

Universidade de São Paulo
Instituto de Geociências

TF 2021/13

Microestratigrafia e Geomicrobiologia de Espeleotemas: Possível Função Microbiana na Formação de Pérolas de Caverna e Crostas Subaquáticas na Gruta Lapa D'Água (Montes Claros - MG) e Gruta do Catão (São Desidério - BA).

Gabriela Duarte de Oliveira

Orientador: Ivo Karmann
Co-orientadora: Luana Moraes

São Paulo, 2022

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo pela oportunidade de realizar essa pesquisa. À FAPESP pelo auxílio à pesquisa que apoiou trabalhos de campo em São Desidério e a confecção das lâminas petrográficas (Projetos 2018/15774-5 e 2017/50085-3). Ao CECAV e ICMBio pelo auxílio à pesquisa no trabalho de campo em Montes Claros (Projeto IABS: TCCE ICMBio/Ferro Puro: Compensação espeleológica). Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) e ao Instituto de Química – USP pela realização das análises de microespectroscopia Raman.

Esse trabalho é fruto de ações de muitas pessoas, que eu gostaria de agradecer nominalmente. Primeiro aos meus orientadores, Ivo e Luana, por acreditarem nesse trabalho e em mim. Obrigada pela atenção, paciência e dedicação, vocês me inspiram e me fazem acreditar que existe espaço para todos no mundo da pesquisa.

Ao Lucas Padoan (Rejeito) quem primeiro me apresentou esse tema e se aventurou em laboratórios, campos e viagens espeleológicas comigo durante minha iniciação científica. Foi uma honra trabalhar com você. Ao meu colega Tom Morita, pela realização do campo a Montes Claros, pelo acolhimento e conhecimentos transmitidos.

Meus agradecimentos ao relator, professor Patrício Muñoz, pelas grandes contribuições científicas neste trabalho. À Giselle Utida, pelo apoio constante no Lab Carste. Ao Isaac Jamil Sayeg pelas desafiadoras sessões de MEV, apoio e parceria desde minha iniciação científica. Ao Ronaldo “Capitão Caverna”, que nos recebeu de forma gentil em Montes Claros, revelando os mistérios da Gruta Lapa D’Água. Ao Evandro Pereira, que nos auxiliou no primeiro contato com a espectroscopia Raman. Pedro Augusto Santos da Silva e Joelma Lobo, da UFPA pelas lâminas petrográficas e as incríveis imagens de catodoluminescência.

Como também encerro minha graduação, não poderia deixar de agradecer às pessoas que estiveram ao meu lado durante esses seis anos.

À minha mãe, que me apoia desde pequena a ser quem eu quero ser! Eu sou porque você é. Ao Pedro Semêdo, que adotou Meg e Mona comigo e se tornou nosso companheiro das alegrias e sufocos!

Às minhas colegas da ENEGE e CEPEGE. Reconstruímos espaços e ideias lado a lado, e a nós mesmas (muitas vezes): Yasmin Godinho, Milena Torres, Alexandra Casagrande, Isabella Fabron, Maluzinha, Taís Queiroz, Karina Aquino.

Aos meus colegas das turmas 58 e 59, principalmente Jhesika Pena (Lilo), Luiz Athayde (Dilma), Hamde el Hage e Mariana Goldoni, nossos momentos ridos e vividos têm um lugar especial dentro de mim!

Aos meus amigos geólogos de Natal, Recife e adjacências. Muitas lições, risadas e caminhos trançados! Khalil Bow, Lua(na) Sousa, Caio (Cata) Tavares, Lara Gravina, Léo Amorim, Winston Holanda, Diniz Fonseca, Vanessa Vida. A vida tem mais sentido perto de vocês.

Ao Professor Paulo Boggiani pelo eterno acolhimento, você é um exemplo de empatia!
Aos funcionários do IGc-USP pelas trocas sobre música, política, e pelo companheirismo:
Bira, Marciano, André, Antônio e Zeca!

E por último, mas não menos importante, aos amigos da comunidade astenosférica, que tornaram o isolamento social um fardo menor: Rafa (Smeg), Niflyer, Pedro (Pepê), Nehi e Gabriel Góes. E à Érika Schumi, que me ensinou muito sobre a vida e a geologia durante nossa convivência. Muito obrigada!

*Nenhum homem é uma ilha isolada; cada homem é uma
partícula do continente, uma parte da Terra; se um
torrão é arrastado para o mar, a Europa fica
diminuída, como se fosse um promontório,
como se fosse a casa dos teus amigos
ou a tua própria; a morte de qualquer
homem diminui-me, porque sou
parte do gênero humano. E
por isso não perguntes
por quem os sinos
dobram; eles
dobram
por ti.*

(John Donne)

SUMÁRIO

1. Resumo	1
2. Abstract	2
3. Introdução	3
4. Metas e Objetivos	5
5. Trabalhos Prévios	6
5.1. Contexto geoespeleológico das áreas de estudo	6
5.1.1. Gruta Lapa D'Água	6
5.1.2. Gruta do Catão	7
5.2. Espeleotemas	8
5.3. Microbialitos	10
5.4. Biomineralização	11
5.5. Catodoluminescência, diagênese e luminescência em espeleotemas	11
5.6. Espectroscopia Raman e bioindicadores	12
5.7. Idades U-Th	13
6. Materiais e métodos	15
6.1. Microscopia petrográfica (MP)	15
6.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de raio-X (EDS)	15
6.3. Catodoluminescência (CL)	16
6.4. Espectroscopia Raman	16
7. Resultados	18
7.1. Ambientes de ocorrência	18
7.1.1. Salão das Pérolas da Gruta Lapa D'Água	18
7.1.2. Gruta do Catão	20
7.2. Macrofácies dos espeleotemas	21
7.2.1. Pérola	21
7.2.2. Crosta subaquática	23
7.3. Microfácies dos espeleotemas	25
7.3.1. Microestratigrafia da pérola	28
7.3.2. Possíveis estruturas biogênicas da pérola	29
7.3.3. Microestratigrafia da crosta subaquática	30
7.3.4. Possíveis estruturas biogênicas da crosta subaquática	31
7.4. MEV e EDS	31
7.4.1. Pérola	31
7.4.2. Crosta subaquática	33
7.5. Catodoluminescência e fases diagenéticas	34

7.5.1. Pérola	34
7.5.2. Crosta subaquática	35
7.6. Espectroscopia Raman	36
8. Discussão	40
8.1. Ambiente de formação dos espeleotemas	40
8.1.1. Salão das Pérolas	40
8.1.2. Gruta do Catão	41
8.2. Análise macrofaciológica dos depósitos e comparação com as idades U-Th	41
8.2.1. Pérola	41
8.2.2. Crosta subaquática	42
8.3. Classificação das microfácies	43
8.3.1. Pérola	43
8.3.2. Crosta subaquática	44
8.4. MEV: microestruturas e microfósseis	45
8.4.1. Pérola	45
8.4.2. Crosta subaquática	45
8.5. Espectroscopia RAMAN: tipos de matéria orgânica	45
9. Conclusões	47
10. Referências Bibliográficas	48

1. RESUMO

Crostras subaquáticas e pérolas de caverna com diâmetro de até 30 centímetros ocorrem em zona de penumbra da Gruta do Catão (BA) e Gruta Lapa D'Água (MG), respectivamente. Os espeleotemas apresentam morfologia externa anômala e laminações irregulares semelhantes a estromatólitos. Este trabalho apresenta uma caracterização do ambiente de ocorrência, da estrutura macroscópica dos depósitos e sua microestratigrafia. Para cada microfácies foram individualizadas possíveis estruturas biogênicas, investigadas através de microscopia petrográfica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Não foram encontrados microfósseis de bactérias formadoras de estromatólitos nas camadas micríticas, mas foram detectadas estruturas cristalinas relacionadas à biomineralização, e possíveis fósseis de cianobactérias nos poros da crosta subaquática. A caracterização química por catodoluminescência permitiu diferenciar quimicamente camadas micríticas com presença de material orgânico no cimento espático e as diferentes fases preenchendo os poros na crosta subaquática. Espectroscopia Raman [ER] foi realizada nas camadas mais opacas para a investigação da presença de matéria orgânica. Compostos moleculares foram caracterizados e foi possível diferenciar material orgânico de origem vadosa e àquele possivelmente relacionado à presença de microrganismos bentônicos *in situ*. Os espectros de ER possuem picos compatíveis com calcita, ácidos húmicos do solo, diferentes tipos de ácidos graxos e um deles apresenta sinal de querogênio (matéria orgânica alterada). A estrutura interna dos exemplares foi classificada de acordo com um guia de identificação de estromatólitos devido a sua semelhança com microbialitos. A caracterização dos espeleotemas em conjunto com idades U-Th previamente fornecidas permitiram a elaboração de modelos genéticos para espeleotemas únicos, e a sugestão do termo genético espeleomicrobialitos para caracterizá-los.

2. ABSTRACT

Gruta do Catão (BA) and Gruta Lapa D'Água (MG) caverns host subaqueous crusts and cave pearls with diameter up to 30 centimeters, respectively, in their twilight zones. These speleothems exhibit anomalous external morphology, and internal irregular lamination that resembles stromatolites. This work presents a characterization of the speleothems' occurrence within the caves, their macroscopic description, and detailed microstratigraphy. Possible biogenic structures were individualized within each microfabric and studied through petrographic microscopy and scanning electron microscope (SEM). No stromatolite-forming bacteria microfossils were found in micritic layers, although spore-like structures were found in the subaqueous crust's pores. SEM micrographs enabled the identification of different calcite habits, clay minerals, phosphate elongate rods, and weathering effect on the crystals. Cathodoluminescence chemical characterization enables distinguishing micritic organic layers from sparry cement and other multiple phases that fill the samples' pores. Raman Spectroscopy [RS] was used in the organic-rich micritic layers for the characterization of molecular compounds, and identification of the organic matter descendant from soil from possibly in situ benthic microorganisms' bioindicators. RS spectra show peaks compatible with calcite, humic acids from soil, different fatty acids, and kerogen (fossilized organic matter) in one of the samples. Speleothems' internal stromatolitic structure was classified according to a stromatolite identification guide due to its similarity to microbialites. The speleothem characterization elaborated in this work combined with previously provided U-Th ages allowed the formulation of genetic models for these unique speleothems.

3. INTRODUÇÃO

Cavernas abrigam diversas formas de espeleotemas, depósitos minerais secundários formados por reações físico-químicas a partir de minerais primários (Moore, 1952). Espeleotemas, principalmente estalagmites, são importantes registros paleoclimáticos continentais (Fairchild and Baker, 2012).

A formação de espeleotemas é geralmente atribuída a mecanismos de precipitação puramente inorgânicos, devido à baixa ou nenhuma disponibilidade de luz (Hill & Forti, 1997). No entanto, a presença de micro-organismos nestes ambientes e seu papel na formação de espeleotemas tem sido investigada por diversos autores nas últimas décadas (e.g. Northup and Lavoie, 2001; Banks et al., 2010; Bontognali et al., 2016).

Jones (2009) registrou quantidade expressiva de microrganismos filamentosos em pérolas encontradas na caverna *Old Man Village (Grande Caimã – América Central)*. Ao relacioná-las com a formação de camadas micríticas, o autor demonstrou que a origem dessas variedades é um produto integrado de processos biogênicos e abiogênicos. Melim et al. (2001) em seu estudo de *pool fingers*, espeleotemas subaquáticos encontrados na zona afótica da Hidden Cave - Novo México, identificaram camadas micríticas semelhantes às de microbialitos intercaladas com camadas espáticas de dentes de cão. Os autores identificam uma quantidade expressiva de microrganismos filamentosos em todo o espeleotema atribuindo aos mesmos a formação das camadas micríticas.

De forma semelhante aos trabalhos de Jones (2009) e Melim et al. (2001), este projeto investiga a gênese de dois diferentes espeleotemas nas grutas Lapa D'Água (Montes Claros – MG) e Gruta do Catão (São Desidério – BA). O primeiro refere-se a pérolas de caverna de diâmetro de até 30 centímetros (Silva et al., 2003) que recobrem represas de travertino na zona de penumbra da Gruta Lapa D'Água (Figura 1a). As pérolas possuem superfície rugosa, estrutura interna porosa com laminações irregulares, e intercalação de camadas micríticas avermelhadas e espáticas brancas. Suas grandes dimensões comparadas às pérolas normalmente encontradas em cavernas, e a semelhança de sua estrutura interna à de microbialitos, despertaram interesse para uma investigação sobre sua gênese. O segundo refere-se a crostas subaquáticas de aspecto rugoso e poroso que recobrem paredes, teto, e escarpas de dolina (Figura 1b). As crostas ocorrem em superfícies horizontais que remetem a um crescimento condicionado por variações do nível d'água em ambiente subaquático. Nos pórticos de entrada, as mesmas ocorrem projetadas para fora da caverna, sugerindo crescimento por fototropismo (Godinho, 2020). A estrutura interna do exemplar coletado é composta por laminações micríticas milimétricas, que compartilham características microfaciológicas com microbialitos.

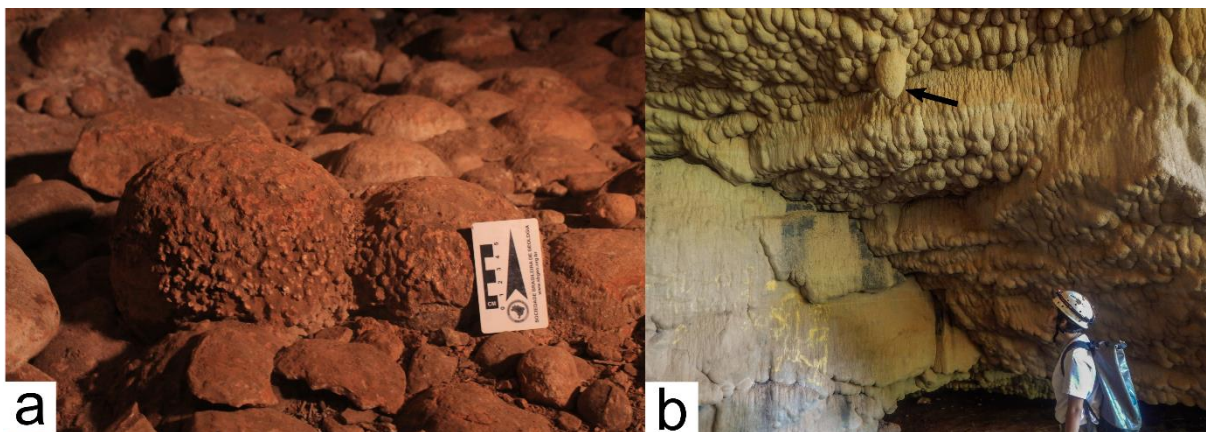


Figura 1: (a) pérolas de caverna que preenchem represas de travertino no piso do salão de entrada da Gruta Lapa D'Água (MG); (b) crostas subaquáticas nos pórticos de entrada da Gruta do Catão (BA), seta indica espeleotema semelhante a amostra estudada, fotografia: Lucas Padoan de Sá Godinho.

A compreensão dos fatores abióticos e bióticos que condicionam a formação destes exemplares é limitada. Os trabalhos anteriores restringem-se a registrar suas formas de ocorrência (Silva et al., 2003; Godinho, 2020). Neste contexto, o presente trabalho se propôs a investigar os fatores bióticos e abióticos que condicionaram a gênese das pérolas gigantes da Gruta Lapa D'Água e crostas de calcita subaquáticas da Gruta do Catão, variedades de espeleotemas inéditas no mundo.

Análises morfológicas (petrografia e microscopia eletrônica de varredura) resultaram no detalhamento e identificação de microfácies e estruturas biogênicas. Análises composicionais (espectroscopia Raman e catodoluminescência) proporcionaram detalhamento químico e molecular de diferentes microfácies observadas. Apesar de não terem sido encontrados microfósseis nas camadas micríticas, os dados químicos obtidos corroboram com a interpretação de que a formação dos espeleotemas possui fases associadas a precipitação inorgânica e fases subaquáticas com presença de diferentes tipos de compostos orgânicos. Os dados sustentam a discussão do papel biológico na formação dos espeleotemas estudados, sendo um possível registro de microbialitos continentais quaternários, desenvolvidos na zona de penumbra das grutas.

4. METAS E OBJETIVOS

Visando a compreensão dos fatores bióticos (e.g. presença de micro fósseis nas laminações, bioindicadores químicos, ácidos húmicos do solo), e abióticos (e.g. disponibilidade de água e seu pH, aporte de sedimentos, aporte de água de gotejamento (percolação vadosa no maciço carbonático), aporte de água fluvial, tempo e intemperismo) que condicionam a formação e conservação dos espeleotemas nos ambientes investigados aqui, esta pesquisa lista os seguintes objetivos: (i) caracterizar espeleotemas com relação ao ambiente de ocorrência, e descrição macro, meso e microscópica; (ii) investigar a composição molecular e elementar dos espeleotemas, utilizando técnicas espectroscópicas e de luminescência; (iii) identificar os compostos moleculares orgânicos presentes em cada um e atribuir suas fontes; (iv) elaborar modelos genéticos dos espeleotemas e reconstruir cenários possíveis para o paleoambiente das cavernas no momento da formação dos espeleotemas com base nas descrições feitas em (i), (ii) e (iii).

O trabalho tem como objetivos específicos a caracterização do ambiente de ocorrência dos espeleotemas; a elaboração de uma tabela microfasciológica com destaque para as estruturas biogênicas de cada uma (e.g. Baskar et al., 2016) e sua micro estratigrafia; a compreensão das diferentes fases diagenéticas com base na catodoluminescência (Eymard et al., 2020) e os estudos de luminescência em espeleotemas levantados por Shopov (2003); a caracterização molecular dos bioindicadores conservados nas camadas micríticas com base em espectros Raman da literatura (e.g. De Gelder et al., 2007; Khatibi et al., 2018); a elaboração de modelos genéticos dos dois espeleotemas; e a classificação dos depósitos com base no guia de descrição de estromatólitos no Atlas de Microbialitos (Fairchild et al., 2015).

5. TRABALHOS PRÉVIOS

5.1. Contexto geoespeleológico das áreas de estudo

5.1.1. Gruta Lapa D'Água

A gruta Lapa D'Água (MG 118), situada no Parque Estadual da Lapa Grande (MG), localiza-se a cerca de 8 quilômetros a noroeste do centro de Montes Claros (Figura 2). A caverna ocorre no contexto do Cráton São Francisco nos calcários da Formação Lagoa do Jacaré do Grupo Bambuí, sequência neoproterozoica do Supergrupo São Francisco (Souza et al., 2003). Sobre esta sequência, encontra-se uma sucessão cenozoica da Bacia Sanfranciscana, representada pelos arenitos do Grupo Urucuia (Souza et al., 2003).

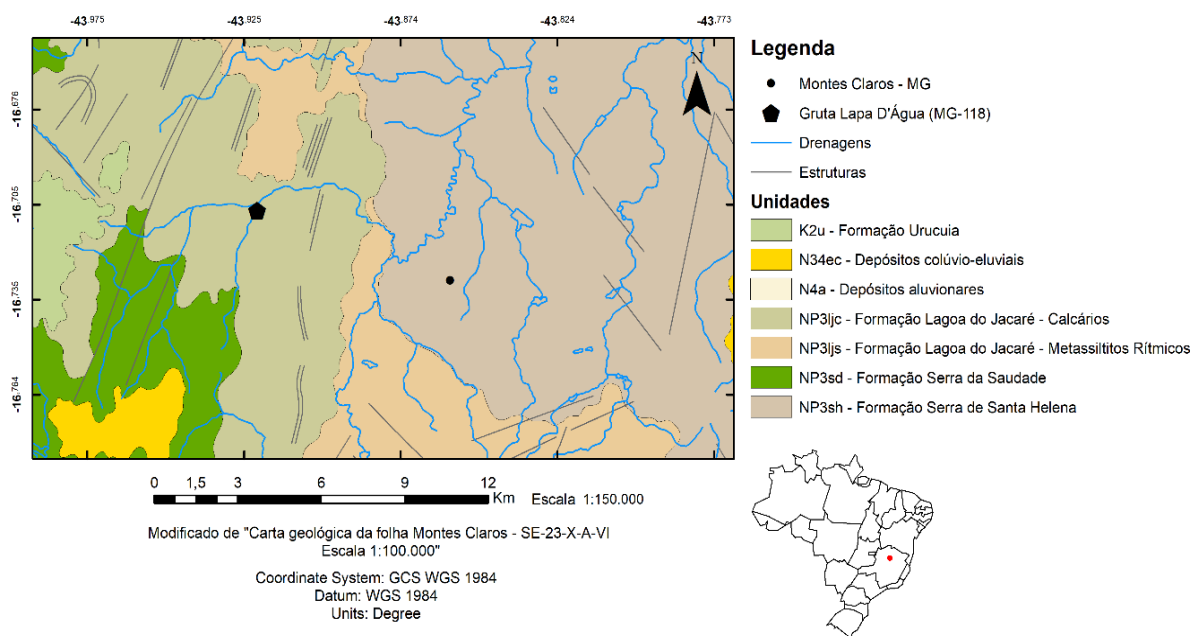


Figura 2: Mapa geológico 1:100000 da região de Montes Claros. Modificado de (Chaves e Andrade, 2014).

A caverna possui desenvolvimento horizontal de cerca de 1200 metros e 20 metros de desnível. A rocha predominante na caverna é um calcário deformado de coloração cinza escuro, e eixos de dobras parecem controlar o desenvolvimento de alguns condutos (Silva et al., 2003). Na parede sul do salão de entrada (Figura 3) ocorrem represas de travertinos de dois metros de altura, com acúmulo de pérolas em seu interior. Uma descrição detalhada do salão será apresentada nos resultados (Tópico 7. Resultados).

