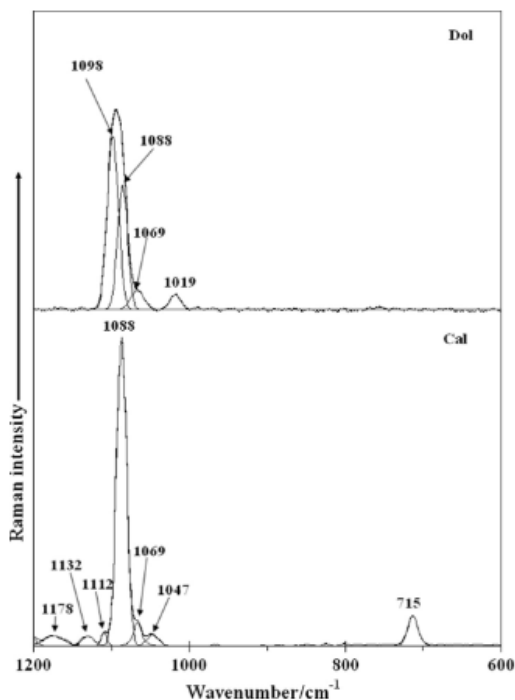


Figura 4.5: Espectros Raman obtidos no estudo comparativo. Extraído de Sun et al., 2014.

5. RESULTADOS OBTIDOS

O presente estudo foi desenvolvido em duas seções da Formação Bocaina na Serra da Bodoquena, a Seção Fazenda Ressaca (Bonito-MS), já estudada anteriormente (Boggiani et al., 1993; Boggiani, 1998 e Fontaneta, 2012) e a Seção Sol Nascente (Bodoquena-MS), com localizações presentes na figura 5.1.

A seção Fazenda Ressaca encontra-se em área de lavra de rochas fosfáticas secundárias (Empresa EDEM-Agrominerais), produto de intemperismos e remobilização do fósforo primário, onde a lavra possibilitou melhor observação das fácies sedimentares da Formação Bocaina, subjacentes aos depósitos secundários. A seção Sol Nascente ocorre em área de lavra de dolomitos e calcários da Mineração Horii.

As duas seções estudadas representam contextos paleogeográficos distintos que permitem investigar evoluções diagenéticas distintas e, portanto, uma análise mais ampla para a Formação Bocaina, marcada por diversificação e variação lateral de fácies sedimentares.

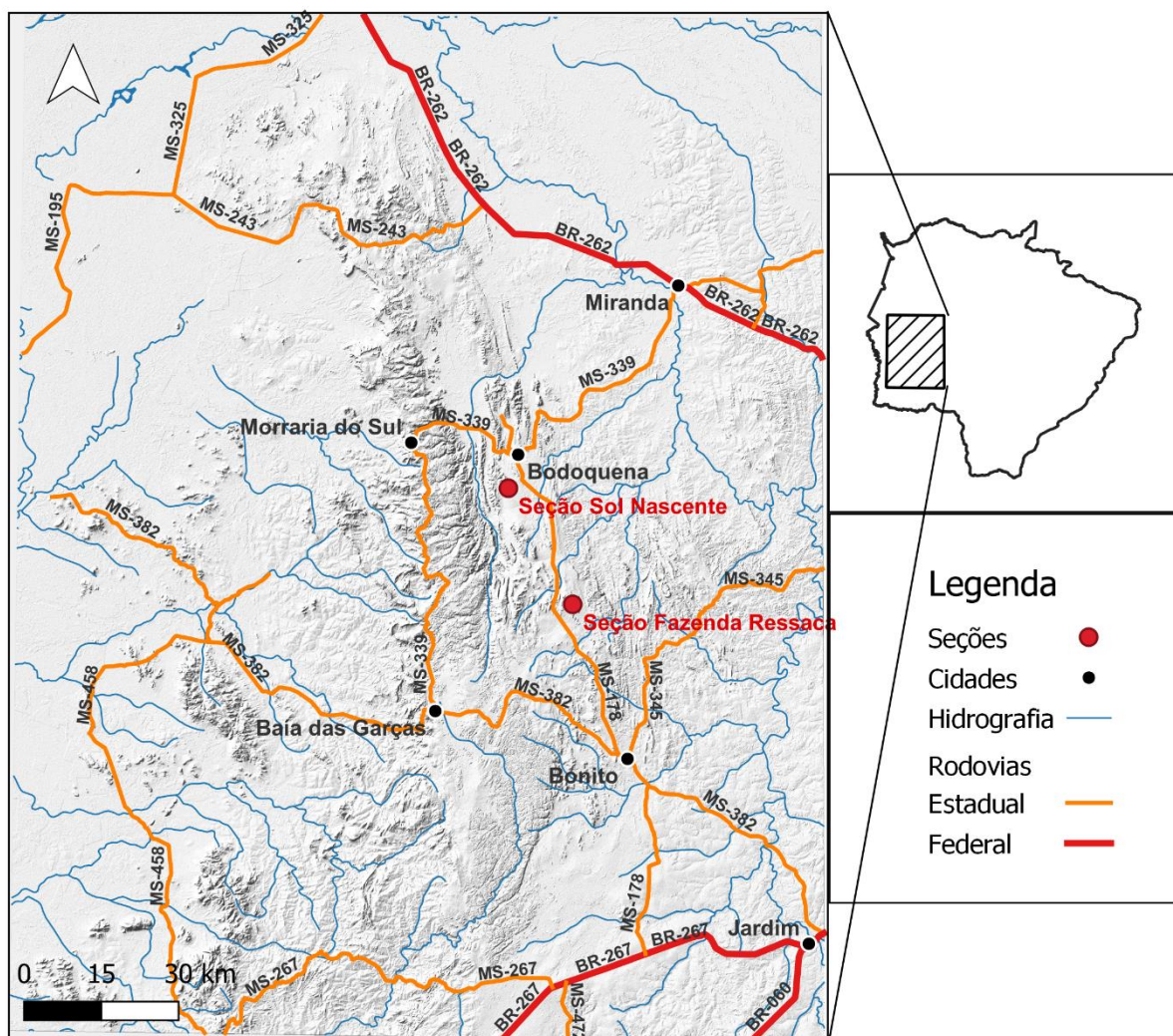


Figura 5.1: Mapa de localização das seções estratigráficas analisadas no presente trabalho.

5.1 Seção Fazenda Ressaca

A seção Fazenda Ressaca, segundo Fontaneta (2012), é representada pela associação de fácies de *grainstones* oolíticas, *boundstones* LLH, *boundstones* SH, *mudstones*, *rudstones* intraclásticas, *rudstones* oncolíticas e fosforitos no topo (figura 5.2). Fosforitos apresentam-se em fácies de *fosfograinstones*, *fosfomudstones* (como esteiras microbianas) e *fosforudstones* (como brechas). O levantamento das fácies foi realizado por Fontaneta (2012) em afloramentos na região.

Os materiais da seção contam com amostras e lâminas coletadas por Fontaneta (2012) além de testemunhos de sondagem disponibilizados pela EDEM. Para este presente trabalho, foram selecionadas fácies com características primárias bem preservadas e fases de cimentação identificáveis.

Modelos paleogeográficos vêm sendo propostos para deposição da Formação Bocaina. O primeiro, após a descoberta de depósitos de fosforito, propõe um ambiente de maré, protegido por barreiras estromatolíticas (Boggiani et al., 1993) – figura 5.3.

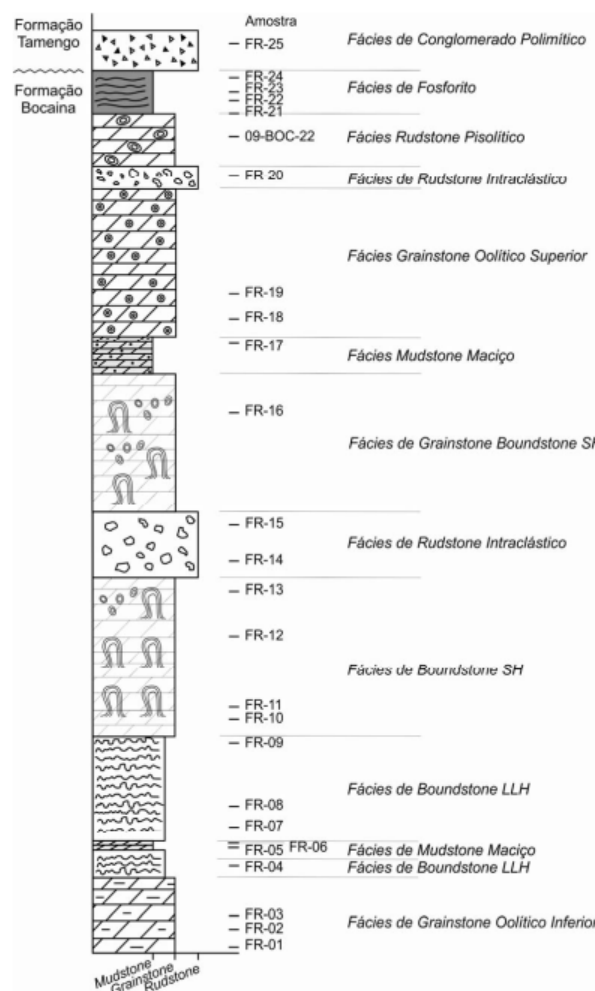


Figura 5.2: Coluna estratigráfica da Seção Fazenda Ressaca. Extraído de Fontaneta (2012)

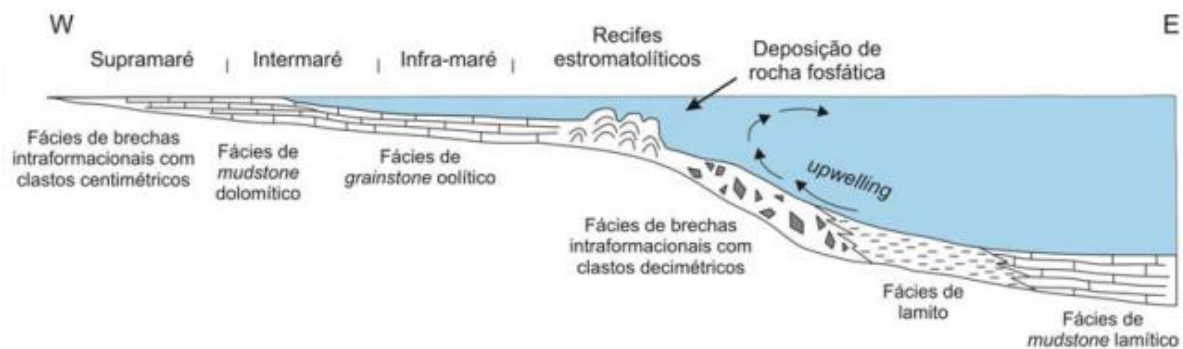


Figura 5.3: Modelo paleogeográfico da Formação Bocaina na Seção Fazenda Ressaca. Extraído de Boggiani et al (1993).

O modelo de Boggiani et al. (1993) foi detalhado com o trabalho de Fontaneta (2012) – figura 5.4, onde os ambientes restritos, lagunares, teriam sido formados não necessariamente por barreiras estromatolíticas, mas através de corpos de ooides, formando baixios (shoals), com comunicação parcial com as águas do mar aberto.

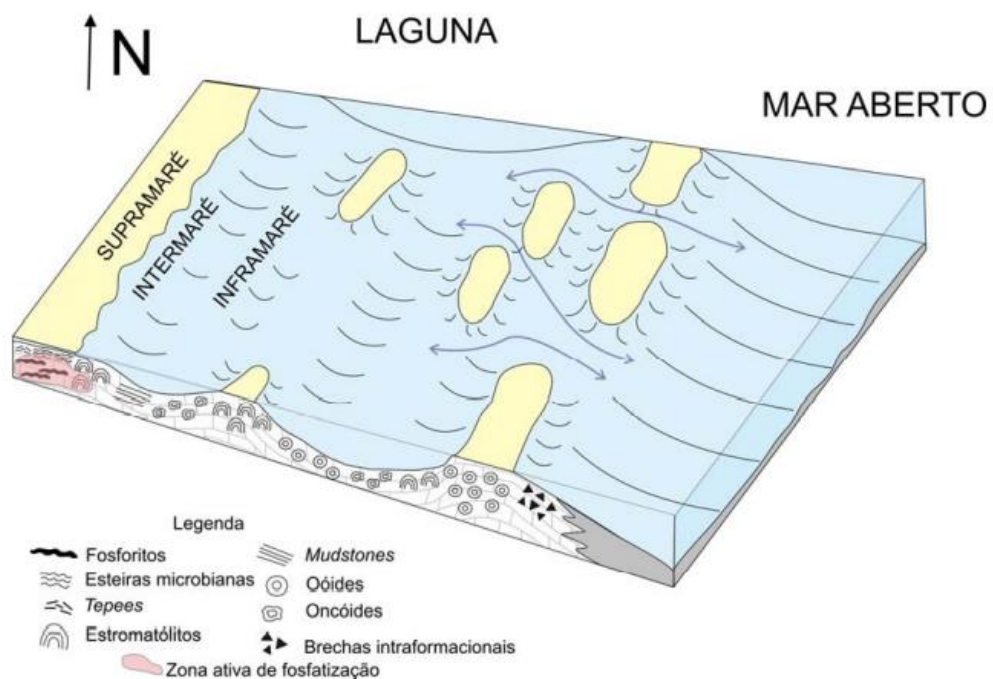


Figura 5.4: Modelo paleogeográfico da Formação Bocaina na Seção Fazenda Ressaca. Extraído de Fontaneta (2012)

5.1.1 Fácies de Rudstone oncolítica

Amostras

09-BOC-22C, 09-BOC-22G, FR-26B, FR-26C, Furo 1 – 38,5 m

Descrição

No trabalho de campo realizado por Fontaneta (2012), observou-se a presença de *rudstone* oncolítica acima de *mudstone* (figura 5.5). As lâminas apresentam grãos carbonáticos envelopados de até 5 mm de diâmetro, com envelopes irregulares de aparência microestromatolítica. Os córtices se alternam entre dolomíticos esparíticos, micríticos ou fosfáticos ricos em material orgânico (figura 5.6). A associação de fosfato com material orgânico foi observada a partir de picos Raman em 965 (apatita ou hidroxiapatita) e dois picos em 1331 (querogênio, banda “D” desordenada) e 1605 (querogênio, banda “G” grafite) (desvio Raman/cm⁻¹). Os córtices dolomíticos esparíticos apresentam cristais em mosaico não-planar (figura 5.7). Os núcleos dos grãos são variados e podem ser microesparíticos, parcialmente silicificados ou com acúmulo de material orgânico (figura 5.6).

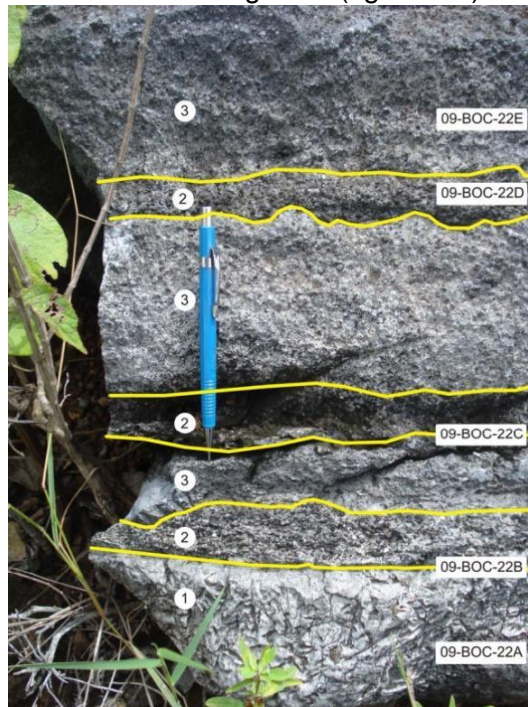


Figura 5.5: Bloco *in situ* das fácies de *rudstone* oncolítico fosfatizado (2) e *rudstone* oncolítico não fosfatizado (3). A camada inferior (1) é definida como *mudstone*. Extraído de Fontaneta (2012).

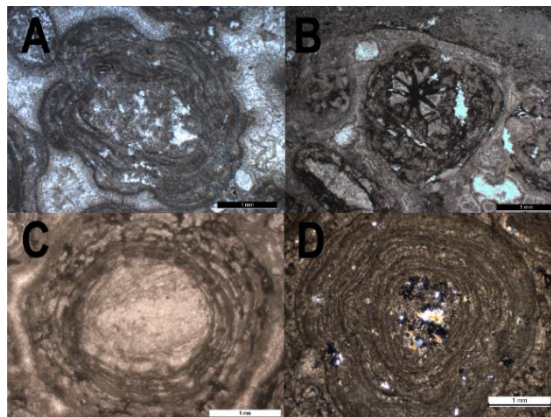


Figura 5.6: Aspecto geral dos grãos envelopados. (A) oncóide da lâmina 09-BOC-22C, notar o crescimento de estruturas microestromatolíticas e núcleo micrítico a esparítico. Luz transmitida, polarizadores paralelos. (B) oncóide da lâmina 09-BOC-22G, no qual no núcleo ocorre possível microfóssil. Luz transmitida, polarizadores paralelos. (C) oncóide da lâmina FR-26B, com núcleo esparítico. Luz transmitida, polarizadores paralelos (D) oncóide da lâmina FR-26C, também com feições microestromatolíticas. As porções mais escuras no núcleo do oncóide são compostas por material orgânico. Luz transmitida, polarizadores cruzados. Todas as fotomicrografias foram tiradas com aumento de 2,5x.

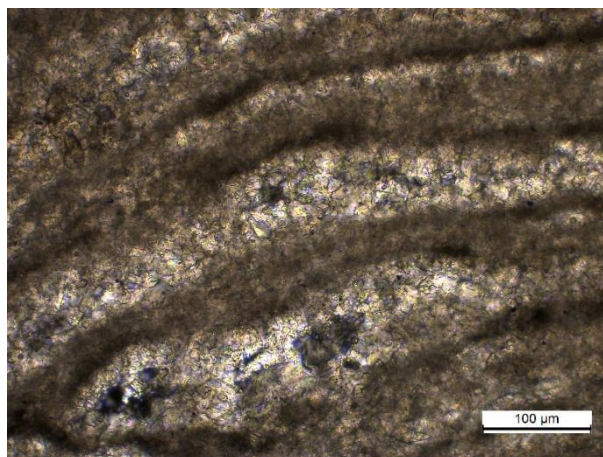


Figura 5.7: Detalhe da laminação de oncóide da lâmina FR-22C. As camadas mais escuras são compostas por micrita dolomítica e material orgânico, enquanto que as camadas mais claras são compostas por dolomita esparítica. Luz transmitida, polarizadores paralelos, aumento de 20x.

Os oncóides nessa fácies não se tocam, mas são unidos por cimentação em franja, geralmente seguida por cimentação fibrosa com cristais relativamente maiores, cujas formas e elongações cristalográficas variam em cada seção delgada. Comumente se observa grãos envelopados menores entre os maiores (figura 5.8).

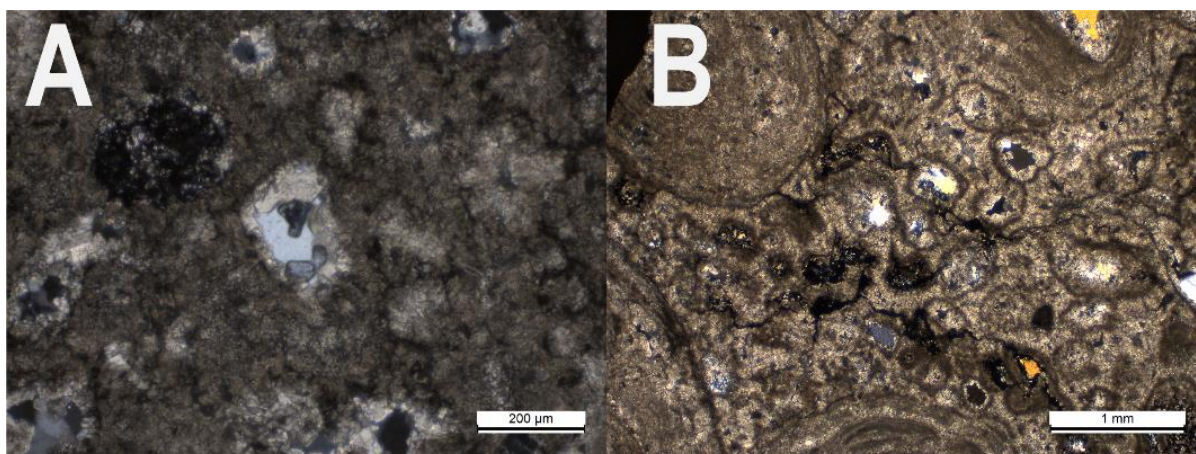


Figura 5.8: Grãos envelopados menores que unem oncóides em algumas porções das seções delgadas. (A) grãos envelopados da lâmina 09-BOC-22G. Luz transmitida, polarizadores cruzados, aumento de 10x. (B) grãos envelopados da lâmina FR-22C. Notar núcleos silificados de alguns grãos. Luz transmitida, polarizadores cruzados, aumento de 2,5x.

