

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA
CURSO DE GEOLOGIA**

MARIANA RAMPANELLI GUSMÃO

**RELEITURA DO EXPERIMENTO DE USIGLIO (1849): PRECIPITAÇÃO DE
MINERAIS EVAPORÍTICOS EM AMBIENTE CONTROLADO**

CURITIBA

2020

MARIANA RAMPANELLI GUSMÃO

**RELEITURA DO EXPERIMENTO DE USIGLIO (1849): PRECIPITAÇÃO DE
MINERAIS EVAPORÍTICOS EM AMBIENTE CONTROLADO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Geologia da
Universidade Federal do Paraná como
requisito parcial à obtenção do grau de
Bacharel em Geologia.

Orientador(a): Prof(a) Dr(a) Anelize
Manuela Bahniuk Rumbelsperger

Co-orientador: Prof Dr Ossama
Mohamed Milad Harara

CURITIBA

2020

'It is a capital mistake to theorize before one has data. Insensibly one begins to twist facts to suit theories, instead of theories to suit facts.'

Sherlock Holmes - A Scandal in Bohemia

AGRADECIMENTOS

A longa jornada até a entrega dessa monografia foi árdua e jamais poderia ter sido empreendida sem o apoio incondicional da minha mãe, Clesi. Obrigada por me incentivar a sempre seguir em frente e me amparar nos momentos de maior dificuldade. Dedico todo este trabalho a você e seu amor.

Agradeço imensamente a meus amigos Ana Maria, Rhaísa, Bruno, Rogério e Lara por todas as dicas, discussões e palavras de encorajamento ao decorrer desse trabalho. Não teria sido o mesmo sem a ajuda de todos vocês.

Ao meu namorado, Renan, obrigada por toda a paciência, suporte e amor em um período que pode ser tão estressante na vida de um estudante acadêmico.

Agradeço a minha professora orientadora Dra. Anelize Bahniuk por sua imensa paciência e orientação.

Por fim obrigada a Universidade Federal por proporcionar a seus estudantes ensino público e de qualidade. Ao Departamento de Geologia por todo o suporte e conhecimentos adquiridos e ao Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) que sempre proporcionou um ambiente acolhedor, além da disponibilidade de seus equipamentos e prestativa equipe técnica.

RESUMO

Os minerais evaporíticos e os microbialitos que ocorrem associados são importantes indicadores paleoambientais encontrados em um amplo intervalo de tempo geológico. Com este experimento buscou-se um melhor entendimento da relação entre a indução e precipitação de minerais por bactérias sulfatorredutoras/fotossintetizantes a partir da evaporação. Foram utilizadas amostras de água do mar sem e com a presença de micróbios para comparação dos minerais precipitados acerca da morfologia e química. O tapete microbiano utilizado no experimento é proveniente da Lagoa Vermelha, localizada nas lagoas fluminenses, Estado do Rio de Janeiro. Os parâmetros físico-químicos do soluto foram medidos semanalmente e após completa evaporação os cristais precipitados foram analisados no MEV com EDS acoplado. Os cristais de gipsita e halita precipitados somente por evaporação possuem hábitos euédricos aciculares e cúbicos, geminação na gipsita, zoneamento na halita e granulação média a grossa. Na presença de micróbios estes cristais precipitam subédricos a anédricos, com granulação fina a média em meio a matriz gelatinosa formada por substâncias poliméricas extracelulares (EPS) de bactérias. O substrato de EPS possui textura grumosa e é composto essencialmente por carbono, com teores menores de Cl^- , SO_3^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ e K^+ . Os cristais de halita possuem somente Na^+ e Cl^- em sua composição em todas as amostras analisadas enquanto os cristais de gipsita possuem alta taxa de carbono nas amostras com tapete microbiano, assim como outros íons em menor quantidade: Mg^{2+} , Cl^- e K^+ . A presença de carbono, EPS, composição química, textura e hábito dos minerais formados indicam que houve indução e/ou influência microbial durante a precipitação destes mesmo durante um curto período de evaporação. Por fim, esse experimento simples, mas com resultados práticos, amplia a gama de conhecimento acerca do processo de organomineralização e seus produtos no registro geológico.

Palavras chave: evaporitos, microbialitos, precipitação induzida.

ABSTRACT

Evaporitic minerals and microbialites associates to it are important paleoenvironmental indicators found in a diverse range across geological time. The objective of this experiment is a better understanding of correlations between induction and precipitation of minerals by sulfatorreductors/photosynthesizers bacterias from evaporation. Were utilized samples of sea water with and without microbialites for comparison of morphology and chemistry. The microbial mat used in this experiment comes from Lagoa Vermelha, located at fluminenses lagoons, State of Rio de Janeiro. The solute physical-chemical parameters were measured every week and after complete evaporation the precipitated crystals were analysed at MEV with attached EDS. Gypsum and halite crystals that were precipitated only by evaporation are euhedral acicular and cubical, gypsum has gemination, halite is zoned and grain size varies from fine to medium. On microbialites presence the halite and gypsum crystals precipitated are subhedral to anhedral, with fine to medium granulation and occur between the gluey matrix formed by extracellular polymeric substances (EPS). The EPS texture is lumpy and its composed essentially by carbon, with smaller rates of Cl^- , SO_3^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ e K^+ . Halite crystals have only Na^+ and Cl^- in its structure in all samples analysed, however, gypsum crystals have a high rate of carbon on samples with microbial mat, and in smaller amounts the ions Mg^{2+} , Cl^- e K^+ . The high rate of carbon, presence of EPS, chemical composition and minerals texture and morphology indicates that there is a microbial induction and/or influence in the precipitation, even during a small period of evaporation. Lastly, this simple experiment, with very practical results, increases the knowledge range about the organomineralization process and its byproducts in the geological record.