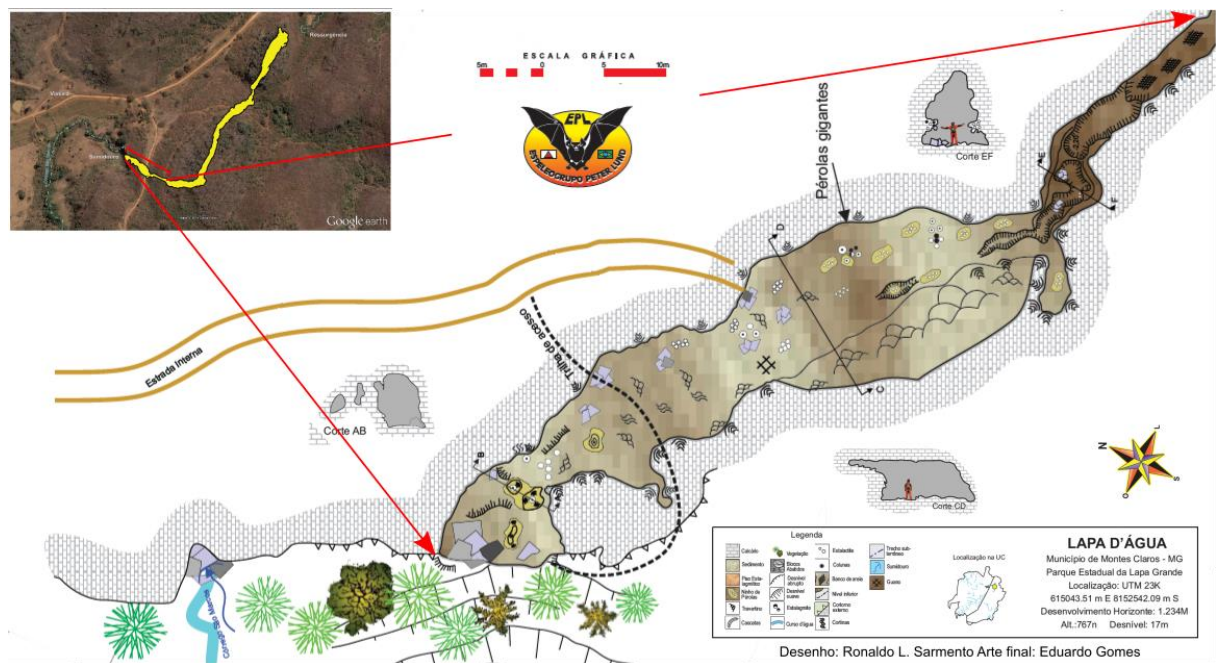


Figura 3: Planta do salão de entrada da Gruta Lapa D'Água. No canto superior esquerdo mostra projeção espacial da cavidade no terreno em sobreposição sobre a imagem de satélite. Acima da planta encontra-se indicada a escala. Planta modificada do Plano de Manejo do Parque Estadual da Lapa Grande (MG) concedido pelo Espelelo Grupo Peter Lund.

5.1.2. Gruta do Catão

A Gruta do Catão (BA 1585) está localizada no interior do Parque Municipal da Lagoa Azul, situado a aproximadamente 12 quilômetros do centro urbano de São Desidério (Figura 4). A caverna ocorre nos carbonatos da Formação São Desidério, contexto semelhante ao da Lapa D'Água: no Cráton São Francisco, com carbonatos do Grupo Bambuí sobrepostos pelos arenitos do Grupo Urucuia (Souza et al., 2003).

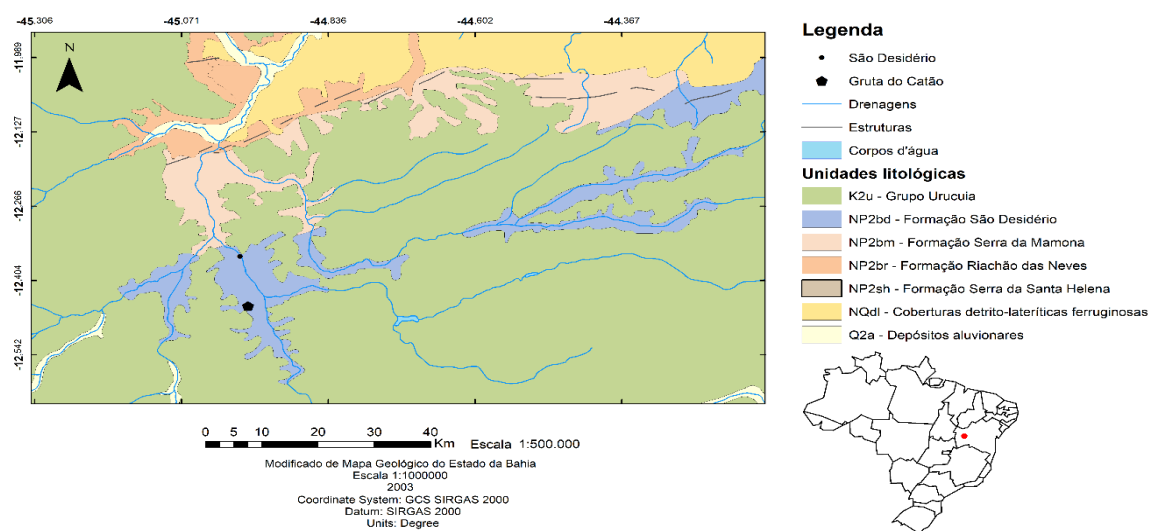


Figura 4: Mapa geológico 1:500000 da região de São Desidério, contexto da Gruta do Catão. Modificado de Souza et al. (2003).

A caverna apresenta duas entradas amplas que ocorrem no fundo de duas dolinas de abatimento alongadas, e desenvolve abaixo do maciço rochoso que separa as duas dolinas. A gruta forma um conduto retilíneo com 60 m de largura, 160 metros de desenvolvimento horizontal e 2,5 a 3 m de desnível (Figura 5), e devido a sua curta extensão não apresenta zona afótica. Seu chão é recoberto por solo argiloso entalhado pelo canal do rio João Rodrigues (Godinho, 2020).

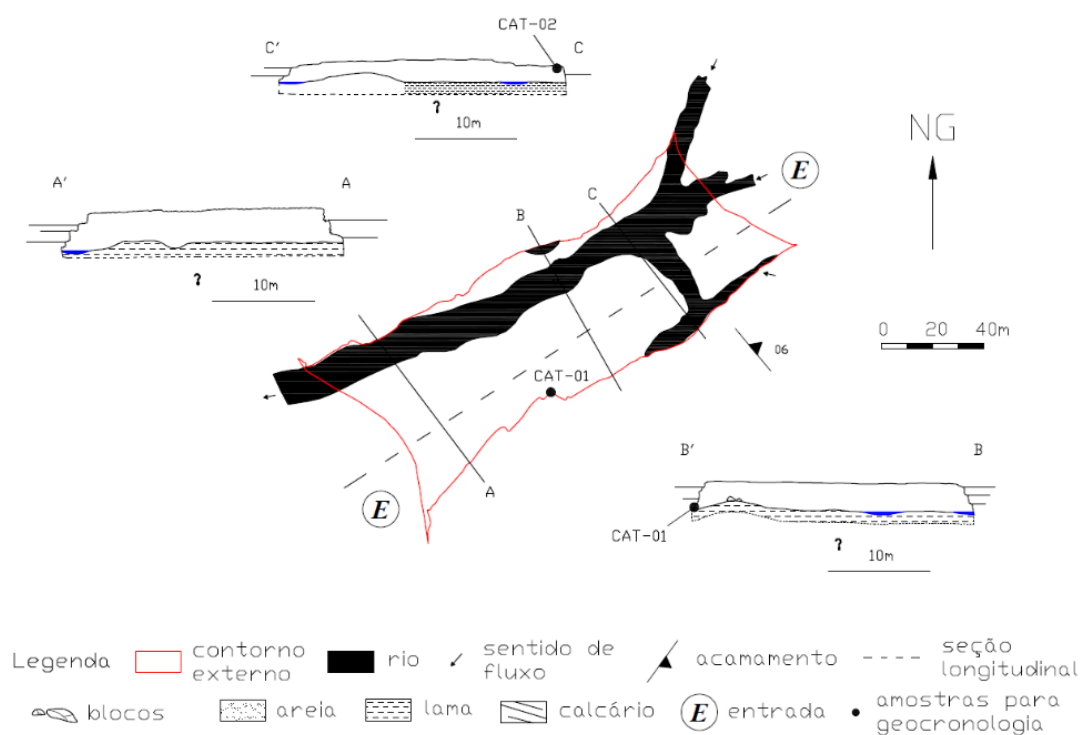


Figura 5: Mapa geológico em planta e seções transversais da gruta do Catão. Local de coleta do espeleotema CAT-02 indicado na seção C-C'. Retirado de Godinho (2020), topografia da planta cedida pelo Grupo Bambuí de Pesquisas Espeleológicas (GBPE).

A morfologia dos condutos é uma importante ferramenta para compreensão da relação dos espeleotemas estudados com outros espeleotemas, sedimentos fluviais, distribuição de luz e possíveis fontes de gotejamento nas grutas.

5.2. Espeleotemas

O principal processo de precipitação de carbonatos em cavernas ocorre devido a um zoneamento nas regiões cársticas. Esse zoneamento é controlado pela acidez da solução que percola no solo e deságua na caverna (Fairchild & Baker, 2012). O zoneamento pode ser expresso através da pressão parcial de dióxido de carbono (P_{CO_2}): quando há altos índices de P_{CO_2} , há maior acidez e mais CO_2 em solução; quando os índices são menores, a solubilidade

de CO₂ na solução diminui estimulando a desgaseificação da solução (Fairchild & Baker, 2012). No solo acima da caverna as soluções aquosas possuem maior P_{CO2}, e quando atingem a atmosfera da cavidade, a P_{CO2} diminui, causando a precipitação de diferentes tipos de espeleotemas de CaCO₃ através da equação I:



Este trabalho utiliza os conceitos de tipos, subtipos e variedades de espeleotemas elucidados por Hill & Forti (1997). Os autores definem tipos de espeleotema como “um grupo ou categoria de espeleotemas que compartilham uma morfologia em comum e origem diferente”. Subtipos são definidos como exemplares estruturalmente semelhantes ao tipo, mas com origem diferente o suficiente para produzir elementos estruturais adicionais. Variedades são exemplares que possuem estrutura equivalente ao tipo, mas com variações morfológicas atribuídas às diferenças em fatores como fluxo de água, cor ou cristalinidade (Hill & Forti, 1997). A seguir, são apresentados os tipos de espeleotemas estudados neste trabalho.

Jones (2009) define pérola de caverna (*cave pearl*) como um termo não genético que descreve um tipo de espeleotema que ocorre na forma de concreções (pisólitos) arredondadas não presas ao substrato, encontradas em represamentos de água (*cave pools*), onde grãos são recobertos por precipitação de minerais (Figura 1). A precipitação de minerais ocorre em ambiente subaquático em represas de travertino (*rimstones*), e é controlada pelo nível e fluxo d'água, variações temporais e propriedades físico-químicas da solução percolante (Jones, 2009).

Canudos de calcita (*calcite soda-straws*) são uma variedade de estalactite com morfologia tubular subvertical, composta por um canal central e paredes de espessura que varia entre 100 e 300 µm (Fairchild and Baker, 2012). A variedade é típica de gotejamento lento, e forma-se a partir de cristalização induzida por desgaseificação nas margens de gotas (Maltsev, 1998).

Coraloide (*coralloid*) é o termo utilizado para descrever o tipo de espeleotema que engloba variedades morfológicas nodulares, globulares, e botroidais, sejam elas subaéreas ou subaquosas (Hill & Forti, 1995). As variedades subaéreas podem desenvolver-se a partir de mecanismos distintos gerados pela precipitação de minerais a partir de finas lâminas d'água (Hill & Forti, 1997).

Há ainda exemplares que podem ser compostos por diferentes tipos de espeleotema, que registram sucessivas mudanças de ambientes em salões, galerias e condutos (e.g. Bontognali et al., 2016), e que guardam informações sobre o desenvolvimento da caverna e mudanças climáticas em escala regional.

O contexto de formação de variedades de espeleotema, assim como os mecanismos químicos e físicos que levam à precipitação de carbonato em cavidades subterrâneas auxiliam a entender o modelo genético de cada um nas grutas estudadas, e como microrganismos possivelmente estiveram presentes em sua formação.

5.3. Microbialitos

Microbialitos são depósitos organossedimentares formados a partir da interação de microrganismos bentônicos com sedimentos lacustres ou marinhos plataformais formando esteiras microbianas (Burne and Moore, 1987). Este tipo de forma de vida predominou na superfície terrestre no período entre 3,5Ga e 500-600 Ma, e são registros geológicos significativos no estudo da evolução da vida terrestre (Fairchild et al., 2015).

Dentro das esteiras microbianas ocorre um zoneamento ecológico, onde as zonas são designadas pela forma com que os microrganismos predominantes obtêm energia. Próximo à superfície ocorrem zonas comumente habitadas por organismos fotossintetizantes, e os que fazem respiração aeróbica, passando para o interior onde há fotossintetizantes anaeróbicos, redutores de sulfato e os metanogênicos (Fairchild et al., 2015).

Cianobactérias fotossintetizantes são as principais responsáveis nas esteiras pela retirada de CO₂ do meio externo e deslocamento da equação I para a esquerda (Dupraz et al., 2009). Apesar da precipitação de carbonato dentro da esteira depender do balanço entre as atividades metabólicas de todos os microrganismos que vivem na esteira, cianobactérias têm notável capacidade de absorção de carbono do meio, a exemplo da taxa de 5 gramas por metro quadrado por dia em esteiras estudadas por Jørgensen (2001). Além disso, a matriz das esteiras possui carga negativa, servindo como sítio de nucleação de íons positivos (e.g. Ca²⁺, Fairchild et al., 2015).

O papel da biomineralização em microbialitos pode ser entendida como a organomineralização bio-ativa ou bio-induzida, responsável pela formação das microfácies a partir de comunidades microbianas bentônicas (Burne and Moore, 1987). Os autores atribuem o crescimento ativo destas comunidades (e.g. estruturas celulares, polímeros extracelulares) e a assimilação de materiais inorgânicos na matriz orgânica, como principais mecanismos de desenvolvimento das esteiras microbianas.

A organomineralização *sensu lato*, como apresentada por Dupraz et al. (2009) refere-se aos processos de precipitação mineral não selecionada em uma matriz orgânica onde a mineralização pode ou não ser geneticamente controlada, como no caso da biomineralização. A organomineralização pode ser ativa (bio-induzida) ou passiva (bio-influenciada). No caso da organomineralização bio-induzida, as atividades metabólicas induzem as condições de precipitação mineral, como observado no processo de biomineralização de sílica em archaeas anaeróbicas metanotróficas (Chen et al., 2014). Já no caso da organomineralização bio-influenciada, fatores externos controlam a precipitação mineral Dupraz et al. (2009), como observado no metabolismo de bactérias formadoras de microbialitos, que induzem a precipitação de carbonatos (Konhauser and Riding, 2012).

O reconhecimento dos mecanismos de interação das comunidades microbianas bentônicas com sedimentos, e das formas biológicas de precipitação de carbonato são chaves

fundamentais para entender como essas comunidades teriam se desenvolvido em piscinas em cavernas, participando da formação de espeleotemas.

5.4. Biomineralização

Durante eventos tectônicos e mudanças ambientais, muitos minerais foram liberados em larga escala na biosfera, impactando tanto a química dos oceanos, bem como a vida que se originou e se desenvolveu nesse contexto (Zhuravlev and Wood, 2008; Cordani et al., 2020). Parte destes elementos são considerados biominerais, que promovem maior resistência de paredes celulares de organismos que se originaram precocemente na história da Terra (Lowestam and Weiner, 1989; Vermeij, 1989).

A biomineralização surge como o produto da interação entre estes organismos e determinados minerais (Lowestam and Weiner, 1989). Embora seja um processo comumente reconhecido entre animais (Wood, 2011), esta é uma adaptação evolutiva comum aos três domínios da vida, incluindo organismos unicelulares pertencentes à Archea (Chen et al., 2014), Bacteria (Konhauser and Riding, 2012) e Eukarya (Moraes et al., 2017).

Os caminhos fisiológicos que levaram os organismos a utilizar minerais na formação de partes duras foram moldados pela seleção natural através do tempo geológico (Knoll, 2003). Já as razões que desencadearam esta adaptação evolutiva ainda são debatidas, mas passam pela necessidade dos primeiros organismos (eg. bactérias) de se livrarem do excesso de determinados elementos no interior do citoplasma (Vermeij, 1989). Neste caso, os organismos teriam metabolizado o excesso de determinados elementos, secretando-os na forma de uma parede mais rígida, o que teria dado origem à biomineralização (Brasier and Hewitt, 1979). Como exemplo, a calcificação nas espécies microbianas isoladas por Banks et al. (2010) é um mecanismo fisiológico de remoção de Ca^{2+} do meio intracelular, ligado diretamente à formação de coraloides em uma caverna em Kentucky – EUA.

5.5. Catodoluminescência, diagênese e luminescência em espeleotemas

Catodoluminescência (CL) se baseia na emissão de fótons de um material sólido que são bombardeados com um feixe de elétrons (Götze et al., 2002a). O fenômeno de emissão de energia no espectro da luz visível é conhecido como luminescência, que pode ser induzido por uma variedade de processos (e.g. biológicos, bioluminescência; atrito mecânico, triboluminescência; calor termoluminescência; Pagel et al., 2000).

A irradiação de elétrons na matéria gera um aumento no estado de excitação do material, que, ao retornar para seu estado inicial, pode emitir fótons em diferentes comprimentos de onda. Os fatores que influenciam a intensidade e comprimento de onda da CL incluem a presença de defeitos cristalinos; a presença e concentração de elementos traço e a emissão da luminescência do próprio mineral (Edwards and Lee, 2014). Entre suas principais aplicações estão a separação quantitativa de diferentes espécies minerais (Barbin,

2000); identificação de zoneamento em zircões (Kempe et al., 2000); de microestruturas em cristais (Milliken and Laubach, 2000) e de diferentes gerações minerais (Ding et al., 2019).

Os minerais carbonáticos, investigados em seções finas e polidas, são particularmente propensos à luminescência (Marshall, 1988). A aplicação da CL em carbonatos permite a identificação da assembleia mineral, do conteúdo fossilífero (quando existe) e de estruturas. Neste caso, a CL auxilia na compreensão dos processos diagenéticos que podem alterar a composição original de calcários, bem como na indicação da variação das concentrações dos elementos traços nos fluidos intraformacionais (Frimmel, 2009). Também é possível investigar quais foram as condições oxidantes e redutoras durante o processo de deposição/diagênese, através da distribuição dos elementos Fe e Mn (Götze et al., 2002a). A técnica foi utilizada no estudo de microbialitos recentes como ferramenta para estudar diferentes fases de mineralização no processo de litificação de esteiras microbianas vivas (Eymard et al., 2020).

Shopov (2004) atribui seis fontes principais de luminescência em espeleotemas: duas relacionadas a incorporação de novos íons à estrutura e vacâncias na rede cristalina; íons que sensibilizam a luminescência destes íons incorporados; inclusões de outros minerais, fluidos ou gás; e de moléculas, íons ou radicais adsorvidos na rede cristalina. Para os compostos adsorvidos, a luminescência pode ser atribuída a compostos inorgânicos (como urânio UO_2^{2+}) ou orgânicos. As principais fontes de luminescência por matéria orgânica nos espeleotemas são o solo e os caminhos específicos sobrejacentes através do epicarste e da zona vadosa (Brennan and White, 2013). Os compostos comumente encontrados associados são sais de cálcio de ácidos fúlvicos, húmicos, ou ácidos huminomelânicos, e ésteres orgânicos (Shopov, 1997, 2004).

O reconhecimento das fontes de luminescência em carbonatos e espeleotemas é útil para identificação de diferentes fases deposicionais e diagenéticas nas amostras estudadas, e na interpretação das possíveis fontes das diferentes feições luminescentes encontradas.

5.6. Espectroscopia Raman e bioindicadores

A espectroscopia Raman (ER) é uma técnica que informa a composição molecular do que está sendo investigado. É baseada no efeito de espalhamento inelástico de um feixe monocromático de luz (tipicamente um laser 633 nm e 532 nm), que excita as moléculas presentes na amostra (Marshall and Marshall, 2014). Como resultado, cada molécula vibra em uma determinada frequência (efeito Raman vibracional), e emite uma radiação inelástica que é captada e analisada por um detector que informa a identidade dos compostos presentes na amostra (Sala, 2008; Marshall and Marshall, 2014).

Por ser um procedimento não destrutivo e sensível a matéria carbonosa e pigmentos biogênicos, a técnica é especialmente útil para a identificação de compostos moleculares específicos, orgânicos e inorgânicos (Marshall and Marshall, 2014; Foucher, 2019). Para cada tipo de material analisado, há comprimentos de onda favoráveis para otimização dos

resultados. Lasers com comprimento de onda de 200 a 700 nm podem gerar luminescência e espalhamento de ressonância Raman (RR), sendo os lasers com mais de 700 nm os mais indicados para o estudo de bioindicadores (Foucher, 2019).

A compreensão da composição molecular nas fases de crescimento dos espeleotemas auxilia na descrição e diferenciação do desenvolvimento inorgânico com possíveis fases de interação orgânica.

5.7. Idades U-Th

Idades U-Th da pérola gigante e da crosta carbonática são apresentadas na Tabela 1. As idades da crosta foram obtidas em Godinho (2020), e da pérola foram obtidas por Nicolás Misailidis Strikis, junto ao laboratório de geocronologia do departamento de geociências da Universidade de Minnesota, EUA. Somente as idades com erro inferior a 10% são consideradas no trabalho.

A pérola apresenta idades relativas ao fim do Pleistoceno e a crosta carbonática apresenta idades relativas ao Holoceno.

As idades dos espeleotemas permitem relacionar eventos paleoclimáticos a eventos de seca e enchentes dentro das cavernas estudadas, além de permitir correlações com taxas de crescimento em microbialitos modernos. Estes eventos têm relação direta com o desenvolvimento morfológico dos depósitos e de suas diferentes microfácies.