A seção delgada 09-BOC-22C apresenta ao menos três fases distintas de cimentação nos poros intergranulares (figura 5.9). A primeira é representada por uma fina crosta isópaca (de até 100 μm de espessura), de morfologia radial fibrosa, com sinal de elongação negativo, com luminescência média difusa. A segunda fase de cimentação é representada por dolomita radial fibrosa positiva de até 120 μm, com luminescência média e terminações com alta luminescência. A última fase é representada por quartzo, em mosaico megaquartzo.

Na lâmina 09-BOC-22G, os poros intergranulares são compostos por três gerações de cimentação, no qual a última é composta por mosaico megaquartzo (figura 5.10). A primeira geração é representada por dolomita radiaxial fibrosa negativa em crosta isópaca de até 100 μm de espessura, com luminescência média e zoneamento difuso, apesar de que em

petrografia, com polarizadores descruzados, observa-se ao menos 3 fases. A segunda geração é composta por cristais de *granular dolomite* (termo utilizado em inglês para não confundir com grãos dolomíticos) planar-s, também com luminescência média. Estes cimentos foram analisados em espectroscopia Raman, que revela a progressiva diminuição de material orgânico ao longo das fases de cimentação (figura 5.11). Uma terceira geração de cimento que pode ocorrer é de calcita monocristalina. Esta lâmina também apresenta, em porção com presença de matriz micrítica, porosidades do tipo *vuggy* preenchidas com quatro gerações de cimentação, em que a última também é de sílica em mosaico megaquartzo (figura 5.12). A primeira geração de cimentação no poro *vuggy* é muito parecida com a primeira fase no poro intergranular, com dolomita radiaxial fibrosa negativa em crosta isópaca com espessura de até 110 μm , com luminescência alta a média. A segunda geração é composta por dolomita radial fibrosa positiva, com cristais de até 150 μm e luminescência baixa a média. A terceira geração é composta por *granular dolomite*, planar-s.

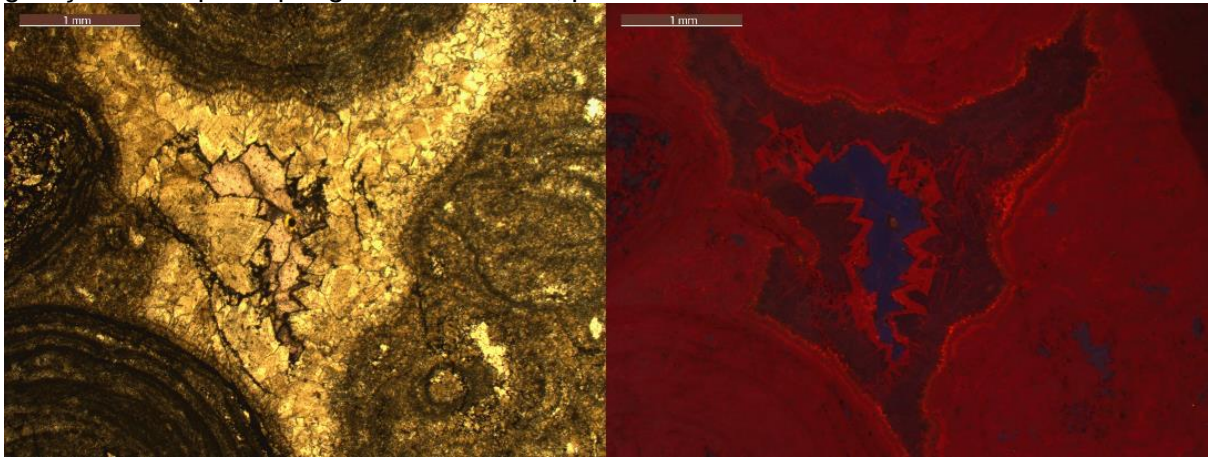


Figura 5.9: Porosidade intergranular preenchida por três fases na lâmina 09-BOC-22C. À esquerda, fotomicrografia sob luz transmitida e polarizadores paralelos e à direita, fotomicrografia de catodoluminescência. Aumento de 2,5x.

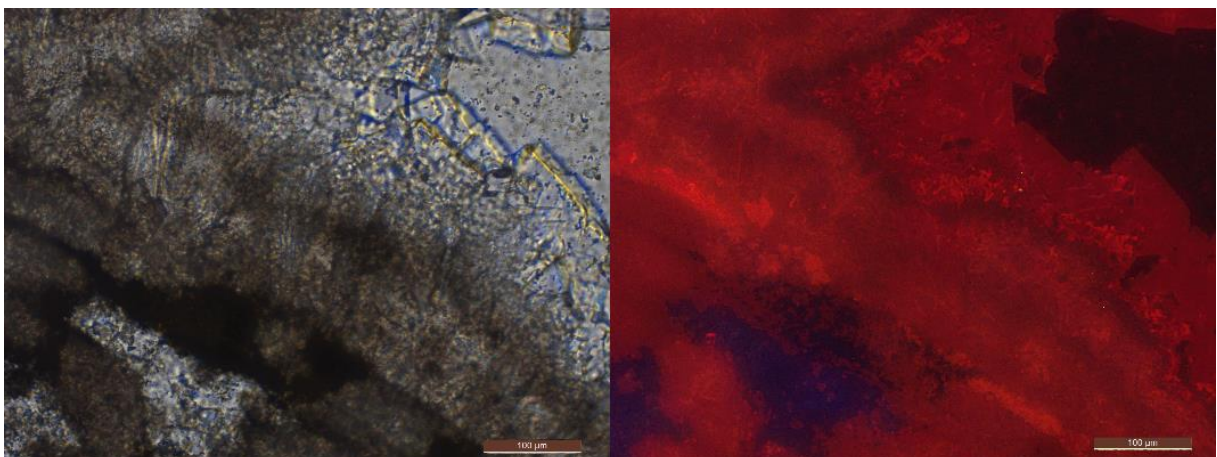


Figura 5.10: Porosidade intergranular preenchida por três fases na lâmina 09-BOC-22G. À esquerda, fotomicrografia sob luz transmitida e polarizadores paralelos e à direita, fotomicrografia de catodoluminescência. Aumento de 2,5x.

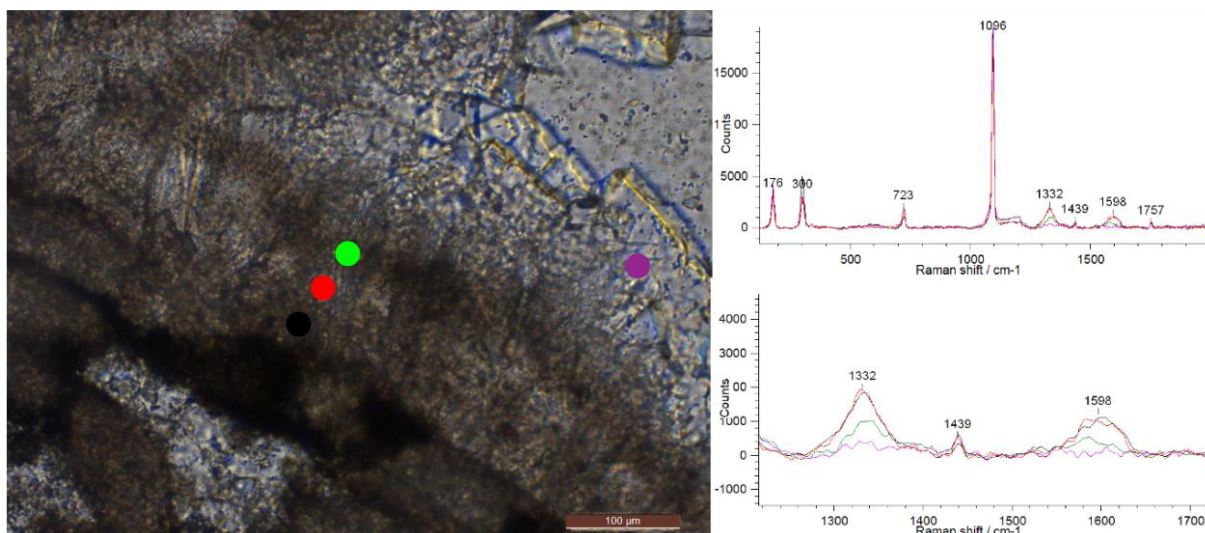


Figura 5.11: Espectros Raman das fases de cimentação dolomíticas na lâmina 09-BOC-22G. À esquerda, fotomicrografia sob polarizadores paralelos. Na porção superior direita, espectro completo das fases dolomíticas. Na porção inferior direita, zoom nos picos principais do querôgênio, que demonstra diminuição progressiva de material orgânico no cimento em crosta isópaca, até quase zero no cimento granular.

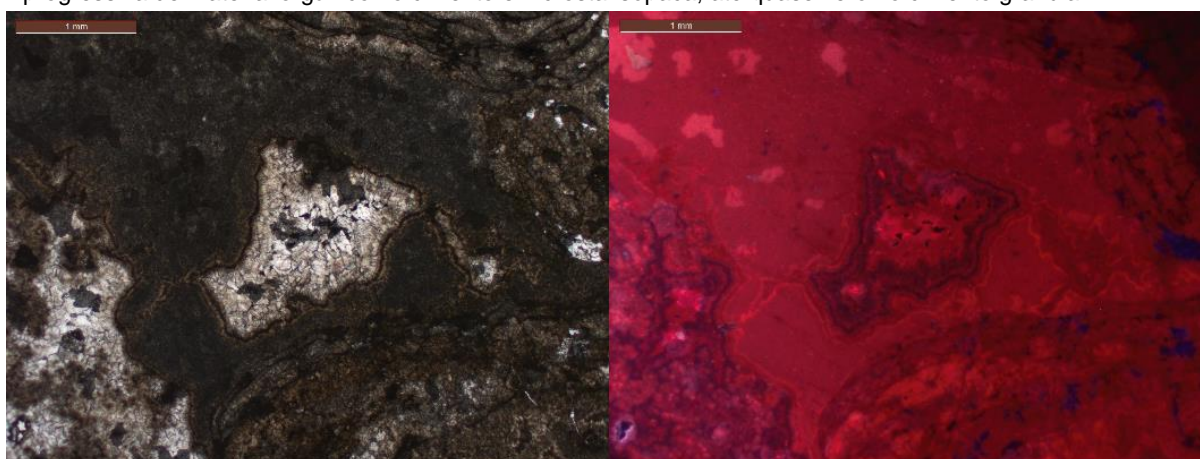


Figura 5.12: Porosidade *vuggy* preenchida por três fases na lâmina 09-BOC-22G. À esquerda, fotomicrografia sob luz transmitida e polarizadores paralelos e à direita, fotomicrografia de catodoluminescência. Aumento de 2,5x.

A seção delgada FR-26B apresenta poros intergranulares com três gerações de cimentos, com a última também de sílica, mas que nem sempre ocorre (figura 5.13). A primeira geração de cimento é representada por dolomita fascicular fibrosa com elongação negativa em crosta isópaca de espessura média de 100 μm , com alta luminescência. A segunda geração é composta por *granular dolomite*, planar-s a planar-e, com cristais de até 300 μm , com baixa luminescência e terminações de média luminescência.

Na seção delgada FR-26C, são observadas duas gerações de cimentação (figura 5.14). A primeira é composta por dolomita radial fibrosa com elongação negativa em crosta isópaca, zonada, com baixa luminescência e terminações com média luminescência. A segunda geração é composta por *granular dolomite* planar-s, também zonada, com baixa luminescência e terminações com média luminescência.

Por fim, a seção delgada do testemunho de sondagem Furo 1 – 38,5 m, apresenta poros intergranulares (figura 5.15) com uma primeira geração de cimento composta por dolomita fascicular fibrosa negativa em crosta isópaca de 100 μm , com alta luminescência,

seguida por dolomita fascicular fibrosa positiva com cristais de até 250 μm , com baixa luminescência e terminações de média luminescência, com terceira geração composta por *granular dolomite* planar-s com cristais com até 500 μm , baixa luminescência nos núcleos e terminações com alta luminescência.

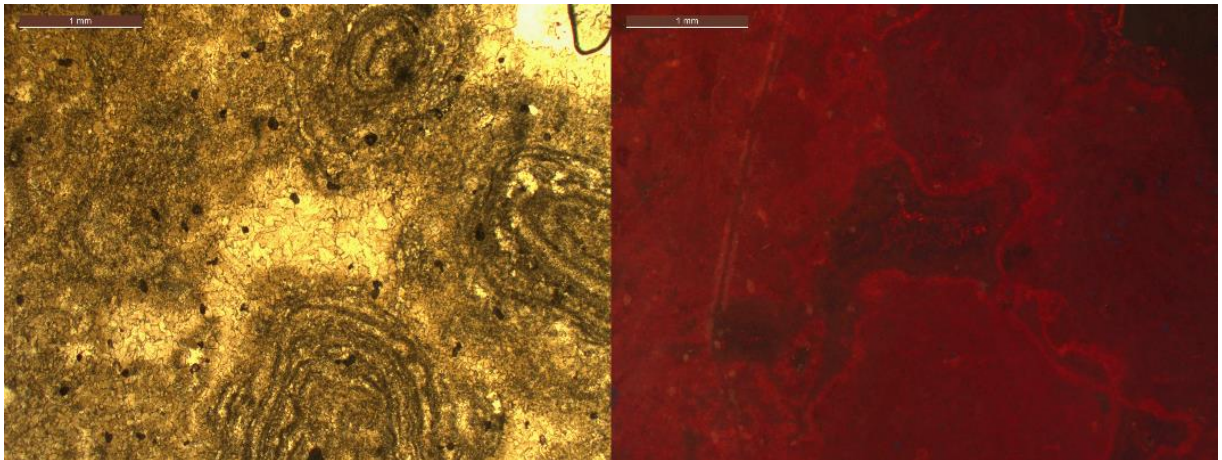


Figura 5.13: Porosidade intergranular preenchida por três fases na lâmina FR-26B. À esquerda, fotomicrografia sob luz transmitida e polarizadores paralelos e à direita, fotomicrografia de catodoluminescência. Aumento de 2,5x.

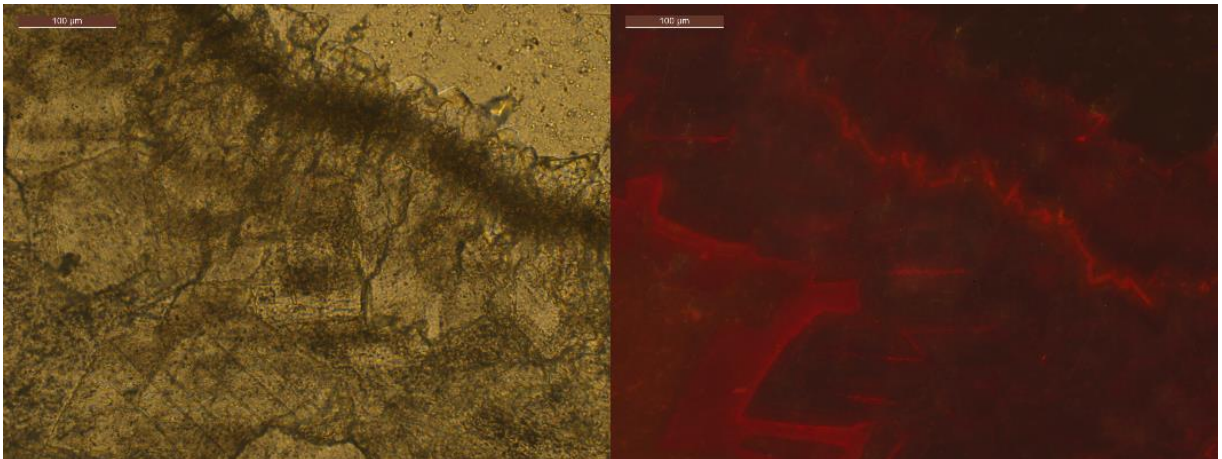


Figura 5.14: Porosidade intergranular preenchida por duas fases na lâmina FR-26C. À esquerda, fotomicrografia sob luz transmitida e polarizadores paralelos e à direita, fotomicrografia de catodoluminescência. Aumento de 20x.

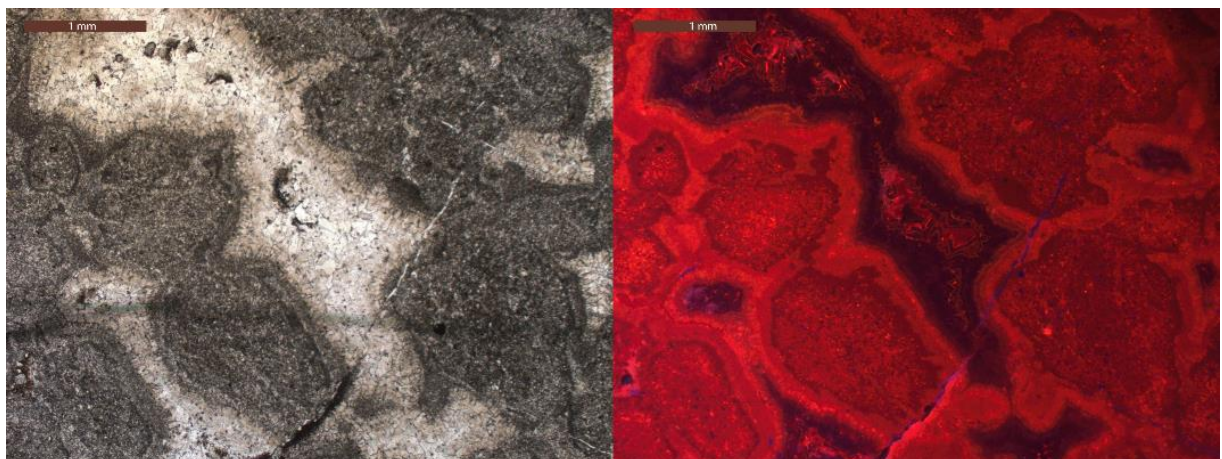


Figura 5.15: Porosidade intergranular na lâmina Furo 1 – 38,5 m. À esquerda, fotomicrografia sob luz transmitida e polarizadores paralelos e à direita, fotomicrografia de catodoluminescência. Aumento de 2,5x.

Interpretação

Oncóides são grãos envelopados milimétricos a centimétricos, caracterizados por laminação envoltória irregular, com aspecto micrítico. São produzidos por algas, cianobactérias e bactérias, na forma de filmes envoltórios a grãos. Estes organismos, com aspecto superficial aglutinante, podem incrustar sedimentos finos, além de ajudarem na precipitação de carbonato. Segundo Flügel (2004), os oncóides podem ser utilizados como indicadores paleoambientais, pois entende-se que é necessário rolamento frequente para a formação destes grãos envelopados, portanto associados a ambientes relativamente agitados, como intermaré inferior a inframaré. Entretanto, sabe-se também que tais grãos podem ser formar em ambientes marinhos restritos ou mesmo em ambientes de água doce. A partir do ambiente já interpretado por outros autores da Formação Bocaina, interpreta-se estes oncóides com formados em ambiente marinho de intermaré inferior.

A primeira fase de cimentação pode ser atribuída a cimentação marinha de aragonita ou calcita altamente magnesiana, seguida de dolomitização precoce – por vezes mimética, quando o cimento era originalmente de calcita altamente magnesiana – e precipitação direta marinha de dolomita. A fase de *granular dolomite* é interpretada como precipitação em ambiente de soterramento.

5.1.2 Fácies de Rudstone com clastos de estromatólito

Amostra

4FR19-177

Descrição

Os clastos dos *rudstones* são fragmentos brechados e internamente falhados de estromatólitos, com intercalação de camadas micríticas e microesparíticas (cristais de até 10 µm, em mosaico não-planar) de dolomita (figura 5.16).

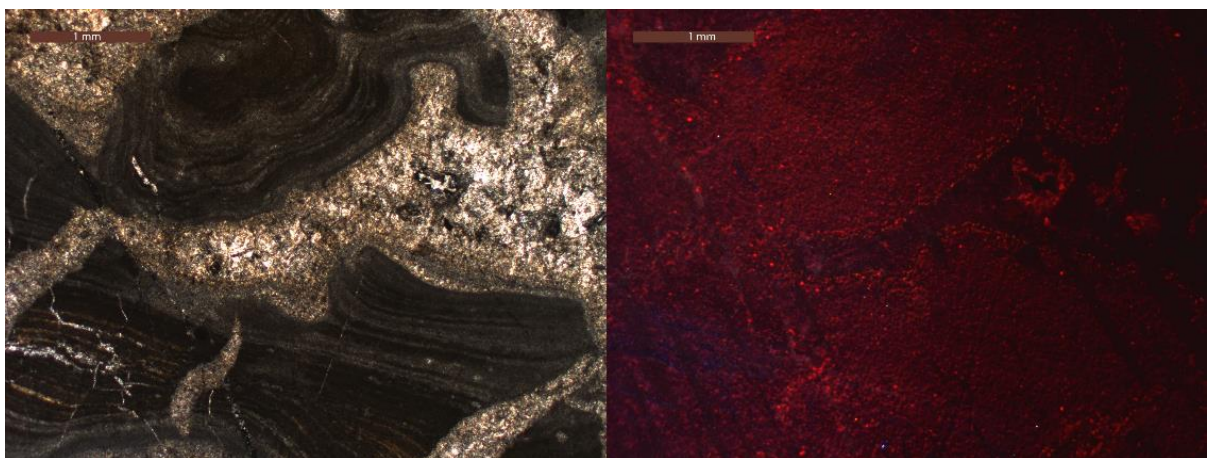


Figura 5.16: Matriz e cimentação na lâmina 4FR19-177. Notar intercalação de camadas micríticas (escuras) e espáticas (mais claras) e brechação das estruturas estromatólíticas. A foto de catodoluminescência aparece com topografia levemente irregular, pois a lâmina não foi polida. À esquerda, fotomicrografia sob luz transmitida e polarizadores paralelos e à direita, fotomicrografia de catodoluminescência. Aumento de 2,5x.