Keywords: evaporites, microbialites, induced precipitation.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Mapa ilustrando a distribuição de sedimentos carbonáticos marinhos: a cor rosa indica carbonatos marinhos de água quente, a cor verde são os carbonatos de água fria, o azul indica os carbonatos pelágicos e os pontos pretos indicam os depósitos carbonáticos não-marinhos. Retirado de Bosence et al. (2015)..... 3
- Figura 2:** Corte transversal de tapete microbial da Lagoa Vermelha. Camadas estratificadas com precipitação de carbonato (camada branca) alternadas com camadas orgânicas não litificadas. Retirado de Vasconcelos et al. (2006)..... 7
- Figura 3:** Processos químicos associados às bactérias sulfatorredutoras. Retirado de Warren (2006)..... 8
- Figura 4:** Local de coleta de água do mar na praia de Pontal do Paraná (PR). 9
- Figura 5:** Amostra de tapete microbiano da Lagoa Vermelha usado no experimento e armazenado em tanques no LAMIR. 10
- Figura 6:** O experimento montado, oito béqueres e uma lâmpada 100W para aquecimento..... 11
- Figura 7:** Medição dos parâmetros temperatura e condutividade..... 11
- Figura 8:** Diferentes taxas de evaporação da amostra 90% sem bactérias. a) evaporação de 63,75% sem precipitação e com turbidez; b) primeiros precipitados formados em 81,25% de evaporação; c) cristais formados após completa evaporação da água; d) lâmina contendo os cristais euédricos cúbicos para observação no MEV. 14
- Figura 9:** Imagens obtidas através do microscópio eletrônico de varredura para a amostra 90% sem bactérias. a) cristal euédrico de halita sobreposto por cristais euédricos e anédricos de gipsita; b) cristal de halita com zoneamento cercado por cristais euédricos de gipsita. 15
- Figura 10:** Diferentes taxas de evaporação da amostra 90% com bactérias. a) cristais anédricos formados em 85% de evaporação; b) divisão do estromatólito e formação de cristais euédricos de 2mm e microcristais anédricos após completa evaporação; c) lâmina confeccionada com cristais euédricos e anédricos..... 16
- Figura 11:** Imagens obtidas através do microscópio eletrônico de varredura para a amostra 90% com bactérias. a) cristal euédrico de halita composto por cristais menores do mesmo mineral e contendo um único cristal euédrico de calcita; b) cristal euédrico romboédrico (ponto 1) envolto por matriz de cor clara (pontos 4 e 5) próximos a um agregado de menor densidade (pontos 2 e 3). 17
- Figura 12:** Diferentes taxas de evaporação da amostra 50% sem bactérias. a) primeiros precipitados formados em 81,25% de evaporação; b) cristais formados após completa evaporação da água; c) lâmina contendo microcristais e cristais euédricos para observação no MEV. 18
- Figura 13:** Imagens obtidas através do microscópio eletrônico de varredura para a amostra 50% sem bactérias. a) conglomerado de cristais subédricos a euédricos cúbicos e aciculares envolvidos por cimento amorfo; b) cristais

subédricos cúbicos de halita envoltos em cimento amorfo junto a cristais euédricos aciculares de gipsita.	19
Figura 14: Diferentes taxas de evaporação da amostra 50% com bactérias. a) primeiros precipitados formados em 77,5% de evaporação; b) cristais formados após completa evaporação da água; c) lâmina contendo microcristais e cristais euédricos para observação no MEV.	20
Figura 15: Imagem de MEV para a amostra 50% com bactérias com aumento de 75x indicando os pontos onde foram feitas medidas de EDS. Ocorrem cristais euédricos cúbicos, anédricos e massa disforme envolta por filamentos de polímeros extracelular (EPS) de bactérias.	21
Figura 16: Imagem de MEV para a amostra 50% com bactérias com aumento de 95x indicando os pontos onde foram feitas medidas de EDS. Ocorrem cristais subédricos cúbicos e aciculares com zoneamento, anédricos e interligados por filamentos de polímeros extracelular (EPS) de bactérias.	22
Figura 17: Diferentes taxas de evaporação da amostra 30% sem bactérias. a) primeiros precipitados formados em 78,75% de evaporação; b) cristais formados após completa evaporação da água; c) lâmina contendo microcristais para observação no MEV.	24
Figura 18: Imagens obtidas através do microscópio eletrônico de varredura para a amostra 30% sem bactérias com um aumento de 50x. a) imagem SEI evidenciando a morfologia de cristais euédricos aciculares de gipsita e de cristais subédricos cúbicos de halita; b) imagem BEC indicando os pontos em que foram feitas análises EDS e a menor densidade da gipsita em comparação com a halita.	24
Figura 19: Diferentes taxas de evaporação da amostra 30% com bactérias. a) primeiros precipitados formados em 78,75% de evaporação; b) cristais formados após completa evaporação da água; c) lâmina contendo microcristais para observação no MEV.	26
Figura 20: Imagem de MEV com aumento de 500x para a amostra 30% com bactérias indicando os pontos onde foram realizadas medições EDS. Observam-se cristais euédricos cúbicos, anédricos e filamentos de polímeros extracelular de bactérias.	26
Figura 21: Imagem de MEV com aumento de 65x para a amostra 30% com bactérias indicando os pontos onde foram realizadas medições EDS. Observa-se um conglomerado amorfo constituído por cristais subédricos a anédricos de aspecto rugoso e baixa densidade.	28
Figura 22: Diferentes taxas de evaporação para a amostra água deionizada. a) taxa de evaporação de 72,5% sem precipitação; b) após completa evaporação não ocorre precipitação, apenas resíduos.	30
Figura 23: Diferentes taxas de evaporação para a amostra água do mar. a) taxa de evaporação de 2,5% sem precipitação; b) taxa de evaporação final de 3,75%.	31
Figura 24: Gráfico de condutividade. a) evidenciando o aumento significativo na amostra água deionizada (linha roxa); b)removendo a linha da água deionizada percebe-se melhor os valores constantes para a água do mar (linha cinza) e o aumento gradual nas amostras restantes.	33

Figura 25: Gráfico de salinidade. a) evidenciando o aumento significativo na amostra água deionizada (linha roxa); b) removendo a linha da água deionizada percebe-se melhor os valores constantes para a água do mar (linha cinza) e o aumento gradual nas amostras restantes.	34
Figura 26: Gráfico de temperatura com evidente aumento de temperatura no dia 20/07. Destoa a amostra água do mar representada pela linha cinza e a amostra água deionizada na linha roxa.....	35
Figura 27: Gráfico de pH ilustrando o aumento abrupto na amostra água deionizada (linha roxa), os valores constantes da água do mar (linha cinza) e a diminuição gradual no pH de outras amostras.	35
Figura 28: Gráfico de evaporação ilustrando a baixa taxa da amostra água do mar (linha cinza) e a água deionizada (linha roxa) com uma evaporação levemente menor que as amostras restantes, que possuem taxa de evaporação similares.	36
Figura 29: Crescimento da gipsita, baseado em experiência de laboratório, em uma matriz de bentonita com salinidade moderada e pH neutro em um ambiente caracterizado pelo aumento de temperatura e concentração de polianato dissolvido. Retirado de Cody & Cody (1988).....	38
Figura 30: Halita. a) hábitos possíveis para a halita subaquosa; b) halita com crescimento tipo raft, no qual os cristais ficam na interface salmoura-ar; c) várias formas de halita hopper esqueletal ou intrasedimentar. Retirado de Shearman (1970).....	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tabela contendo os resultados obtidos para a ordem de separação dos sais oriundos de água marinha e sua concentração por evaporação em diferentes gravidades específicas. Retirado de Usiglio (1849a).....	5
Tabela 2: Parâmetros analisados na amostra de água do mar coletada na praia de Pontal do Paraná.....	13
Tabela 3: Valores encontrados para os parâmetros medidos na amostra 90% sem bactéria. As unidades de condutividade, salinidade e temperatura são $\mu\text{S cm}^{-1}$, g/L e Celsius, respectivamente.	15
Tabela 4: Porcentagem de elementos químicos presentes nos pontos medidos com EDS para a amostra 90% com bactérias.....	17
Tabela 5: Valores encontrados para os parâmetros medidos na amostra 90% com bactéria. As unidades de condutividade, salinidade e temperatura são $\mu\text{S cm}^{-1}$, g/L e Celsius, respectivamente.	18
Tabela 6: Valores encontrados para os parâmetros medidos na amostra 50% sem bactéria. As unidades de condutividade, salinidade e temperatura são $\mu\text{S cm}^{-1}$, g/L e Celsius, respectivamente.	19
Tabela 7: Porcentagem de elementos químicos presentes nos pontos medidos com EDS para a amostra 50% com bactérias, Figura 15.....	22
Tabela 8: Porcentagem de elementos químicos presentes nos pontos medidos com EDS para a amostra 50% com bactérias, Figura 16.....	23
Tabela 9: Valores encontrados para os parâmetros medidos na amostra 50% com bactéria. As unidades de condutividade, salinidade e temperatura são $\mu\text{S cm}^{-1}$, g/L e Celsius, respectivamente.	23
Tabela 10: Porcentagem de elementos químicos presentes nos pontos medidos com EDS para a amostra 30% sem bactérias.....	25
Tabela 11: Valores encontrados para os parâmetros medidos na amostra 30% sem bactéria. As unidades de condutividade, salinidade e temperatura são $\mu\text{S cm}^{-1}$, g/L e Celsius, respectivamente.	25
Tabela 12: Porcentagem de elementos químicos presentes nos pontos medidos com EDS para a amostra 30% com bactérias, Figura 20.....	27
Tabela 13: Porcentagem de elementos químicos presentes nos pontos medidos com EDS para a amostra 30% com bactérias, Figura 21.....	28
Tabela 14: Valores encontrados para os parâmetros medidos na amostra 30% com bactéria. As unidades de condutividade, salinidade e temperatura são $\mu\text{S cm}^{-1}$, g/L e Celsius, respectivamente.	29
Tabela 15: valores encontrados para os parâmetros medidos na amostra água deionizada. As unidades de condutividade, salinidade e temperatura são $\mu\text{S cm}^{-1}$, g/L e Celsius, respectivamente.	30
Tabela 16: valores encontrados para os parâmetros medidos na amostra água do mar. As unidades de condutividade, salinidade e temperatura são $\mu\text{S cm}^{-1}$, g/L e Celsius, respectivamente.	31