Tabela 1: Idades U-Th obtidas para a formação dos espeleotemas. Modificado de (Godinho, 2020) e comunicação pessoal de Nicolás M. Strikis.

²³⁰Th dating results. The error is 2σ error.

Sample Number	²³⁸ U (ppb)	²³² Th (ppt)	²³⁰ Th / ²³² Th (atomic x10 ⁻⁶)	δ ²³⁴ U* (measured)	²³⁰ Th / ²³⁸ U (activity)	²³⁰ Th Age (yr) (uncorrected)	²³⁰ Th Age (yr) (corrected)	δ ²³⁴ U _{initial} ** (corrected)	²³⁰ Th Age (yr BP)*** (corrected)	Error (%)
PG-28	199 ±0	27969 ±560	113 ±2	586.4 ±1.8	0.9586 ±0.0082	94035 ±1208	91691 ±2040	760 ±5	91,628 ±2040	2.23%
PG-55	170 ±0	16472 ±330	163 ±3	477.4 ±1.9	0.9537 ±0.0024	105002 ±480	103272 ±1312	639 ±4	103,209 ±1312	1.27%
PG-62	139 ±0	2928 ±59	740 ±15	437.3 ±1.9	0.9471 ±0.0021	108944 ±467	108557 ±540	594 ±3	108,494 ±540	0.50%
PG-91	86 ±0	6535 ±131	203 ±4	439.0 ±1.7	0.9411 ±0.0028	107596 ±558	106193 ±1136	592 ±3	106,130 ±1136	1.07%
CAT-02-1	3200.7 ±5.7	13043 ±262	209 ±4	488.3 ±1.8	0.0516 ±0.0002	3844 ±18	3765 ±59	493 ±2	3698 ±59	1.60%
CAT-02-3	1657.5 ±11.6	23237 ±493	44 ±1	578.1 ±5.7	0.0373 ±0.0003	2607 ±24	2349 ±184	582 ±6	2282 ±184	8.06%
CAT-02-8	3499.4 ±24.0	9259 ±195	374 ±8	494.7 ±5.2	0.0601 ±0.0005	4463 ±39	4412 ±53	501 ±5	4344 ±53	1.22%
CAT-02-9	2455.5 ±13.2	17279 ±358	123 ±3	461.9 ±4.5	0.0526 ±0.0004	3987 ±30	3847 ±103	467 ±5	3779 ±103	2.73%

U decay constants: $\lambda_{238} = 1.55125 \times 10^{-10}$ (Jaffey et al., 1971) and $\lambda_{234} = 2.82206 \times 10^{-6}$ (Cheng et al., 2013). Th decay constant: $\lambda_{230} = 9.1705 \times 10^{-6}$ (Cheng et al., 2013).

* $d^{234}U = ([^{234}U/^{238}U]_{\text{activity}} - 1) \times 1000$. ** $d^{234}U_{\text{initial}}$ was calculated based on ²³⁰Th age (T), i.e., $d^{234}U_{\text{initial}} = d^{234}U_{\text{measured}} \times e^{1234 \times T}$.

Corrected ²³⁰Th ages assume the initial ²³⁰Th/²³²Th atomic ratio of $4.4 \pm 2.2 \times 10^{-6}$. Those are the values for a material at secular equilibrium, with the bulk earth ²³²Th/²³⁸U value of 3.8. The errors are arbitrarily assumed to be 50%.

***B.P. stands for "Before Present" where the "Present" is defined as the year 1950 A.D.

6. MATERIAIS E MÉTODOS

Os ambientes de ocorrência dos dois espeleotemas foram observados em trabalhos de campo. A microscopia petrográfica (MP) foi ferramenta para identificação da sequência de microfácies e identificar possíveis feições biológicas em cada uma. As microfácies mais promissoras de cada espeleotema foram investigadas através da microscopia eletrônica de varredura (MEV). A catodoluminescência (CL) também foi aplicada, visando a descrição da composição e das fases diagenéticas das amostras investigadas, bem como para compreender quais foram as condições oxidantes e redutoras durante o processo de deposição/diagênese, com base na distribuição de elementos geradores ou inibidores de luminescência (Götze et al., 2002; Shopov, 2004). A técnica espectroscópica vibracional Raman [ER] foi aplicada visando responder questões referentes à contribuição de matéria orgânica provenientes do solo e potencialmente referentes a comunidades microbianas participantes de bioconstruções como microbialitos (Marshall and Marshall, 2014; Anderson et al., 2021).

A seguir, são detalhados os critérios para seleção das amostras, os equipamentos e programas utilizados para obtenção e processamento dos dados em cada uma das etapas de trabalho.

6.1. Microscopia petrográfica (MP)

A petrografia foi utilizada para identificação de microfácies, microtexturas, e feições biogênicas dos depósitos em planos transversais e longitudinais. Foram feitas 18 lâminas delgadas, 8 da pérola e 10 da crosta. Duas lâminas da crosta foram posteriormente polidas para investigação via catodoluminescência. As amostras foram inicialmente preparadas no Laboratório de Sistemas Cársticos do IGc-USP com serra diamantada. As lâminas da crosta foram preparadas com impregnação no laboratório de laminação do IGc-USP, enquanto as lâminas provenientes da pérola foram preparadas sem impregnação na Universidade do Pará (UFPA).

A coleção de lâminas foi analisada no IGc-USP, no Laboratório Didático de Microscopia Petrográfica (LDMP) em microscópios petrográficos Olympus BXP-40. Micrografias foram obtidas no Laboratório de Microscopia Petrográfica (LMP) em um microscópio Olympus BXP-50 e no Laboratório de Paleontologia em um microscópio Leica DM750 P equipado com uma câmera Leica MC 170 HD, ambos com sistema fotomicrográfico digital.

6.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva de raio-X (EDS)

As amostras para as análises foram selecionadas nas microfácies com as camadas micríticas mais bem preservadas nas duas amostras. Elas foram retiradas dos espeleotemas

coletados com auxílio de alicate, e as superfícies frescas foram fotografadas no Laboratório de Petrografia Sedimentar do IGc-USP utilizando uma câmera Leica MC170HD acoplada a uma Lupa binocular Carl Zeiss – Stemi SV.11, com iluminadores de luz refletida.

MEV e EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) foram realizados no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental do IGc-USP. As amostras foram recobertas por carbono e ouro. A máquina utilizada para recobrimento de ouro foi uma Sputter Coater K550 da marca Emitech, England. O MEV utilizado é um LEO440i da marca LEO Electron Microscopy Ltd, England. O EDS é com detector de estado sólido Si (Li) operando com o software Inca da marca Oxford Instruments Ltd., England. A tensão do feixe de elétrons utilizada foi de EHT = 20kV, a distância de trabalho (WD) variou de 8 a 25 mm, e a corrente foi de 43 a 561 pA. As condições iniciais foram alteradas de acordo com os objetivos.

6.3. Catodoluminescência (CL)

A luminescência dos materiais foi analisada espacialmente através do imageamento óptico de CL. Para isso, foram preparadas quatro lâminas polidas na UFPA, duas em corte longitudinal, e duas em corte transversal.

As imagens foram obtidas no Laboratório de Catodoluminescência da UFPA usando em um microscópio Leica DM 4500 P LED com uma câmera Leica MDC e um CL 8200 Mk5-2 acoplados. Os dados de CL foram obtidos com feixe de elétrons de corrente de 260 a 384 μ m, voltagem com aceleração constante de 15.5kV, e 12.5 a 18.0 s de exposição. O contraste das imagens foi digitalmente corrigido para maior destaque das feições.

6.4. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman (ER) nas lâminas petrográficas da crosta carbonática (i2, i4, i6) foi realizada no Laboratório Nacional de Luz Síncroton em Campinas, SP. O equipamento utilizado foi um micro-Raman Renishaw inVia, com uma objetiva de 50X e um laser com comprimento de onda de excitação de 532 nm, 633 nm e 785 nm e potência de 5%. A potência escolhida foi baixa, pois evita a formação de espectros falsos derivados da queima do material investigado.

Para a pérola, na lâmina petrográfica PER-12, análises de microespectroscopia Raman foram realizados no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) usando microscópio Raman Horiba. Os experimentos foram realizados usando laser de comprimento de 785 nm visando evitar o fenômeno de fotoluminescência. A configuração do instrumento implicou usar potência de 25% (~25 mW) e objetivo de 100x determinando um feixe de diâmetro ~2 – 3 micrometros na superfície da amostra. Cada análise pontual foi realizada em intervalo de tempo de 25s incluindo duas acumulações em intervalo espectral entre 100 e

2000 cm⁻¹ permitindo registrar as feições espectrais de fases minerais e moléculas orgânicas presentes na amostra.

Os espectros obtidos foram tratados usando o modo de teste do programa *Spectragryph* v1.2.15. Ajustes iniciais de *baseline* foram realizados individualmente para cada espectro utilizando curvas adaptativas e deslocamentos variáveis, Ajustes de *smooth* foram realizados para suavização das curvas, as novas curvas foram obtidas a partir da média entre dois valores em função retangular. Os picos foram identificados utilizando a ferramenta de identificação do programa, com diferentes valores de proeminência e altura inicial de 5%. Alguns picos foram selecionados manualmente. Quatro espectros mais representativos foram selecionados entre as amostras (dois para cada espeleotema).

As fases minerais foram identificadas através do algoritmo de identificação do *Spectragryph*. O algoritmo opera a partir de semelhança de espectros, e retorna os dados em porcentagem de semelhança com os espectros das bases de dados. A base de dados utilizada para comparação foi a base de dados do projeto RRUFF da Universidade do Arizona (5185 espectros Raman de 1677 minerais). Os picos não identificados nesta base de dados foram procurados manualmente na *Romanian Database of Raman Spectroscopy*.

Os picos não identificados como fases minerais foram manualmente listados e seus picos foram comparados aos picos muito fortes e fortes dos trabalhos de Liang et al. (1999) e Gázquez et al. (2012) para ácidos húmicos de diferentes fontes e espeleotemas; Khatibi et al. (2018) para picos de querogênio com diferentes maturidades diagenéticas; e biomoléculas em De Gelder et al. (2007). As referências utilizadas para caracterização dos demais picos estão listadas no Tópico 7.6.

As curvas dos compostos moleculares de De Gelder et al. (2007) utilizadas para comparação visual foram digitalizadas através da ferramenta de digitalização do *Spectragryph*, e suas dimensões foram ajustadas para melhor comparação utilizando as ferramentas de manipulação de espectros do programa.

7. RESULTADOS

7.1. Ambientes de ocorrência

O espeleotema estudado da gruta do Catão ocorre na zona de penumbra, região onde a incidência de luz é indireta. Já as pérolas da gruta Lapa da Água ocorrem desde a zona de penumbra até a zona afótica, região sem incidência de luz. As pérolas encontram-se inativas e exibem feições erosivas, enquanto a crosta, no momento da coleta, apresentava gotejamento ativo.

A seguir, são apresentadas caracterizações morfológicas do Salão das Pérolas da Gruta Lapa D'Água e do conduto único da Gruta do Catão, onde ocorrem os espeleotemas estudados.

7.1.1. Salão das Pérolas da Gruta Lapa D'Água

O Salão das Pérolas é o salão de entrada da Gruta Lapa D'Água (Figura 6). Nele, a entrada da luz solar é bloqueada por colunas, estalactites e estalagmites que ocorrem na entrada da gruta. No lado direito do salão ocorre um travertino contínuo de 3 metros de altura (Figura 6a). Na base do travertino ocorrem pérolas de caverna de diâmetro variável entre 2 e 10 centímetros (Figura 6b), que aumentam à medida que se aproximam da parede esquerda do conduto (Figura 6c), podendo atingir até 30 centímetros de diâmetro.

A parede superior esquerda do salão é representada pelo calcário da Formação Lagoa do Jacaré, e na parte inferior dominam crostas carbonáticas subaquáticas de aspecto friável, com aspecto botrioidal (Figura 6c). A crosta também é presente na base do travertino. A ocorrência das crostas é delimitada na parte superior por um nível horizontal, que as separa da rocha encaixante da caverna. O teto do salão é marcado pela presença de estalactites e cortinas (algumas com gotejamento ativo), e coraloides, que ocorrem principalmente em fraturas.

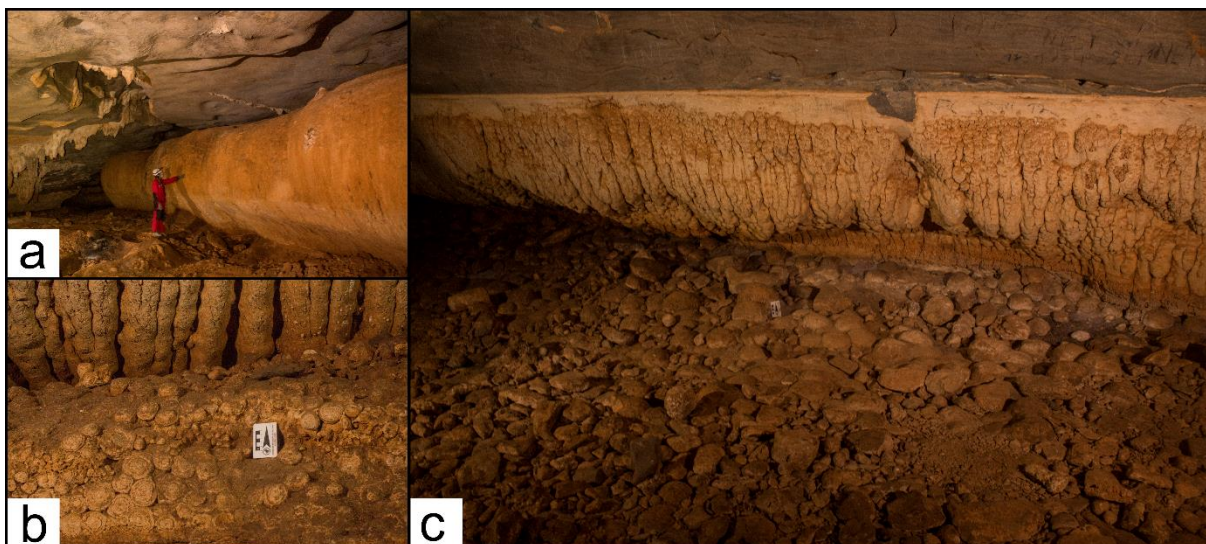


Figura 6: (a) represa de travertino com 3 m de altura e 20 m de comprimento que ocorre no lado direito do Salão das Pérolas, de quem olha para o fundo do salão; teto com estalactites e cortinas nas fraturas; **(b)** base da represa de travertino, abaixo pérolas de 2 a 10 centímetros de diâmetro; **(c)** parede esquerda do conduto, calcário encaixante da caverna (cinza) também exposto na parte superior; linha horizontal marca topo das crostas subaquáticas de hábito botrioidal; no chão, pérolas de caverna de até 30 centímetros e clastos.

A represa de travertino ocorre por cerca de 20 metros ao longo do conduto, dando acesso, do lado direito, às crostas subaquáticas sobrepondo um estrato de 50 centímetros de pérolas com 8 a 12 centímetros de diâmetro cimentadas com sedimento detrítico calcificado (Figura 7a). Na parede do lado direito, assim como na base do grande travertino, é possível identificar uma superfície horizontal erosiva, que expõe a estrutura das crostas subaquáticas e o estrato das pérolas (Figura 7a).

No salão de entrada da gruta há trechos onde ocorreram antigas escavações em busca de salitre. Estas escavações expuseram a estratigrafia do piso do salão, que possui da base para o topo: (i) argilito intercalado com crostas carbonáticas brancas e friáveis; (ii) paraconglomerado fino, mal selecionado, com clastos angulosos de carbonato, quartzo, e calcário com gradação positiva da base para o topo; (iii) sobre o paraconglomerado, um ortoconglomerado de pérolas de caverna, com 60 centímetros de espessura e pérolas de tamanho variado. O estrato das pérolas possui crostas carbonáticas intercaladas (Figura 7b).

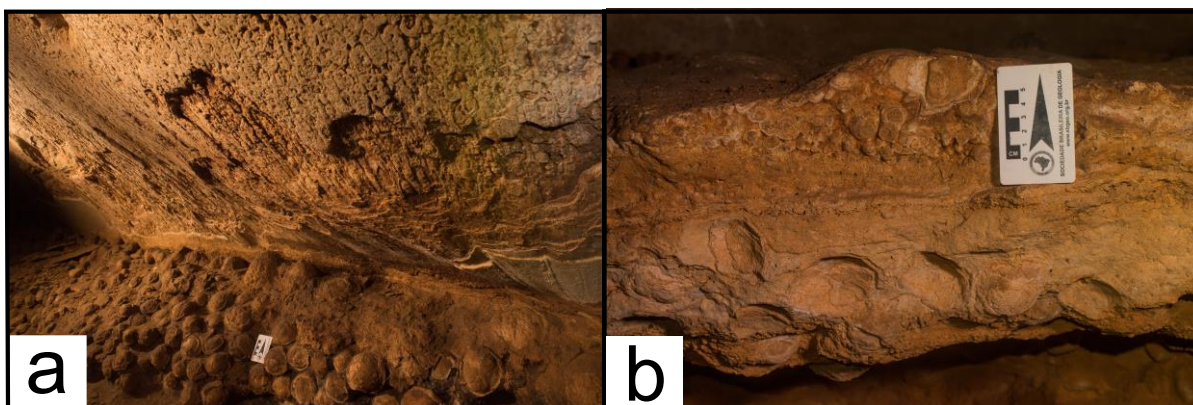


Figura 7: (a) parede do lado direito do conduto, recoberta por crostas subaquáticas sobre estrato de pérolas, ambos erodidos; (b) estrato das pérolas exposto por escavação de salitre, é possível distinguir pérolas de tamanhos distintos, e as crostas carbonáticas responsáveis pelo seu represamento.

A estratigrafia interna da pérola detalha os eventos que ocorreram durante sua formação e serão apresentados nos Tópicos 7.2. e 7.3. Micro

7.1.2. Gruta do Catão

A Gruta do Catão se apresenta num conduto de 160 metros de comprimento. Suas duas entradas são bem iluminadas e adornadas por crostas subaquáticas que se desenvolvem para o exterior e podem atingir até 6 metros de comprimento, formando espeleotemas com morfologia semelhante a fitocarste (biocarste), (Figura 8a), aqui denominadas línguas de caverna. O teto do conduto possui padrão escalonado resultante do abatimento de blocos, que podem ser encontrados em meio aos bancos de areia e argila no piso da gruta.

As crostas também estão presentes no interior da gruta, acompanhando linhas horizontais condicionadas por períodos do nível da água em variadas posições. No interior da gruta, elas possuem superfície irregular e porosa, com aspecto botrioidal e coloração marrom claro e bege. Além de recobrirem paredes e teto, elas também ocorrem recobrindo espeleotemas subaéreos, que é o caso da amostra CAT-02, exemplar da crosta coletado e estudado neste trabalho (Figura 8b, c). O local de coleta da amostra foi escolhido fora do roteiro turístico da gruta, que faz parte do Parque da Lagoa Azul, e está indicado na Figura 5.

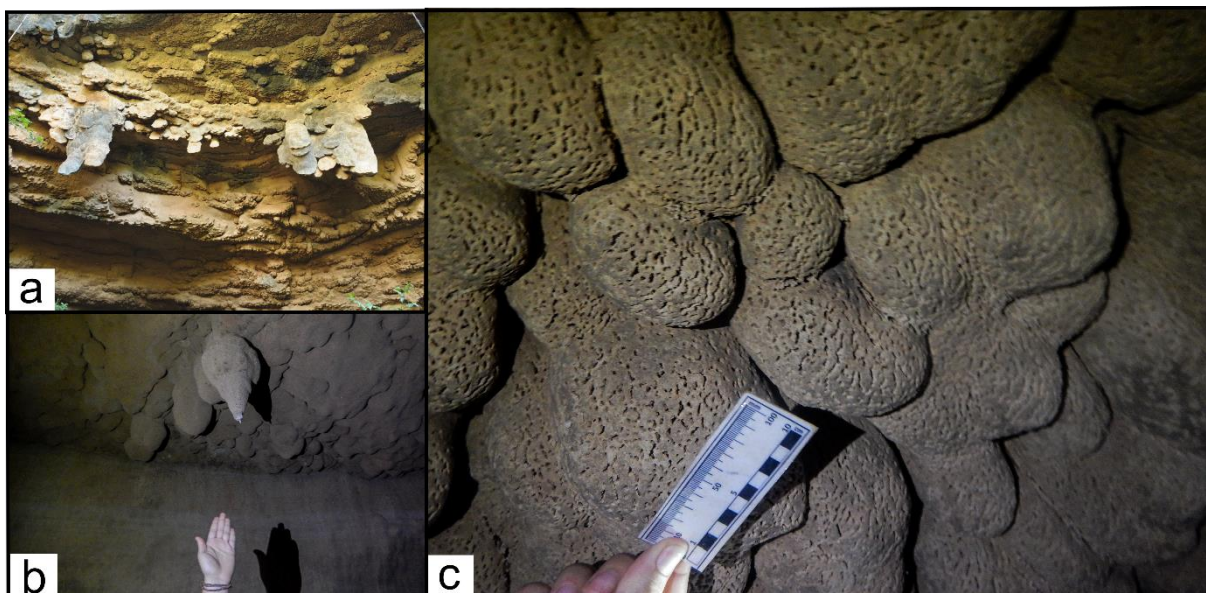


Figura 8: (a) boca de entrada da Gruta do Catão bem iluminada e adornada por línguas de caverna; (b) exemplar CAT-02 antes da coleta; (c) detalhe para superfície botroidal, irregular e porosa das crostas no interior da caverna.

7.2. Macrofácies dos espeleotemas

Este tópico apresenta uma caracterização da estrutura interna dos espeleotemas estudados, que foram divididos em fácies de acordo com a semelhança de suas estruturas e mineralogia.