Em relação à cimentação, observa-se uma primeira geração de cimento intergranular em crosta isópaca de 40 µm de espessura, recristalizada, sem preservação de cristais alongados, substituídos por dolomita em mosaico não-planar e com luminescência média a alta. A segunda geração de cimentação intergranular é composta por dolomita radial fibrosa, com cristais de até 250 µm e luminescência baixa sob catodoluminescência. O sinal de alongação não pode ser identificado neste caso. A terceira geração é representada por *granular dolomite*, com luminescência média a alta.

Interpretação

Estromatólitos são bioconstruções formadas a partir da ação de microorganismos, como resultado da acresção de sedimentos em mucilagem microbiana e precipitação de carbonato de cálcio (Logan et al., 1964).

A partir dos falhamentos internos e brechamento, interpreta-se que estes estromatólitos possivelmente foram originados na parte externa barreira costeira, com brechação gravitacional devido ao declive da plataforma carbonática.

A primeira geração de cimentação não possui preservação das características primárias, com recristalização para mosaico não-planar de dolomita. Isso sugere a origem aragonítica deste primeiro cimento.

A segunda fase de cimentação, apesar de não ter sido possível a identificação do sinal de alongação, é muito semelhante à segunda fase de cimentação na fácies de *Rudstone* oncolítica, tanto em relação a morfologia, quanto à catodoluminescência.

A terceira fase (*granular dolomite*) é atribuída a cimentação em soterramento. Com isso, nota-se a mesma evolução diagenética nesta fácies e na fácies de *Rudstone* oncolítica.

5.1.3 Fácies de Boundstone trombolítica

Amostra

3FR19-35

Descrição

Os trombólitos desta fácies constituem microbialitos com estruturas de aparência globular sem laminação, exibindo matriz dolomítica não planar com cristais que não excedem 30 µm. A borda dessas estruturas geralmente apresenta laminação estromatolítica.

As porosidades intermicrobialíticas são preenchidas por três gerações de cimentação, muito semelhantes às da lâmina 4FR19-177 (figura 5.17). A primeira geração é marcada por uma crosta isópaca de espessura de 50 µm, também recristalizada para cristais não planares de dolomita, com luminescência média. A segunda geração é constituída por dolomita radial fibrosa, com cristais de até 250 µm, luminescência muito baixa (coloração arroxeada), no qual

o sinal de alongação também não foi identificado. A terceira geração é de *granular dolomite* em mosaico planar-s.

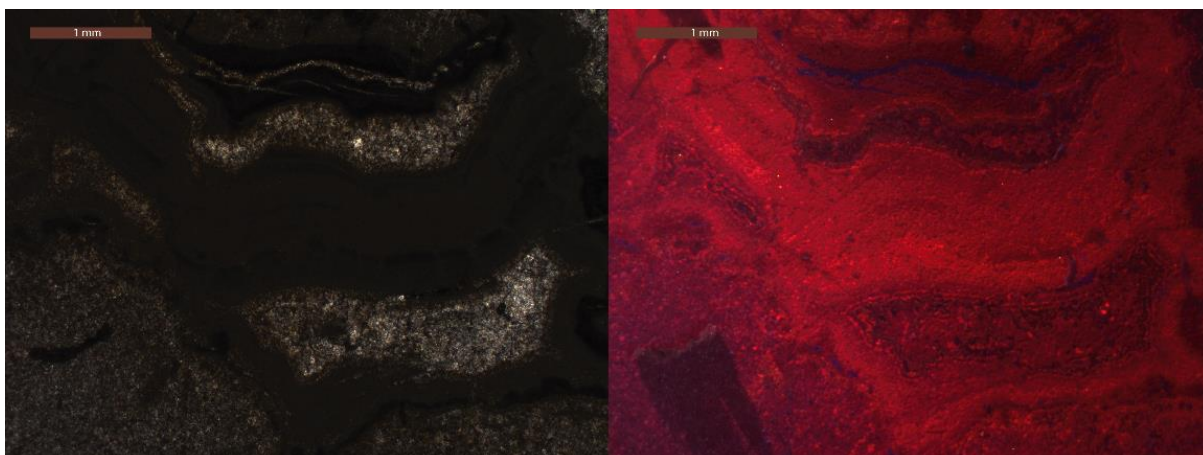


Figura 5.17: Porosidade intramicrobialítica preenchida por cimento na lâmina 3FR19-35. À esquerda, fotomicrografia sob luz transmitida e polarizadores paralelos e à direita, fotomicrografia de catodoluminescência. Aumento de 2,5x.

Outra sequência de cimentação ocorre com uma primeira fase de dolomita granular, em mosaico planar-s, como crosta isópaca, com baixa luminescência e coloração arroxeada. A segunda geração ocorre como cristais levemente alongados e claramente zonados sob polarizadores paralelos, com tamanho de até 1,5 mm e baixa luminescência, com coloração arroxeada e algumas zonas com média luminescência (figura 5.18).

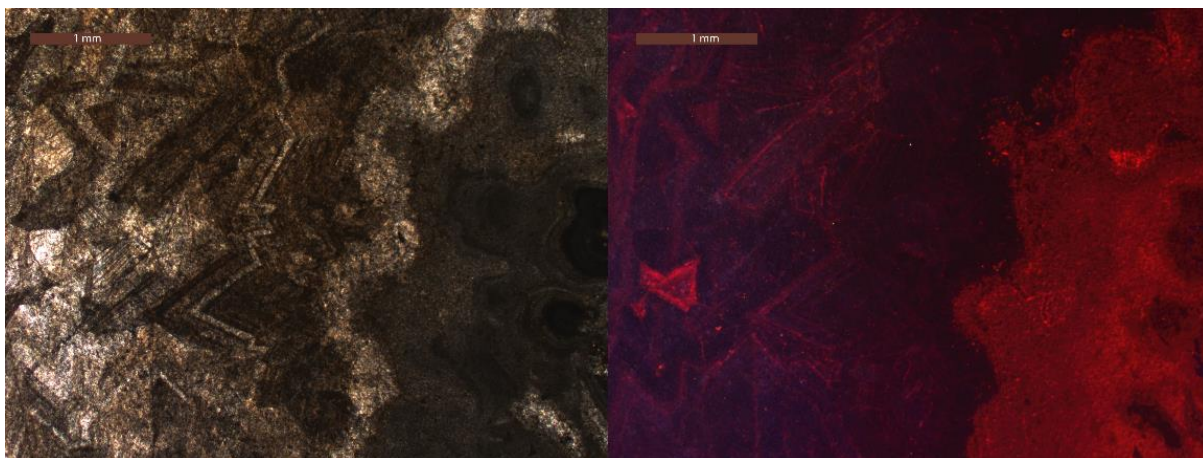


Figura 5.18: Porosidade externa na lâmina 3FR19-35. À esquerda, fotomicrografia sob luz transmitida e polarizadores paralelos e à direita, fotomicrografia de catodoluminescência. Aumento de 2,5x.

Interpretação

Aitken (1967) define trombólitos como estruturas criptoalgais relacionadas a estromatólitos, mas sem laminação e caracterizados por textura coagulada macroscópica. Segundo o autor, trombólitos são similares aos vários tipos de estromatólitos colunares. Trombólitos podem intergradar com estromatólitos. Intepreta-se como formados em ambiente intermaré superior a supramaré.

As fases de cimentação nas porosidades intermicrobialíticas são semelhantes às descritas nas fácies anteriores, com primeira fase marinha originalmente aragonítica, seguida de precipitação direta de dolomita e, por fim, dolomita granular de soterramento.

A cimentação externa ao trombólito ocorre com o mesmo fluido, aparentemente rico em Fe e é muito semelhante aos dolomitos hidrotermais descritos por Monteiro et al (2007) nas rochas carbonáticas do Grupo Vazante (Neoproterozóico – Minas Gerais).

5.1.4 Fácies de Grainstone oolítica

Amostras

FR-02; FR-10; FR-12; FR-19

Descrição

Os oóides possuem diâmetro de até 800 μm , com núcleos compostos por dolomita espática, na forma planar-s, ou grãos de quartzo. Os córtices podem ser espáticos, com cristais planar-e com até 100 μm de dolomita (figura 5.19) ou com preservação de fina laminação micrítica tangencial com presença de material orgânico (figura 5.20), no qual não ocorrem cristais de dolomita. A cimentação intergranular apresenta-se como um mosaico planar-s de dolomita, com cristais entre 50 a 300 μm .

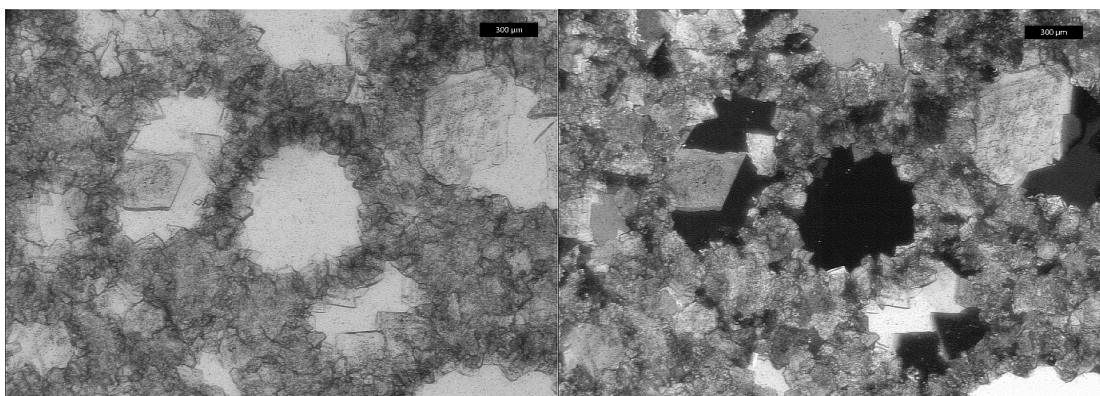


Figura 5.19: oóides da lâmina FR-10. Os núcleos destes oóides são compostos por grãos de quartzo que são eventualmente substituídos por cristais euédricos de dolomita. Os córtices são compostos por pequenos romboedros de dolomita. À esquerda, fotomicrografia sob luz transmitida e polarizadores paralelos e, à direita, fotomicrografia com polarizadores paralelos. Aumento de 5x.

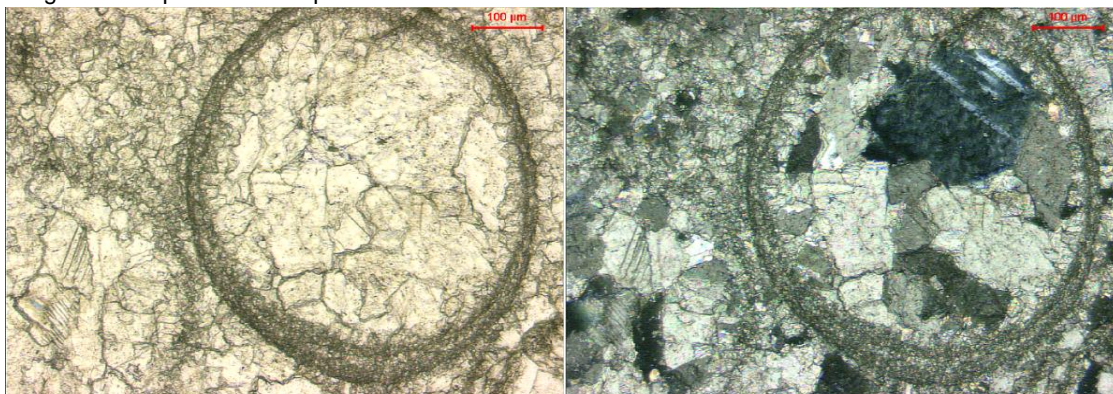


Figura 5.20: oóides da lâmina FR-19. Notar laminação preservada, sem dolomita e preservação de possível material orgânico e presença de núcleos esparíticos. À esquerda, fotomicrografia sob luz transmitida e polarizadores paralelos e, à direita, fotomicrografia com polarizadores paralelos. Aumento de 20x.

Interpretação

Oóides são grãos revestidos ovóides, com formatos esféricos a subesféricos e diâmetros comumente variando de 0,2 a 2 mm e são caracterizados por apresentarem laminação carbonática concêntrica (tangencial), fibrorradiada ou micrítica ao redor de um núcleo (grão de quartzo, pelóide, esqueleto) (Flügel, 2004). A laminação fibrorradiada caracteriza oóides marinhos de baixa energia, que também ocorrem em ambientes lacustres hipersalinos e de água doce, enquanto a laminação tangencial caracteriza oóides de alta energia, em ambientes muito rasos e quentes e também para ambientes lacustres hipersalinos. A laminação micrítica e aleatória em oóides representa ambientes marinhos rasos (Flügel, 2004). No final do Pré-Cambriano, observa-se a presença de “oóides gigantes”, marcados por diâmetros superiores a 2 mm (Corsetti et al., 2006).

Em grande parte da bibliografia mais antiga (Land et al., 1979; Peryt, 1983; Flügel, 2004), os oóides são considerados de origem inorgânica, como precipitados químicos a partir da água do mar. Águas rasas, agitadas e quentes são fatores chave para o modelo genético de oóides inorgânicos, pois há liberação de CO_2 , levando a solução supersaturada em CaCO_3 a precipitá-lo ao redor de um núcleo (Simone, 1980). Outro modelo inorgânico considera também fases inativas na formação de oóides (Duguid et al., 2010). Neste modelo, carbonato de cálcio amorfo é precipitado na fase ativa, em fluxo turbulento, enquanto na fase inativa ocorre a precipitação e maturação de cristais de aragonita ao redor do grão como resultado da degaseificação de CO_2 .

Atualmente, modelos organogênicos são também postulados para a gênese dos oóides (Diaz et al., 2017; Diaz & Eberli, 2019). O princípio do modelo é a presença de substâncias poliméricas extracelulares (EPS) de bactérias, que agem como sítios de nucleação para a cristalização de CaCO_3 . Tal mecanismo considera uma fase em suspensão, com a formação biogênica de carbonato de cálcio amorfo a partir da complexação de Ca^{2+} na EPS, uma fase estável temporária com a cristalização desse carbonato em forma de cristais aciculares de aragonita nos córtices externos, com posterior fase de reativação e polimento dos cristais via abrasão.

Em ambientes carbonáticos modernos, é observada a formação de oóides com mineralogias variadas, como calcita, calcita altamente magnesiana e aragonita (Flügel, 2004). Entretanto, no Dolomito *Beck Spring* (Estados Unidos – Neoproterozóico), são observados oóides dolomíticos com características primárias excepcionalmente bem preservadas (Tucker, 1982; Tucker, 1983; Corsetti et al., 2006 e Wilcots et al., 2021). Uma possível explicação é que os oóides seriam originalmente compostos por fases mineralógicas instáveis, como aragonita e calcita altamente magnesiana e teriam as estruturas originais preservadas por conta da substituição mimética de dolomita em diagênese precoce, consequência de razão Mg/Ca maior nos oceanos antigos (Tucker, 1983; Corsetti et al., 2006).

5.2 Seção Sol Nascente

A seção Sol Nascente vem sendo estudada em projeto de doutoramento de Hippertt (2022), a partir do qual desenhou-se a seção estratigráfica da figura 42 e as amostras coletadas foram investigadas em detalhe no presente trabalho. Em trabalho de campo recente, as condições no campo não permitiram revisar a seção em função do avanço da lavra e vegetação alta. Esta seção da Formação Bocaina representa uma associação de fácies distinta da que ocorre na Fazenda Ressaca, com 52 metros compostos pelas fácies de *Wackestones* dolomíticas e fosforíticas em estratificação cruzada de baixo ângulo, *boundstones* LLH fosfatizadas, brechas fosfáticas e *grainstones* com possíveis microfósseis (figura 5.21). Os fosforitos são mais raros e menos espessos no topo da seção.

A Seção Sol Nascente provavelmente representa condições de deposição mais abertas, atestada pelas marcas de onda de tempestade.

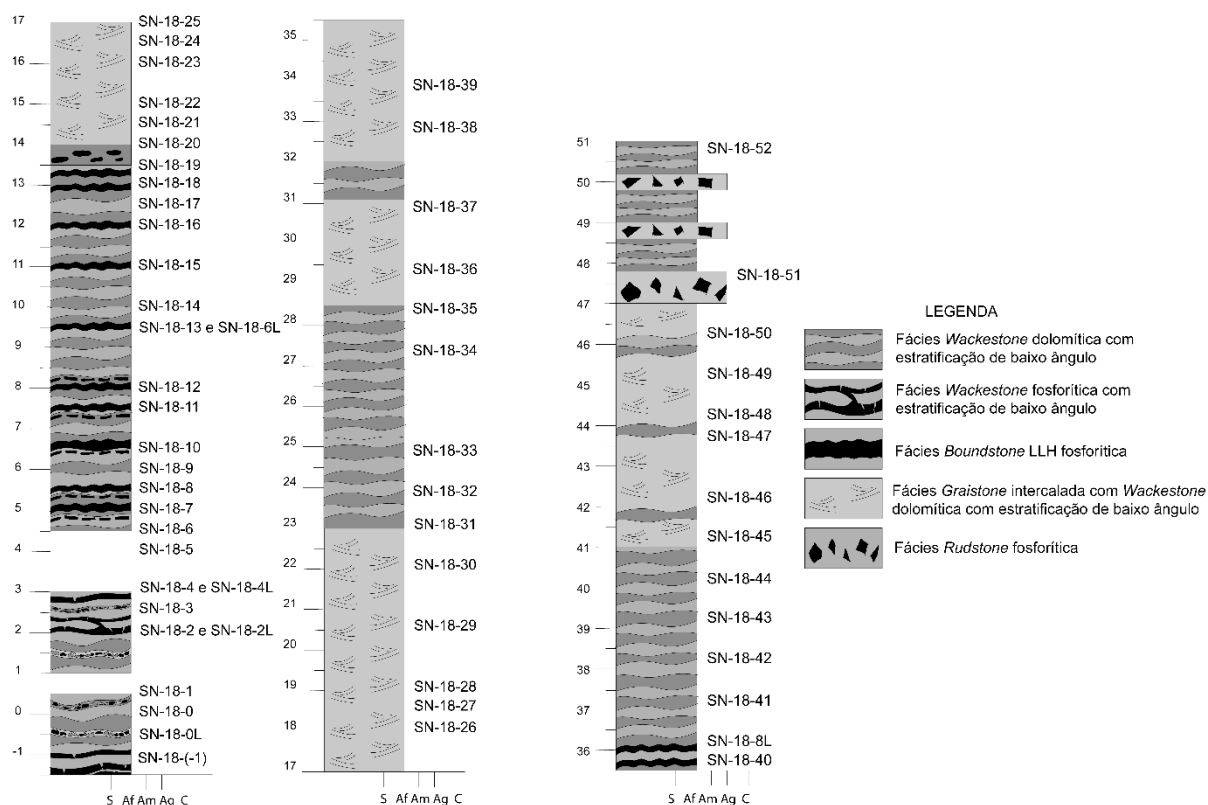


Figura 5.21: Seção colunar da Seção Sol Nascente. Confeccionada neste trabalho a partir de levantamento de campo em 2018 por Luana Moraes e Isaac Rudnitzki.

5.2.1 Fácies de Wackestone dolomítica com estratificação cruzada de baixo ângulo

Amostras

SN-18-0L; SN-18-6L; SN-18-19; SN-18-43

Descrição

Wackestones dolomíticos com presença de grãos siliciclásticos na fração silte grosso a areia fina, geralmente subangulosos, de quartzo, feldspato e muscovita. A estratificação cruzada de baixo ângulo é muito semelhante à estratificação do tipo *hummocky-swaley*. Ocorrem camadas com maior proporção de terrígenos que outras.

A matriz destas amostras apresenta-se como cristais de dolomita em mosaico suturado não-planar, com tamanhos médios de 10 μm (SN-18-0L e SN-18-19), 20 μm (SN-18-6L) e 60 μm (SN-18-43) (Figura 5.22). Sob catodoluminescência, a matriz é representada por alta a média luminescência (figura 5.23).