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. JUSTIFICATIVA	1
1.2. OBJETIVOS	2
2. REVISÃO TEÓRICA	2
3. MATERIAIS E MÉTODOS	9
4. RESULTADOS.....	12
4.1. 90% SEM BACTÉRIAS	13
4.2. 90% COM BACTÉRIAS	15
4.3. 50% SEM BACTÉRIAS	18
4.4. 50% COM BACTÉRIAS	19
4.5. 30% SEM BACTÉRIAS	23
4.6. 30% COM BACTÉRIAS	25
4.7. ÁGUA DEIONIZADA	29
4.8. ÁGUA DO MAR.....	30
5. DISCUSSÃO	32
6. CONCLUSÕES	41
REFERÊNCIAS.....	43

1. INTRODUÇÃO

No ano de 1849, Usiglio, um químico italiano, conduziu um estudo para determinar o teor e a ordem de precipitação dos minerais a partir da evaporação de água do mar, o que resultou em dois artigos pioneiros. O primeiro contém os resultados de suas análises da água do Mediterrâneo (Usiglio, 1849a), enquanto o segundo trata das técnicas de evaporação utilizadas nessas análises (Usiglio, 1849b). A presente monografia trata-se de uma releitura do experimento com a adição de bactérias sulfatorredutoras/fotossintetizantes para observar se estas influenciam e/ou induzem precipitação de minerais evaporíticos em ambiente controlado. Esses dados podem auxiliar no entendimento das jazidas de sal ao redor do mundo, bem como entender a relação de microorganismos com a precipitação de organominerais (Dupraz et al., 2009).

1.1. JUSTIFICATIVA

Os minerais evaporíticos são utilizados como indicadores paleoambientais, pois a partir da variação das suas ocorrências (subaquosa, sabkha ou sais soterrados) indicam a estabilidade hidrológica e o nível de energia mecânica na salmoura no momento da precipitação (Warren, 2010). Portanto, entender os diferentes produtos e processos de formação das rochas evaporíticas é essencial, para o entendimento do seu paleoambiente. Os biominerais formados a partir dos microbialitos também são indicadores paleoambientais, apontando a periodicidade de deposição de sedimentos, influência de temperatura e de processos diagenéticos e a influência biológica no contexto deposicional (Callefo, 2018). Os evaporitos são amplamente explorados economicamente para a produção de várias matérias químicas, especialmente na indústria cloro-álcali e, em menor quantidade, na indústria de fertilizantes (Warren, 2010).

1.2. OBJETIVOS

A finalidade do estudo é a compreensão da relação entre minerais evaporíticos e microorganismos formadores de microbialitos, se estes influenciam na precipitação dos evaporitos e se alteram características relacionadas ao meio em que estão inseridos como pH, condutividade, salinidade, temperatura, morfologia e composição química, com o objetivo de expandir o conhecimento sobre os parâmetros que influenciam na formação destas rochas.

2. REVISÃO TEÓRICA

Evaporitos são rochas e sais que se originam durante a evaporação de solutos naturais na superfície da Terra (Babel & Schreiber, 2013). De acordo com Warren (2006), para um sal evaporítico precipitar, a perda de água líquida de uma salmoura deve exceder o afluxo e o processo de concentração da salmoura deve ser realizado por evaporação solar. Os fatores que controlam a formação de minerais evaporíticos são a temperatura, o conteúdo iônico inicial, a baixa umidade relativa do ar e suas relações, o que independe do caráter continental ou marinho do ambiente de formação (Silva et al., 2000).

Essas rochas podem ser formadas em ambientes continentais e marinhos (Figura 1), sendo representada por planícies do tipo sabkha (planícies de supramaré) e salinas em ambiente marginal marinho, e por lagos salinos em áreas continentais (Silva et al., 2000). As bacias evaporíticas marinhas são amplas, ocorrem em todos os continentes, suas idades variam entre Neoproterozoico e Neogeno e indicam tectônica pós placa, associação eustática e hidrogeoquímica, além de um afluxo constante de água do mar (Warren, 2010).