7.2.1. Pérola

A pérola coletada possui diâmetro de 19 cm, sendo assimétrica em relação ao centro (5,5 cm de raio no trecho menor, e 13,5 cm de raio no trecho maior). Ela foi dividida em 5 fácies principais, listadas abaixo a partir do centro.

Fácies laminada central (FLC)

Na parte central do depósito se desenvolvem camadas concêntricas tendendo à circularidade, que podem formar ângulos suaves de até 60°. FLC é composta por lâminas micríticas submilimétricas, de coloração avermelhada ou bege, por vezes crenuladas, com espessura regular e pouca porosidade aparente (Figura 9a, e em vermelho na Figura 9b).

Fácies laminada intermediária (FLI)

Sobre a FLC ocorre a FLI, uma fácies de 4 cm de espessura (Figura 9) com domos ou colunas laminadas de até 0,7 mm. Esse pacote apresenta sucessões de colunas com poros fenestrais, semelhantes a estromatólitos colunares, formadas por sucessões submilimétricas entre camadas micríticas alaranjadas e camadas espáticas brancas (FE), que são descritas

abaixo. As colunas estão contidas em lentes, mais espessas no centro e mais finas nas bordas, indício de rotação do espeleotema durante sua deposição.

Fácies laminada periférica (FLP)

As colunas da FLI transicionam gradualmente para uma a FLP, em uma sequência de 5 cm de espessura (Figura 9) de estruturas colunares e dômicas, compostas por laminações micríticas irregulares. As laminações encontram-se, em alguns trechos, intercaladas ou substituídas por calcita espática. As estruturas estão contidas em lentes, assim como na FLI. As duas fácies diferem-se devido à presença de micrita vermelha, laminações mais espessas e mais ritmicidade na FLP. Próximo às bordas a substituição da micrita por espato é mais frequente.

Fácies espática (FE)

Em meio às fácies laminadas listadas ocorrem camadas de calcita espática mais espessas (Figura 9), que caracterizam a FE. No centro do depósito as camadas espáticas recobrem o espeleotema por completo, fechando uma volta ao redor do espeleotema. À medida que se afasta do centro, o recobrimento diminui, sendo mais comuns camadas que o recobrem parcialmente. Assim como na FLI e FLP, os corpos da FE ocorrem em lentes, com centro mais espesso e bordas afinadas. Na borda do espeleotema, nota-se substituição da micrita vermelha pela FE.

Fácies laminada discordante (FLD)

Na parte mais externa do espeleotema ocorrem duas crostas laminadas (Figura 9) que se distinguem das demais fácies. Estas crostas compõem a FLD, que apresenta laminações não concêntricas, truncadas, com desenvolvimento e recobrimento (da pérola) reduzidos. A fácies é composta por depósitos referentes a fases de deposição tardia, semelhantes à estalagmites com contribuição detrítica.

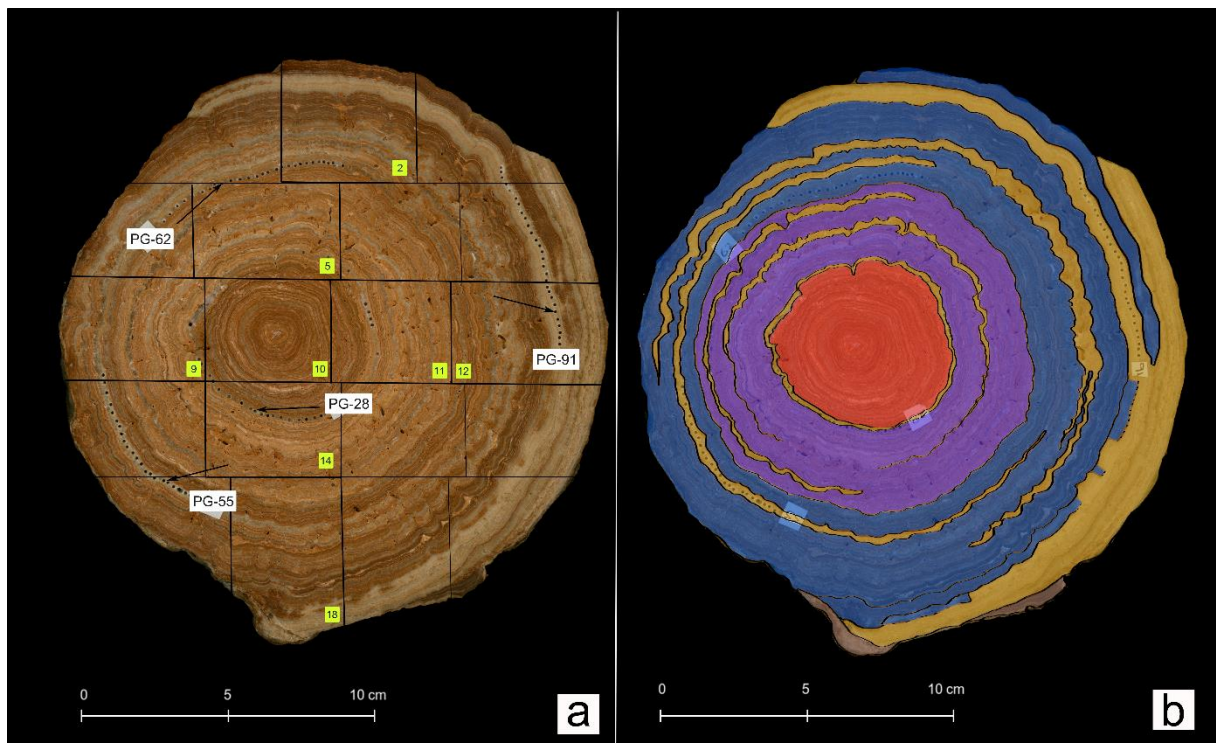


Figura 9: (a) imagem da pérola gigante; linhas pretas indicam cortes que originaram as lâminas petrográficas; números verdes indicam as lâminas estudadas no trabalho; setas indicam locais de coleta dos estratos espáticos datados; (b) esquema simplificado da estratigrafia macroscópica da pérola gigante; FLC destacada em vermelho; FLI destacada em roxo; FLP destacada em azul; FE destacada em amarelo; FLD representada por marrom.

7.2.2. Crosta subaquática

O espeleotema CAT-02 possui 50 cm de comprimento por 40 cm de largura máxima, afinando gradativamente na parte inferior. A parte voltada para o interior do conduto, onde há mais acesso à luz, é ligeiramente mais desenvolvida. Suas fácies são nominadas a partir das variedades de espeleotema que as compõem, e são listadas a seguir.

Fácies canudo (FC)

A FC é caracterizada por canudos de calcita em diferentes fases de desenvolvimento, presentes no eixo central do espeleotema. Na parte superior do espeleotema ocorrem dois canudos, de 8 e 2 cm de comprimento (Figura 10), de interior branco, porosos e com curvas de crescimento. Nas partes inferiores desenvolvem-se canudos com dimensões menores a partir de cunhas espáticas, referentes a canudos menos desenvolvidos.

Sobre os canudos desenvolve-se camada de micrita laminada (referente à fácies laminada rítmica descrita adiante) onde se intercalam camadas marrom claro e escuro formando domos de até 5 mm (Figura 10).

Fácies coraloide (FCO)

Sobre a camada laminada rítmica, desenvolve-se uma estrutura coraloide assimétrica de 17 cm de comprimento e 8 a 6 cm de raio (Figura 10) que caracteriza a FCO. Nos estágios mais tardios, a fácies ocorre na forma de lentes. FCO é caracterizada por uma morfologia dendrítica, altamente porosa, formada por camadas irregulares micríticas de crescimento concêntrico que constituem concreções milimétricas. A superfície dos bulbos é recoberta por uma fina camada avermelhada com minerais detríticos, e os poros da estrutura central aparecem preenchidos por calcita espática na parte inferior. O preenchimento da parte inferior sugere um represamento do fluido percolante.

Fácies laminada rítmica (FLR)

Sobre as demais fácies desenvolvem-se sucessivos estratos de até 2 cm com estruturas dômicas e colunares semelhantes a estromatólitos (Figura 10). Os estratos têm formato de lente, são mais espessos no topo e mais finos na parte inferior. As estruturas colunares e dômicas são compostas por laminações micríticas de coloração marrom claro e escuro, que formam poros fenestrais intercolunares alongados. Os poros podem ser totalmente ou parcialmente preenchidos por calcita espática, ou material micrítico avermelhado e marrom escuro.

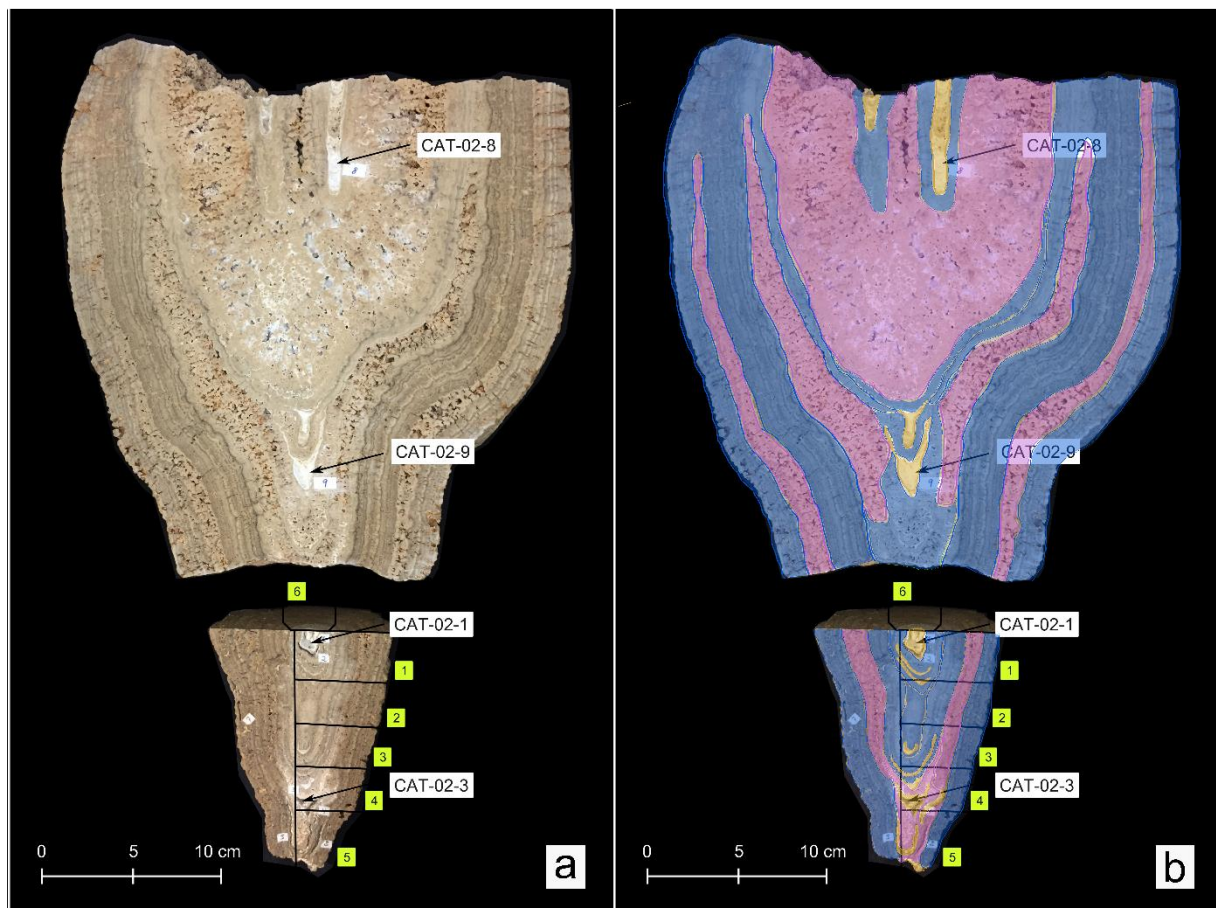


Figura 10: ((a) espeleotema CAT-02; linhas pretas indicam cortes para confecção das lâminas petrográficas; números verdes indicam as lâminas estudadas; setas indicam locais de coleta dos estratos espáticos datados; (b) esquema simplificado da estratigrafia interna do espeleotema; FC indicada em amarelo; FCO indicada em roxo; FLR em azul.

7.3. Microfácies dos espeleotemas

As lâminas petrográficas descritas são apresentadas na Figura 11. As lâminas referentes à pérola foram confeccionadas a partir de um corte axial (PER-2 a PER-18), e um corte tangencial (PER-22 e PER-23). As lâminas referentes à crosta foram confeccionadas a partir de um corte axial (I-1 a I-5), um corte basal (perpendicular ao basal – I-6), e um corte tangencial paralelo ao axial (I-7, I-8).

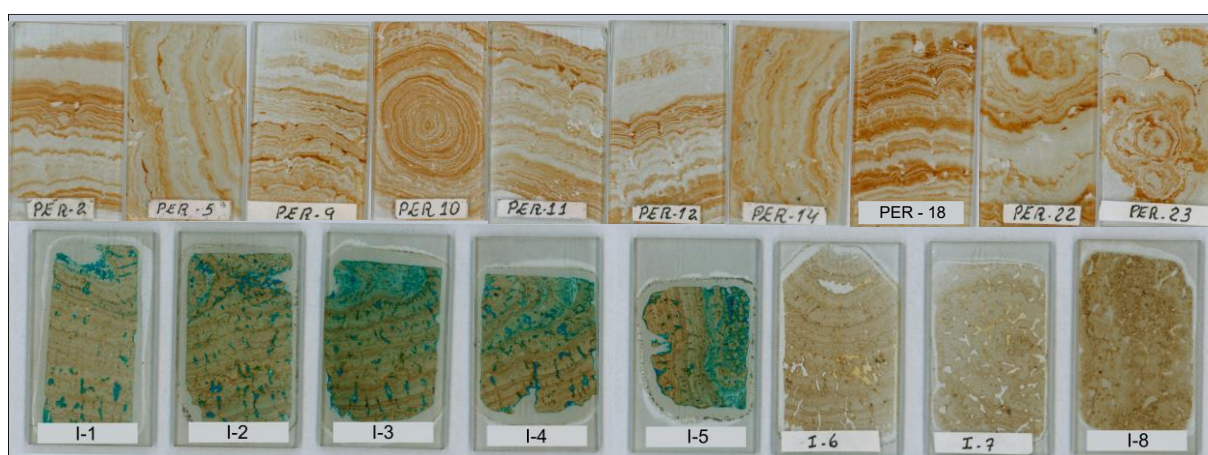


Figura 11: lâminas petrográficas descritas no trabalho; linha superior: lâminas da pérola (corte axial: PER-2, PER-5, PER-9, PER-10, PER-11, PER-12, PER-14, PER-18; corte tangencial: PER-22, PER-23); linha inferior: lâminas de CAT-02 (corte axial: I-1, I-2, I-3, I-4, I-5; corte basal: I-6; corte tangencial: I-7, I-8); coloração azul nas lâminas ocorre devido ao tingimento para verificar a porosidade.

A Tabela 2 apresenta a compilação das microfácies descritas nos dois espeleotemas. Para a pérola, foram individualizadas 11 microfácies, enquanto para a crosta, foram individualizadas 5. A relação estratigráfica entre as microfácies, assim como as feições possivelmente biogênicas de cada uma são apresentadas nos próximos tópicos.

Tabela 2: microfácies da pérola e crosta. m: micrita; mm: micrita marrom; mc: micrita cinza; mav: micrita avermelhada; me: microesparito; es: esparito; * indicam estruturas com sinal de compostos orgânicos na espectroscopia Raman (Tópico Erro! Fonte de referência não encontrada.).

Lâmina	Nome mf	Sigla mf	Descrição microfácies	Mineralogia	Laminações	Poros, bolsões associados
PER-5, PER-10, PER-14	microfácies laminada 1	MFL1	constitui núcleo da pérola; formada por esteiras com laminação rítmica e espessura regular	<u>mm</u> granular diagenética; <u>mm</u> escura, muito fina; <u>me</u> subédrico; <u>es</u> euédrico; opacos*	intercalação de bandas de <u>mm</u> e bandas de <u>me</u> , <u>es</u> (cristais de até 50µm); laminação marcada por <u>mm</u> escura; bandas regulares; pode conter crenulações locais	fenestrais horizontais retrabalhados ou íntegros, minerais alongados recristalizados por <u>mm</u> diagenética
PER-10, PER-11, PER-14	microfácies colunar 1	MFC1	pacote de colunas substituídas por calcita <u>me</u> granular	<u>mav</u> ; <u>me</u> granular subédrica a euédrica; lâminas avermelhas muito finas; opacos*	bandas de micrita avermelhada substituídas por <u>me</u> granular; laminação marcada por linhas avermelhadas e linhas escuras nos cristais <u>es</u>	bolsões avermelhados com minerais alongados recristalizados, e opacos
PER-5, PER-9, PER-11, PER-14	microfácies colunar rítmica 1	MFCR1	três ciclos de colunas recobertas por camadas espáticas	<u>me</u> ; m granular; lâminas avermelhadas com material detrítico de até 100 µm de espessura; <u>es</u> granular	intercalação de bandas <u>me</u> e bandas de <u>m</u> granular; com bandas de <u>es</u> granular subordinadas de até 300 µm.; laminação nas bandas <u>me</u> e <u>m</u> marcadas por linhas avermelhadas	retrabalhados, com minerais aciculares recristalizados e sem orientação associados a material preto opaco
PER-5, PER-9, PER-11, PER-14	microfácies colunar 2	MFC2	colunas com base irregular e topo laminado, rica em agregados detríticos.	<u>mm</u> *, <u>me</u> opacos*, detríticos avermelhados	base das colunas composta por bolsões de <u>mm</u> preservados ou com alteração avermelhada; laminações compostas por bandas <u>mm</u> e bandas <u>me</u>	fenestrais intercolunares; bolsões de <u>mm</u> na base das colunas
PER-2, PER-9, PER-12, PER-18	microfácies laminar dômica	MFLD	esteiras que gradam para domos no topo da mf	<u>es</u> cinza euédrico zonado; <u>es</u> subédrico; <u>mm</u> *; <u>mc</u> em lentes*; lentes avermelhadas	laminações irregulares entre bandas de <u>es</u> e <u>mm</u> formando domos sutis; laminação nas bandas <u>mm</u> lâminas de <u>mc</u> ocorrem no topo dos domos	fenestrais horizontais e verticais; bolsões de <u>mc</u> , ou de alteração avermelhada
PER-2, PER-9, PER-12, PER-18	microfácies colunar rítmica 2	MFCR2	colunas compostas por três sucessões de <u>mm</u> e <u>es</u> . A transição das fases espáticas para as micriticas é gradual, havendo níveis micríticos cimentados na transição de uma para a outra, com minerais alongados dispersos	<u>es</u> subédrico, granulação grossa com clivagem; <u>mm</u> *; mineral acicular recristalizado; laminação marcada por lâminas avermelhadas	laminação sem crenulação, intercalação de bandas de <u>mm</u> granulares, lâminas avermelhadas, e <u>es</u> euédrico, clivagem bem definida concordante com laminação e inclusões de gases	irregulares, dissolução; bolsões avermelhados com cristais subédricos associados aos poros, lâminas de <u>mc</u>
PER-2, PER-9, PER-12, PER-18	microfácies colunar 3	MFC3	colunas caracterizadas por intercalação regular entre camadas de micrita e camadas de grãos euédricos. 16 contagens (micrita, espato)	<u>me</u> marrom a cinza; <u>es</u> euédrica incolor (até 500 µm), zonada; <u>mc</u> em lâminas*; lâminas avermelhadas	camadas possuem espessura regular; no topo dos cristais euédricos ocorrem linhas vermelhas, que também marcam a laminação no <u>me</u> ; linhas de <u>mc</u> concordantes com laminação	fenestrais verticais vazios ou preenchidos por material detrítico avermelhado, que também ocorre no espaço de acomodação no topo das colunas
PER-2	microfácies laminada 2	MFL2	intercalação entre bandas <u>me</u> e bandas <u>mm</u> com espessura regular de até 1 mm. O contato entre as bandas é irregular, podendo ser gradual ou, por vezes, abrupto	<u>me</u> cinza; <u>mm</u>	composta por bandas de <u>me</u> ou <u>mm</u> rítmicas, de espessura regular, sem crenulação	irregulares, preenchidos por material avermelhado
PER-9, PER-18	microfácies colunar 4	MFC4	colunas cimentadas por calcita espática.	<u>mm</u> claro a escuro marcando laminação*; <u>es</u> ; grãos subédricos nas colunas gradando no topo para euédricos zonados	zoneamento nos cristais <u>es</u> é concordante com a laminação	retrabalhados, bolsões vermelhos com estruturas arredondadas pretas opacas