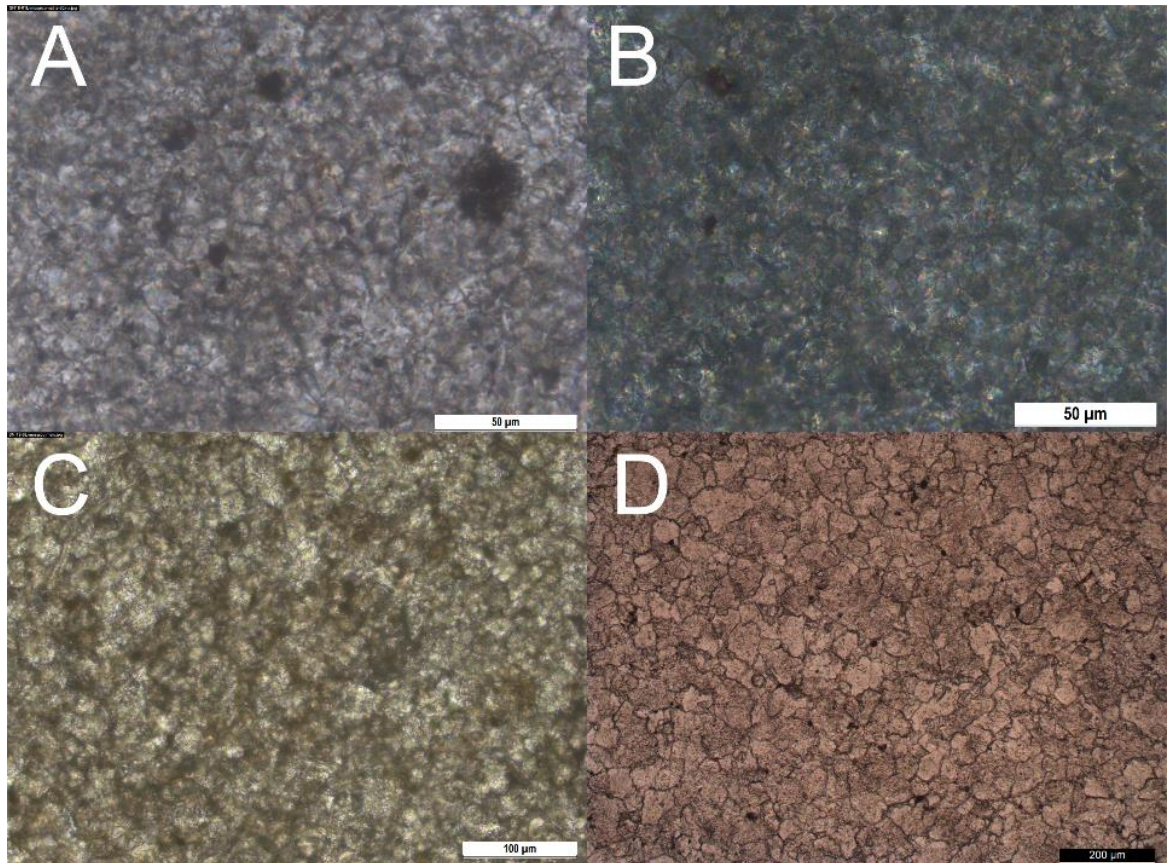


Figura 5.22: Fotomicrografias das matrizes das amostras analisadas da facies de wackestone dolomítica com estratificação cruzada de baixo ângulo. (A) Matriz da seção delgada SN-18-0L. Luz transmitida, polarizadores paralelos. Aumento de 40x. (B) Matriz da seção delgada SN-18-19. Luz transmitida, polarizadores paralelos. Aumento de 40x. (C) Matriz da seção delgada SN-18-6L. Luz transmitida, polarizadores paralelos. Aumento de 20x. (D) Matriz da seção delgada SN-18-43. Luz transmitida, polarizadores paralelos. Aumento de 10x.

Em porosidade de dissolução, observada na lâmina SN-18-0L, há cimentação por dolomita em duas gerações: a primeira como mosaico hipidiotópico suturado, com cristais límpidos entre 50 a 100 μm e presença cristais finos de pirita, que tinge os cristais de dolomita com tons alaranjados – óxido de ferro - e a segunda como mosaico hipidiotópico suturado, com cristais de coloração bege entre 300 a 500 μm . Ambas fases apresentam baixa luminescência, com coloração arroxeada (figura 5.24). Observa-se uma fase de cimentação de sílica restrita a porosidades intercristalinas da cimentação anterior.

Na lâmina SN-18-19, ocorrem fraturas com preenchimento por sílica. Esta fase mineral claramente substituiu fase dolomítica anterior (figura 5.25).

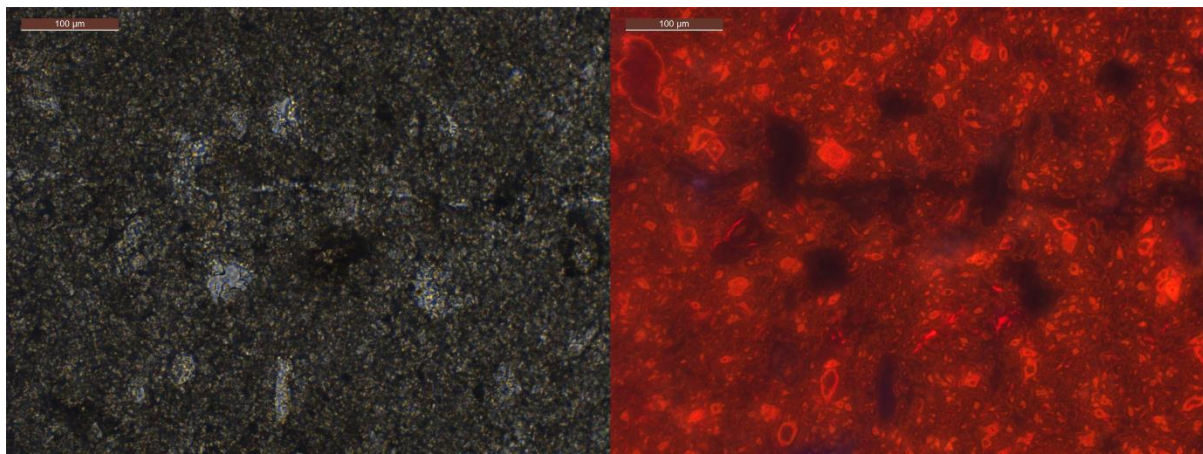


Figura 5.23: À esquerda, fotomicrografia da matriz da seção delgada SN-18-0L, sob luz transmitida e polarizadores paralelos. À direita, fotomicrografia de catodoluminescência da mesma área. Notar cristais zonados. Aumento de 20x para ambas fotomicrografias.

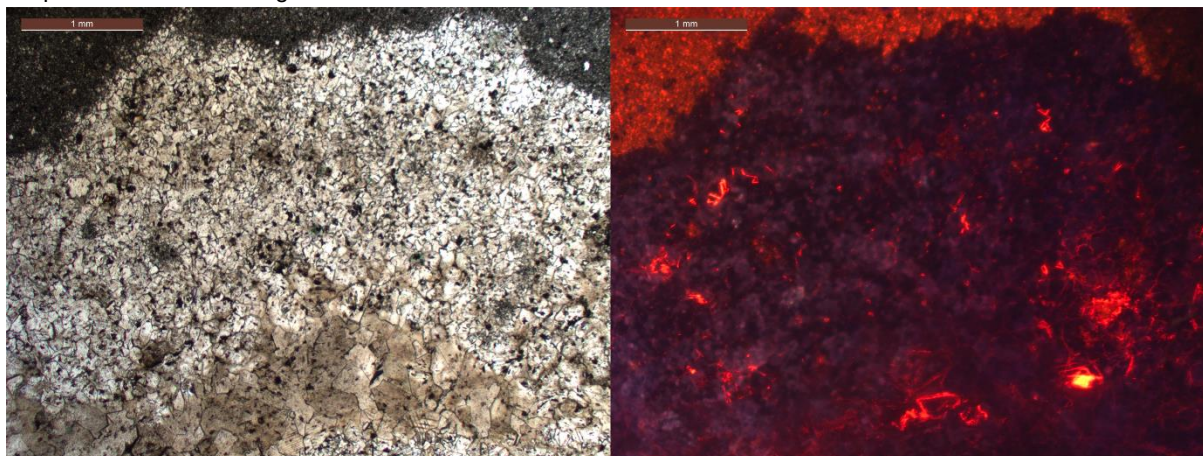


Figura 5.24: À esquerda, fotomicrografia da cimentação em porosidade de dissolução na seção delgada SN-18-0L. Notar primeira fase com cristais mais claros e segunda fase com cristais mais escuros e maiores. Luz transmitida e polarizadores paralelos. À direita, fotomicrografia de catodoluminescência da mesma área. Notar baixa luminescência para ambas fases. Aumento de 2,5x para ambas fotomicrografias.

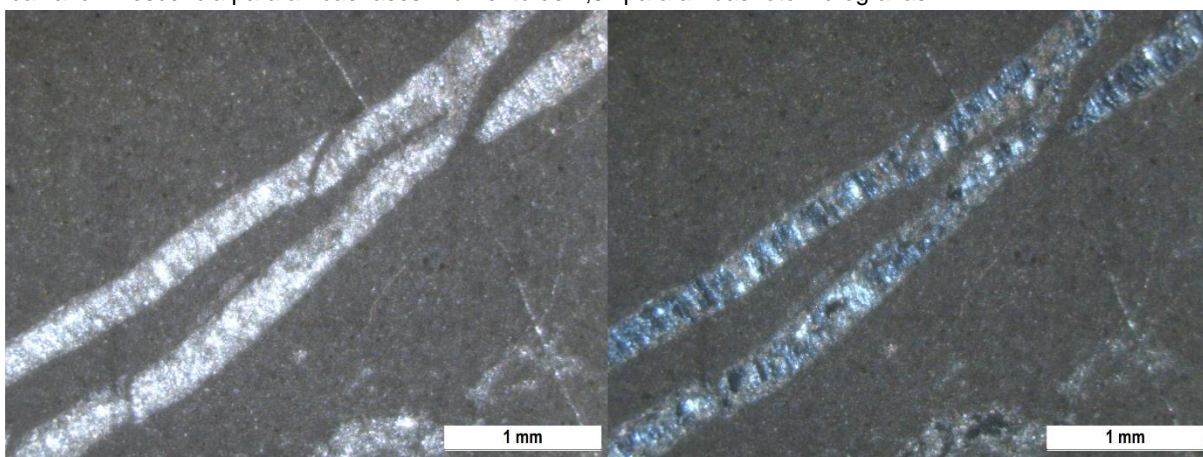


Figura 5.25: Fratura na seção delgada SN-18-19. Notar substituição de dolomita por sílica. À esquerda, fotomicrografia sob luz transmitida e polarizadores paralelos. À direita, fotomicrografia sob luz transmitida e polarizadores cruzados. Aumento de 2,5x

Interpretação

A presença de estratificação similar a *hummocky-swaley* é indicativo da ação de ondas, em ambiente carbonático raso com aporte terrígeno. A matriz em mosaico suturado denota recristalização de lama carbonática (Randazzo & Zachos, 1983).

A porosidade de dissolução na lâmina SN-18-0L pode ter originado em ambiente meteórico, com águas insaturadas em carbonato, enquanto que a cimentação, por serem cristais de *granular dolomite*, representa preenchimento em ambiente de soterramento. As fraturas são posteriores, com preenchimento inicial por dolomita e substituição por quartzo, em soterramento profundo.

5.2.2 *Fácies de Wackstone fosforítica em estratificação cruzada de baixo ângulo*

Amostras

SN-18-(-1); SN-18-1L; SN-18-2L

Descrição

As camadas com fosfato exibem matriz afanítica. Possíveis pseudomorfos de gipsita dispersos são observados nestas camadas, de morfologia tabular com terminações afinadas dispostos estruturas em cotovelo ou radiadas, substituídos por dolomita (figura 5.26). As camadas fosfáticas apresentam feições de brecha por contração, interpretadas assim pela geometria, mais finas na base e mais espessas no topo. Em EDS, nota-se, para a fase fosfática, a presença de Ca, P e O, sem presença de F. Em Raman, o pico principal é em 965 desvio Raman/cm⁻¹. Ambas informações são indicativas de apatita ou hidroxiapatita. Há presença de cristais finos e dispersos de pirita euédrica, oxidada, conforme as análises em EDS, que revelam picos de Fe e O, juntamente com espectros de óxido de ferro obtidos via espectroscopia Raman.

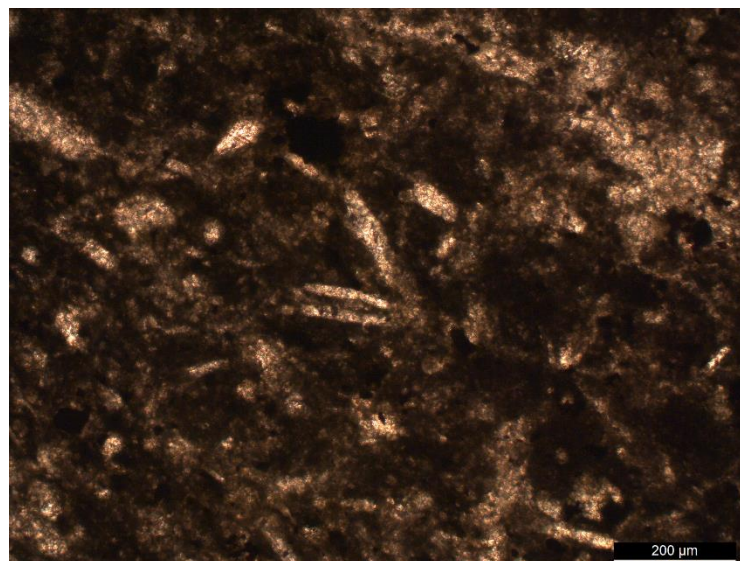


Figura 5.26: Possíveis pseudomorfos de gipsita dolomitizados na seção delgada SN-18-(-1). Notar cristais em cotovelo no centro da fotomicrografia. Luz transmitida e polarizadores paralelos, aumento de 10x

Para a seção delgada SN-18-(-1), observa-se cimentação dolomítica em fratura de contração por dissecação. Observam-se cristais alongados de dolomita, radial fibrosos, zonados, com elongação positiva, com comprimento de 280 μm nas bordas e até 900 μm no centro. Sob catodoluminescência, são observadas cinco fases de crescimento para estes cristais. Com exceção da última, na terminação dos cristais, que é de alta luminescência, as fases são marcadas por baixa luminescência (figura 5.27). Em MEV para a mesma amostra, em aglomerado fosfático, nota-se a presença de cristais globulares de fosforito nas paredes de cristais de dolomita (figura 5.28).

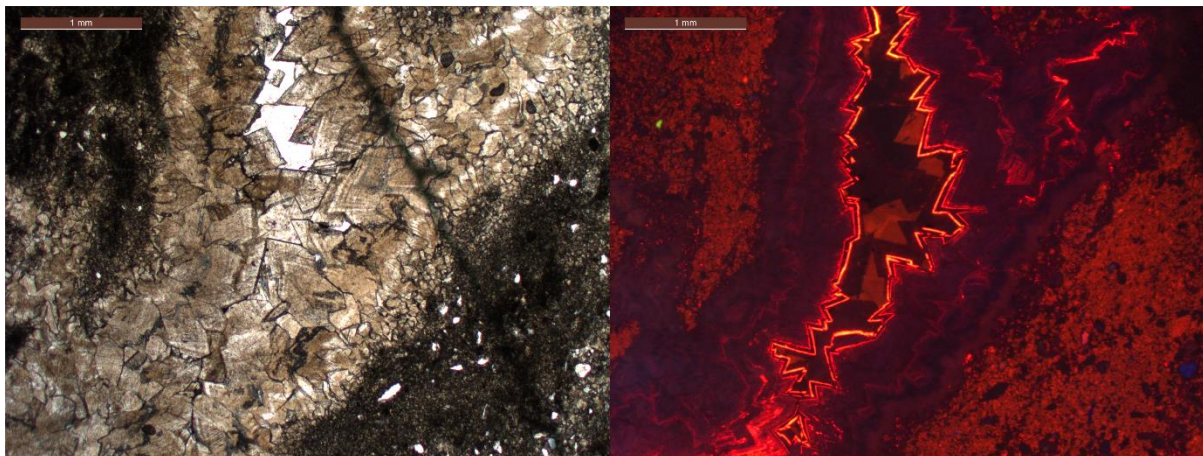


Figura 5.27: Cimentação em fratura interpretada como de dissecação na seção delgada SN-18-(-1). À esquerda, fotomicrografia sob luz transmitida e polarizadores paralelos. À direita, fotomicrografia de catodoluminescência da mesma área. Notar cristais majoritariamente em baixa luminescência e bordas de alta luminescência. Aumento de 2,5x.

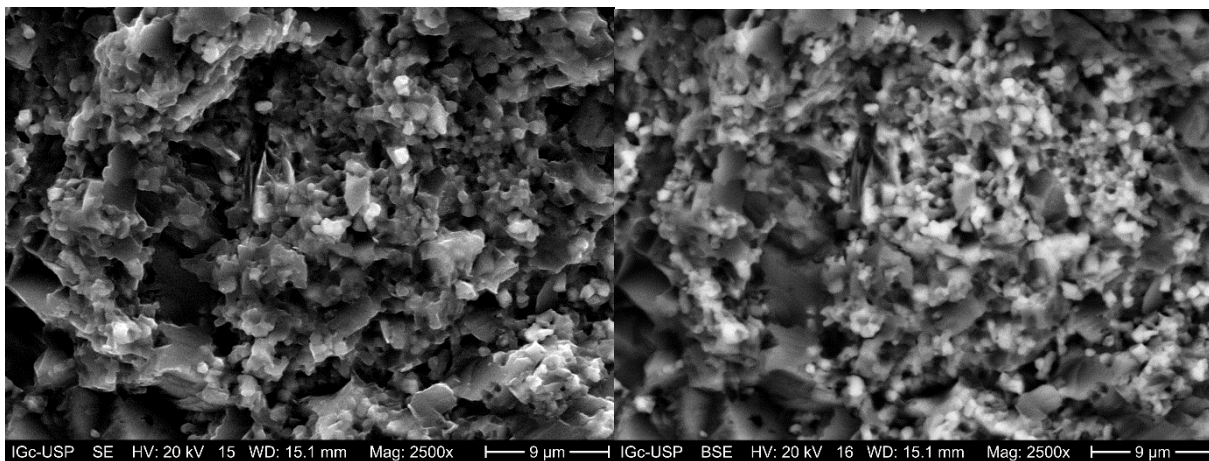


Figura 5.28: Fotomicrografia em MEV em aglomerado fosfático na amostra SN-18-(-1). À esquerda, fotomicrografia de elétrons secundários. À direita, fotomicrografia de *backscatter* de elétrons secundários. Aumento de 2500x.

Na lâmina SN-18-1L, observa-se cimentação dolomítica em fratura precoce, possivelmente por contração, com cristais de dolomita planar-s zonados em mosaico hipidiotópico. Sob catodoluminescência, prevalece baixa luminescência, com alguns cristais individuais com alta luminescência (figura 5.29).

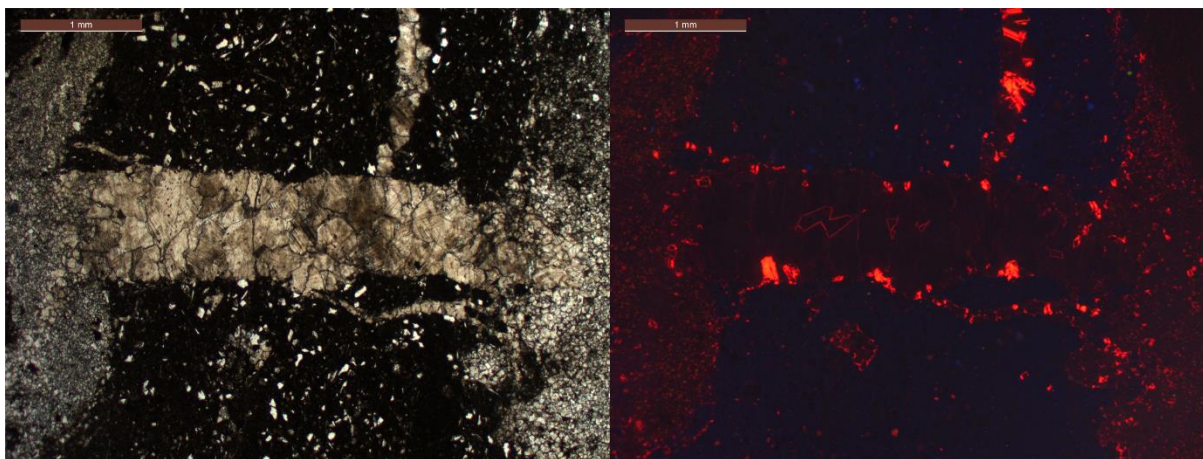


Figura 5.29: Cimentação em fratura interpretada como de dissecação na seção delgada SN-18-1L. À esquerda, fotomicrografia sob luz transmitida e polarizadores paralelos. À direita, fotomicrografia de catodoluminescência da mesma área. Notar cristais majoritariamente em baixa luminescência. Aumento de 2,5x.

Interpretação

As camadas fosforíticas seguem a estratificação *hummocky-swaley*, o que indica que foram formados no mesmo ambiente da fácies de *wackestone* dolomítica. Entende-se que são depósitos de fosforitos retrabalhados sob ação de ondas. O retrabalhamento de tais camadas ocorreria na zona intermaré, com eventuais períodos de exposição subaérea e instalação das fraturas de dissecação. A presença de possíveis pseudomorfos de gipsita indica ambiente hipersalino e evaporítico e reforça a interpretação dos eventuais períodos de exposição subaérea.