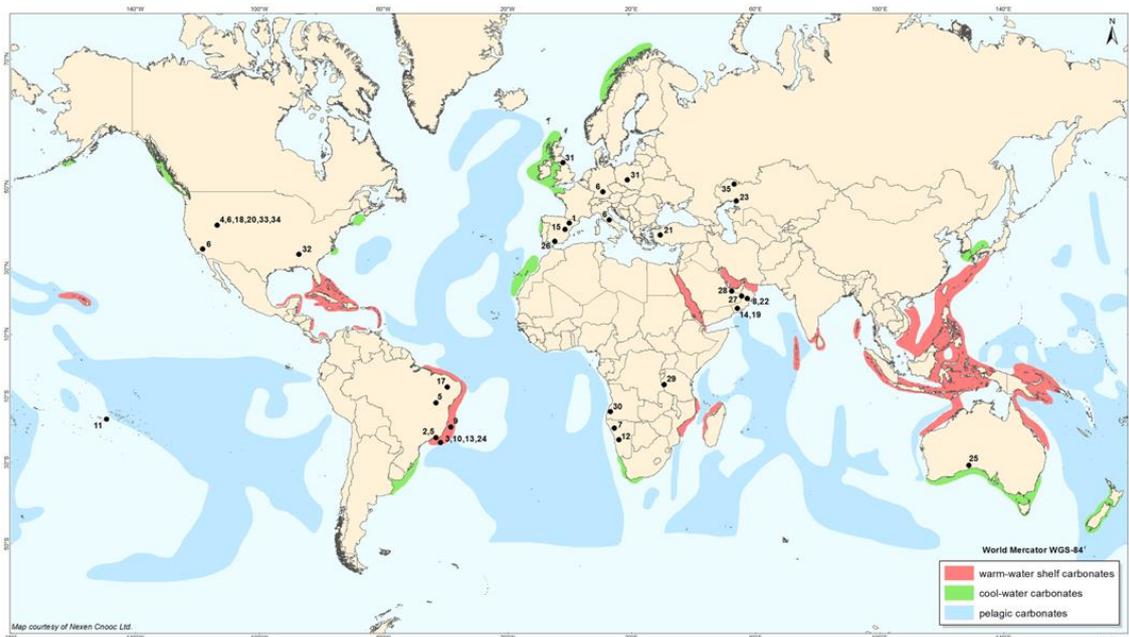


Figura 1: Mapa ilustrando a distribuição de sedimentos carbonáticos marinhos: a cor rosa indica carbonatos marinhos de água quente, a cor verde são os carbonatos de água fria, o azul indica os carbonatos pelágicos e os pontos pretos indicam os depósitos carbonáticos não-marinhos. Retirado de Bosence et al. (2015)

A água do mar moderna é dominada predominantemente pelos íons Na^+ e Cl^- , e quantidades menores dos íons SO_4^{2-} , Mg^{+2} , Ca^{+2} , K^{+1} , CO_3^{2-} e HCO_3^{1-} (Silva et al., 2000). A sequência de sais minerais que precipitam de água marinha moderna é: carbonato (CaCO_3), gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), halita (NaCl), bloedita ($\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), epsomita ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), kainita ($\text{K}_4\text{Mg}_4\text{Cl}_4(\text{SO}_4)_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$), hexahidrita ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), kieserita ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), carnalita ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e bischofita ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). A halita começa a precipitar após 90,9% do volume original de água marinha ser evaporado, enquanto a carnalita e a bischofita precipitam quando 99,2% e 99,4% da água evaporou, respectivamente. Do conteúdo original de cloreto, 82,5% precipita como halita, depois a kainita começa a se formar, após 86,9% do cloreto ser removido da salmoura a carnalita precipita e finalmente, quando 88,9% é removido, a bischofita cristaliza (Braitsch, 1962).

Em 1784, Torbern Bergman publicou o *Physical and Chemical Essays*, que contém os resultados encontrados pelo autor ao realizar análises em água. Esse ensaio inspirou outros químicos a realizarem suas próprias análises, expandindo o conhecimento a partir de testes de amostras provenientes de diferentes locais, como fez Black (1794) ao publicar sua pesquisa realizada em

águas oriundas de fontes termais na Islândia. Richard Kirwan (1799) era um químico famoso por realizar análises de minerais e ao ser inspirado pelo trabalho de Bergman (1784) iniciou suas pesquisas sobre precipitação de minerais a partir da evaporação de água mineral.

As análises eram feitas a partir da evaporação completa da água marinha seguida por uma redissolução do resíduo sólido, se o processo analítico utilizado era precipitativo a nova dissolução era feita com um volume de água menor que o inicial, quando a técnica utilizada era a extração outros solventes eram utilizados para dissolver os precipitados. A extração a partir de solventes era utilizada para determinar o peso dos componentes da água mineral, esses agentes precipitadores eram usados somente para indicar a presença de certas substâncias específicas. O ácido oxálico era usado para testar se havia calcário, cloreto de bário é o reagente para sulfato de sódio e nitrato de prata reage se ocorre halita (Wallace, 1974).

Com o propósito de aumentar a precisão das análises realizadas anteriormente em águas marinhas, Usiglio (1849a) publicou seu primeiro artigo daquele ano, que continha seus resultados das análises feitas em águas do Mediterrâneo. Tendo em mente a produção de sais em escala industrial a partir da água do Mediterrâneo, este publicou seu segundo artigo (Usiglio, 1849b), acreditando que seria de grande valor entender o conteúdo da água do mar e sua subsequente evaporação. Essas análises foram feitas com água do mar em sua forma normal e não concentrada apenas pelo método precipitativo, sem redissolução do resíduo sólido e os resultados obtidos encontram-se na Tabela 1.

Degrés de l'aéro-mètre de Baumé	Volumen restant après l'évaporation et le dépôt	Dépôts obtenus à différentes densités							
		Oxyde de fer	Carbonate de chaux	Sulfate de chaux hydraté	Chlorure de sodium	Sulfate de magnésie	Chlorure de magnésium	Bromure de sodium	Chlorure de potassium
3°5	1,000								
7 1	0,533	0,0030	0,0642						
11 5	0,316	–	traces						
14 0	0,245	–	traces						
16 75	0,190	–	0,0530	0,5600					
20 60	0,1445	–	–	0,5620					
22 00	0,131	–	–	0,1840					
25 00	0,112	–	–	0,1600					
26 25	0,095	–	–	0,0508	3,2614	0,0040	0,0078		
27 00	0,064	–	–	0,1476	9,6500	0,0130	0,0356		
28 50	0,039	–	–	0,0700	7,8960	0,0262	0,0434	0,0728	
30 20	0,0302	–	–	0,0144	2,6240	0,0174	0,0150	0,0358	
32 40	0,023	–	–	–	2,2720	0,0254	0,0240	0,0518	
35 00	0,0162	–	–	–	1,4040	0,5382	0,0274	0,0620	
Total des sels déposés		0,0030	0,1172	1,7488	27,1074	0,6242	0,1532	0,2224 (gram)	
Ajoutant les sels contenus dans les 0,0162 d'eau à 35 degrés					2,5885	1,8545	3,1640	0,3300	0,5339
Total des sels contenus dans 1 litre d'eau de mer		0,0030	0,1172	1,7488	29,6959	2,4787	3,3172	0,5524	0,5339
Analyse directe de l'eau de mer		0,0030	0,1170	1,760	30,1830	2,5410	3,302	0,570	0,518
Différences				-0,011	-0,4871	-0,0623	+0,0152	-0,0176	+0,0159

Tabela 1: Tabela contendo os resultados obtidos para a ordem de separação dos sais oriundos de água marinha e sua concentração por evaporação em diferentes gravidades específicas. Retirado de Usiglio (1849a)

O estado da evaporação e a história de uma sequência evaporítica, com a entrada de nova água do mar e subsequente mistura com o sal parcialmente redissolvido, especialmente durante a precipitação de halita, pode ser avaliado pela comparação de dados de $\delta^{37}\text{Cl}$. Nos estágios iniciais do evaporito o valor encontrado por Eggenkamp et al. (1995) para este isótopo foi de $+103 \text{ ln } \alpha$, enquanto nos estágios finais foi de $-103 \text{ ln } \alpha$.