PER-2, PER-9, PER-12, PER-18	microfácies espática	MFE	definida por cristais de <u>es</u> ; alguns cristais possuem fraturas e inclusões pretas perpendiculares à clivagem; o contato entre grãos é irregular	<u>es</u> ; <i>radial-fibrous calcite</i> com até 5mm, clivagem em duas direções formando ângulos de 60°/120°.	zoneamento dos cristais acompanha laminação geral do espeleotema	intercristalinos
PER-2, PER-12	microfácies laminada 3	MFLI3	<u>m</u> granular com lâminas avermelhadas subordinadas; lentes de <u>me</u> possuem coloração cinza a incolor	<u>mm</u> granular, <u>me</u> , lâminas e bolsões avermelhados com minerais detríticos	marcadas por linhas avermelhadas e lentes <u>me</u> descontínuas	podem ocorrer bolsões de agregados micríticos
I-1, I-2, I-3, I-4, I-6	microfácies canudo 1	MFCA1	camadas brancas de <u>es</u> que ocorrem no eixo central do espeleotema; formato cilíndrico ou de pingente e dimensões de poucos milímetros a alguns centímetros	<u>es</u> anédrica; <u>mc</u> *; dentes de cão	-	irregulares de até 1,5 mm de comprimento que podem ocorrer nos contatos entre os grãos ou retrabalhados
I-2, I-3, I-4, I-5	microfácies canudo 2	MFCA2	camadas de até 0,3 mm no eixo central do espeleotema, compostas por calcita branca e delimitadas por <u>mc</u>	<u>es</u> anédrica; <u>mc</u> *	-	-
I-2, I-3, I-4, I-5, I-6	microfácies laminada rítmica 1	MFLR1	dois ciclos de laminações irregulares formando esteiras, domos e colunas; seu topo é delimitado por lâmina vermelha	<u>mm</u> *, <u>me</u> , <u>es</u> nos poros, lâmina avermelhada	ciclos com 3,2 e 2,3 mm em seu eixo principal de crescimento, compostos por bandas de <u>mm</u> intercaladas com bandas de <u>me</u> ; o segundo ciclo possui também lâminas avermelhadas acompanhando laminação	fenestrais em sua maioria vazios ou preenchidos por micrita escura; segundo ciclo apresenta preenchimento com <u>es</u>
I-1, I-2, I-3, I-4, I-5, I-6	microfácies laminada rítmica 2	MFLR2	quatro ciclos de laminações compostos por laminações irregulares formando esteiras, domos e colunas	<u>mm</u> clara, <u>mm</u> escura*, alterações avermelhadas, <u>es</u> subédrica	ciclos com 2,7, 3,6, 4 e 2,6 mm em seu eixo principal de crescimento; laminações compostas por bandas de <u>mm</u> intercaladas com bandas de <u>me</u> ; as camadas de esteiras possuem somente <u>mm</u> clara ou escura	intercolunares fenestrais preenchidos ou não por material detrítico ou <u>me</u>
I-1, I-2, I-3, I-4, I-6	microfácies coraloide	MFCO	laminações irregulares formando bulbos concêntricos e domos.	<u>mm</u> clara, <u>mm</u> escura, alterações avermelhadas	bandas não contínuas compostas por <u>mm</u> escura, <u>mm</u> clara ou <u>me</u> incipiente; centro dos bulbos e base dos domos compostas por <u>mm</u> escura; há lâminas de alteração avermelhadas	todos retrabalhados, alongados ou arredondados; muitos preenchidos por material detrítico escuro ou <u>es</u> incipiente
I-1, I-2, I-3, I-4, I-5, I-6	microfácies laminada rítmica 3	MFLR3	quatro ciclos de laminações compostos por laminações irregulares formando esteiras, domos e colunas; sua base é uma transição gradual da mfcO	<u>es</u> , <u>me</u> , <u>mm</u> *, quartzo	ciclos com 3,1, 3,2, 3,8, e 2,6 mm em seu eixo principal de crescimento; o ciclo basal é uma transição gradual da mfcO, possuindo domos irregulares; os demais ciclos apresentam camadas regulares de <u>me</u> intercaladas com camadas <u>es</u> ; <u>mm</u> define laminação no interior das bandas	intercolunares fenestrais, vazios ou parcialmente preenchidos por <u>es</u> ; ciclo basal apresenta poros retrabalhados preenchidos por material detrítico fino

7.3.1. Microestratigrafia da pérola

A microestratigrafia da pérola foi analisada a partir de 4 seções radiais em relação ao centro da pérola (observar arranjo das lâminas na Figura 9): seção 1 (PER-10, PER-5, PER-2), seção 2 (PER-10, PER-11, PER-12), seção 3 (PER-10- PER-14, PER-18) e seção 4 (PER-10, PER-9). As microfácies que a compõem ocorrem recobrando parcial ou totalmente o espeleotema. Nos dois casos, as microfácies apresentam espessuras diferentes nos raios analisados, tendo geralmente um centro mais espesso e bordas gradativamente menores. A espessura das microfácies nas seções 2 e 3 é semelhante, a da seção 1 é ligeiramente maior, e a da seção 4 é reduzida em relação às demais. A diferença de espessura entre as microfácies se reflete na estrutura macroscópica da pérola, onde é possível observar que o trecho da seção 4 é consideravelmente menor que os demais.

Na seção 1, a sequência de microfácies encontrada do centro para a borda é dividida em nove: (i) MFL1, com laminações regulares e rítmicas (Figura 12a, b); (ii) MFCR1, com três sequências de colunas estromatolíticas, cada uma com a base composta por calcita espática, e o topo com laminações micríticas; (iii) MFC2, composta por colunas micríticas e microesparíticas com bulbos irregulares na sua base; (iv) MFLD, composta por esteiras, na base, gradando para domos laminados no topo; (v) MFCR2, com colunas (semelhantes a estromatólitos) compostas por três sequências de laminações micríticas sobrepostas por camadas espáticas (Figura 12c); (vi) MFC3, composta por colunas com laminações de espessura regulares; (vii) MFL2, composta por lâminas de espessura regular; (viii) MFE, composta por cristais euédricos de calcita espática; e (ix) MFL3, um pacote laminado de coloração avermelhada.

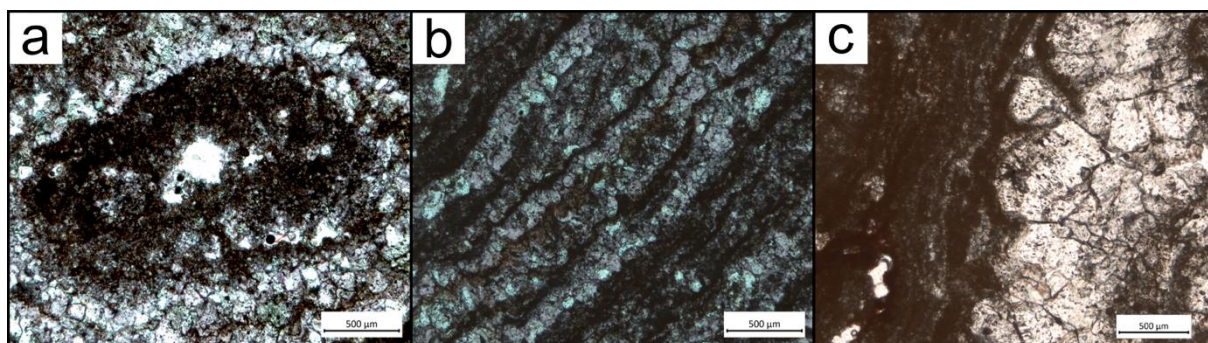


Figura 12- micrografias das lâminas PER-10 (a, b) e PER-18 (c); a- centro do espeleotema, composto por estrutura elipsoide micrítica; (b) laminações regulares da microfácies laminada 1; (c) intercrescimento de camadas micríticas e espáticas de colunas da microfácies colunar rítmica 2.

Na seção 2, a sequência de microfácies encontrada é semelhante. As diferenças consistem na ocorrência de (x) MFC1 entre (i) e (ii), composta por colunas finamente laminadas e com poros retrabalhados; ausência de (vii), ocorrendo transição direta para (viii); e repetição de (viii) após (ix). As microfácies (iv), (vi) e (ix) são apresentadas na Figura 13.

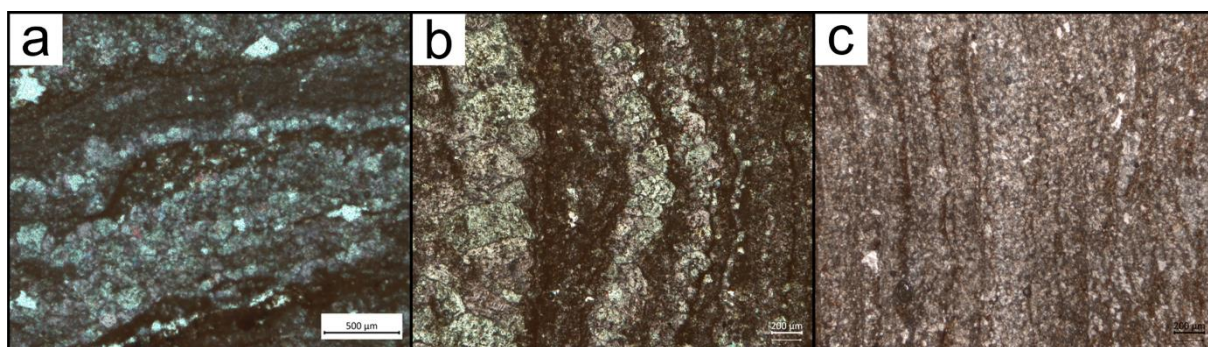


Figura 13: micrografias expondo microfácies das lâminas: (a) laminações da microfácies laminada dômica; (b) laminação rítmica das colunas da microfácies colunar rítmica 1; (c) laminações micríticas da microfácies laminada 3.

A estratigrafia das microfácies na seção 3 é semelhante à 2, não possuindo apenas (viii) na base de (ix). Nesta sequência, observa-se que há menor presença de calcita espática nas laminações, apesar de ainda ocorrer substituindo as colunas das fácies mais externas (Figura 14a), preservando as laminações no topo dos cristais (Figura 14b), e com inclusões gasosas (Figura 14c). No trecho, a sequência de microfácies possui espessura menor do que as encontradas nos raios descritos anteriormente.

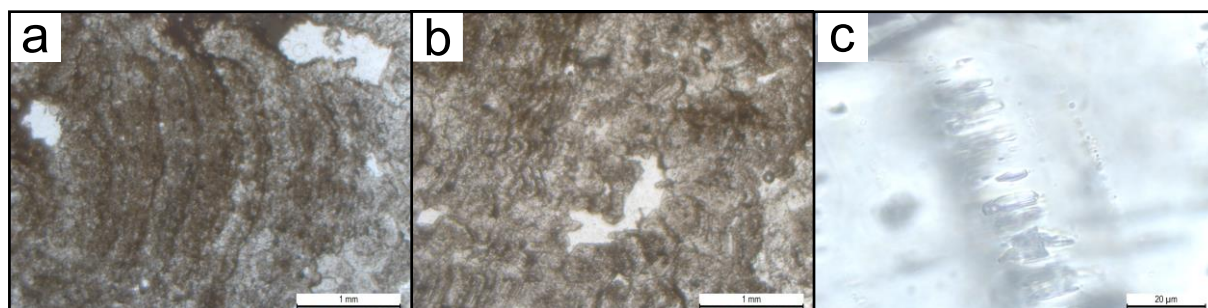


Figura 14: micrografias das lâminas da pérola de caverna; (a) coluna laminada na microfácies colunar 4; (b) colunas cimentadas da mfc4 preservando laminação no topo dos cristais; (c) inclusões gasosas nos cristais espáticos.

A sequência de microfácies da seção 4 é a mesma encontrada na seção 3, no entanto, a espessura das estruturas e camadas é ainda menor. A seção, além de possuir poucas camadas espáticas intercaladas na sequência, possui menos cimentação, que é presente apenas nas microfácies mais tardias, e possui mais lâminas vermelhas associadas ao intemperismo.

7.3.2. Possíveis estruturas biogênicas da pérola

A composição de algumas das possíveis estruturas biogênicas listadas neste tópico foi identificada no Tópico 7.6. Espectroscopia RamanElas são: (i) lâminas de micrita cinza, (ii) estruturas dômicas e colunares comuns a diversas microfácies, (iii) concreções pretas comuns

em poros (Figura 15). As microfácies que mais apresentam possíveis estruturas biogênicas em meio às suas laminações são MFCR1, com abundância de concreções pretas em todos os poros, lâminas de micrita cinza e estrutura colunar estromatolítica; MFLD e MFCR2, que apresentam as mesmas feições em quantidade menor. E MFC3, que possui laminação regular rítmica com lentes de calcita cinza.

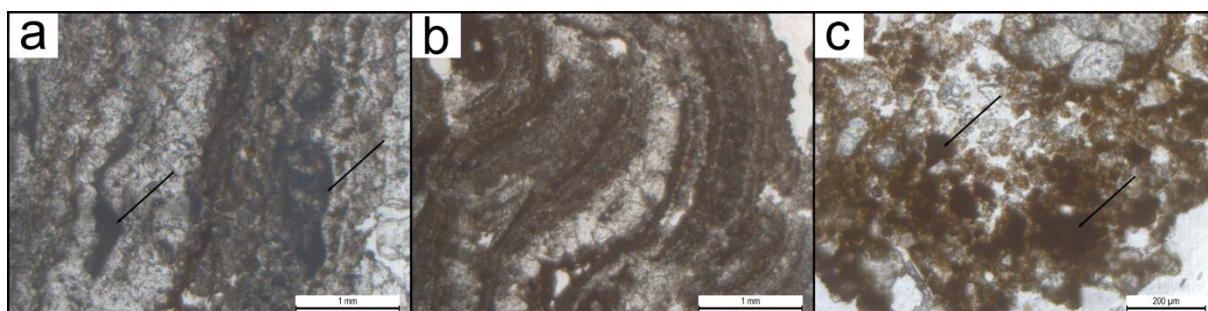


Figura 15: micrografias das estruturas biogênicas encontradas nas microfácies; (a) lâminas de micrita cinza (setas); (b) colunas estromatolíticas laminadas; (c) concreções pretas em meio à micrita marrom (setas).

7.3.3. Microestratigrafia da crosta subaquática

As lâminas foram confeccionadas na parte inferior do espeleotema (Figura 10), portanto a estratigrafia apresentada é correspondente a um trecho limitado do mesmo, porém representativo, pois engloba todas as fácies abordadas no Tópico 7.2. Macrofácies dos espeleotemas

Iniciando através das camadas mais internas, o espeleotema apresenta um corpo da (i) MFCA1, composto por calcita espática anédrica recoberta por uma lâmina micrítica de coloração cinza (Figura 16a). A microfácies é substrato para desenvolvimento da (ii) MFLR1, que tem crescimento horizontal e, apresenta dois ciclos de laminações irregulares formando esteiras, domos e colunas (Figura 16a, b). Na parte inferior da MFLR1, ocorrem sucessivas lentes de (iii) MFCA2 (Figura 16c), intercaladas com domos de (ii). Por cima dessa sequência, os corpos de calcita espática tronam-se mais alongados, compondo mais sequências de corpos de (i) em múltiplas camadas separadas por discordâncias micríticas acinzentadas.



Figura 16: micrografias das lâminas do espeleotema CAT-02; (a) microfácies canudo 1; (b) microfácies laminada rítmica 1; (c) seta indica lente de microfácies canudo 2.

A sucessão espática é substrato para desenvolvimento da (iv) MFLR2, composta por 4 sequências de esteiras, domos e colunas laminadas com crescimento horizontal. Há uma lente de (v) MFCO sobre (iv), que apresenta duas camadas de bulbos altamente porosos e separados por uma discordância erosiva. Lentes de (iii) desenvolvem-se estratigraficamente acima de (v). A última camada composta por esteiras e colunas é (vi) MFLR3, fácies mais externa do espeleotema, que apresenta quatro ciclos de esteiras, domos e colunas. Na ponta do espeleotema, que possuía gotejamento ativo a hora da coleta, é possível distinguir uma lâmina de (iii) em pleno desenvolvimento, encerrando a estratigrafia do espeleotema.



Figura 17: micrografias das lâminas do espeleotema CAT-02; (a) microfácies rítmica laminada 2; (b) microfácies coraloide; (c) microfácies laminada rítmica 3.

7.3.4. Possíveis estruturas biogênicas da crosta subaquática

As estruturas biogênicas presentes na crosta subaquática são: (i) estruturas semelhantes a estromatólitos (esteiras, domos, colunas); e (ii) camadas micríticas cinzas ou pretas em meio às laminações. As feições foram molecularmente caracterizadas através da espectroscopia Raman e são apresentadas no tópico 7.6. Espectroscopia Raman

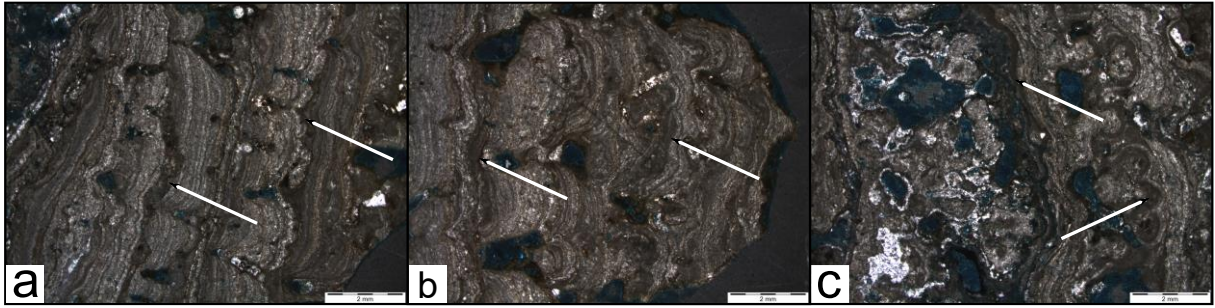


Figura 18: micrografias das estruturas biogênicas de CAT-02; setas indicam linhas de micrita cinza e preta.

7.4. MEV e EDS

7.4.1. Pérola

O MEV permitiu a identificação de dois hábitos de calcita na pérola gigante: (i) cristais romboédricos; (ii) os mais abundantes, cristais policristalinos feitos de subcristais em formato de espinho (*spike*) ou lança (*spear*), comumente possuindo placas (semelhantes a Suchý et al., 2021b, Figura 19a). O intemperismo notado na microscopia petrográfica também é observado na escala da microscopia eletrônica, evidenciando os hábitos cristalinos da calcita (Figura 19b). Superfícies de ruptura fresca exibem fraturas conchoidais (Figura 19c, d).

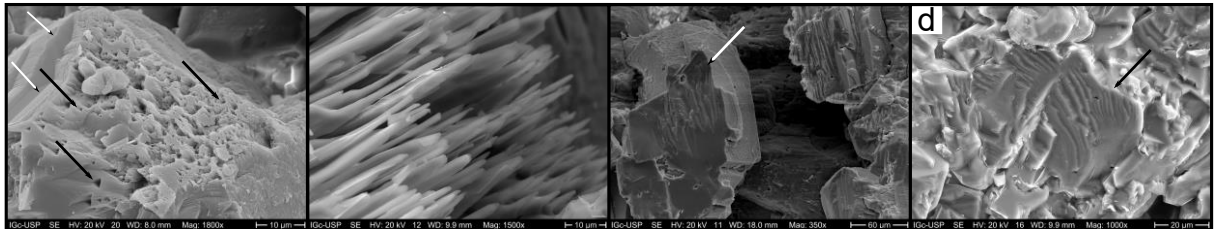


Figura 19: micrografias de MEV da pérola; (a) face de cristal, setas pretas indicam poros entre subcristais em formato de espinho, setas brancas indicam empilhamento de placas; (b) cristais parcialmente dissolvidos evidenciando hábito de (a); (c) superfície de ruptura de cristais de calcita com fratura conchoidal (seta); (d) detalhe de fratura conchoidal (seta).

Outras feições notáveis são a presença de poros regulares e arredondados encontrados nas superfícies de diversos cristais policristalinos de calcita (Figura 20a, b); e hastes alongadas de fosfato nas superfícies de cristais (Figura 20c).

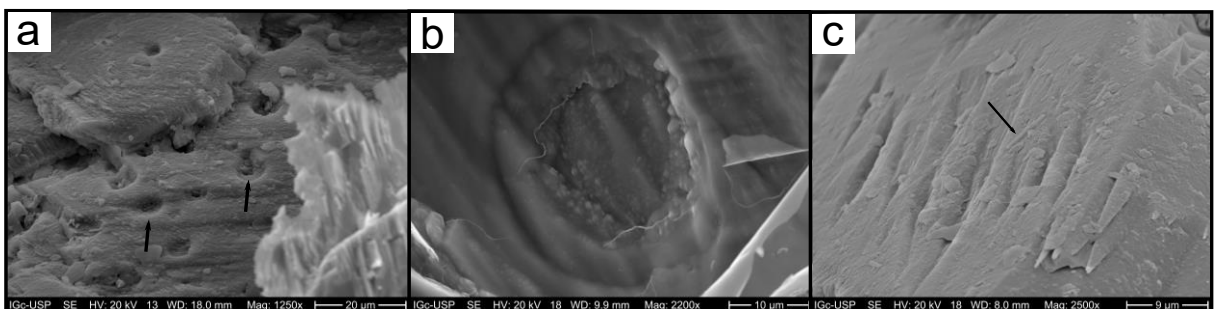


Figura 20: micrografias de MEV da pérola; (a) poros (setas) arredondados e regulares na superfície erodida de cristais de calcita; (b) detalhe de poro; (c) hastes alongadas de fosfatos (seta) em cristal de calcita policristalino.

O contato entre uma camada micrítica intemperizada e uma matriz espática foi mapeada (Figura 21a). O mapeamento permitiu a distinção entre os elementos mais comuns à porção espática (Figura 21b-e), e à micrítica (Figura 21f-i). Os elementos presentes quase exclusivamente na camada micrítica são Al, Si, Fe, K, enquanto Mg e S estão bem espalhados nas duas fases. Os elementos presentes na camada espática e depletados na micrita são Ca e C.