A cimentação dolomítica ocorreria a partir do reafogamento destas camadas, com precipitação direta de dolomita marinha nas fraturas de dissecação e posterior recristalização das camadas com lama carbonática para mosaico suturado não planar.

A partir das observações em MEV, com cristais globulares nas paredes de cristais de dolomita, infere-se que os fosforitos sejam diagenéticos, com precipitação após a dolomita. Isto pode ser resultado da maturação diagenética do material orgânico presente.

5.2.3 Fácies de *Boundstone* LLH fosforítica

Amostras

SN-18-5L; SN-18-5L'; SN-18-8L; SN-18-17

Descrição

Camadas de fosforito com laminação irregular, microbialítica e presença de estruturas arredondadas com preenchimento de dolomita (figura 5.30). Ocorrem camadas de dolomitos entre as camadas de fosforito, no qual são representadas por cristais finos (<30 μm) e tipicamente associados a pirita oxidada (figura 5.31).

Para a seção delgada SN-18-5L (figura 5.30), são observadas 3 microfácies. A microfácies I é caracterizada por menor conteúdo de fosfato e terrígenos. A dolomita forma dois mosaicos, diferenciados pela quantidade de insolúveis: mosaico inequigranular

hipidiotópico (suturado) com cristais relativamente maiores de dolomita (30-100 μm) e mosaico inequigranular xenotípico (nebuloso) com cristais de dolomita < 20 μm , com maior presença de insolúveis. A microfácies fácies II possui maior conteúdo de fosfato das três, com quantidade intermediária de terrígenos. A dolomita parece formar um mosaico, com grãos < 20 μm que aprisionam a fase insolúvel escura. Dolomita também aparece como preenchimento de moldes esféricos com envoltório fosfático, como observado também em outras lâminas. A microfácies III possui maior quantidade de terrígenos, com quantidade intermediária de fosfato. A dolomita substitui formas alongadas e tabulares - possivelmente gipsita. Também aparece como romboedros flutuantes na massa fosfática. Aparecem laminações irregulares. As camadas apresentam fraturas irregulares, possivelmente associadas à exposição subaérea, que são preenchidas por dolomita, com cristais finos nas bordas e cristais médios que formam mosaico hipidiotópico nos centros.

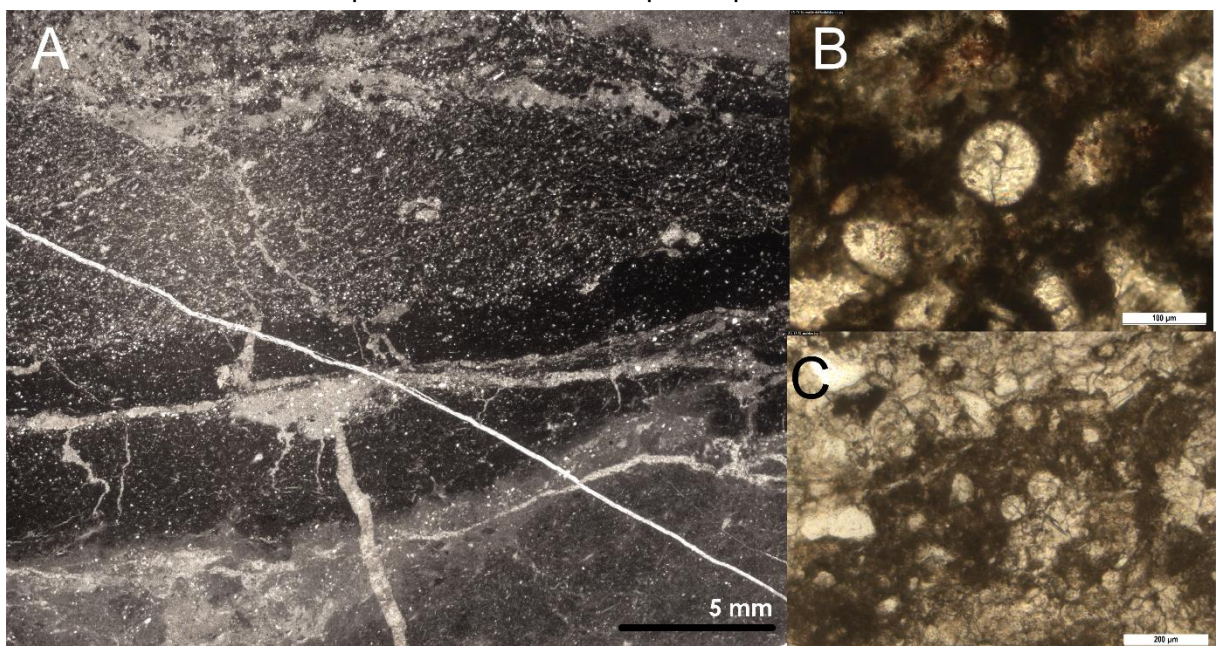


Figura 5.30: (A) Scan da seção delgada SN-18-5L, no qual se apresentam, de baixo para cima, as três microfácies descritas. Luz transmitida, polarizadores paralelos. (B) Molde arredondado e dolomitizado na mesma lâmina petrográfica. Luz transmitida, polarizadores paralelos. Aumento de 20x. (C) Agregado de moldes arredondados dolomitizados na mesma lâmina petrográfica. Luz transmitida, polarizadores paralelos. Aumento de 10x.

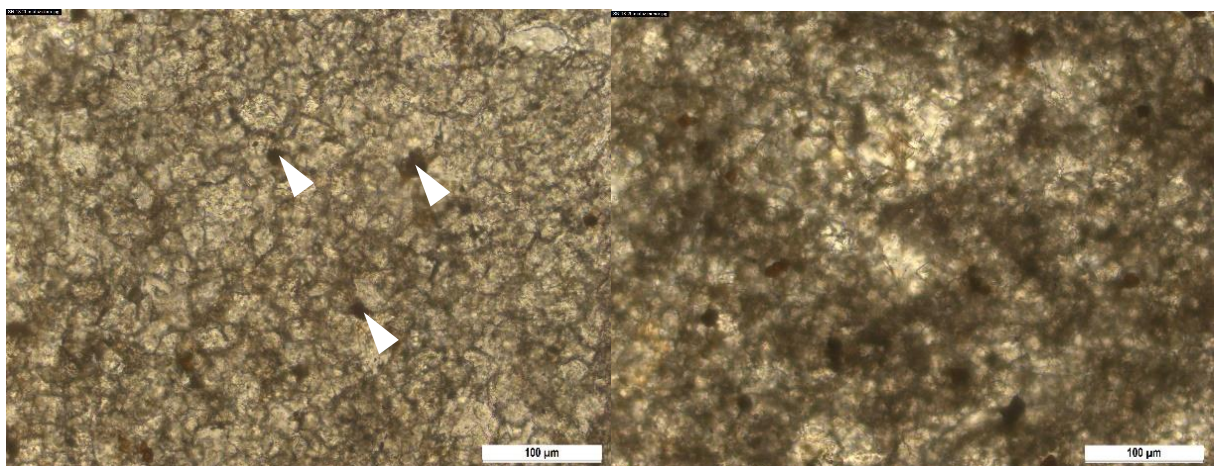


Figura 5.31: À esquerda, fotomicrografia sob luz transmitida e polarizadores descruzados de matriz em mosaico xenotípico suturado. À direita, fotomicrografia sob luz transmitida e polarizadores descruzados de matriz em mosaico xenotípico nebuloso, no qual nota-se o acúmulo de material orgânico entre os cristais (material mais escuro). As setas indicam cristais de pirita oxidados. Ambas fotomicrografias foram tiradas sob aumento de 20x.

Na seção delgada SN-18-8L, em fratura paralela ao acamamento, observam-se três gerações de cimentação. A primeira é marcada por dolomita não-planar em mosaico suturado, com cristais de até 50 µm, com baixa luminescência. A segunda geração é marcada por mosaico planar-s, com cristais de até 150 µm e alta luminescência. Nesta geração, observa-se o zoneamento de cristais de dolomita. A terceira geração é composta por cristais radiaciais fibrosos em leque, ricos em inclusões, no qual o sinal de alongação não pode ser identificado. Sob catodoluminescência, aparece com baixa luminescência (figura 5.32).

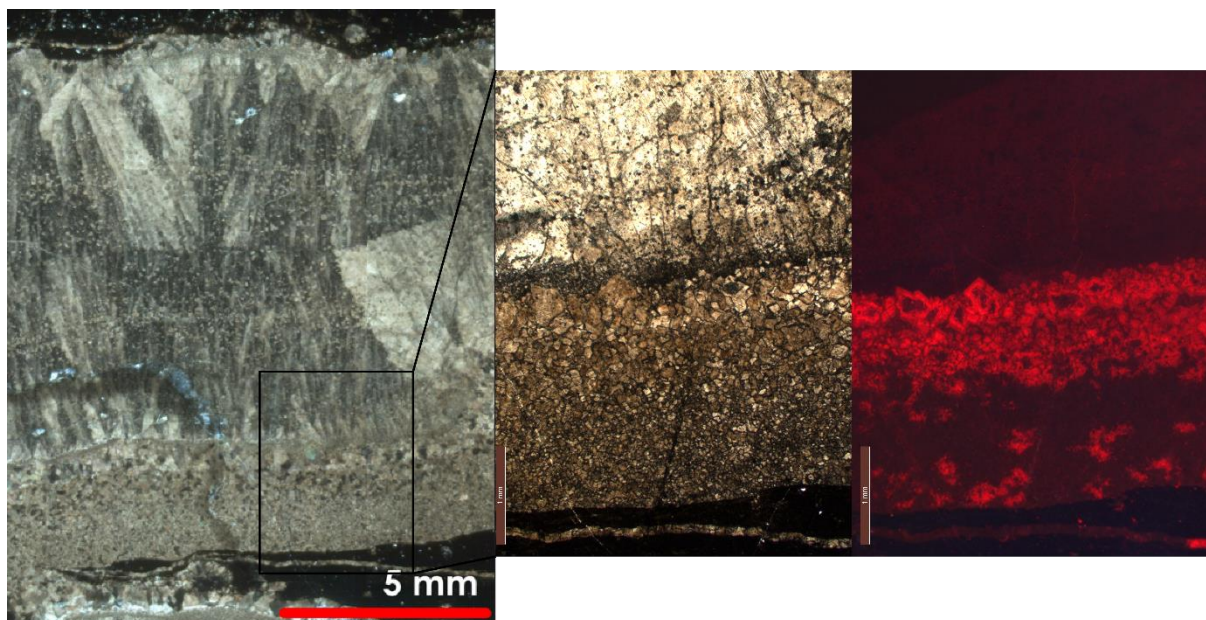


Figura 5.32: Cimentação em fratura paralela ao acamamento na seção delgada SN-18-8L. (A) Scan da cimentação sob luz transmitida e polarizadores cruzados. (B) Fotomicrografia da área destacada sob luz transmitida e polarizadores paralelos. Aumento de 2,5x. (C) Fotomicrografia de catodoluminescência da mesma área. Aumento de 2,5x.

Interpretação

Esta fácies é diferenciada na anterior pela laminação nitidamente irregular e presença dos moldes arredondados com preenchimento dolomítico, interpretados aqui como *large sulfur bacteria*, que são associadas a zonas de fosfogênese, conforme a figura 5.33. Segundo Schulz & Schulz (2005), tais bactérias atuam diretamente na formação de fosfato. Estas bactérias acumulam sulfetos para ganho de energia a partir da degradação de material orgânico por bactérias sulfato-redutoras na interfície anóxida dos tapetes microbianos. As *large sulfur bacteria* contém altas quantidades de polifosfato em sua estrutura intracelular. Segundo os autores, tais bactérias são muito comuns em ambientes modernos de ressurgência marinha, devido ao acúmulo de material orgânico. Por conta deste acúmulo de fosfato, ocorreria a precipitação ativa de fosforitos nas camadas superiores. A fase mineral majoritária nos ambientes descritos por Schulz & Schulz foi a hidroxiapatita ($\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$).

No caso da fácies descrita e a fosfogênese, o material orgânico disponível pode ter se originado da decomposição de microorganismos presentes, além de excretas dos possíveis metazoários preservados como microfósseis.

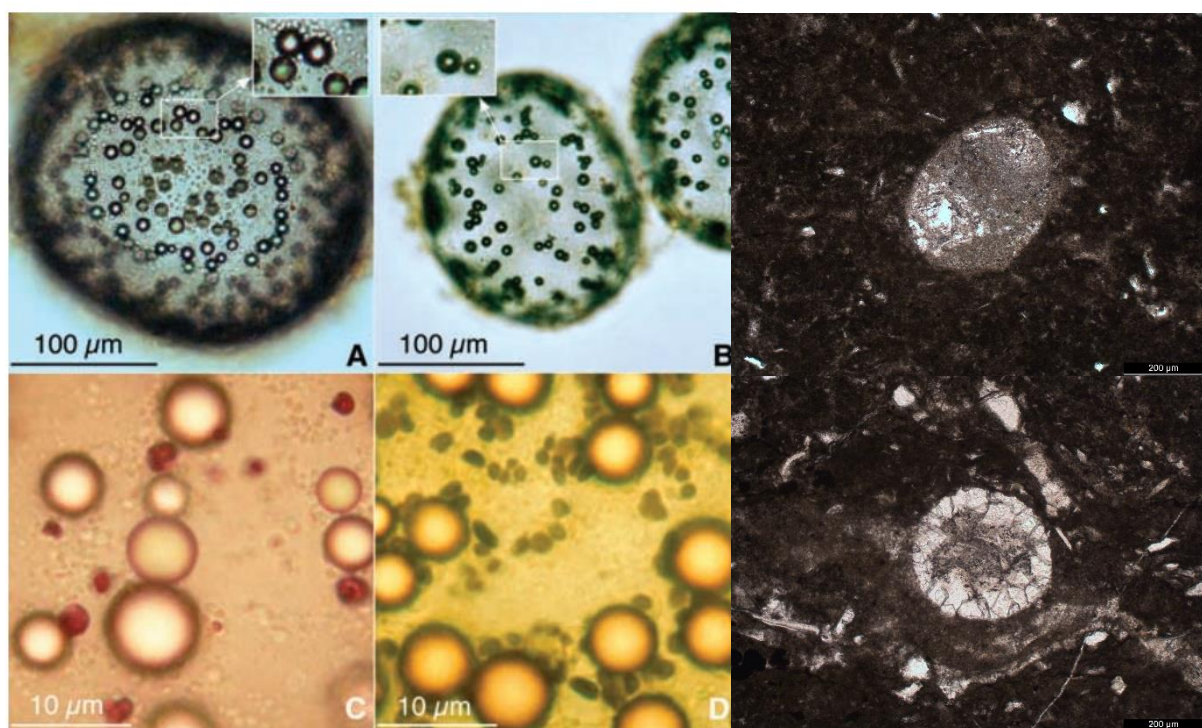


Figura 5.33: Comparação entre *large sulfur bacteria* modernas com aquelas encontradas na seção delgada SN-18-8L. (A) Célula de *T. namibiensis* com diversas inclusões. (B) Célula de *T. namibiensis* com poucas inclusões. (C) Pequenas inclusões de polifosfato tingidas de vermelho por azul de tuluidina. (D) Pequenas inclusões de glicogênio tingidas de marrom por iodo. De (A) a (D), extraído de Schulz & Schulz, 2005. (E e F) Moldes arredondados na seção delgada SN-18-8L, com preenchimento de dolomita, interpretados como possíveis *large sulfur bacteria*.

5.2.4 Fácies de Grainstone em intercalação com Wackestones dolomíticas

Amostra

SN-18-35

Descrição

Em campo, esta fácies possui estratificação cruzada de baixo ângulo incipiente e estruturas flame. O arcabouço das porções de *grainstone* é composto por grãos siliciclásticos de quartzo, feldspato e mica, mal selecionados, com tamanhos entre 100 µm a 1100 µm, pelóides e possíveis microfósseis com parede fosfática preservada. Os grãos do arcabouço possuem fino sobrecrecimento de fosfato nos entornos (figura 5.34).

Os possíveis microfósseis foram separados em quatro morfotipos distintos: morfotipo I, representado por uma possível concha ornamentada com parede fosfatizada e preenchimento por cristais amorfos de dolomita, com núcleos de baixa luminescência e bordas com média luminescência (figura 5.35); morfotipo II, representado por estruturas circulares com ornamentos internos e parede fosfatizada, com preenchimento por dolomita tal como no morfotipo I (figura 5.36 e 5.37); morfotipo III, representado por estruturas circulares concêntricas (figura 5.38) e morfotipo IV, indentificado apenas na amostra preparada para o MEV, representado por estruturas triangulares com ângulos arredondados e parede

fosfatizada (figura 5.39). A parede destes microfósseis foi gerada em apenas uma fase, via catodoluminescência.

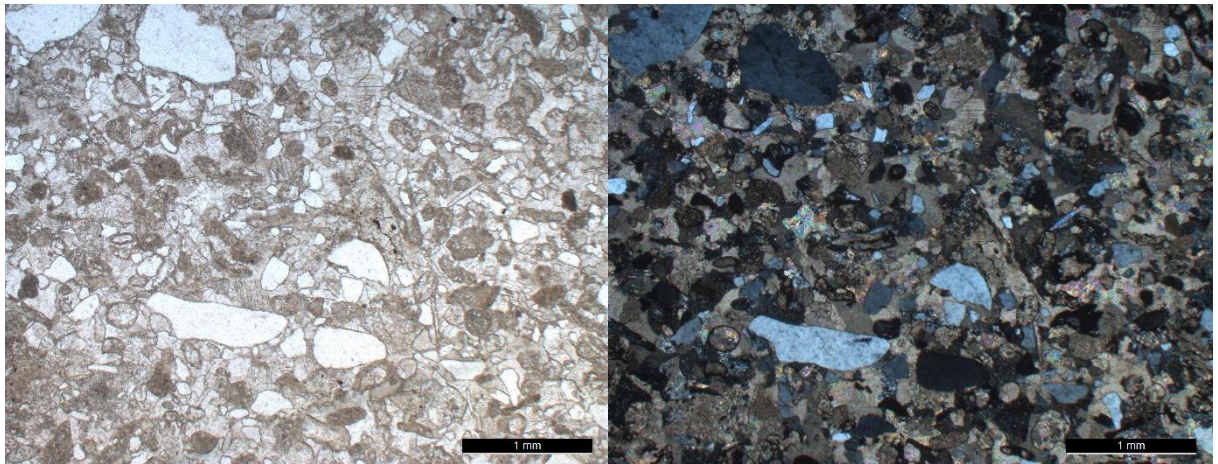


Figura 5.34: Aspecto geral da camada de *grainstone*. Notar presença de terrígenos relativamente grandes e fina camada de fosfato ao redor de todos os grãos. À esquerda, fotomicrografia sob luz transmitida e polarizadores paralelos. À direita, fotomicrografia sob luz transmitida e polarizadores cruzados. Aumento de 2,5x.

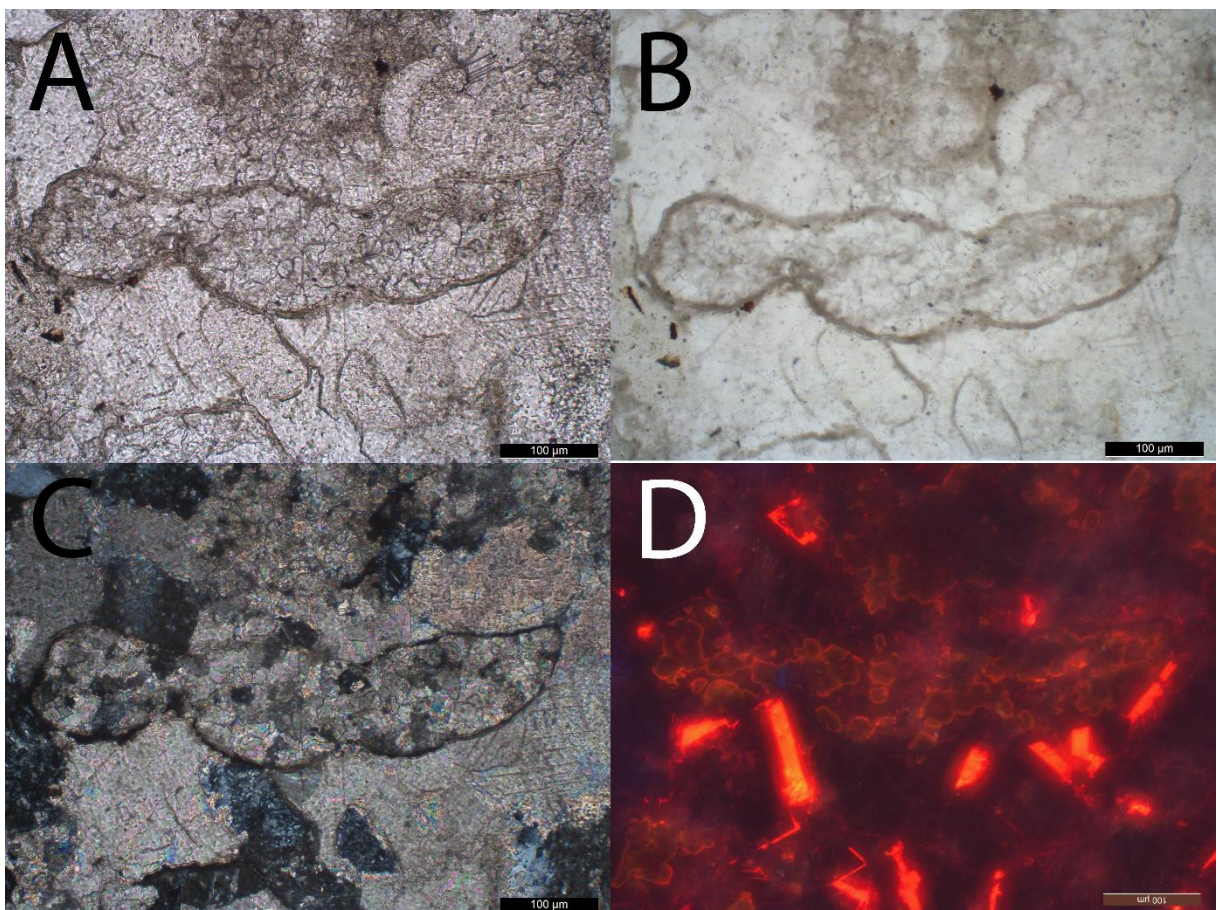


Figura 5.35: Morfotipo I. (A) Fotomicrografia sob luz transmitida e polarizadores paralelos. (B) Fotomicrografia sob luz transmitida e polarizadores paralelos, com papel abaixo da seção delgada para melhor visualização das características primárias. (C) Fotomicrografia sob luz transmitida e polarizadores cruzados. (C) Fotomicrografia de catodoluminescência. Aumento de 20x para todas as fotomicrografias.