Em geral, há uma grande quantidade de tipos de poros nessas rochas, o que sugere uma grande porosidade e permeabilidade, as quais variam dependendo do processo de formação, como evaporação com sucessivas redissoluções e precipitação ou por processos biológicos como acreção microbiana, ambos podem passar por alteração diagenética subsequente, o que pode levar a uma alteração ou substituição completa por poros secundários ou até terciários. Após este processo, cimentos secundários e a pressão podem reduzir o espaço de poros enquanto dissolução e fraturamento irão aumentar a porosidade e a permeabilidade, podendo levar a uma substituição que será neutra ou aumentará a qualidade do reservatório de hidrocarbonetos, como no caso de algumas dolomitas (Bosence et al., 2015).

Os depósitos de carbonatos microbiais são encontrados em um amplo intervalo de tempo geológico, sendo os mais frequentes depósitos de calcários biogênicos. Microbialitos são estruturas organosedimentares acumuladas a partir da interação de comunidades microbianas bentônicas, que aprisionam os sedimentos detríticos e/ou induzem a precipitação de sedimentos químicos (Burne e Moore, 1987). Formam-se em grande variedade de ambientes sedimentares, oxigenam a atmosfera da Terra e produzem e armazenam grandes volumes de hidrocarbonetos (Bosence et al., 2015). Porém, nem sempre possuem preservação direta ou diagenética, o que dificulta a determinação de seu modo de formação, se formados por ação direta ou influência de organismos.

Quando há formação de bioermas crescidos de microbialitos, que são estruturas organosedimentares, se laminados são denominados estromatólitos, dentrólitos quando são detríticos, trombolitos quando há aglutinados, ou leiolitos quando não há estruturas presente. Ocorrem três processos principais na construção dos microbialitos: trapeamento e aglutinação de sedimentos detríticos, precipitação biologicamente influenciada (ou bioquímica) e precipitação inorgânica (físico-química) (Bosence et al., 2015). No entanto a maioria dos microbialitos possuem evidência de dois ou mais desses processos agindo em conjunto para gerá-los (Della Porta, 2015).

A Lagoa Vermelha é um pequeno corpo raso hipersalino localizado na costa, 100km a leste da cidade do Rio de Janeiro, Brasil, fazendo parte de um grande sistema lagunal na fronteira do Atlântico Sul. A ocorrência de zonas de afloramento promove uma configuração climática particular com características semi áridas dentro de um ambiente que de outra forma seria tropical. A lagoa está situada entre dois sistemas de dunas paralelos, o mais recente a separa do Oceano Atlântico e o mais antigo a separa da muito maior Lagoa Araruama, a qual possui uma conexão limitada com o oceano aberto em sua porção oriental (Barbière, 1985).

O tapete microbiano na Lagoa Vermelha possui em média 3cm de espessura e é composto por uma alternância de carbonato e camadas orgânicas não litificadas (Figura 2). As áreas de precipitação de carbonato autigênico estão inseridas em uma matriz de substâncias extracelulares de bactérias (EPS) e microorganismos. A laminação contínua de carbonatos de Ca e Mg dentro do

tapete microbiano assemelha-se a uma estrutura de estromatólito. As camadas orgânicas não litificadas exibem uma estratificação de comunidades microbiais visíveis a partir do acamamento de faixas microbiais de diferentes cores (Vasconcelos et al., 2006).



Figura 2: Corte transversal de tapete microbiano da Lagoa Vermelha. Camadas estratificadas com precipitação de carbonato (camada branca) alternadas com camadas orgânicas não litificadas. Retirado de Vasconcelos et al. (2006)

As áreas que contém estromatólitos vivos possuem redução de atividade da fauna, ausência de macroalgas e plantas, águas com alta salinidade, taxa baixa de nutrientes, temperaturas elevadas, dessecação periódica e outras mudanças sazonais que propiciam a precipitação mineral durante o crescimento do estromatólito (McNamara e Awramik, 1992).

As bactérias sulfatorredutoras (Figura 3) são anaeróbicas, porém dependem de bactérias aeróbicas para criar substratos de hidrocarbonetos biodegradáveis que estas utilizam, assim como o sulfato dissolvido, para produzir H_2S (Warren, 2006).

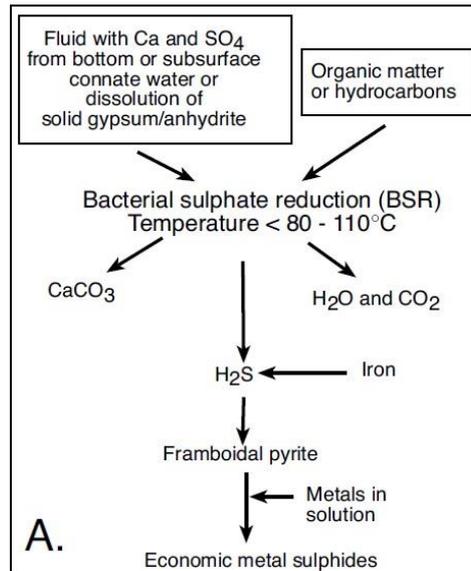


Figura 3: Processos químicos associados às bactérias sulfatorredutoras. Retirado de Warren (2006)

A partir da medição de água nos poros dos microbialitos da Lagoa Vermelha foi possível concluir que a zona mais ativa de sulfatorredução ocorre nos oito centímetros do topo da coluna de sedimentos e é correlato com a concreção dolomítica superior, o que corrobora a associação da sulfatorredução realizada por bactérias com a formação de dolomita. A concentração de sulfato na Lagoa é maior do que a concentração de sulfato da água do mar indicando uma evaporação contínua o ano todo. Na interface água-sedimento foi medida uma quantidade máxima de oxigênio, demonstrando atividade fotossintetizante logo acima dos sedimentos na esteira microbiana. A quantidade de sulfeto aumenta rapidamente com a profundidade do sedimento, iniciando-se abaixo da esteira microbiana (van Lith, 2002).

Os evaporitos e seus processos possuem papéis diversos na formação de concentração de recursos minerais. A dissolução intraestratal de evaporitos pode resultar na criação de trends de permeabilidade que auxiliam no movimento de fluidos formadores de minérios assim como fornecem a porosidade necessária para o acúmulo de petróleo ou outro minério. Os minerais precipitados nessas rochas possuem grande valor econômico e os mais utilizados são: gipsita/anidrita, halita, extraída tanto de depósitos modernos, como salinas, assim como antigos, proveniente de minas e galerias, do mesmo modo que sais de potássio e magnésio (silvita, carnalita e bischofita). A utilização

desses minerais ocorre em processos químicos incluindo a fabricação de materiais de construção, conservação de alimentos e agricultura. Outros depósitos incluem carbonatos e sulfatos de sódio (trona, thenardita, glauberita e mirabilita), acrescidos de uma série complexa de boratos (colemanita, ulexita e borax). Esses minerais são usados na agricultura, na indústria química e como material de construção (Silva et al., 2000).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram coletados 9 litros de água do mar na praia de Pontal do Paraná (PR), nas coordenadas $25^{\circ}35'10''\text{S}$ e $48^{\circ}21'35''\text{W}$ (Figura 4). A coleta dos microbialitos recentes, contendo bactérias sulfatorredutoras/fotossintetizantes, foi feita pelos professores doutores Anelize Manuela Bahniuk Rumbelsperger e Crisogono Vasconcelos durante etapa de campo na Lagoa Vermelha (RJ), realizada em 2011 e são armazenadas em tanques (Figura 5) desde então no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR).