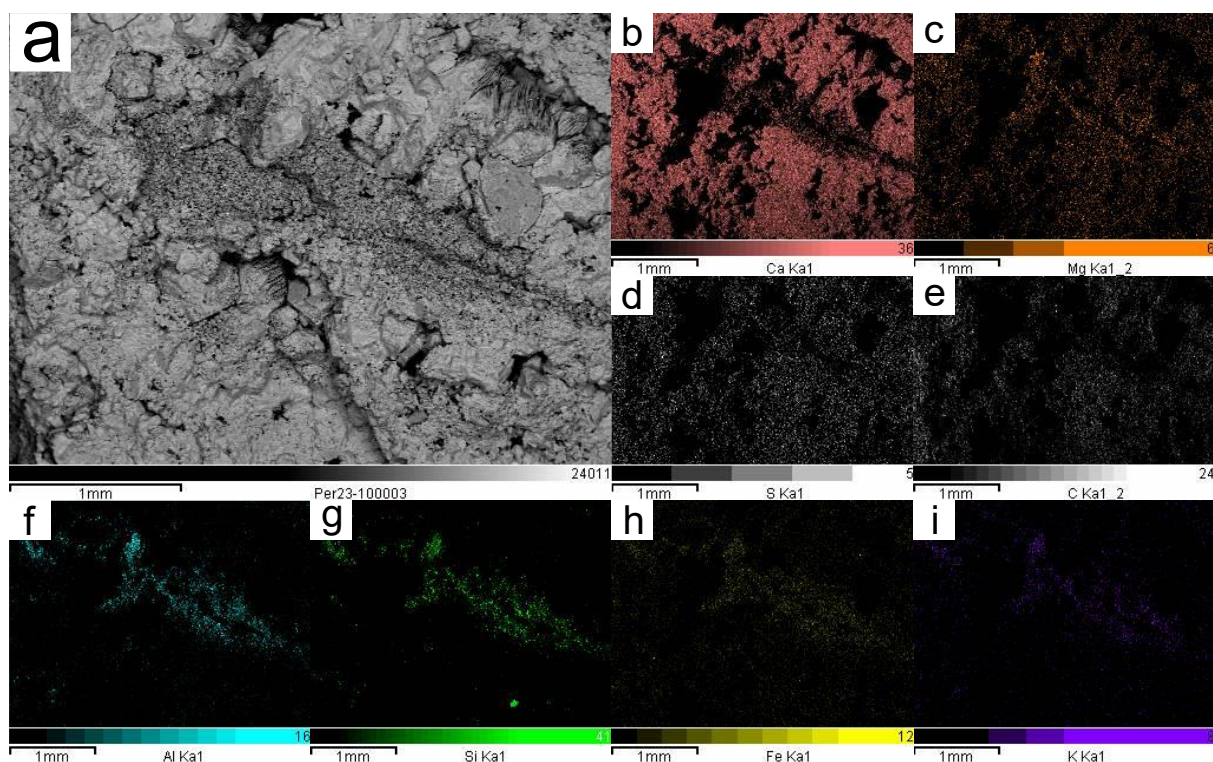


Figura 21: mapas de distribuição de elementos; (a) micrografia de MEV (BSE) da área mapeada; mapas de (b) Ca; (c) Mg; (d) S; (e) C; (f) Al; (g) Si; (h) Fe; (i) K.

7.4.2. Crosta subaquática

As microfácies colunares foram analisadas através do MEV. A mineralogia do espeleotema é composta por (i) prismas trigonais de calcita (Figura 22a); (ii) prismas de calcita romboédrica em agregados; (iii) cristais de calcita prismáticos e policristalinos; (iv) argilominerais morfológicamente semelhantes à corrensita (associação clorita-esmectita) ou esmectita (*SEM Petrology Atlas*, Welton, 2020; Figura 22b).

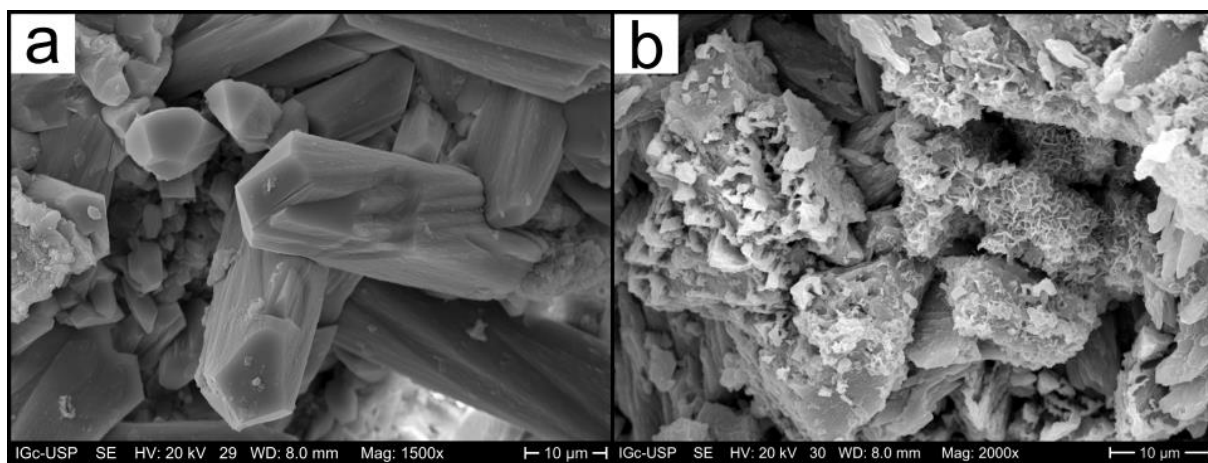


Figura 22: micrografias de MEV da crosta subaquática (CAT-02); (a) prismas trigonais de calcita; (b) argilominerais na superfície de cristais intemperizados de calcita policristalina.

Estruturas ocas ou preenchidas, esferoidais (Figura 23a, b, e) ou em forma de amêndoas (Figura 23c, d) medindo cerca de 10 µm foram encontradas em poros fenestrais da crosta (Figura 23e).

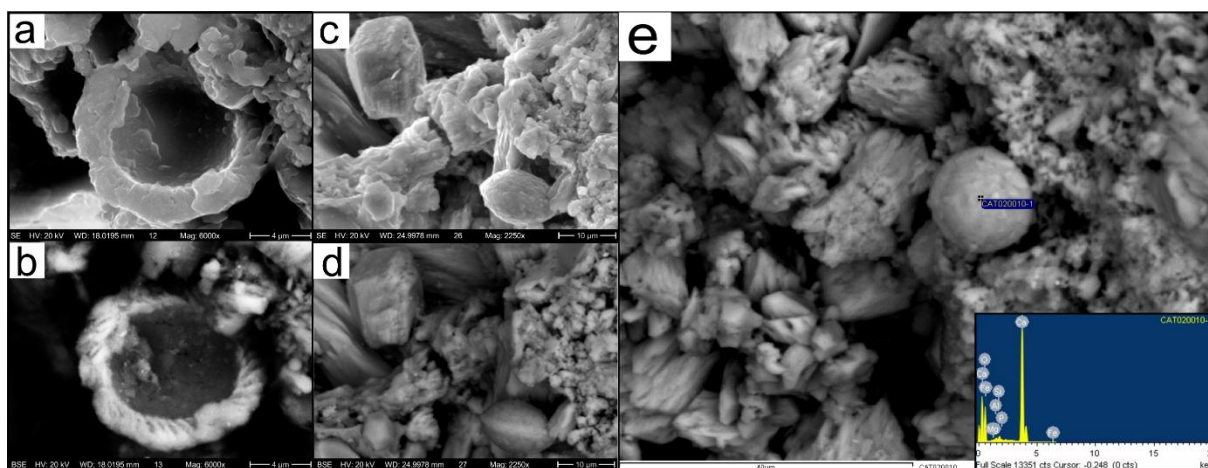


Figura 23: micrografias de MEV da crosta subaquática (CAT-02); (a) meia esfera oca vista em *secondary electron* (SE); (b) meia esfera vista em (a), via back scattered electron (BSE); (c) estrutura em forma de amêndoa vista em SE (d) estrutura vista em (c) via SE; (e) EDS em esfera destacando a presença de Ca, O, Fe, Si, Al, P e Mg.

7.5. Catodoluminescência e fases diagenéticas

7.5.1. Pérola

Nas amostras provenientes da pérola, os cristais de calcita espática possuem centro sem luminescência; podem possuir bordas e inclusões com luminescência roxa (Figura 24a, a'); e zoneamento, fraturas ou alterações com luminescência alaranjada (Figura 24b).

Os pacotes micríticos pouco cimentados (ricos em Al, Si, Fe e K) apresentam luminescência laranja (Figura 24c, c'). As camadas micríticas cimentadas preservam a luminescência alaranjada, que se mistura com a luminescência roxa do cimento espático

(Figura 24d, d'). Nas porções cimentadas também é possível observar linhas de luminescência laranja bordejando os cristais espáticos.

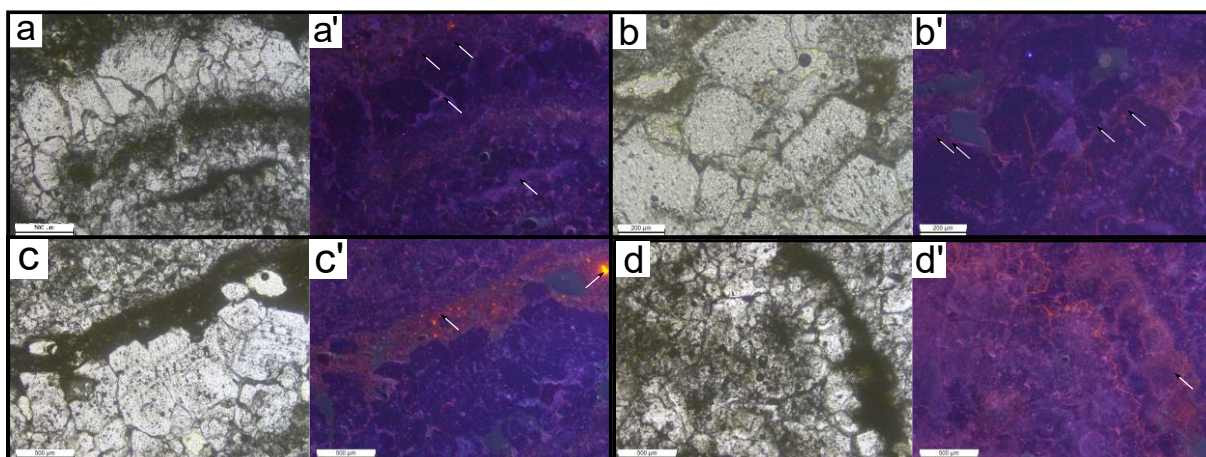


Figura 24: micrografias de luz transmitida (a), (b), (c), (d) e CL (a'), (b'), (c'), (d'); (a a') setas indicam bordas de e inclusões em cristais espáticos, e camada micrítica cinza, ambas com luminescência roxa; (b b') setas indicam zoneamento laranja em cristais espáticos; (c c') camada micrítica, setas indicam grãos detríticos; (d d') cristais espáticos zonados alterados por bolsão micrítico de luminescência laranja.

7.5.2. Crosta subaquática

Nas amostras provenientes da crosta, as principais feições observadas são intercalações entre lâminas microesparíticas sem luminescência, e lâminas micríticas com luminescência roxa ou laranja (Figura 25a). Os poros fenestrais são preenchidos por cimento espático zonado (Figura 25b), ou de centro sem luminescência e bordas luminescentes roxas (Figura 25c).

Feições circulares como as apresentadas na Figura 25a, c, d, são comuns nas fácies laminadas. Os círculos podem ser preenchidos por material espático não luminescente, ou bordas espáticas e centro micrítico com luminescência laranja, sugerindo que como os poros, eram inicialmente vazias.

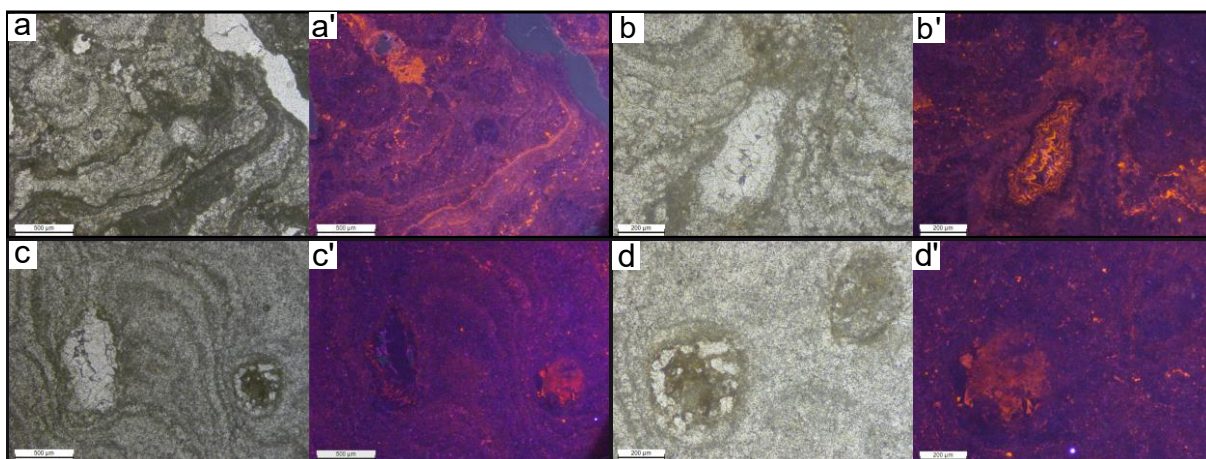


Figura 25: micrografias de luz transmitida (a), (b), (c), (d) e CL (a'), (b'), (c'), (d'); (a a') feição típica: bandas não luminescentes, bandas luminescentes com coloração roxa ou laranja; (b b') poro com recrystalização

zonada em diferentes intensidades de laranja; (c c') poro preenchido por material não luminescente e estrutura circular preenchida por material de luminescência laranja; (d d') detalhe de (c c').

7.6. Espectroscopia Raman

Os espectros obtidos para a pérola, realizados na lâmina PER-12, são apresentados na Figura 26. O alvo do ponto P1000 foi um cristal de calcita espática. Os demais alvos (P-1000, P-500, P0, P500), foram realizados em uma camada de micrita cinza e marrom e em concreções opacas encontradas na petrografia, para a investigação de possíveis estruturas biogênicas e bioassinaturas.

Os picos 157 cm⁻¹, 283 cm⁻¹, 713 cm⁻¹, 1088 cm⁻¹ e 1751 cm⁻¹ correspondem a calcita (RRUFF). Os picos 826 cm⁻¹, 1116 cm⁻¹, 1302 cm⁻¹, 1438 cm⁻¹ e 1462 cm⁻¹ são coincidentes com picos fortes e muito fortes que caracterizam gorduras, ácidos graxos ramificados saturados, ácidos graxos insaturados e ácidos graxos ramificados saturados (De Gelder et al., 2007). Os picos 1188 cm⁻¹ e 1612 cm⁻¹ são picos fortes e muito fortes presentes em ácidos húmicos do solo (Liang et al., 1999).

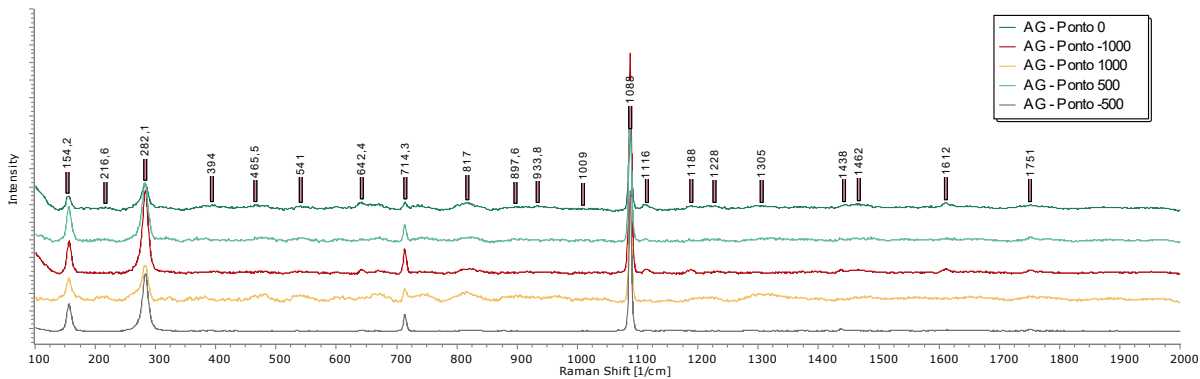


Figura 26: Espectros Raman de pontos da pérola; lente micrítica cinza e marrom: P-1000, P0, P500; concreção opaca: P1000; calcita espática: P-500. 157 cm⁻¹, 283 cm⁻¹, 713 cm⁻¹, 1088 cm⁻¹ e 1751 cm⁻¹ = calcita. 826 cm⁻¹, 1116 cm⁻¹, 1302 cm⁻¹, 1438 cm⁻¹ e 1462 cm⁻¹ = gorduras, ácidos graxos ramificados saturados, ácidos graxos insaturados e ácidos graxos ramificados saturados. 1188 cm⁻¹ e 1612 cm⁻¹ = ácidos húmicos do solo.

A Tabela 3 apresenta a frequência e intensidade dos picos identificados nos dois pontos escolhidos, e sua identificação de acordo com os trabalhos listados. A última coluna contém as possíveis fontes das moléculas identificadas e será utilizada no Tópico 8.5. Espectroscopia RAMAN: tipos de matéria orgânica

Tabela 3: picos Raman identificados nas amostras P1000 e P-1000. Siglas indicam intensidade do pico: sh: shoulder; w: weak; m: medium; s: strong; vs: very strong.

Frequência (cm-1)	Amostra		ID	Referência	Interpretação
	Pérola P1000	Pérola P-1000			

157	m	m	Calcita	RRUFF	Fase mineral
283	s	s	Calcita	RRUFF	Fase mineral
713	w	w	Calcita	RRUFF	Fase mineral
826	w, sh	w, sh	Ácidos graxos ramificados saturados	De Gelder et al. (2007)	Bioassinatura
"	"	"	Ácidos graxos insaturados	De Gelder et al. (2007)	Bioassinatura
1088	vs	vs	Calcita	RRUFF	Fase mineral
1116	w	w	Ácidos graxos ramificados saturados	De Gelder et al. (2007)	Bioassinatura
"	"	"	Ácidos graxos insaturados	De Gelder et al. (2007)	Bioassinatura
1188	w	w	Ácidos húmicos	Liang et al. (1999)	Solo acima da caverna
1302		w, sh	Ácidos graxos lineares saturados	De Gelder et al. (2007)	Bioassinatura
"		"	Ácidos graxos ramificados saturados	De Gelder et al. (2007)	Bioassinatura
"		"	Ácidos graxos insaturados	De Gelder et al. (2007)	Bioassinatura
"		"	Gorduras	De Gelder et al. (2007)	Bioassinatura
1438	w	w	Ácidos graxos lineares saturados	De Gelder et al. (2007)	Bioassinatura
"	"	"	Ácidos graxos ramificados saturados	De Gelder et al. (2007)	Bioassinatura
"	"	"	Ácidos graxos insaturados	De Gelder et al. (2007)	Bioassinatura
"	"	"	Gorduras	De Gelder et al. (2007)	Bioassinatura
1462	w	w	Ácidos graxos lineares saturados	De Gelder et al. (2007)	Bioassinatura
"	"	"	Ácidos graxos ramificados saturados	De Gelder et al. (2007)	Bioassinatura
"	"	"	Ácidos graxos insaturados	De Gelder et al. (2007)	Bioassinatura
1612	w	w	Ácidos húmicos	Liang et al. (1999)	Solo acima da caverna
1751	w	w	Calcita	RRUFF	Fase mineral

Pontos em diferentes camadas micríticas foram realizados em diversas lâminas da crosta subaquática. Os espectros de 785 nm tiveram melhores respostas ao material analisado (Foucher, 2019), e são apresentadas na Figura 27. Os espectros escolhidos para comparação com as bases de dados são i6-001 e crosta camada preta (CP).

Os picos 155 cm^{-1} , 282 cm^{-1} , 713 cm^{-1} e 1087 cm^{-1} correspondem a calcita (RUFF) no ponto i6-001. Os picos 392 cm^{-1} , 1114 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} , 1433 cm^{-1} , 1438 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} e 1470 cm^{-1} correspondem a picos fortes e muito fortes que definem ácidos graxos insaturados, ácidos graxos saturados, ácidos graxos ramificados saturados e gorduras (De Gelder et al., 2007). Os picos 639 cm^{-1} , 723 cm^{-1} , 942 cm^{-1} , 1037 cm^{-1} , 1042 cm^{-1} , 1187 cm^{-1} , 1334 cm^{-1} , 1612 cm^{-1} e 2079 cm^{-1} são comuns a ácidos húmicos provenientes do solo (Liang et al., 1999). O pico em 1171 cm^{-1} corresponde a benzenoide (Li et al., 2003). Os picos em 1255 cm^{-1} e 1346 cm^{-1} são relativos a ligação C-C (um em cada amostra; Ariu et al., 2000). Os picos 1354 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} e 1587 cm^{-1} correspondem a querogênio no ponto Crosta CP (Khatibi et al., 2018). No ponto Crosta i6-1, os picos 521 cm^{-1} e 837 cm^{-1} correspondem a nano cristais de silício e vidros de $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ e $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$ (Markgraf et al., 1992; Faraci et al., 2009).

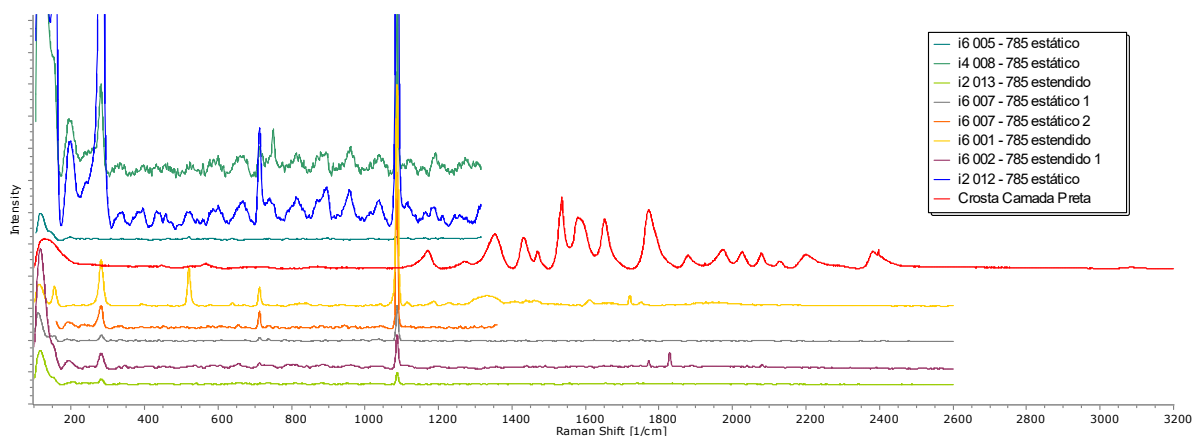


Figura 27: espectros obtidos de camadas micríticas das lâminas petrográficas da crosta subaquática. 155 cm^{-1} , 282 cm^{-1} , 713 cm^{-1} e 1087 cm^{-1} = calcita. 392 cm^{-1} , 1114 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} , 1433 cm^{-1} , 1438 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} e 1470 cm^{-1} = ácidos graxos insaturados, ácidos graxos saturados, ácidos graxos ramificados saturados e gorduras. 639 cm^{-1} , 723 cm^{-1} , 942 cm^{-1} , 1037 cm^{-1} , 1042 cm^{-1} , 1187 cm^{-1} , 1334 cm^{-1} , 1612 cm^{-1} e 2079 cm^{-1} = ácidos húmicos. 1171 cm^{-1} = benzenoide. 1255 cm^{-1} e 1346 cm^{-1} = C-C. 1354 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} e 1587 cm^{-1} = querogênio. 521 cm^{-1} e 837 cm^{-1} = cristais de silício e vidros de $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ e $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$.