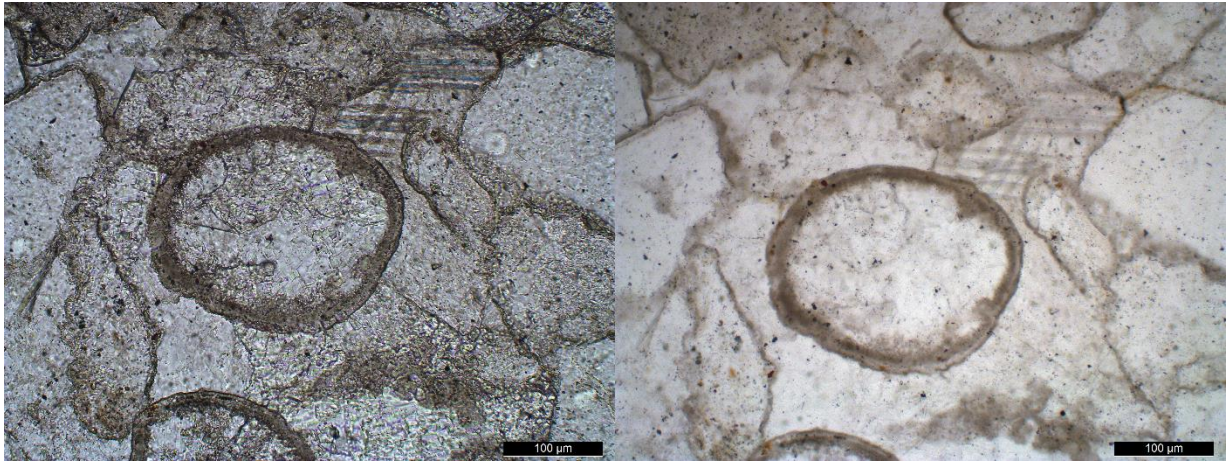


Figura 5.36: Morfotipo II. (A) Fotomicrografia sob luz transmitida e polarizadores paralelos. (B) Fotomicrografia sob luz transmitida e polarizadores paralelos, com papel abaixo da seção delgada para melhor visualização das características primárias. Aumento de 20x .

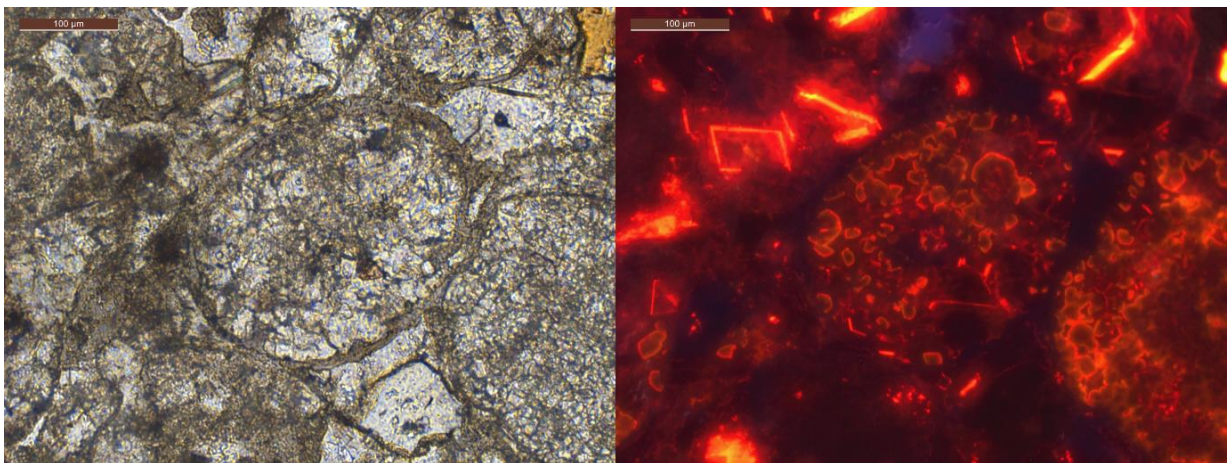


Figura 5.37: Morfotipo II. (A) Fotomicrografia sob luz transmitida e polarizadores paralelos. (B) Fotomicrografia de catodoluminescência. Aumento de 20x.

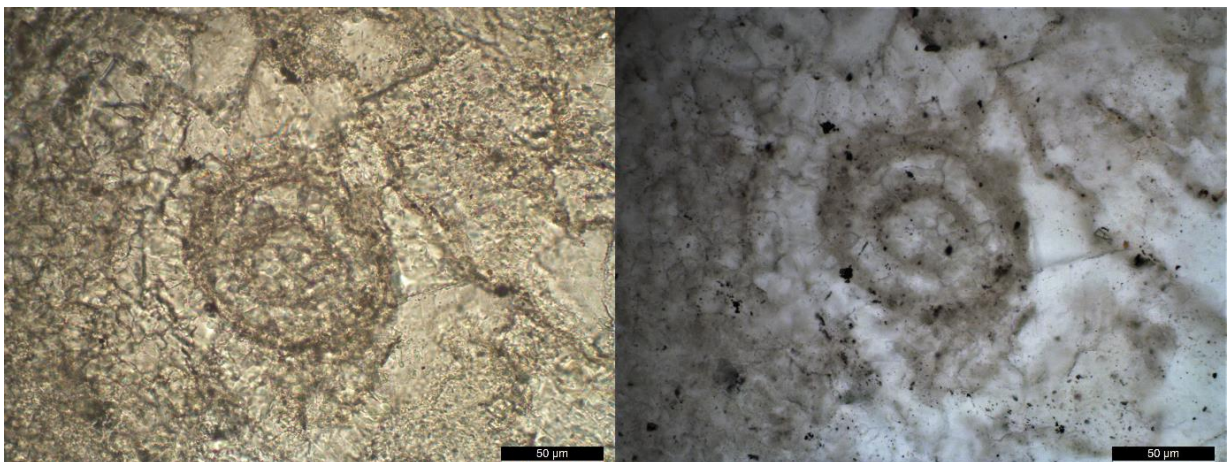


Figura 5.38: Morfotipo III. (A) Fotomicrografia sob luz transmitida e polarizadores paralelos. (B) Fotomicrografia sob luz transmitida e polarizadores paralelos, com papel abaixo da seção delgada para melhor visualização das características primárias. Aumento de 20x.

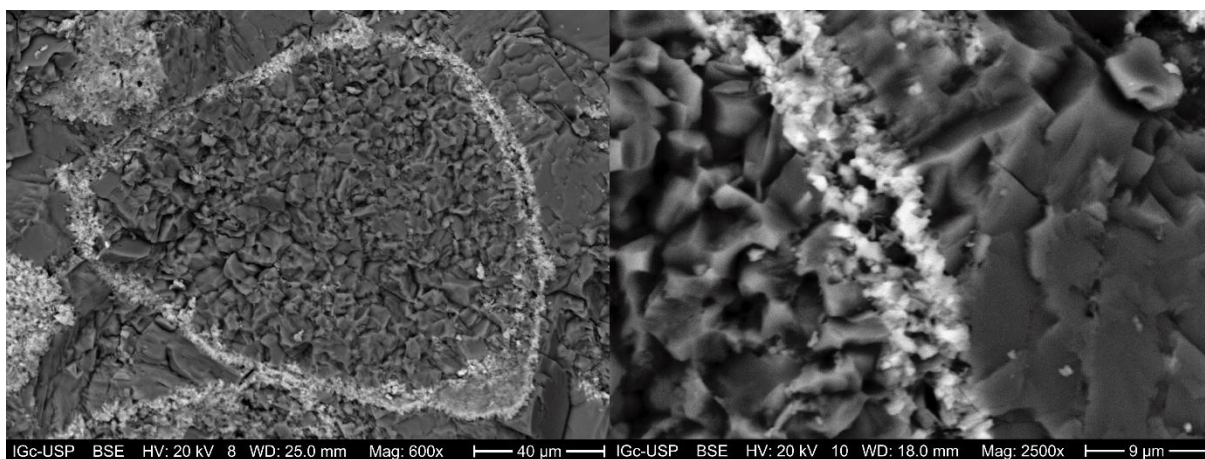


Figura 5.39: Morfotipo IV. (A) Fotomicrografia em MEV, backscattering de elétrons secundários e aumento de 600x (B) Fotomicrografia em MEV da parede fosfatizada do possível microfóssil. Backscattering de elétrons secundários e aumento de 2500x.

A cimentação intergranular é do tipo *blocky*, ou seja, cristais médios a grossos de dolomita, sem orientação preferencial em textura hipidiotópica. Sob catodoluminescência, os cristais aparecem com núcleos de baixa luminescência e bordas de alta luminescência.

Para as camadas de *wackstone*, a matriz é representada por mosaico equigranular suturado e são observados cristais euédricos a sub-euédricos de pirita, dispersos na matriz.

Interpretação

A intercalação entre *grainstones* e *wackstones* indica pulsos de os grãos siliciclásticos maiores não podem ser associados a contribuição eólica, mas, possivelmente a contribuição aluvionar à bacia. A presença dos possíveis microfósseis com parede fosfatizada pode indicar águas rasas e próximas a costa. A estratificação cruzada de baixo ângulo indica águas relativamente calmas, mas com força de tração suficiente para geração de tais estruturas.

Em relação aos possíveis microfósseis, são morfotipos muito semelhantes aos descritos por Morais et al (2022), trabalho ainda não publicado e estariam entre os mais antigos seres biomineralizadores. As paredes fosfáticas destes seres diferem do sobrecrecimento de fosfato nos outros grãos pela espessura maior e pela presença dos possíveis ornamentos.

Segundo Flügel (2004), a cimentação do tipo *blocky* pode se precipitar após dissolução de cimentos aragoníticos em zona meteórica ou em ambiente de soterramento. Assume-se aqui a precipitação de dolomita após a dissolução de cimentos aragoníticos na zona de mistura de água meteórica e marinha, conforme os modelos de Tucker & Wright (1990).

6. INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A seção Fazenda Ressaca é interpretada, a partir da associação das fácies analisadas, como ambientes lagunares, protegidos por barreira recifal estromatolítica. A fácies de *Rudstone* oncolítica representaria ambiente protegido pela barreira recifal, mas com agitação suficiente para gerar rolamento de grãos, nos ambientes intermaré a inframaré superior. A fácies de *Rudstone* estromatolítica, representaria brechação gravitacional no *slope* externo ao recife. A fácies de *Boundstone* trombolítica pode estar associada tanto a porção externa do recife quanto a porção interna do recife, em ambiente intermaré a supramaré. A fácies de *Grainstone* oolítica representaria possíveis baixios oolíticos.

Em relação ao padrão de cimentação observado para as fácies de *Rudstone* oncolítica, *Rudstone* estromatolítica e *Boundstone* trombolítica, em quase todas as lâminas observou-se uma primeira geração de cimentação fibrosa de elongação negativa, com alta a média luminescência, em crosta isópaca com média de 100 μm . Segundo Flügel (2004), a cimentação em franja ou crostas, ocorrem principalmente em ambiente marinho freático, mas também em ambiente meteórico vadoso e marinho vadoso. A ausência de cimentação em menisco ou pingente indica que não foram formados em ambiente vadoso, com água se movendo a partir da capilaridade intergranular, mas sim com bombeamento constante de água marinha. Esta primeira geração pode ser originalmente aragonítica ou de calcita altamente magnésiana e a boa preservação das características primárias sugere dolomitização mimética durante diagênese precoce (termo cunhado por Sibley (1991) para dolomititos secundários no qual há preservação das estruturas primárias, geralmente em dolomitização syntaxial). As primeiras gerações com menor preservação de características primárias pode ser atribuídas à aragonita, pois a substituição syntaxial por dolomita raramente ocorre devido às diferenças de estruturas cristalinas entre os dois minerais (Zhao et al., 2021). Entretanto, aqueles cimentos com melhor preservação podem ser atribuídos à calcita altamente magnésiana, que possui estrutura cristalina muito parecida com a dolomita, o que permite a dolomitização syntaxial (Zhao et al., 2021). A análise de espectroscopia Raman da primeira geração de cimentação na lâmina 09-BOC-22G, que revela a progressiva diminuição de material orgânico como querogênio, sugere a participação microbiana na precipitação do cimento a partir da degradação das EPS, o que seria coerente com a interpretação de filmes microbianos envoltórios nos oncóides.

A segunda fase marinha apresenta tendência a cristais fibrosos de elongação positiva (dolomita diretamente precipitada) e baixa luminescência. Essa associação sugere que, após o fechamento parcial das porosidades, houve uma mudança na composição da água do poro, permitindo precipitação direta de dolomita. A baixa luminescência se dá pelo enriquecimento deste fluido por Fe.

A geração de cimento espática (*granular dolomite*) pode ser atribuída a cimentação em soterramento, com águas de poro muito mais concentradas. Pouco depois, precipitou-se a sílica, como última geração de cimentação. Na figura 6.1 é apresentado esquema que demonstra o modelo genético para a fácies de *Rudstone* oncolítica interpretado no presente trabalho, com as sucessivas fases de cimentação que se aplicam para as demais fácies citadas.

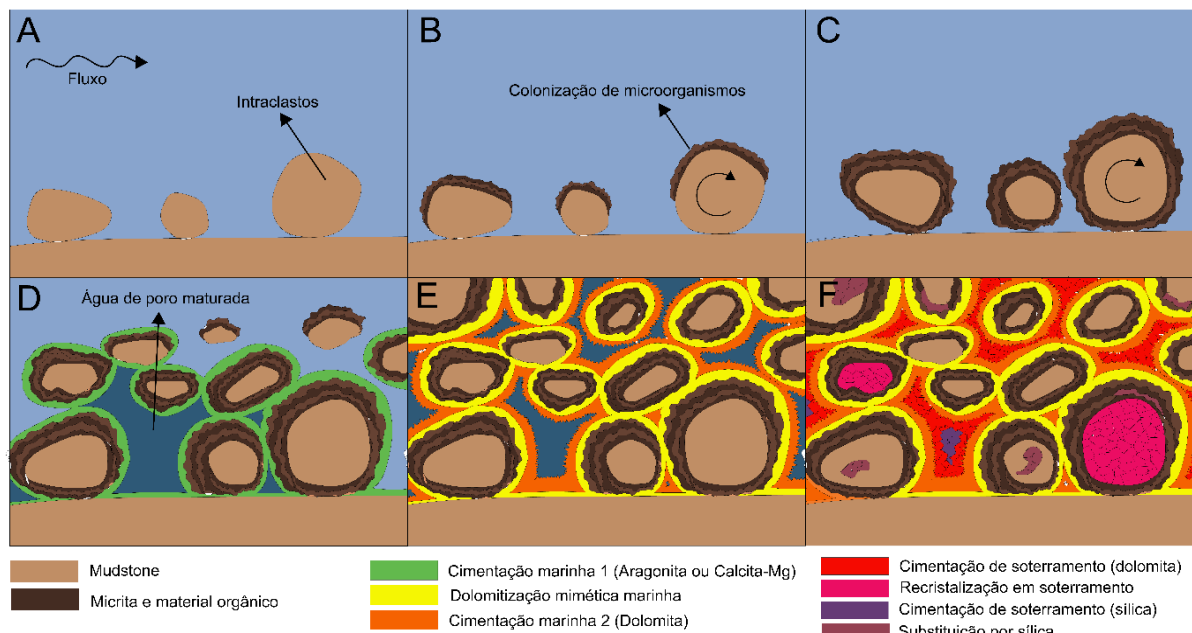


Figura 6.1: Gênese dos oncóides da fácies de *Rudstone* oncolítica e sequência diagenética das fases de cimentação. Em (A) intraclastos reutilizados da *mudstone* inferior. (B) Colonização de microorganismos em fase inativa. (C) Rolamento dos grãos e colonização dos microorganismos ao redor de todo o grão. (D) Primeira fase de cimentação marinha, que pode ser aragonítica ou de calcita altamente magnesiânica. Com o fechamento de poros, ocorre a maturação da água do poro. (E) Dolomitização mimética marinha do cimento anterior e precipitação de dolomita marinha. (F) Ambiente de soterramento, com precipitação de *granular dolomite*, recristalização de núcleos de oncóides, precipitação de sílica intercrystalina e substituição de núcleos e córtices

Para a fácies de *Grainstone* oolítica, a história muda. Os cristais de dolomita em oóides são interpretados como originados por precipitação primária a partir da semelhança com o que foi observado por Wright (1997) na Formação Eilean Dubh (Escócia – Cambriano superior), no qual foi proposto um modelo genético de dolomita primária em oóides a partir da degradação de componentes orgânicos em diagênese, na zona sulfato-redutora e zona metanogênica (figura 6.2). Os inibidores cinéticos para a formação de dolomita são progressivamente removidos com a diagênese orgânica e a dissolução do córtex enquanto os oóides sofrem soterramento cada vez mais profundo

Os oóides da Fazenda Ressaca apresentam-se como do tipo F₂, com córtices esparíticos, ou como do tipo A, com córtices com preservação de material orgânico. Nota-se, nestes oóides, com preservação da laminação tangencial e material orgânico, que não há formação de espátos de dolomita. Entende-se que a degradação do material orgânico tenha levado a formação de dolomita primária em zona de sulfato-redução e posteriormente metanogênica. Boggiani (2010) também notou a semelhança dos oóides da Formação

Bocaina com os propostos no modelo de Wright (1997), tendo interpretado os dolomitos como organogênicos, primários.

A cimentação de *granular dolomite* para a fácies de *Grainstone* oolítica indica substituição de cimentação anterior ou precipitação direta em ambiente de soterramento. Considera-se mais provável a substituição ou recristalização de cimento marinho anterior

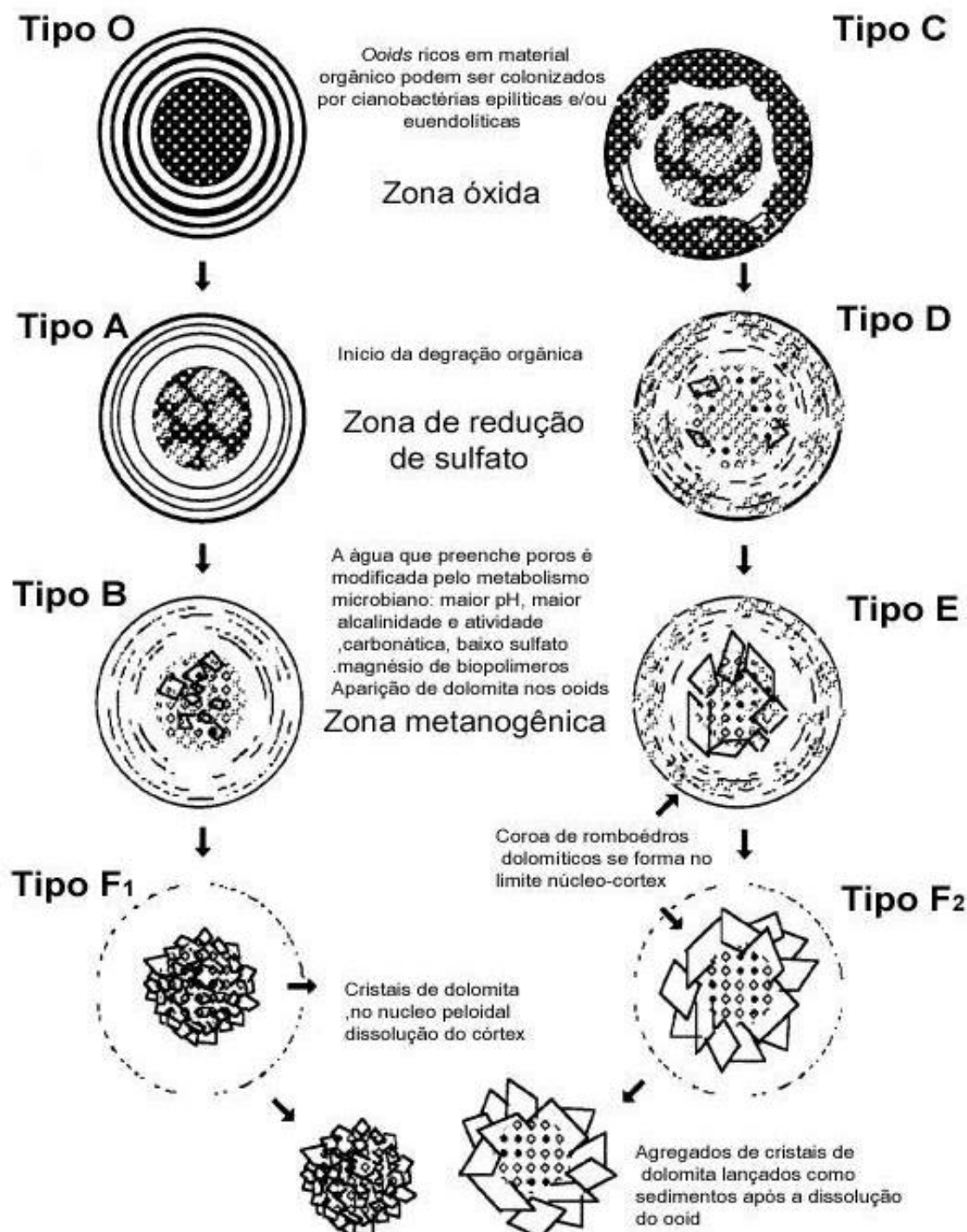


Figura 6.2 – Evolução diagenética e destruição dos oóides. Os inibidores cinéticos para a formação de dolomita são progressivamente removidos com a diagênese orgânica e a dissolução do córtex enquanto os oóides sofrem soterramento cada vez mais profundo. No fim, dolomita intragranular autigênica é lançada como sedimento no ambiente. Extraído de Wright (1997).