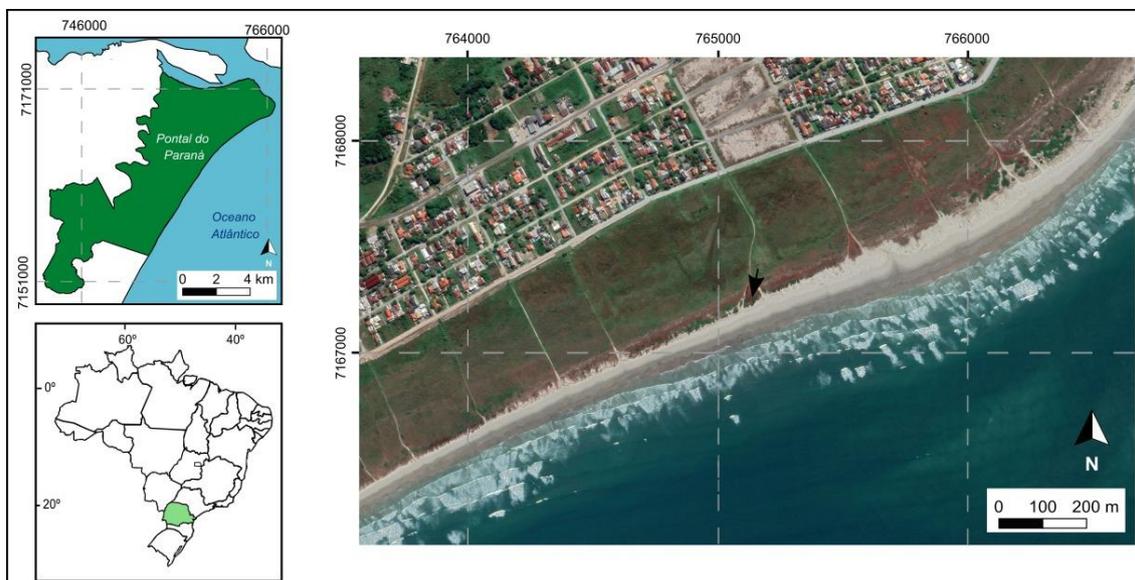


Figura 4: Local de coleta de água do mar na praia de Pontal do Paraná (PR).

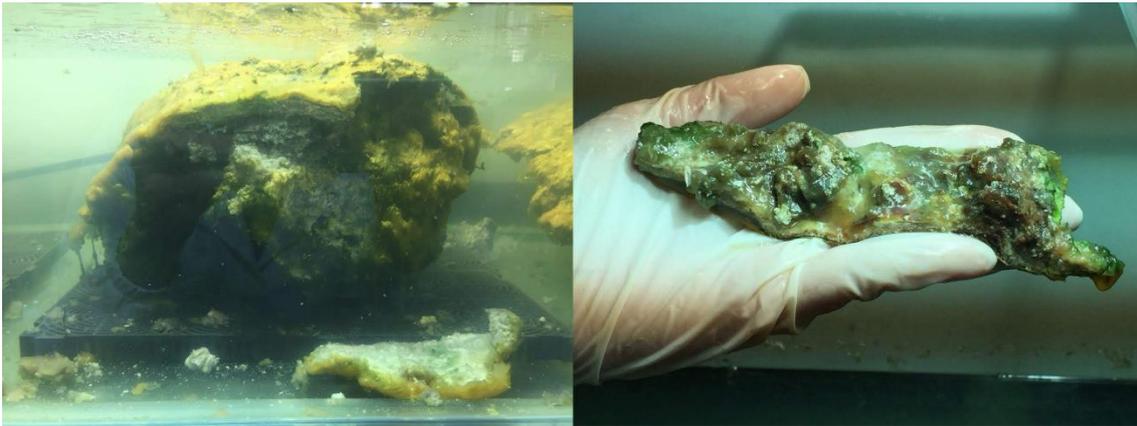


Figura 5: Amostra de tapete microbiano da Lagoa Vermelha usado no experimento e armazenado em tanques no LAMIR.

O início do experimento ocorreu no dia 17 de julho de 2018, a partir da preparação dos béqueres e medição da condutividade e temperatura e foi finalizado no dia 13 de agosto de 2018. Após esse período as amostras foram deixadas em repouso para a evaporação da água restante.

O experimento foi realizado em oito béqueres com capacidade para 250ml cada, montados da seguinte forma (Figura 6):

- três deles com 250 ml de água do mar e tapete microbiano cortados com cerca de 4 centímetros;
- três béqueres com água do mar;
- um béquer com água deionizada usado como branco do experimento e;
- e um béquer com água do mar coberto com papel filme para analisar possível precipitação mineral.

Além disso, uma lâmpada de 100W foi posicionada cerca de 30 centímetros acima dos béqueres para fornecer calor para a evaporação.



Figura 6: O experimento montado, oito béqueres e uma lâmpada 100W para aquecimento.

O intervalo escolhido de medição dos parâmetros físico-químicos foi de a cada 5, onde foram medidos: pH, condutividade, temperatura e salinidade (Figura 7), além do monitoramento da diminuição do volume de água nos béqueres. Em algumas datas não foi possível medir o pH devido a indisponibilidade do equipamento.



Figura 7: Medição dos parâmetros temperatura e condutividade.

Uma amostra da água do mar foi analisada no Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas (LPH) da UFPR, considerando odor, pH, cor, turbidez, condutividade e sólidos dissolvidos totais.

Após a evaporação completa da água, foram selecionados os precipitados com melhor cristalização para serem preparados e analisados no microscópio eletrônico de varredura (MEV) com EDS acoplado, da marca JEOL, modelo JSM-6010LA que produz imagens de alta resolução e ampliação. Foram feitas imagens SEI (a partir do detector de elétrons secundários) de todas as amostras para observar a morfologia e, imagens BEC (provenientes do detector de elétron retroespalhado) para análise de minerais com diferentes densidades. Pontualmente, foi realizada espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para identificar como os elementos químicos estão distribuídos na superfície destes precipitados. Estas análises foram todas realizadas no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR).

4. RESULTADOS

Os béqueres foram separados a partir da taxa de evaporação em porcentagem em que foram analisados os precipitados, sendo 30% equivalente a 75ml, 50% equivale a 125ml e em 90% 225ml de água evaporados, porém os primeiros precipitados só foram percebidos com cerca de 75% de evaporação, para todas as amostras. Os resultados serão apresentados separados por amostras, um tópico para cada béquer.

A análise da água do mar coletada na praia de Pontal do Paraná resultou nos valores expressos na Tabela 2 abaixo.