A Tabela 4 apresenta a frequência e intensidade dos picos identificados nos dois pontos escolhidos, e sua identificação de acordo com os trabalhos listados. A última coluna contém as possíveis fontes das moléculas identificadas e será utilizada no Tópico 8.5. Espectroscopia RAMAN: tipos de matéria orgânica

Tabela 4: picos Raman identificados nas amostras Crosta I6 e CP. Siglas indicam intensidade do pico: sh: shoulder; w: weak; mw: medium weak; m: medium; ms: medium strong; s: strong; vs: very strong.

Frequência (cm ⁻¹)	Amostra		ID	Referência	Interpretação
	Crosta I6-1	Crosta (CP)			
155	m		Calcita	RRUFF	Fase mineral
282	ms		Calcita	RRUFF	Fase mineral
392	w		Ácidos graxos insaturados	De Gelder et al. (2007)	Bioassinatura
521	ms		Nano cristais de silício	Faraci et al. (2009)	Vidro da lâmina
639	w		Ácidos húmicos	Liang et al. (1999)	Solo acima da caverna
713	m		Calcita	RRUFF	Fase mineral
723		sh	Ácidos húmicos	Liang et al. (1999)	Solo acima da caverna
837	w		Vidros de Ba ₂ TiSi ₂ O ₈ e Ba ₂ TiGe ₂ O ₈	Markgraf et al. (1992)	Vidro da lâmina
942	w		Ácidos húmicos	Liang et al. (1999)	Solo acima da caverna
1037		sh	Ácidos húmicos	Liang et al. (1999)	Solo acima da caverna
1042	w		Ácidos húmicos	Liang et al. (1999)	Solo acima da caverna
1087	vs		Calcita	RRUFF	Fase mineral
1114	w		Ácidos graxos insaturados	De Gelder et al. (2007)	Bioassinatura
1171		m	Benzenoide	Li et al. (2003)	Bioassinatura
1187	w		Ácidos húmicos	Liang et al. (1999)	Solo acima da caverna
1255	w		C-C	Ariu et al. (2000)	Bioassinatura
1271		w	Carbono amorfo	Chen et al. (2000)	Bioassinatura
1300	mw		Gorduras	De Gelder et al. (2007)	Bioassinatura
			Ácidos graxos ramificados saturados	De Gelder et al. (2007)	Bioassinatura
			Ácidos graxos lineares saturados	De Gelder et al. (2007)	Bioassinatura
			Ácidos graxos insaturados	De Gelder et al. (2007)	Bioassinatura
1334	m		Ácidos húmicos	Liang et al. (1999)	Solo acima da caverna
1346	mw		C-C	Ariu et al. (2000)	Bioassinatura
1354		s	Querogênio	Khatibi et al. (2018)	Bioassinatura
1433		s	Ácidos graxos lineares saturados	De Gelder et al. (2007)	Bioassinatura
1438			Gorduras	De Gelder et al. (2007)	Bioassinatura
			Ácidos graxos ramificados saturados	De Gelder et al. (2007)	Bioassinatura
			Ácidos graxos lineares saturados	De Gelder et al. (2007)	Bioassinatura
			Ácidos graxos insaturados	De Gelder et al. (2007)	Bioassinatura
1460	w		Ácidos graxos ramificados saturados	De Gelder et al. (2007)	Bioassinatura
			Ácidos graxos lineares saturados	De Gelder et al. (2007)	Bioassinatura
			Ácidos graxos insaturados	De Gelder et al. (2007)	Bioassinatura
1470		m	Ácidos graxos insaturados	De Gelder et al. (2007)	Bioassinatura
		"	Gorduras	De Gelder et al. (2007)	Bioassinatura
1580		s	Querogênio	Khatibi et al. (2018)	Bioassinatura
1587		s	Querogênio	Khatibi et al. (2018)	Bioassinatura
1612	mw		Ácidos húmicos	Liang et al. (1999)	Solo acima da caverna
1652		s	Gorduras	De Gelder et al. (2007)	Bioassinatura
2079		w	Ácidos húmicos	Liang et al. (1999)	Solo acima da caverna

8. DISCUSSÃO

Os dados apresentados foram interpretados e comparados a com a literatura sobre microbialitos e espeleotemas biomineralizados para sustentar o debate sobre o reconhecimento de atividade microbiana nos depósitos estudados. De acordo com (Jones, 2001), o reconhecimento pode ocorrer caso haja (i) documentação e reconhecimento de microorganismos mineralizados; (ii) reconhecimento de estruturas estromatolíticas que se formaram através de atividade microbial e/ou (iii) identificação de fácies ou texturas que são conhecidamente indicativas de atividade microbiana.

8.1. Ambiente de formação dos espeleotemas

8.1.1. *Salão das Pérolas*

A estratigrafia dos depósitos sedimentares do piso do salão de entrada da gruta lapa d'água em conjunto com as relações entre o nível das pérolas, as crostas carbonáticas e a grande represa de travertino nos permite inferir que em um primeiro momento, o salão possuía fluxo de água fluvial, trazendo clastos alóctones e autóctones mal selecionados indicando um fluxo de massa. A presença de crostas carbonáticas associadas ao paraconglomerado sugere que havia também contribuição de água de percolação vadosa que alimentava a construção das represas de travertino e deposição das crostas.

O estrato das pérolas, que sobrepõe o paraconglomerado, indica mudanças no sistema de fluxo hídrico. A primeira delas está associada à formação das represas de travertinos, que servem como espaço de acomodação para as pérolas. Assim, a dinâmica deposicional estaria ligada ao predomínio da percolação de água vadosa, com contribuição fluvial reduzida. A segunda mudança tem relação com a formação das pérolas, que estão ligadas a um ambiente mais dinâmico: além da água de percolação vadosa do maciço carbonático, há eventos fluviais com fluxo de água suficientemente intenso para rotacioná-las.

A distribuição dos espeleotemas no salão, que ocorrem tanto na zona de penumbra quanto na zona afótica, admite a presença de microbiotas que se desenvolvem na luz fraca, e microorganismos quimiolitótrofos e quimioautótrofos, respectivamente (Jones, 2001). O maior tamanho das pérolas próximas à parede esquerda da gruta, pode estar relacionado a (i) um fluxo de água mais forte próximo às paredes, que teria estimulado a precipitação mais rápida de carbonato; ou (ii) a maior disponibilidade de luz no local, que implicaria em uma maior abundância de microrganismos fotossintetizantes. Esta biota poderia atuar de duas formas na precipitação de carbonato: alterando localmente as condições físico-químicas da água, estimulando a precipitação de calcita através da equação I (Tópico 5.2. Espeleotemas), ou biomineralizando diretamente a micrita.

8.1.2. Gruta do Catão

O escalonamento do teto da gruta do Catão sugere que sua ampliação ocorreu por abatimento de blocos, posteriormente recobertos por sedimentos fluviais. A simples estratigrafia dos espeleotemas sugere que as crostas foram formadas durante sucessivos períodos de mudança do nível d'água, que duraram tempo suficiente para que cada nível horizontal fosse precipitado.

Embora o ambiente subaquático com água saturada em carbonato de cálcio e magnésio seja geralmente considerado inapropriado como habitat para a maioria das formas de vida, é um ambiente propício para a presença de microrganismos formadores de estromatólitos (Vasconcelos et al., 2006), devido a sua alta salinidade e disponibilidade de elementos. No entanto, a ocorrência de crostas na escarpa de dolina, em até 40 metros de altura, indicam uma elevação no nível d'água que provavelmente alterou a disponibilidade de luz e oxigênio nos níveis mais profundos, promovendo precipitação de CaCO_3 nos níveis mais rasos. Por não haver zona afótica na gruta, os tipos de microrganismos que ela abriga seriam aqueles que se desenvolvem na presença de luz fraca (Jones, 2001), o que corrobora com o fototropismo positivo encontrado nas línguas de caverna e no espeleotema estudado (Figura 8).

8.2. Análise macrofaciológica dos depósitos e comparação com as idades U-Th

Neste tópico, a estratigrafia das macrofácies é comparada às idades U-Th disponíveis para cada uma.

8.2.1. Pérola

As fácies da pérola foram divididas em 5: fácies laminadas dos tipos (i) laminada central, (ii) intermediária e (iii) periférica, que apresentam finas laminações micríticas e formam estratos colunares nas fácies intermediária e periférica; além de (iv) fácies espática, responsável pela cimentação de estratos micríticos nas fácies laminadas; e (v) fácies laminada discordante, que se formam na parte externa do espeleotema.

As superfícies das pérolas encontram-se intemperizadas e erodidas (Figura 1), mostrando que seu ambiente deposicional não corresponde às condições subaéreas atuais do salão. A associação das pérolas com o interior de represas de travertino indica formação destas em ambiente subaquático em períodos em que as represas estavam ativas. A presença de mais fases espáticas próximas à borda da pérola (Figura 9) indica maior contribuição de água vadosa saturada em carbonato de cálcio durante os períodos tardios de formação. A seção 4 do espeleotema (Figura 9) teve menos tempo de exposição à superfície, tendo menos espaço disponível para desenvolvimento das laminações, e menos cimentação.

A fácies laminada discordante (Figura 9) compõe dois corpos com proto-estalagmites cujo crescimento foi interrompido pela rotação da pérola.

As idades fornecidas da pérola apresentam incompatibilidade estratigráfica e altos erros, não sendo possível utilizá-las para estimar taxas de crescimento ou estabelecer relação entre as idades absolutas das fácies. Os altos erros estão relacionados à presença de tório detrítico na calcita datada, possivelmente proveniente das camadas micríticas que foram substituídas.

8.2.2. *Crosta subaquática*

As fácies da crosta foram divididas em 3: fácies canudo (FC), fácies coraloide (FCO) e fácies laminada rítmica (FLR). A (FC) é atribuída a um ambiente com gotejamento lento, propício para cristalização induzida por desgaseificação nas margens de gotas (Hill & Forti, 1997). A fácies coraloide (FCO) é atribuída a precipitação de calcita em um contexto subaéreo úmido, que pode ter sido gerada por mecanismos distintos de precipitação de minerais a partir de finas lâminas d'água (Hill & Forti, 1995). A fácies laminada rítmica (FLR) é atribuída a ambiente subaquático devido à sua forma de ocorrência macroscópica, e apresenta semelhanças morfológicas a espeleotemas subaquáticos com desenvolvimento ligado à biomineralização (Bontognali et al., 2016), como laminações colunares e poros fenestrais.

A sucessão entre as fácies sugere sucessões de paleoambientes que podem ser separados em 4 períodos: (i) o primeiro marcado pela transição bem definida entre ambiente seco (FC), úmido (FCO) e submerso (FLR), em que predominam as fases subaquática e subaérea úmida; (ii) o segundo marcado pela transição gradual entre múltiplas fases de exposição subaérea seca (FC) e subaquática (FLR); o terceiro marcado pela intercalação gradual entre múltiplas fases de ambiente subaéreo seco (FC) e úmido (FCO); e (iv) o último onde há submersão e o gotejamento ativo, no momento da coleta.

Ao contrário das idades obtidas na pérola, com erro alto e incompatibilidade estratigráfica, as idades obtidas por (Godinho, 2020) forneceram erros menores (apresentadas na Tabela 1). Para os canudos de calcita do período (i) são 4412 $\pm$ 53 yrbp (*years before present*) para os primeiros canudos e 3847 $\pm$ 53 yrbp, que marca o fim do período. As taxas de crescimento vertical e horizontal para o período são aproximadamente 0,0354 cm ano⁻¹ e 0,0106 cm ano⁻¹. A idade disponível para o período (ii) é 3765 $\pm$ 59 yrbp. As taxas de crescimento vertical e horizontal para o intervalo de ambas são de aproximadamente 0,0550 cm ano⁻¹. A idade disponível para o período (iii) é 2349 $\pm$ 184 yrbp. As taxas de crescimento vertical e horizontal são aproximadamente 0,00565 cm ano⁻¹ e 0,00212 cm ano⁻¹.

8.3. Classificação das microfácies

Uma vez que a estratigrafia das fácies foi discutida no tópico anterior, este tópico discute as estruturas possivelmente biológicas levantadas nos Tópicos 7.3.2. Possíveis estruturas biogênicas da pérola e 7.3.4. Possíveis estruturas biogênicas da crosta subaquática

Os depósitos foram macroscopicamente classificados como as variedades de espeleotema sumarizadas por Hill & Forti (1997). Sua microestrutura interna é descrita neste tópico de acordo com as macro e mesoestruturas apresentadas no Atlas de Microbialitos (Fairchild et al., 2015), devido às semelhanças morfológicas e faciológicas observadas nos espeleotemas investigados aqui com microbialitos.

O guia de classificação de microbialitos (Fairchild et al., 2015) fornece pictogramas de feições notáveis nos depósitos. O nível de detalhamento presente no guia não foi totalmente abordado no estudo dos espeleotemas. Somente os parâmetros principais de descrição foram utilizados: (i) caracterização de ocorrência, que inclui observações gerais do afloramento, (ii) grau de preservação dos depósitos e (iii) modo de ocorrência dos corpos, (iv) macroestrutura, que descreve a continuidade lateral dos corpos e como eles se relacionam, o estilo da ramificação, e a conexão entre as estruturas próximas; e (v) mesoestruturas, referentes a feições da laminação, onde serão avaliados o perfil laminar (feições da superfície de crescimento); a herança laminar (regularidade do empilhamento laminar); e o comportamento laminar na margem das estruturas.

8.3.1. Pérola

As microfácies laminadas apresentam muitas características em comum. A microfácies central (MFL1) manifesta corpos lateralmente contínuos com relevo sinóptico baixo, ondulado e localmente enrugado. As microfácies mais externas manifestam corpos microbialíticos compostos de formas mistas, estas com relevo sinóptico expressivo, em bulbos, domos ou - mais comumente- colunas (Figura 14). A ramificação das colunas é rara, ocorrendo localmente em colunas na seção 3 (Tópico 7.3.1. Microestratigrafia da pérola e Figura 15). A conexão entre as estruturas colunares próximas se dá por coalescência, onde as laminações se unem no topo das fenestras (Figura 11, lâminas PER-12 e PER-18).

Quanto às mesoestruturas, o perfil laminar encontrado nas microfácies laminadas da pérola varia localmente entre pouco a moderadamente convexo. A herança laminar é alta internamente às microfácies, e moderada nas transições entre elas; e simétrica na maioria dos casos, mas podendo apresentar leve assimetria quando as colunas se desenvolvem sobre bulbos ou domos (MFLD). As laminações infletem na margem das estruturas colunares e as recobrem parcialmente.

A CL indicou luminescência nas porções micríticas das microfácies colunares, semelhante à encontrada em carbonatos micríticos com contribuição biológica (Götze et al.,

2002). As microfácies colunares próximas à borda se encontram substituídas por calcita espática, que preservam as laminações na forma de inclusões gasosas ou zoneamento nos cristais. As possíveis fontes de luminescência nessas feições podem estar relacionadas aos seguintes fatores Shopov (2004): incorporação de íons na rede cristalina, inclusões de fluido ou gás nos cristais de cimento espático, que se destacam pela luminescência roxa; ou ainda devido a adsorção da laminação cimentada, provavelmente de origem orgânica, na rede cristalina do espato, destacado por linhas alaranjadas (Figura 24).

As estruturas arredondadas pretas que ocorrem nos poros associadas a minerais aciculares (Figura 15c) se assemelham a grumos peloidais, ou grainstones intra-bioclásticos, encontrados em Perri et al. (2019). Estruturas arredondadas similares são provenientes de cianobactérias na estrutura de esteiras microbianas (*Aphanocapsa muscicola*, Fairchild et al. 2015), e podem estar associadas a estruturas alongadas (*Schizothrix* sp), como as encontradas associadas aos peloides na amostra (Figura 15c). Essa associação sugere que as estruturas podem ser grumos peloidais.

8.3.2. *Crosta subaquática*

As microfácies laminares rítmicas identificadas na crosta subaquática apresentam laminações semelhantes àquelas descritas na pérola. Em termos de macroestrutura, essas microfácies representam um misto de corpos microbialíticos, o que justifica o uso do termo 'complexos microbialíticos'. Estes complexos são lateralmente contínuos com relevo sinóptico baixo na base das microfácies, que gradam para corpos contínuos com relevo sinóptico expressivo em formato de bulbos, domos e colunas no topo. A ramificação das colunas é comum, dando origem a ramos paralelos ($< 20^\circ$ de divergência entre os ramos, Figura 16b). O alargamento das colunas na ramificação ocorre, nas microfácies interiores, no estilo gama (alargamento antes da ramificação), e nas microfácies mais externas no estilo beta (alargamento depois da ramificação) com alargamento sutil (Figura 17a, c). A conexão entre as estruturas próximas se dá através de pontes de lâminas lateralmente contínuas nos poros fenestrais.

Partindo para as mesoestruturas, o perfil laminar varia de pouco convexo nas microfácies internas para retangular nas externas. A herança laminar em relação ao conjunto laminar é alta e simétrica. Na margem dos domos e colunas, as lâminas infletem formando paredes, enquanto nas microfácies mais externas as lâminas não se infletem.

Nestas fácies, a CL evidencia nas colunas as lâminas micríticas de luminescência laranja com origem orgânica (Figura 25 e Götze et al., 2002), distintas do microesparito inorgânico sem luminescência (Figura 25a).

8.4. MEV: microestruturas e microfósseis

O compilado de Jones (2001) sobre microorganismos em cavernas e sua preservação no registro geológico afirma que a preservação dos fósseis de microorganismos construtores de espeleotemas é possível caso sua mineralização ocorra enquanto o microorganismo estava vivo ou antes de sua decomposição. Caso contrário, os vestígios fósseis serão perdidos. E mesmo que haja preservação de fósseis, determinar se tiveram papel ativo ou passivo na formação dos depósitos é um desafio. Este tópico pretende discutir, a partir dessa premissa, as estruturas possivelmente biogênicas encontradas através da microscopia eletrônica de varredura e suas condições de preservação.

8.4.1. Pérola

A microscopia eletrônica de varredura não evidenciou estruturas passíveis de interpretação biológica relacionadas à mineralização em microbialitos. Porém fraturas conchoidais na calcita podem estar relacionadas à presença de alguns tipos de proteína (e.g. glicoproteínas ácidas, (Berman et al., 1988). Os poros arredondados e cristais de calcita policristalinos corroídos se assemelham a feições relacionadas a presença de colônias de cocóides em espeleotemas de carbonato de cálcio (e.g. Suchý et al., 2021).

Os mapas elementares indicam intemperização com presença de argilominerais na banda micrítica, e pouco intemperismo no cimento espático.

8.4.2. Crosta subaquática

A MEV permitiu identificar estruturas ocas ou preenchidas, esferoidais (Figura 23a, b, e) ou em forma de amêndoas (Figura 23c, d), que possuem fósforo em sua estrutura (Figura 23e), que medem 10 µm. As estruturas se assemelham em forma a cocóides encontrados em coraloides bioinduzidos (e.g. Suchý et al., 2021); mas são grandes comparados aos corpúsculos de 1 µm encontrados em pérolas de caverna (Jones, 2009). As estruturas têm formato e tamanho semelhante às cianobactérias metabolizadoras de enxofre encontradas em esteiras microbianas da Lagoa Vermelha (Vasconcelos et al., 2006). No entanto, a presença dessas estruturas em poros impede a conclusão de que sejam organismos formadores de estromatólitos, pois pode se tratar de contaminação

8.5. Espectroscopia RAMAN: tipos de matéria orgânica

A espectroscopia Raman permitiu a identificação da calcita como única fase mineral nos pontos avaliados, com os picos em 157 cm^{-1} , 283 cm^{-1} , 713 cm^{-1} , 1088 cm^{-1} , 1751 cm^{-1} (Tabela 3 e Tabela 4).

A técnica também permitiu a identificação de três tipos de compostos orgânicos. Nas camadas micríticas e agregados peloidais, há presença de picos relativos a ácidos húmicos (1188 cm^{-1} e 1612 cm^{-1} na pérola, 639 cm^{-1} , 942 cm^{-1} , 1037 cm^{-1} , 1042 cm^{-1} , 1334 cm^{-1} , 1612 cm^{-1} e 2079 cm^{-1} na crosta). Picos relativos a matéria orgânica ordenada na forma de ácidos graxos com diferentes arranjos moleculares e gorduras foram identificados na pérola (826 cm^{-1} , 1116 cm^{-1} , 1302 cm^{-1} , 1438 cm^{-1} , 1462 cm^{-1}) e na crosta (392 cm^{-1} , 1114 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} , 1433 cm^{-1} , 1438 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} , 1652 cm^{-1}). Um dos alvos apresentou três picos relativos a matéria orgânica desordenada caracterizada como querogênio (1354 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} , 1587 cm^{-1}), provavelmente proveniente da microbiota que edificou o espeleotema e foi desestruturada durante a diagênese (Figura 27).