A seção Sol Nascente representaria uma planície de maré e difere da seção Fazenda Ressaca pela abundância de grãos siliciclásticos e lama carbonática, com maior frequência de estratificações cruzadas, entre elas *hummockys* e *swaleys*.

A presença de estratificações *hummockys* e *swaleys* seria indicativo da deposição abaixo do nível normal de ondas na seção Sol Nascente e indicariam tempestades. A fácies de *Wackestone* dolomítica com estratificação cruzada de baixo ângulo e a fácies de *Wackestone* fosforítica com estratificação de baixo ângulo seriam originadas em zona com ação de ondas com eventuais exposições subaéreas, em ambiente intermaré. A fácies de *Boundstone* LLH fosforítica já representaria ambiente com menor energia, possivelmente inframaré, com extensos tapetes microbianos. A fácies de *Grainstone* em intercalação com *Wackestones* seria associado ao ambiente mais próximo a costa, em zona de intermaré superior.

A presença de pseudomorfos de gipsita, já demonstrada em trabalhos anteriores, e confirmada na presente análise petrográfica, corrobora a hipótese de ambiente evaporítico, o que é coerente com os valores próximos a zero e positivos de isótopos de C e O (Fontaneta, 2012).

Nota-se diferença entre os padrões de cimentação nos sedimentos carbonáticos de ambas seções. Na seção Fazenda Ressaca, porosidades primárias permitiram rápida cimentação, no qual foi possível analisar as primeiras gerações de cimento marinho. Na seção Sol Nascente, a cimentação depende de processos geradores de porosidades, seja fraturamento precoce, seja dissolução ou fraturamento tardio. Isto se deve a presença da lama carbonática, que preenchia as porosidades primárias.

Para a fácies de *Boundstone* LLH, observou-se possível associação entre as *large sulfur bacteria* e as bactérias sulfato-redutoras para a gênese primária de fosforitos e dolomitos, respectivamente. No caso da fácies descrita e a fosfogênese, o material orgânico disponível pode ter se originado da decomposição de microorganismos presentes, além de excretas dos possíveis metazoários preservados como microfósseis. A associação de bactérias sulfato-redutoras é indicada a partir da formação de dolomita e pirita nas camadas mais anóxicas abaixo das camadas de precipitação ativa de fosforitos. Esta dolomita pode ser, portanto, primária, tal como nos tapetes microbianos modernos. A interpretação da gênese, tanto dos fosforitos quanto dos dolomitos desta fácies é representada pela figura 6.3.

Alternativamente, as camadas fosforíticas podem ter sido geradas em diagênese de soterramento, substituindo carbonato prévio a partir da maturação do material orgânico disponível, tal como interpretado para a fácies anterior. O modelo de fosfogênese em diagênese poderia explicar a diferença entre os dois ambientes com ocorrência de fosforitos aqui descritos (fácies de *Wackestone* fosforítica com estratificação de baixo ângulo e fácies

de *boundstone* LLH fosforítica), já que não dependeria exclusivamente da ação de microorganismos em esteiras.

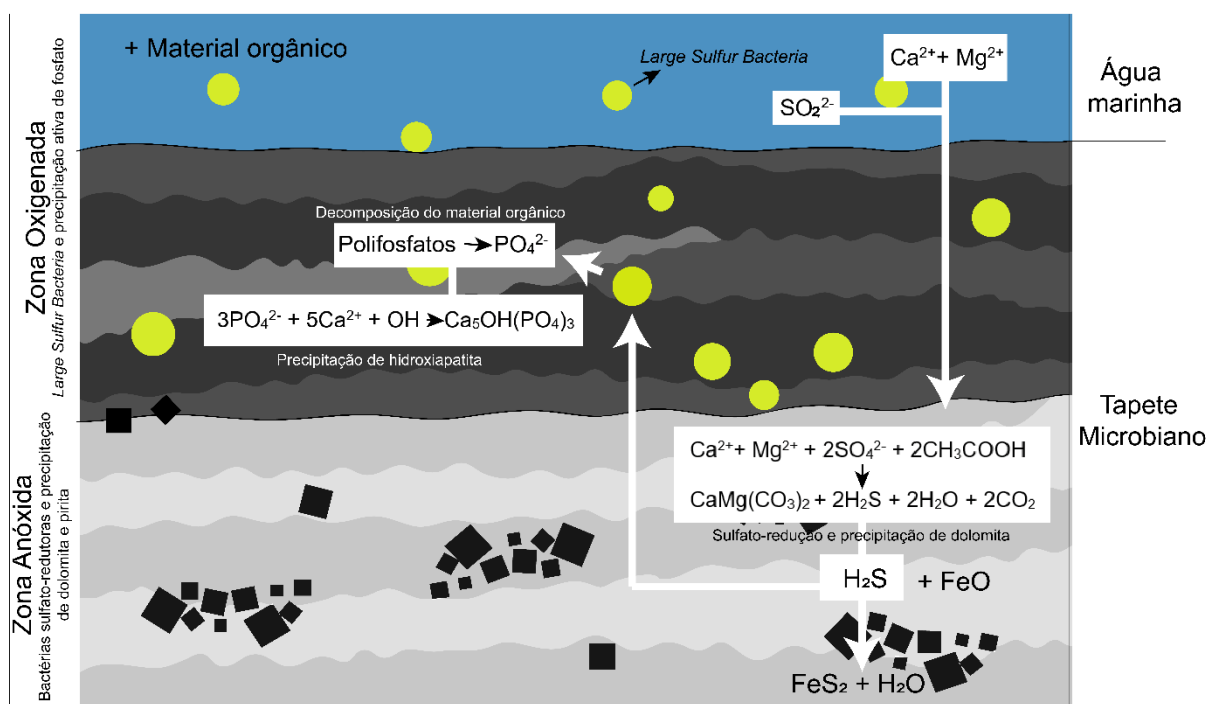


Figura 6.3: Modelo proposto para fosfogênese e dolomitizações primárias nos tapetes microbianos da Seção Sol Nascente. O Ca^{2+} , Mg^{2+} e SO_4^{2-} seriam fornecidos pela água do mar e seriam utilizados nas camadas anóxicas por bactérias sulfato-redutoras, com precipitação de calcita altamente magnesiânica e dolomita. Como subproduto da reação de sulfato-redução, o ácido sulfídrico, que pode se juntar ao ferro presente e formar pirita ou ascender por capilaridade para ser utilizado como fonte de energia pelas *large sulfur bacteria*. O mecanismo para a formação de fosfato seria a degradação destas bactérias e o acúmulo de material orgânico presente na água marinha, resultado da ação de microorganismos e excretas dos metazoários (microfósseis presentes na fácies de *Grainstone* com intercalação com *Wackestones* dolomíticas). A fase mineral fosfática precipitada seria a hidroxiapatita.

Portanto, em relação a fosfogênese na seção Sol Nascente são aqui sugeridos dois possíveis modelos genéticos: (I) A fosfatização diagenética, após precipitação de dolomita primária ou dolomitização, a partir do que se observou em MEV na fácies de *Wackestone* fosforítica com estratificação cruzada de baixo ângulo ou (II) A fosfatização primária, auxiliada pelas *large sulfur bacteria* na zona oxigenada a subanóxica em tapetes microbianos, com associação de bactérias sulfato-redutoras em zona anóxica, sincrônica à precipitação de dolomita primária, com fácies mais rasas fosfatizadas a partir do retrabalhamento destas *boundstones*.

7. CONCLUSÕES

A partir dos cimentos marinhos observados na seção Fazenda Ressaca, interpreta-se que a Formação Bocaina segue as tendências de mares aragoníticos-dolomíticos do Neoproterozoico, associados à alta razão Mg/Ca e alta produtividade microbiana. O padrão de cimentação de calcita altamente magnesiânica ou aragonita como primeira geração de cimento marinho, seguida de rápida dolomitização e precipitação direta de dolomita a partir da água do mar é muito semelhante ao que foi descrito em outras unidades dolomíticas da

Era, como a Formação Doushantuo e Formação Dengying (China - Cui et al., 2019; Chang et al., 2020; Zhao et al., 2021), Formação Balcanoona (Austrália - Hood & Wallace, 2012; Hood et al., 2021), Grupo Yudoma (Rússia - Wood et al., 2016) e o dolomito *Beck Springs* (Estados Unidos – Tucker, 1982; Shuster et al., 2018).

A partir das investigações petrográficas realizadas, além da constatação de dolomita primária, observou-se também a formação de dolomita secundária, ou seja, por substituição de cristais de carbonato previamente formados. Com isso, pode-se dizer que ocorre dolomita secundária, mas de forma totalmente diferente do que é observado em unidades Fanerozóicas, com destruição das características primárias por romboedros de dolomita.

A abundância de dolomitos, muito provavelmente primários, no Neoproterozoico, deve-se possivelmente à abundância de microbialitos e ausência de organismos excretores de carapaças ou conchas. A destruição das esteiras microbianas e o surgimento dos primeiros organismos biomineralizadores, ao final do Ediacarano, teria mudado, em escala global, essa dinâmica do Sistema Terra. Portanto, a Formação Bocaina é um importante sítio para a compreensão das mudanças biogeoquímicas no Neoproterozoico terminal e possui muitas características que se repetem em outras unidades de mesma idade.

Nota-se que a Formação Bocaina possui semelhanças aos ambientes modernos de precipitação de dolomita primária (Lagoa Vermelha, Lagoa Coroong e Sabhka de Abu Dhabi), com diferença relacionada à fosfogênese. A fosfogênese Neoproterozóica é relacionada a abundância de material orgânico derivado de comunidades microbianas e ascensão dos seres metazoários. A associação de fosfogênese com *large sulfur bacterias* para a Formação Bocaina, constatado no presente trabalho é algo inédito e, tratando-se de importante hipótese de trabalho a ser melhor investigada.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aitken, J. D., 1967, Classification and Environmental Significance of Cryptalgal Limestones and Dolomites, with Illustrations from the Cambrian and Ordovician of Southwestern Alberta: SEPM Journal of Sedimentary Research, v. Vol. 37, doi:10.1306/74D7185C-2B21-11D7-8648000102C1865D.
- Almeida, F.F.M. de, 1984, Província Tocantins, setor sudoeste, in O Pré-Cambriano do Brasil, São Paulo, Edgard Blücher, p. 265–281.
- Alvarenga, C.J.S., and Trompette, R., 1992, Glacially influenced sedimentation in the Later Proterozoic of the Paraguay belt (Mato Grosso, Brazil): Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, v. 92, p. 85–105, doi:10.1016/0031-0182(92)90136-S.
- Amorim, K. B., Afonso, J. W. L., Leme, J. D. M., Diniz, C. Q. C., Rivera, L. C. M., Gómez-Gutiérrez, J. C., ... & Trindade, R. I. F. (2020). Sedimentary facies, fossil distribution and depositional setting of the late Ediacaran Tamengo Formation (Brazil). *Sedimentology*, 67(7), 3422-3450.

- Baker, P.A., and Kastner, M., 1981, Constraints on the Formation of Sedimentary Dolomite: *Science*, v. 213, p. 214–216, doi:10.1126/science.213.4504.214.
- Baker, P.A., and Burns, S.J., 1985, Occurrence and Formation of Dolomite in Organic-Rich Continental Margin Sediments: *AAPG Bulletin*, v. 69, p. 1917–1930, doi:10.1306/94885570-1704-11D7-8645000102C1865D.
- Boggiani, P.C., Fairchild, T.R., and Coimbra, A.M., 1993, O Grupo Corumbá (Neoproterozóico-Cambriano) Na Região Central Da Serra Da Bodoquena (Faixa Paraguai), Mato Grosso Do Sul: *Revista Brasileira de Geociências*, v. 23, p. 301–305.
- Boggiani, P.C., 1998, *Análise Estratigráfica da Bacia Corumbá (Neoproterozóico) – Mato Grosso do Sul [Tese de Doutorado]: Universidade de São Paulo*, doi:10.11606/T.44.1998.tde-14082013-111741.
- Boggiani, P.C., Alvarenga, C.J.S. de, and Mantesso-Neto, V., 2004, Faixa Paraguai, in *Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*, São Paulo, Beca, p. 113–120.
- Boggiani, P.C., Fontaneta, G.T., and Sial, A.N., 2008, Uso de Isótopos de C na interpretação da origem de dolomitos na Formação Bocaina - Grupo Corumbá (Ediacarano): *Congresso Brasileiro de Geologia*, p. 703.
- Boggiani, P.C., 2010, *Sedimentação autigênica neoproterozóica e mineralizações associadas: um registro não uniformitarista [Tese de Livre Docência]: Universidade de São Paulo*, doi:10.11606/T.44.2015.tde-07082015-135343.
- Boggiani, P.C., Gaucher, C., Sial, A.N., Babinski, M., Simon, C.M., Riccomini, C., Ferreira, V.P., and Fairchild, T.R., 2010, Chemostratigraphy of the Tamengo Formation (Corumbá Group, Brazil): A contribution to the calibration of the Ediacaran carbon-isotope curve: *Precambrian Research*, v. 182, p. 382–401, doi:10.1016/j.precamres.2010.06.003.
- Bontognali, T.R.R., Vasconcelos, C., Warthmann, R.J., Bernasconi, S.M., Dupraz, C., Strohmenger, C.J., and McKENZIE, J.A., 2010, Dolomite formation within microbial mats in the coastal sabkha of Abu Dhabi (United Arab Emirates): Dolomite formation within microbial mats: *Sedimentology*, v. 57, p. 824–844, doi:10.1111/j.1365-3091.2009.01121.x.
- Caird, R.A., Pufahl, P.K., Hiatt, E.E., Abram, M.B., Rocha, A.J.D., and Kyser, T.K., 2017, Ediacaran stromatolites and intertidal phosphorite of the Salitre Formation, Brazil: Phosphogenesis during the Neoproterozoic Oxygenation Event: *Sedimentary Geology*, v. 350, p. 55–71, doi:10.1016/j.sedgeo.2017.01.005.
- Campanha, G.A. da C., Boggiani, P.C., Filho, W.S., Sá, F.R. de, Zuquim, M. de P.S., and Piacentini, T., 2011, A faixa de dobramento Paraguai na Serra da Bodoquena e depressão do Rio Miranda, Mato Grosso do Sul: *Geologia USP. Série Científica*, v. 11, p. 79–96, doi:10.5327/Z1519-874X2011000300005.
- Canfield, D.E., 1998, A new model for Proterozoic ocean chemistry: *Nature*, v. 396, p. 450–453, doi:10.1038/24839.
- Canfield, D.E., 2005, The Early History of Atmospheric Oxygen: Homage to Robert M. Garrels: *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, v. 33, p. 1–36, doi:10.1146/annurev.earth.33.092203.122711.

- Canfield, D.E., and Farquhar, J., 2009, Animal evolution, bioturbation, and the sulfate concentration of the oceans: *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 106, p. 8123–8127, doi:10.1073/pnas.0902037106.
- Cantine, M.D., Knoll, A.H., and Bergmann, K.D., 2020, Carbonates before skeletons: A database approach: *Earth-Science Reviews*, v. 201, p. 103065, doi:10.1016/j.earscirev.2019.103065.
- Chang, B. et al., 2020, Massive formation of early diagenetic dolomite in the Ediacaran ocean: Constraints on the “dolomite problem”: *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 117, p. 14005–14014, doi:10.1073/pnas.1916673117.
- Condon, D., Zhu, M., Bowring, S., Wang, W., Yang, A., and Jin, Y., 2005, U-Pb Ages from the Neoproterozoic Doushantuo Formation, China: *Science*, v. 308, p. 95–98, doi:10.1126/science.1107765.
- Cordani, U., Oliveira, D., and Boggiani, P.C., 2005, Caracterização geoquímica das rochas carbonáticas neoproterozóicas do Mato Grosso do Sul e Paraguai., in *Anais do X Congresso Brasileiro de Geoquímica*, Porto de Galinhas - PE.
- Corsetti, F.A., Kidder, D.L., and Marenco, P.J., 2006, Trends in oolite dolomitization across the Neoproterozoic–Cambrian boundary: A case study from Death Valley, California: *Sedimentary Geology*, v. 191, p. 135–150, doi:10.1016/j.sedgeo.2006.03.021.
- Cui, H., Kaufman, A.J., Xiao, S., Zhou, C., and Liu, X.-M., 2017, Was the Ediacaran Shuram Excursion a globally synchronized early diagenetic event? Insights from methane-derived authigenic carbonates in the uppermost Doushantuo Formation, South China: *Chemical Geology*, v. 450, p. 59–80, doi:10.1016/j.chemgeo.2016.12.010.
- Dana, J.D., 1872, *Corals and Coral Islands*: Dodd & Mead, 426 p.
- Delgado, F., 1977, Primary Textures in Dolostones and Recrystallized Limestones: A Technique for their Microscopic Study: *Journal of Sedimentary Research*, v. 47, <http://archives.datapages.com/data/sepm/journals/v47-50/data/047/047003/1339.html>
- Diaz, M.R., Eberli, G.P., Blackwelder, P., Phillips, B., and Swart, P.K., 2017, Microbially mediated organomineralization in the formation of oóides: *Geology*, v. 45, p. 771–774, doi:10.1130/G39159.1.
- Diaz, M.R., and Eberli, G.P., 2019, Decoding the mechanism of formation in marine oóides: A review: *Earth-Science Reviews*, v. 190, p. 536–556, doi:10.1016/j.earscirev.2018.12.016.
- Duguid, S.M.A., Kyser, T.K., James, N.P., and Rankey, E.C., 2010, Microbes and Oóides: *Journal of Sedimentary Research*, v. 80, p. 236–251, doi:10.2110/jsr.2010.027.
- Dunham, R.J., 1962, Classification of Carbonate Rocks According to Depositional Textures, in *Classification of Carbonate Rocks-A Symposium* (Ham, W. E.). American Association of Petroleum Geologists, p. 108–121, doi:10.1306/M1357
- Embry, A.F., and Klovan, J.E., 1971, A Late Devonian Reef Tract on Northeastern Banks Island, N. W. T: *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, v. 19, p. 730–781, doi:10.35767/gscpgbull.19.4.730.
- Eriksson, P.G. et al., 2013, Secular changes in sedimentation systems and sequence stratigraphy: *Gondwana Research*, v. 24, p. 468–489, doi:10.1016/j.gr.2012.09.008.