Parâmetro	Resultados	Unidades
Odor	Não objetável	
pH	7,85	
Cor	Não detectado	uH
Turbidez	Não detectado	UT
Condutividade	47,49	$\mu\text{S cm}^{-1}$ a 25°C
Salinidade	31,1	g/L

Sólidos dissolvidos totais	31	Mg L ⁻¹
-------------------------------	----	--------------------

Tabela 2: Parâmetros analisados na amostra de água do mar coletada na praia de Pontal do Paraná.

4.1. 90% SEM BACTÉRIAS

Neste recipiente o objetivo foi observar a precipitação após 90% da água ser evaporada, também é usado como controle para a amostra 90% com bactérias. Nas medições realizadas no dia 08/08/18, 63,75% da água havia evaporado, porém ainda não havia precipitações visíveis, embora houvesse turbidez (Figura 8a). Ao atingir 81,25% de evaporação, no dia 13/08/18, foram observados pequenos cristais cúbicos de tamanho variando entre 3 e 6mm (Figura 8b). Após a completa evaporação da água alguns cristais possuíam cerca de 8mm com ocorrência de diversos cristais menores (Figura 8c), os cristais euédricos cúbicos foram selecionados para confecção de lâmina para análise no MEV (Figura 8d).

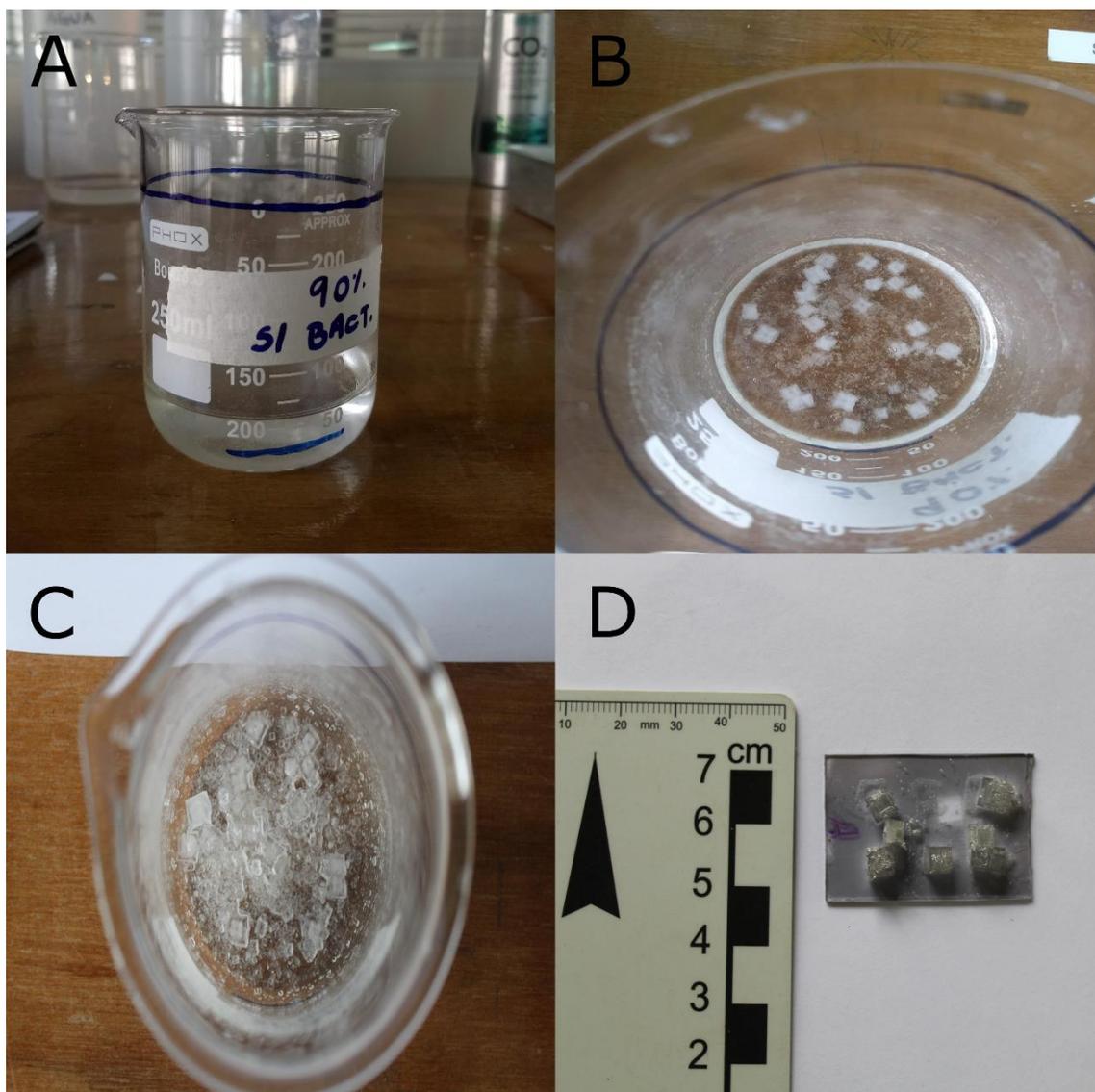


Figura 8: Diferentes taxas de evaporação da amostra 90% sem bactérias. a) evaporação de 63,75% sem precipitação e com turbidez; b) primeiros precipitados formados em 81,25% de evaporação; c) cristais formados após completa evaporação da água; d) lâmina contendo os cristais euédricos cúbicos para observação no MEV.

Na análise das imagens de MEV com um aumento de 25x foi possível identificar alguns cristais euédricos de hábito cúbico de halita sobrepostos por cristais euédricos aciculares e anédricos de gipsita (Figura 9a). No aumento de 35x foi possível observar cristais euédricos de gipsita ao redor de halita euédrica com zoneamento (Figura 9b).

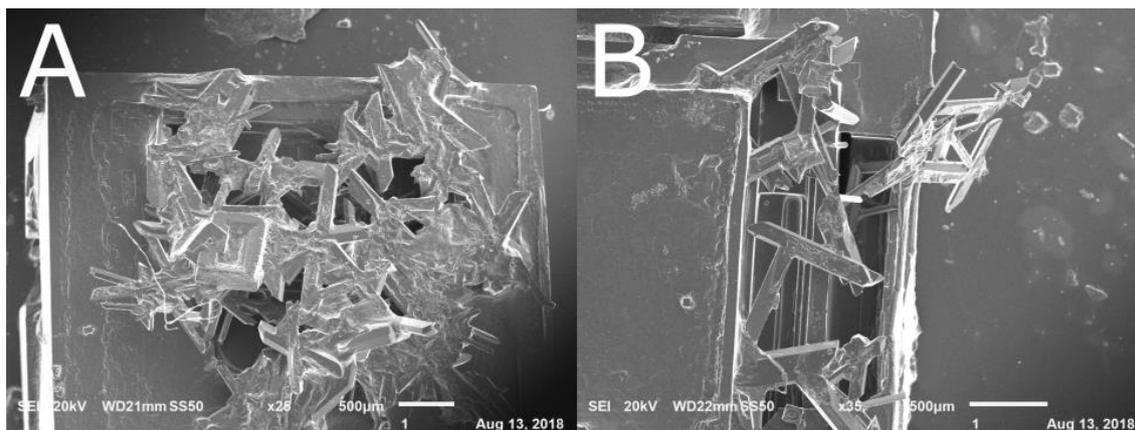


Figura 9: Imagens obtidas através do microscópio eletrônico de varredura para a amostra 90% sem bactérias. a) cristal euédrico de halita sobreposto por cristais euédricos e anécricos de gipsita; b) cristal de halita com zoneamento cercado por cristais euédricos de gipsita.