O tipo de matéria orgânica organizada encontrada nos alvos (Figura 26 e Figura 27) condiz com os biomarcadores insolúveis em água (e.g. ácidos graxos, Bell and Blais, 2019), que teriam resistido à percolação de água vadosa proveniente da cimentação e ao intemperismo. Um compilado dos espectros de matéria orgânica organizada de De Gelder et al. (2007) com maior quantidade de picos compatíveis com os picos dos alvos obtidos é apresentado na Figura 28 para melhor visualização da compatibilidade dos espectros.

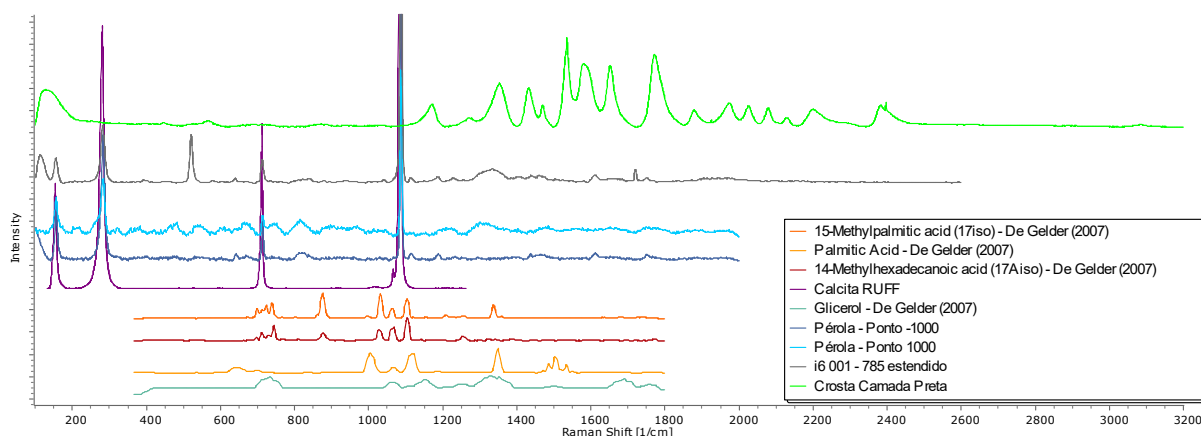


Figura 28: espectros das duas amostras comparados aos espectros de calcita da base RRUFF; palmitic acid (gordura), glicerol, 15-methylpalmitic acid (17iso) e 14-Methylhexadecanoic acid(17iso) (ácidos graxos) de De Gelder et al. (2007).

A crosta subaquática apresenta outros picos relativos a compostos orgânicos. O pico 1171 cm^{-1} é referente ao benzenoide; os picos 1255 cm^{-1} e 1346 cm^{-1} são referentes à ligação C-C; e no mesmo ponto do querogênio, o pico 1271 cm^{-1} é referente ao carbono amorfo. Os picos 521 cm^{-1} , 837 cm^{-1} são provavelmente referentes ao vidro da lâmina petrográfica, devido à profundidade do laser incidente na amostra.

Os dois espeleotemas apresentam sinais semelhantes. Os compostos orgânicos organizados e o querogênio provavelmente refletem os microrganismos formadores do espeleotema, enquanto os ácidos húmicos são provenientes de percolação vadosa.

9. CONCLUSÕES

O depósito de pérolas e as represas de travertino da Lapa d'Água representam um sistema deposicional atualmente inativo, representando um sistema ativo a cerca de 100 mil anos atrás, em um regime hidráulico de alta recarga, associado a um período de alta pluviosidade na área, em contraste ao ambiente atual de menor recarga hídrica.

As crostas e espeleotemas subaquáticos da gruta do Catão evidenciam múltiplos períodos de nível da água em posições muito acima do atual, também interpretados como períodos de maior recarga hídrica, ou seja, períodos de alta pluviosidade na região oeste da Bahia.

Há evidências químicas de atividade biológica na formação das laminações micríticas em ambos os espeleotemas, mas os organismos bem como seu papel na formação do espeleotema (organomineralização bio-ativa ou bio-induzida) não podem ser caracterizados somente com os dados disponíveis.

No entanto, é possível identificar atividade biológica ligada a microorganismos fotossintetizantes em ambos os espeleotemas, devido ao crescimento por fototropismo observado macro e microscopicamente. Com base nas análises Raman, foi possível confirmar possível atividade microbiana quimiolitótrofa e quimioautótrofa no ambiente afótico.

Embora microfósseis comprovadamente participantes no desenvolvimento dos espeleotemas não tenham sido encontrados, microfeições comuns a espeleotemas bioinduzidos sugerem que os espeleotemas investigados aqui foram igualmente bioinduzidos.

As evidências químicas de matéria orgânica (não proveniente de percolamento vadoso) destacadas na espectroscopia Raman, em conjunto com a semelhança dos espeleotemas estudados com microbialitos, embasam sua identificação como espeleomicrobialitos. Assim, os espeleotemas são um possível registro de microbialitos continentais quaternários, desenvolvidos em cavernas.

Uma questão intrigante e, até o momento não respondida, refere-se ao processo responsável pela formação das pérolas sem sua aderência ao substrato das represas de travertino. No presente estudo demonstrou-se que ocorre uma deposição de camadas concêntricas nestes pisólitos gigantes, com acreção rítmica em estratos que variam em espessura e com hiatos deposicionais, sugerindo pulsos de rotação das pérolas.

Como sugestões de pesquisas futuras, sugere-se a busca de fósseis em equipamentos de microscopia óptica de maior resolução; e isolamento químico dos compostos orgânicos para análises isotópicas e técnicas espectroscópicas e de fluorescência para identificação dos compostos e da mineralogia detalhada.

10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Anderson, R.P., Tosca, N.J., Saupe, E.E., Wade, J., and Briggs, D.E.G., 2021, Early formation and taphonomic significance of kaolinite associated with Burgess Shale fossils: *Geology*, v. 49, p. 355–359, doi:10.1130/G48067.1.
- Ariu, M., Lidzey, D.G., and Bradley, D.D.C., 2000, Influence of film morphology on the vibrational spectra of dioctyl substituted polyfluorene (PFO): *Synthetic Metals*, v. 111, p. 607–610, doi:10.1016/S0379-6779(99)00320-3.
- Banks, E.D., Taylor, N.M., Gulley, J., Lubbers, B.R., Giarrizo, J.G., Bullen, H.A., Hoehler, T.M., and Barton, H.A., 2010, Bacterial calcium carbonate precipitation in cave environments: A function of calcium homeostasis: *Geomicrobiology Journal*, v. 27, p. 444–454, doi:10.1080/01490450903485136.
- Barbin, V., 2000, Cathodoluminescence of carbonate shells: biochemical vs diagenetic process, in Maurice, P., Barbin, V., Blanc, P., and Ohnenstetter, D. eds., *Cathodoluminescence in geosciences*, New York, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 303–329.
- Baskar, S., Routh, J., Baskar, R., Kumar, A., Miettinen, H., and Itävaara, M., 2016, Evidences for Microbial Precipitation of Calcite in Speleothems from Krem Syndai in Jaintia Hills, Meghalaya, India: *Geomicrobiology Journal*, v. 33, p. 906–933, doi:10.1080/01490451.2015.1127447.
- Bell, M., and Blais, J.M., 2019, “-Omics” workflow for paleolimnological and geological archives: A review: *Science of the Total Environment*, v. 672, p. 438–455, doi:10.1016/j.scitotenv.2019.03.477.
- Berman, A., Addadi, L., and Weiner, S., 1988, Interactions of sea-urchin skeleton macromolecules with growing calcite crystals- a study of intracrystalline proteins: *Nature*, v. 331, p. 546–548, doi:10.1038/331546a0.
- Bontognali, T.R.R., D'Angeli, I.M., Tisato, N., Vasconcelos, C., Bernasconi, S.M., Gonzales, E.R.G., and De Waele, J., 2016, Mushroom speleothems: Stromatolites that formed in the absence of phototrophs: *Frontiers in Earth Sciences*, v. 4, p. 1–8, doi:10.3389/feart.2016.00049.
- Brasier, M.D., and Hewitt, R.A., 1979, Environmental setting of fossiliferous rocks from the uppermost Proterozoic—Lower Cambrian of central England: *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, p. 35–57.
- Brennan, E.S., and White, W.B., 2013, Luminescence of speleothems: A comparison of sources and environments: *Journal of Cave and Karst Studies*, v. 75, p. 210–217, doi:10.4311/2012ES0280.
- Burne, R. V., and Moore, L.S., 1987, Microbialites: Organosedimentary Deposits of Benthic Microbial Communities: <http://library1.nida.ac.th/termpaper6/sd/2554/19755.pdf>.
- Buzgar N., Apopei A. I., Buzatu A. (2009) – Romanian Database of Raman Spectroscopy (<http://rdrs.ro>)
- Chaves, M.L. de S., and Andrade, K.W., 2014, *Geologia e recursos minerais da folha Montes Claros SE.23-X-A-VI: Estado de Minas Gerais* (K. W. Andrade, Ed.): Belo Horizonte, 80 p.
- Chen, Y., Li, Y.L., Zhou, G.T., Li, H., Lin, Y.T., Xiao, X., and Wang, F.P., 2014, Biomineralization mediated by anaerobic methane-consuming cell consortia: *Scientific Reports*, v. 4, p. 1–9, doi:10.1038/srep05696.
- Chen, Z.Y., Zhao, J.P., Yano, T., Ooie, T., Yoneda, M., and Sakakibara, J., 2000, Observation of sp³ bonding in tetrahedral amorphous carbon using visible Raman spectroscopy: *Journal of Applied*

- Physics, v. 88, p. 2305–2308, doi:10.1063/1.1288160.
- Cordani, U.G., Fairchild, T.R., Ganade, C.E., Babinski, M., and Leme, J.D.M., 2020, Dawn of metazoans: to what extent was this influenced by the onset of “modern-type plate tectonics”? *Brazilian Journal of Geology*, v. 50.
- Ding, Y., Chen, D., Zhou, X., Guo, C., Huang, T., and Zhang, G., 2019, Cavity-filling dolomite speleothems and submarine cements in the Ediacaran Dengying microbialites, South China: Responses to high-frequency sea-level fluctuations in an ‘aragonite–dolomite sea’: *Sedimentology*, v. 66, p. 2511–2537, doi:10.1111/sed.12605.
- Dupraz, C., Reid, R.P., Braissant, O., Decho, A.W., Norman, R.S., and Visscher, P.T., 2009, Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats: *Earth-Science Reviews*, v. 96, p. 141–162, doi:10.1016/j.earscirev.2008.10.005.
- Edwards, P.R., and Lee, M.R., 2014, Cathodoluminescence Hyperspectral Imaging in Geoscience, *in* Cathodoluminescence and its Application to Geoscience, Mineralogical Association of Canada, p. 29–45.
- Eymard, I., Alvarez, M.D.P., Bilmes, A., Vasconcelos, C., and Ariztegui, D., 2020, Tracking organomineralization processes from living microbial mats to fossil microbialites: *Minerals*, v. 10, p. 1–20, doi:10.3390/min10070605.
- Fairchild, I.J., and Baker, A., 2012, *Speleothem Science: From Process to Past Environments*: Wiley-Blackwell.
- Fairchild, T.R., Rohn, R., and Dias-Brito, D., 2015, *Microbialitos do Brasil do Pré-Cambriano ao Recente: um atlas*: UNESP-IGCE-UNESPetro.
- Faraci, G., Gibilisco, S., and Pennisi, A.R., 2009, Quantum confinement and thermal effects on the Raman spectra of Si nanocrystals: *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 80, p. 1–4, doi:10.1103/PhysRevB.80.193410.
- Foucher, F., 2019, Detection of Biosignatures Using Raman Spectroscopy, *in* Cavalazzi, B. and Westall, F. eds., *Biosignatures for Astrobiology, Advances in Astrobiology and Biogeophysics*, Springer Nature Switzerland AG, p. 267–282, doi:10.1007/978-3-319-96175-0.
- Frimmel, H.E., 2009, Trace element distribution in Neoproterozoic carbonates as palaeoenvironmental indicator: *Chemical Geology*, v. 258, p. 338–353, doi:10.1016/j.chemgeo.2008.10.033.
- Gázquez, F., Calaforra, J.M., Rull, F., Forti, P., and García-Casco, A., 2012, Organic matter of fossil origin in the amberine speleothems from El Soplao Cave (Cantabria, Northern Spain): *International Journal of Speleology*, v. 41, p. 113–123, doi:10.5038/1827-806X.41.1.12.
- De Gelder, J. De, Gussem, K. De, Vandenabeele, P., and Moens, L., 2007, Recent Advances in linear and nonlinear Raman spectroscopy I: *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 38, p. 1538–1553, doi:10.1002/jrs.
- Godinho, L.P. de S., 2020, *Geoespeleologia, geomorfologia e geocronologia do sistema cárstico de São Desidério, Bahia, Brasil*: Universidade de São Paulo.
- Götze, J., Plötze, M., Götte, T., Neuser, R.D., and Richter, D., 2002a, Cathodoluminescence (CL) and electron paramagnetic resonance (EPR) studies of clay minerals: *Mineralogy and Petrology*, v. 76, p. 195–212.
- Götze, J., Plötze, M., Götte, T., Neuser, R.D., and Richter, D.K., 2002b, Cathodoluminescence (CL) and

- electron paramagnetic resonance (EPR) studies of clay minerals: *Mineralogy and Petrology*, v. 76, p. 195–212, doi:10.1007/s007100200041.
- Hill, C., and Forti, P., 1997, *Cave minerals of the World*: Huntsville, Alabama, National Speleological Society, 463 p.
- Hill, C., and Forti, P., 1995, The classification of cave minerals and speleothems: *International Journal of Speleology*, v. 24, p. 77–82, doi:10.5038/1827-806x.24.1.5.
- Jones, B., 2009, Cave Pearls - The Integrated Product of Abiogenic and Biogenic Processes: *Journal of Sedimentary Research*, p. 689–710, doi:10.2110/jsr.2009.071.
- Jones, B., 2001, Microbial Activity in Caves – A Geological Perspective: *Geomicrobiology Journal*, v. 18, p. 345–357, doi:10.1080/01490450152467831.
- Jones, B., 2011, Stalactite growth mediated by biofilms: Example from nani cave, Cayman Brac, British West Indies: *Journal of Sedimentary Research*, v. 81, p. 322–338, doi:10.2110/jsr.2011.28.
- Jørgensen, B.B., 2001, Space for hydrogen: *Nature*, v. 412, p. 286–289, doi:10.1038/35085676.
- Kempe, U., Gruner, T., Nasdala, L., and Wolf, D., 2000, Relevance of cathodoluminescence for the interpretation of U-Pb zircon ages, with an example of an application to a study of zircons from the Saxonian Granulite Complex, Germany, *in* Maurice, P., Barbin, V., Blanc, P., and Ohnenstetter, D. eds., *Cathodoluminescence in geosciences*, New York, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 415–455.
- Khatibi, S., Ostadhassan, M., Tuschel, D., Gentzis, T., Bubach, B., and Carvajal-Ortiz, H., 2018, Raman spectroscopy to study thermal maturity and elastic modulus of kerogen: *International Journal of Coal Geology*, v. 185, p. 103–118, doi:10.1016/j.coal.2017.11.008.
- Knoll, A.H., 2003, Biomineralization and Evolutionary History: *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 54, p. 329–356, doi:10.2113/0540329.
- Konhauser, K., and Riding, R., 2012, Bacterial Biomineralization, *in* *Fundamentals of geobiology*, p. 105–130.
- Lafuente B, Downs R T, Yang H, Stone N (2015) The power of databases: the RRUFF project. In: *Highlights in Mineralogical Crystallography*, T Armbruster and R M Danisi, eds. Berlin, Germany, W. De Gruyter, pp 1-30 [\(link\)](#)
- Li, X., Bian, C., Chen, W., He, J., Wang, Z., Xu, N., and Xue, G., 2003, Polyaniline on surface modification of diatomite: A novel way to obtain conducting diatomite fillers: *Applied Surface Science*, v. 207, p. 378–383, doi:10.1016/S0169-4332(03)00010-2.
- Liang, E.J., Yang, Y., and Kiefer, W., 1999, Surface-enhanced Raman spectra of fulvic and humic acids adsorbed on copper electrodes: *Spectroscopy Letters*, v. 32, p. 689–701, doi:10.1080/00387019909350018.
- Lowestam, H.A., and Weiner, S., 1989, On biomineralization:
- Maltsev, V., 1998, Stalactites with “internal” and “external” feeding: *Proceedings of the University of Bristol Spelaeological Society*, v. 21, p. 149–158, http://geo.web.ru/maltsev/liter_stalact_e.html.
- Markgraf, S.A., Sharma, S.K., and Bhalla, A.S., 1992, Raman Study of Glasses of Ba₂TiSi₂O₈ and Ba₂TiGe₂O₈: *Journal of the American Ceramic Society*, v. 75, p. 2630–2632, doi:10.1111/j.1151-2916.1992.tb05629.x.
- Marshall, D.J., 1988, *Cathodoluminescence of Geological Materials*: Boston, Unwin- Hyman, 146 p.

- Marshall, C.P., and Marshall, A.O., 2014, Raman spectroscopy as a screening tool for ancient life detection on Mars: *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 372, doi:10.1098/rsta.2014.0195.
- Melim, L.A. et al., 2001, Evidence for Microbial Involvement in Pool Finger Precipitation, Hidden Cave, New Mexico: *Geomicrobiology Journal*, v. 0451, doi:10.1080/01490450152467813.
- Menges, F. Spectragryph - optical spectroscopy software:, <http://www.ffmpeg2.de/spectragryph/>.
- Milliken, K.L., and Laubach, S., 2000, Brittle deformation in sandstone diagenesis as revealed by scanned cathodoluminescence imaging with application to characterization of fractured reservoirs, *in* Maurice, P., Barbin, V., Blanc, P., and Ohnenstetter, D. eds., *Cathodoluminescence in geosciences*, New York, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 225–243.
- Moore, G., 1952, Speleothem - A New Cave Term: *National Speleological Society News*, p. v10 p2.
- Morais, L., Fairchild, T.R., Lahr, D.J., Rudnitzki, I.D., Schopf, J.W., Garcia, A.K., and Romero, G.R., 2017, Carbonaceous and siliceous Neoproterozoic vase-shaped microfossils (Urucum Formation, Brazil) and the question of early protistan biomineralization: *Journal of Paleontology*, v. 91, p. 393–406.
- Northup, D.E., and Lavoie, K.H., 2001, Geomicrobiology of Caves : A Review: *Geomicrobiology Journal*, v. 0451, doi:10.1080/01490450152467750.
- Pagel, M., Barbin, V., Blanc, P., and Ohnenstetter, D., 2000, *Cathodoluminescence in Geosciences* (M. Pagel, V. Barbin, P. Blanc, & D. Ohnenstetter, Eds.): Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, doi:10.1007/978-3-662-04086-7.
- Perri, E., Borrelli, M., Bernasconi, M.P., Gindre-Chanu, L., Spadafora, A., and Critelli, S., 2019, Microbial-dominated carbonate depositional systems: a biosedimentary and stratigraphic reconstruction in the Late Triassic of Western Tethys (northern Calabria, Italy): *Facies*, v. 65, p. 1–25, doi:10.1007/s10347-019-0572-5.
- Sala, O., 2008, *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*: São Paulo, Unesp.
- Shopov, Y., 2004, Activators of luminescence in speleothems as source of major mistakes in interpretation of luminescent paleoclimatic records: *International Journal of Speleology*, v. 33, p. 25–33, doi:10.5038/1827-806x.33.1.3.
- Shopov, Y.Y., 1997, Luminescence of Cave Minerals, *in* *Cave Minerals of The World*, Huntsville, Alabama, National Speleological Society, p. 244–248.
- Shopov, Y.Y., 2003, Luminescence of Speleothems: *Studi Trent. Sci. Nat., Acta Geologica*, v. 80, p. 95–104.
- Silva, C.M.T. da, Simões, P.R., Pereira Filho, M., Cruz, L.V., and Assis, E.G. De, 2003, As Pérolas Gigantes Da Lapa D ' Água (MG 118), *in* *Januária*, Sociedade Brasileira de Espeleologia, p. 186–189.
- Souza, J.D. de, Melo, R.C. de, and Kosin, M., 2003, *Mapa Geológico do Estado da Bahia. Versão 1.1. Escala 1:1.000.000*:
- Suchý, V., Borecká, L., Pachnerová Brabcová, K., Havelcová, M., Svetlik, I., Machovič, V., Lapčák, L., and Ovšonková, Z.A., 2021a, Microbial signatures from speleothems: A petrographic and scanning electron microscopy study of coralloids from the Koněprusy Caves (the Bohemian Karst, Czech Republic): *Sedimentology*, v. 68, p. 1198–1226, doi:10.1111/sed.12826.

- Suchý, V., Brabcová, K.P., Zachariáš, J., Světlík, I., and Borecká, L., 2021b, Gothic-arch calcite from speleothems of the bohemian karst (Czech republic): Its occurrence, microscopic ultrastructure and possible mechanism of growth: *Minerals*, v. 11, doi:10.3390/min11080866.
- Vasconcelos, C., Warthmann, R., McKenzie, J.A., Visscher, P.T., Bittermann, A.G., and van 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.
- Vermeij, G.J., 1989, The origin of skeletons: *Palaios*, v. 4, p. 585–589.
- Welton, J.E., 2020, SEM Petrology Atlas:, doi:10.1306/mth4442.
- Wood, R.A., 2011, Paleoeology of the earliest skeletal metazoan communities: Implications for early biomineralization: *Earth-Science Reviews*, v. 106, p. 184–190, doi:10.1016/j.earscirev.2011.01.011.
- Zhuravlev, A.Y., and Wood, R.A., 2008, Eve of biomineralization: controls on skeletal mineralogy: *Geology*, v. 36, p. 923–926.