- Filippelli, G.M., 2002, The Global Phosphorus Cycle, *in* Kohn, M.J., Rakovan, J., and Hughes, J.M. eds., *Phosphates*, De Gruyter, p. 391–426, doi:10.1515/9781501509636-013.
- Fernandes, H.A., and Boggiani, P.C., 2019, Estudo faciológico da brecha polimítica basal da Formação Tamengo (Grupo Corumbá - Ediacarano) [Trabalho de Formatura]: Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Fernandes, H.A., Boggiani, P.C., Afonso, J.W.L., Amorim, K.B., and Trindade, R.I.F., 2022, Sedimentary and tectonic breccias at the base of the Ediacaran Tamengo Formation (Corumbá Group): a comparative study: *Brazilian Journal of Geology*, v. 52, p. e20210062, doi:10.1590/2317-4889202220210062.
- Fike, D.A., Grotzinger, J.P., Pratt, L.M., and Summons, R.E., 2006, Oxidation of the Ediacaran ocean: *Nature*, v. 444, p. 744–747, doi:10.1038/nature05345.
- Flügel, E., 2004, *Microfacies of Carbonate Rocks*: Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, doi:10.1007/978-3-662-08726-8.
- Fluteau, F., Robert, B., Le Hir, G., Dumas, C., Besse, J., and Greff-Lefftz, M., 2017, Modelling the Gaskiers glaciation, the role of the rapid movement of continents during the Ediacaran: 19th EGU General Assembly, p. 16572.
- Fontaneta, G.T., 2012, Dolomitização e fosfogênese na formação bocaina, grupo Corumbá (ediacarano) [Dissertação de Mestrado]: Universidade de São Paulo, doi:10.11606/D.44.2012.tde-28022013-102622.
- Friedman, G., 1980, Dolomite is an evaporite mineral: evidence from the rock record and from sea-marginal ponds of the Red Sea, *in* Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Special Publication, v. 28, p. 69–80, doi:10.2110/pec.80.28.0069.
- Friedman, G.M., 1965, Terminology of crystallization textures and fabrics in sedimentary rocks: *Journal of Sedimentary Research*, v. 35, p. 643–655, doi:10.1306/74D7131B-2B2111D7-8648000102C1865D.
- Gaucher, C., Boggiani, P.C., Sprechmann, P., Sial, A.N., Fairchild, T., 2003, Integrated correlation of the Vendian to Cambrian Arroyo del Soldado and Corumbá Groups (Uruguay and Brazil): palaeogeographic, palaeoclimatic and palaeobiologic implications, *Precambrian Research*, v. 120, issues 3–4, p. 241-278
- Gebelein, C.D. & Hoffman, P.F. 1973. Algal origin of dolomite laminations in stromatolite limestones. *Journal of Sedimentary Petrology*. 43:603-613.
- Giddings, J.A., Wallace, M.W., and Woon, E.M.S., 2009, Interglacial carbonates of the Cryogenian Umberatana Group, northern Flinders Ranges, South Australia: *Australian Journal of Earth Sciences*, v. 56, p. 907–925, doi:10.1080/08120090903005378.
- Given, R.K. & Wilkinson, B.H. 1987. Dolomite abundance and stratigraphic age: constraints on rates and mechanisms of Phanerozoic dolostone formation. *Journal of Sedimentary Petrology*, p. 57: doi:1068-1078.
- Graf, D.L., and Goldsmith, J.R., 1956, Some Hydrothermal Syntheses of Dolomite and Protodolomite: *The Journal of Geology*, v. 64, p. 173–186, doi:10.1086/626332.
- Gregg, J., Bish, D., Kaczmarek, S., and Machel, H., 2015, Mineralogy, nucleation and growth of dolomite in the laboratory and sedimentary environment: A review: *Sedimentology*, v. 62, doi:10.1111/sed.12202.

- Halverson, G.P., Maloof, A.C., and Hoffman, P.F., 2004, The Marinoan glaciation (Neoproterozoic) in northeast Svalbard: *Basin Research*, v. 16, p. 297–324, doi:10.1111/j.1365-2117.2004.00234.x.
- Hiatt, E.E., and Pufahl, P.K., 2012, Oxygenation of the Earth's atmosphere–ocean system: A review of physical and chemical sedimentologic responses: *Marine and Petroleum Geology*, v. 32, p. 1–20, doi:10.1016/j.marpetgeo.2011.12.002.
- Hiatt, E., and Pufahl, P., 2014, Cathodoluminescence petrography of carbonate rocks: application to understanding diagenesis, reservoir quality, and pore system evolution: v. 45, p. 75–96.
- Hiatt, E.E., Pufahl, P.K., and Edwards, C.T., 2015, Sedimentary phosphate and associated fossil bacteria in a Paleoproterozoic tidal flat in the 1.85Ga Michigamme Formation, Michigan, USA: *Sedimentary Geology*, v. 319, p. 24–39, doi:10.1016/j.sedgeo.2015.01.006.
- Hippertt, J.P., Rudnitzki, I.D., Morais, L., Freitas, B., Romero, G.R., Fernandes, H.A., Leite, M.G.P., Leme, J.M., Boggiani, P.C., and Trindade, R.I.F., 2023, Sedimentary evolution and sequence stratigraphy of uncanny late Ediacaran (high- grade) phosphorite-dolomite-shale successions of Bocaina Formation, Corumbá Group, Central Brazil: Implications for the Neoproterozoic phosphogenic event: *Precambrian Research*. Manuscript Draft.
- Hood, A. v.S., Wallace, M.W., and Drysdale, R.N., 2011, Neoproterozoic aragonite-dolomite seas? Widespread marine dolomite precipitation in Cryogenian reef complexes: *Geology*, v. 39, p. 871–874, doi:10.1130/G32119.1.
- Hood, A. van S., and Wallace, M.W., 2012, Synsedimentary diagenesis in a Cryogenian reef complex: Ubiquitous marine dolomite precipitation: *Sedimentary Geology*, v. 255–256, p. 56–71, doi:10.1016/j.sedgeo.2012.02.004.
- Hood, A. van S., and Wallace, M.W., 2018, Neoproterozoic marine carbonates and their paleoceanographic significance: *Global and Planetary Change*, v. 160, p. 28–45, doi:10.1016/j.gloplacha.2017.11.006.
- Hood, A. van S., and Wallace, M.W., 2021, Neoproterozoic marine carbonates and their paleoceanographic significance: *Global and Planetary Change*, v. 160, p. 28–45, doi:10.1016/j.gloplacha.2017.11.006.
- Johnston, D.T., Wolfe-Simon, F., Pearson, A., and Knoll, A.H., 2009, Anoxygenic photosynthesis modulated Proterozoic oxygen and sustained Earth's middle age: *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 106, p. 16925–16929, doi:10.1073/pnas.0909248106.
- Kaufman, A.J., 2018, The Ediacaran-Cambrian Transition: A Resource-Based Hypothesis for the Rise and Fall of the Ediacara Biota, *in* Sial, A.N., Gaucher, C., Ramkumar, M., and Ferreira, V.P. eds., *Geophysical Monograph Series*, Wiley, p. 115–142, doi:10.1002/9781119382508.ch7
- Kendall, A.C., Schneidermann, N., and Harris, P.M., 1985, Radial Fibrous Calcite: A Reappraisal, *in* *Carbonate Cements*, SEPM (Society for Sedimentary Geology), <http://sp.sepmonline.org/content/sepspecpub/sepspcar/1.toc/content/36>.
- Krause, S., Liebetrau, V., Gorb, S., Sánchez-Román, M., McKenzie, J.A., and Treude, T., 2012, Microbial nucleation of Mg-rich dolomite in exopolymeric substances under anoxic

- modern seawater salinity: New insight into an old enigma: *Geology*, v. 40, p. 587–590, doi:10.1130/G32923.1.
- Land, L.S., Behrens, E.W., and Fr, S.A., 1979, The Oóides of Baffin Bay, Texas: *SEPM Journal of Sedimentary Research*, v. Vol. 49, doi:10.1306/212F7905-2B24-11D7-8648000102C1865D.
- Land, L.S. (1980) The Isotopic and Trace Element Geochemistry of Dolomite: The State of the Art. In: Zenger, D.H., Dunham, J.B. and Ethington, R.L., Eds., *Concepts and Models of Dolomitization*, Vol. 28, Society for Sedimentary Geology, Special Publications, 87-110. <http://dx.doi.org/10.2110/pec.80.28.0087>
- Land, L.S., 1985, The Origin of Massive Dolomite: *Journal of Geological Education*, v. 33, p. 112–125, doi:10.5408/0022-1368-33.2.112.
- Land, L.S., 1998, Failure to Precipitate Dolomite at 25 °C from Dilute Solution Despite 1000-Fold Oversaturation after 32 Years: *Aquatic Geochemistry*, v. 4, p. 361–368, doi:10.1023/A:1009688315854.
- Lippmann, F., 1973, *Sedimentary Carbonate Minerals*: Heidelberg, Springer Berlin, 229 p.
- Logan, B.W., Rezak, R., and Ginsburg, R.N., 1964, Classification and Environmental Significance of Algal Stromatolites: *The Journal of Geology*, v. 72, p. 68–83, doi:10.1086/626965.
- Machel, H.G., Barker, C.E., Burruss, R.C., Kopp, O.C., Marshall, D.J., Wright, P., and Colburn, H.Y., 1991, *Luminescence Microscopy and Spectroscopy Qualitative and Quantitative Applications*: SEPM Society for Sedimentary Geology, doi:10.2110/scn.91.25.
- Machel, H.G., 2000, Application of Cathodoluminescence to Carbonate Diagenesis, M., Barbin, V., Blanc, P., and Ohnenstetter, D. eds., *Cathodoluminescence in Geosciences*, Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, p. 271–301, doi:10.1007/978-3-662-04086-7_11.
- Machel, H.G., 2004, Concepts and models of dolomitization: a critical reappraisal: *Geological Society, London, Special Publications*, v. 235, p. 7–63, doi:10.1144/GSL.SP.2004.235.01.02.
- Marian, M.L., and Osborne, R.H., 1992, Petrology, petrochemistry, and stromatolites of the Middle to Late Proterozoic Beck Spring Dolomite, eastern Mojave Desert, California: *Canadian Journal of Earth Sciences*, v. 29, p. 2595–2609, doi:10.1139/e92-206.
- Mazzullo, S.J., 2000, Organogenic Dolomitization in Peritidal to Deep-Sea Sediments: *Journal of Sedimentary Research*, v. 70, p. 10–23, doi:10.1306/2DC408F9-0E47-11D7-8643000102C1865D.
- McKenzie, J.A., 1991. The dolomite problem: an outstanding controversy. In *Symposium controversies in modern geology*, pp. 37-54.
- McKenzie, J.A., Vasconcelos, C., 2009, Dolomite Mountains and the origin of the dolomite rock of which they mainly consist: Historical developments and new perspectives. *Sedimentology*. 56. 205 - 219. 10.1111/j.1365-3091.2008.01027.x.
- Monteiro, L.V.S., Bettencourt, J.S., Juliani, C., and de Oliveira, T.F., 2007, Nonsulfide and sulfide-rich zinc mineralizations in the Vazante, Ambrósia and Fagundes deposits, Minas Gerais, Brazil: Mass balance and stable isotope characteristics of the hydrothermal alterations: *Gondwana Research*, v. 11, p. 362–381, doi:10.1016/j.gr.2006.04.017.

- Morais, L., 2013, Paleobiologia da Formação Bocaina (Grupo Corumbá), Ediacarano, Mato Grosso do Sul [Dissertação de Mestrado]: Universidade de São Paulo, doi:10.11606/D.44.2013.tde-18112013-111322.
- Morais, L., Lahr, D.J.G., Rudnitzki, I.D., Freitas, B.T., Romero, G.R., Porter, S.M., Knoll, A.H., and Fairchild, T.R., 2019, Insights into vase-shaped microfossil diversity and Neoproterozoic biostratigraphy in light of recent Brazilian discoveries: *Journal of Paleontology*, v. 93, p. 612–627, doi:10.1017/jpa.2019.6.
- Morrow, D., and Ricketts, B., 1986, Chemical controls on the precipitation of mineral analogues of dolomite: The sulfate enigma: *Geology*, v. 14, doi:10.1130/0091-7613(1986)14<408:CCOTPO>2.0.CO;2.
- Parry, L.A., Boggiani, Paulo C. ; Condon, D. J. ; Garwood, R. J. ; Leme, J. de M. ; McIlroy, D.; Brasier, Martin D. ; Trindade, R. ; Campanha, G. A. C. ; Pacheco, Mírian L. A. F. ; Diniz, C. Q. C. ; Liy, A. G., 2017, Ichnological evidence for meiofaunal bilaterians from the terminal Ediacaran and earliest Cambrian of Brazil: *Nature Ecology & Evolution*, v. 1, p. 1455–1464, doi:10.1038/s41559-017-0301-9.
- Peryt, T.M. (Ed.), 1983, Coated Grains: Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, doi:10.1007/978-3-642-68869-0.
- Piacentini, T., Boggiani, P.C., Yamamoto, J.K., Freitas, B.T., and Campanha, G.A. da C., 2016, Formação ferrífera associada à sedimentação glaciogênica da Formação Puga (Marinoano) na Serra da Bodoquena, MS: *Revista Brasileira de Geociências*, v. 37, p. 530–541.
- Powell, C.M., Li, Z.X., McElhinny, M.W., Meert, J.G., and Park, J.K., 1993, Paleomagnetic constraints on timing of the Neoproterozoic breakup of Rodinia and the Cambrian formation of Gondwana: *Geology*, v. 21, p. 889–892, doi:10.1130/0091-7613(1993)021<0889:PCOTOT>2.3.CO;2.
- Pufahl, P.K., 2010, Bioelemental Sediments, *in* Facies Models, Geological Association of Canada, 4 ed., p. 477–503.
- Randazzo, A.F., and Zachos, L.G., 1984, Classification and description of dolomitic fabrics of rocks from the Floridan aquifer, U.S.A.: *Sedimentary Geology*, v. 37, p. 151–162, doi:10.1016/0037-0738(84)90005-8.
- Ronov, A.B., 1964. Common tendencies in the chemical evolution of the Earth's crust, ocean and atmosphere. *Geokhimiya*, 1964, pp.715-743.
- Ruttenberg, K.C., 2004, The Global Phosphorus Cycle, *in* Treatise on Geochemistry, Elsevier, p. 585–643, doi:10.1016/B0-08-043751-6/08153-6.
- Sánchez-Román, M., McKenzie, J.A., de Luca Rebello Wagener, A., Rivadeneyra, M.A., and Vasconcelos, C., 2009, Presence of sulfate does not inhibit low-temperature dolomite precipitation: *Earth and Planetary Science Letters*, v. 285, p. 131–139, doi:10.1016/j.epsl.2009.06.003.
- Schulz, H.N., and Schulz, H.D., 2005, Large Sulfur Bacteria and the Formation of Phosphorite: *Science*, v. 307, p. 416–418, doi:10.1126/science.1103096.
- Semikhatov, M.A. & Kuznetsov, A.B. & Podkovyrov, V. & Bartley, Julie & Davydov, Yu.V.. (2004). The Yudoma group of stratotype area: C-isotope chemostratigraphic correlations and Yudomian-Vendian relation. *Stratigraphy and Geological Correlation*. 12. 435-459.

- Shuster, A.M., Wallace, M.W., van Smeerdijk Hood, A., and Jiang, G., 2018, The Tonian Beck Spring Dolomite: Marine dolomitization in a shallow, anoxic sea: *Sedimentary Geology*, v. 368, p. 83–104, doi:10.1016/j.sedgeo.2018.03.003.
- Sibley, D.F., and Gregg, J.M., 1987, Classification of dolomite rock textures: *Journal of Sedimentary Research*, v. 57, p. 967–975, doi:10.1306/212F8CBA-2B24-11D7-8648000102C1865D.
- Sibley, D.F., 1991, Secular changes in the amount and texture of dolomite: *Geology*, v. 19, p. 151–154, doi:https://doi.org/10.1130/0091-7613(1991)019%3C0151:SCITAA%3E2.3.CO;2.
- Simone, L., 1980, Oóides: A review: *Earth-Science Reviews*, v. 16, p. 319–355, doi:10.1016/0012-8252(80)90053-7.
- Smith, E., and Dent, G., 2004, *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach*: Chichester, UK, John Wiley & Sons, Ltd, doi:10.1002/0470011831.
- Sun, J., Wu, Z., Cheng, H., Zhang, Z., and Frost, R.L., 2014, A Raman spectroscopic comparison of calcite and dolomite: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 117, p. 158–162, doi:10.1016/j.saa.2013.08.014.
- Tucker, M.E., 1982, Precambrian dolomites: Petrographic and isotopic evidence that they differ from Phanerozoic dolomites: *Geology*, v. 10, p. 7, doi:10.1130/0091-7613(1982)10<7:PDPAIE>2.0.CO;2.
- Tucker, M. E. , 1983, Diagenesis, Geochemistry, and Origin of a Precambrian Dolomite: the Beck Spring Dolomite of Eastern California: *SEPM Journal of Sedimentary Research*, v. Vol. 53, doi:10.1306/212F8323-2B24-11D7-8648000102C1865D.
- Tucker, M.E., 1985, Shallow-marine carbonate facies and facies models: *Geological Society, London, Special Publications*, v. 18, p. 147–169, doi:10.1144/GSL.SP.1985.018.01.08.
- Tucker, M.E., and Wright, V.P., 1990, Dolomites and Dolomitization Models, in *Carbonate Sedimentology*, John Wiley & Sons, Ltd, p. 365–400, doi:10.1002/9781444314175.ch8.
- Tucker, M.E., and Bathurst, R.G.C. (Eds.), 1990, *Carbonate Diagenesis*: Oxford, UK, Blackwell Publishing Ltd., doi:10.1002/9781444304510.
- Vasconcelos, C., and 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*, v. 67, p. 378–390, doi:10.1306/D4268577-2B26-11D7-8648000102C1865D.
- Vasconcelos, C., McKenzie, J.A., Bernasconi, S., Grujic, D., and Tiens, A.J., 1995, Microbial mediation as a possible mechanism for natural dolomite formation at low temperatures: *Nature*, v. 377, p. 220–222, doi:10.1038/377220a0.
- Vasconcelos, C., Warthmann, R., McKenzie, J., Visscher, P., Bittermann, A., and Lith, Y., 2006, Lithifying microbial mats in Lagoa Vermelha, Brazil: Modern Precambrian relics? *Sedimentary Geology*, v. 185, p. 175–183, doi:10.1016/j.sedgeo.2005.12.022.
- Walker, R.G., and James, N.P., 1992, *Facies Models: Response to Sea Level Change*: Newfoundland, Geological Association of Canada.

- Warren, J.K., 1991, Sulfate Dominated Sea-Marginal and Platform Evaporative Settings:: Sabkhas and Salinas, Mudflats and Salterns, *in* Melvin, J.L. ed., *Developments in Sedimentology*, Elsevier, *Evaporites, Petroleum and Mineral Resources*, v. 50, p. 69–187, doi:10.1016/S0070-4571(08)70260-7.
- Warren, J., 2000, Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations: *Earth-Science Reviews*, v. 52, p. 1–81, doi:10.1016/S0012-8252(00)00022-2.
- Warren, J.K., 1988, Sedimentology of Coorong dolomite in the Salt Creek region, South Australia: *Carbonates and Evaporites*, v. 3, p. 175–199, doi:10.1007/BF03175116.
- Wilcots, J., Gilbert, P.U.P.A., and Bergmann, K.D., 2021, Nanoscale crystal fabric preserved in dolomite oóides at the onset of the Shuram Excursion: *Earth and Space Science Open Archive*, Preprint, 19 p., doi:10.1002/essoar.10507750.1.
- Wood, R., Zhuravlev, A., Sukhov, S., Zhu, M., and Zhao, F., 2016, Demise of Ediacaran dolomitic seas marks widespread biomineralization on the Siberian Platform: *Geology*, v. 45, p. G38367.1, doi:10.1130/3
- Wright, D.T., 1997, An organogenic origin for widespread dolomite in the Cambrian Eilean Dubh Formation, northwestern Scotland: *Journal of Sedimentary Research*, v. 67, p. 54–64, doi:10.1306/D42684F0-2B26-11D7-8648000102C1865D.
- 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*, v. 126, p. 147–157, doi:10.1016/S0037-0738(99)00037-8.
- Wright, D.T., and Wacey, D., 2005, Precipitation of dolomite using sulphate-reducing bacteria from the Coorong Region, South Australia: significance and implications: *Sedimentology*, v. 52, p. 987–1008, doi:10.1111/j.1365-3091.2005.00732.x.
- Young, G.M., 1992, Neoproterozoic glaciation in the Broken Hill area, New South Wales, Australia: *GSA Bulletin*, v. 104, p. 840–850, doi:10.1130/0016-7606(1992)104<0840:NGITBH>2.3.CO;2.
- Zaine, F., and Fairchild, T.R., 1987, Novas Considerações Sobre os Fósseis da Formação Tamengo, Grupo Corumbá, SW do Brasil in *Resumos das Comunicações do Congresso Brasileiro de Paleontologia de 1987*, Rio de Janeiro p. 54-55.
- Zenger, D. H.; Dunham, J. B; Ethington, R. L, 1980, Concepts and Models of Dolomitization in *SEPM Special Publication*, v. 28, 259 p., doi.org/10.2110/pec.80.28
- Zhang, F.-Q., Dilek, Y., Cheng, X.-G., Wu, H.-X., Lin, X.-B., and Chen, H.-L., 2019, Late Neoproterozoic–early Paleozoic seismic structure–stratigraphy of the SW Tarim Block (China), its passive margin evolution and the Tarim–Rodinia breakup: *Precambrian Research*, v. 334, p. 105456, doi:10.1016/j.precamres.2019.105456.
- Zhao, D., Tan, X., Hu, G., Wang, L., Wang, X., Qiao, Z., Luo, S., and Tang, H., 2021, Characteristics and primary mineralogy of fibrous marine dolomite cements in the end-Ediacaran Dengying Formation, South China: Implications for aragonite–dolomite seas: *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 581, p. 110635, doi:10.1016/j.palaeo.2021.110635.