Com base nos parâmetros medidos (Tabela 3) foi possível observar um aumento gradual e constante na condutividade e salinidade, oscilações na temperatura e uma aparente diminuição no pH, embora não haja dados suficientes para corroborar esta hipótese.

	17/07	20/07	27/07	31/07	03/08	08/08	13/08
Taxa de evaporação	0	15%	37,5%	50%	58,75%	63,75%	81,25%
Condutividade	49,50	56,96	73,07	92,71	111,7	122,1	159,6
Salinidade	35,53	37,9	49,68	64,35	78,83	86,85	116,23
Temperatura	23,5°	24,3°	21,2°	20,1°	19,3°	18,5°	18,6°
pH		8,5	8			7,7	

Tabela 3: Valores encontrados para os parâmetros medidos na amostra 90% sem bactéria. As unidades de condutividade, salinidade e temperatura são $\mu\text{S cm}^{-1}$, g/L e Celsius, respectivamente.

4.2. 90% COM BACTÉRIAS

A essa amostra de água foi adicionada uma amostra de tapete microbiano para observar se há alteração na precipitação em comparação com a amostra 90% sem bactérias. No dia 08 de agosto, a taxa de evaporação atingiu 71,25% porém ainda não havia ocorrido precipitação, somente um aumento na turbidez da água. Os primeiros precipitados foram observados no dia 13 de agosto, com

uma taxa de evaporação de 85%, sendo microcristais anédricos dispersos acima do tapete e na água restante ao redor (Figura 10a). Após evaporação completa há uma divisão no tapete e aumento na quantidade de precipitados, predominando microcristais anédricos com ocorrência de cristais euédricos com tamanho variando entre 2 e 4mm (Figura 10b). Foram escolhidas amostras dos dois cristais para a confecção de lâmina (Figura 10c).



Figura 10: Diferentes taxas de evaporação da amostra 90% com bactérias. a) cristais anédricos formados em 85% de evaporação; b) divisão do estromatólito e formação de cristais euédricos de 2mm e microcristais anédricos após completa evaporação; c) lâmina confeccionada com cristais euédricos e anédricos.

Em imagens obtidas no MEV com um aumento de 25x observam-se cristais menores euédricos cúbicos de halita formados dentro de outro cristal que foi englobado durante a sua formação por um cristal maior de halita, indicando um sobrecrescimento de fases de formação da halita. Esta última fase de crescimento possui zoneamento e aspecto granular em sua superfície e contém um único cristal euédrico romboédrico de gipsita (Figura 11a). Com um aumento de 150x foram realizadas medidas EDS em um cristal euédrico romboédrico de densidade média, na matriz de cor clara e maior densidade que engloba o cristal e em um agregado de EPS com cor escura e menor densidade localizado ao lado da matriz clara (Figura 11b).

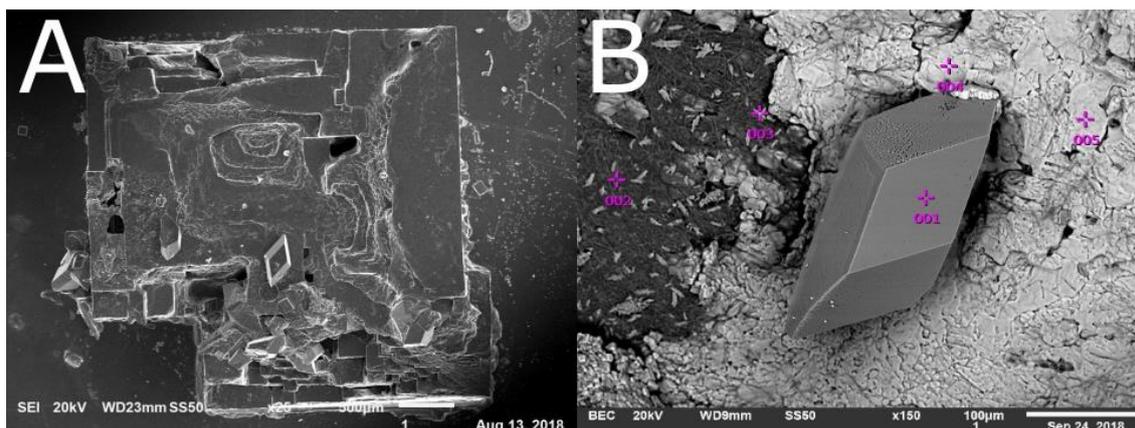


Figura 11: Imagens obtidas através do microscópio eletrônico de varredura para a amostra 90% com bactérias. a) cristal euédrico de halita composto por cristais menores do mesmo mineral e contendo um único cristal euédrico de calcita; b) cristal euédrico romboédrico (ponto 1) envolto por matriz de cor clara (pontos 4 e 5) próximos a um agregado de menor densidade (pontos 2 e 3).

Os valores encontrados para os elementos químicos (Tabela 4) indicam que o cristal do ponto 1 é uma gipsita com um teor de carbono de 12,86%. A composição química nos pontos 2 e 3 são similares entre si e correspondem ao próprio EPS do microorganismo inserido, com altos teores de carbono. Nota-se que há uma concentração preferencial do Ca, Mg e K associado ao EPS. Os cristais anédricos de maior densidade localizados nos pontos 4 e 5 e ao redor do cristal de gipsita são halita pura.

	CaO	C	Na ₂ O	MgO	SO ₃	Cl	K ₂ O
Ponto 1	33,10%	12,86%			54,04%		
Ponto 2		63,47%	1,76%	10,37%	7,0%	16,22%	1,18%
Ponto 3	4,33%	59,42%	1,50%	6,02%	12,64%	15,16%	0,93%
Ponto 4			23,65%			76,35%	
Ponto 5			41,40%			58,60%	

Tabela 4: Porcentagem de elementos químicos presentes nos pontos medidos com EDS para a amostra 90% com bactérias.

A partir dos valores obtidos pela medição dos parâmetros analisados (Tabela 5) é possível concluir que ocorre um aumento progressivo na condutividade e salinidade e uma diminuição na temperatura, assim como no pH.

	17/07	20/07	27/07	31/07	03/08	08/08	13/08
Taxa de evaporação	0	16,25%	38,75%	51,25%	60%	71,25%	85%
Condutividade	50,43	62,49	79,80	103,7	120,1	133,2	148,2
Salinidade	33,19	41,91	54,68	72,71	85,30	95,47	107,23
Temperatura	23,4°	23,8°	20,5°	19,3°	19,3°	18,7°	19,5°
pH		8,6	8,1			7,7	

Tabela 5: Valores encontrados para os parâmetros medidos na amostra 90% com bactéria. As unidades de condutividade, salinidade e temperatura são $\mu\text{S cm}^{-1}$, g/L e Celsius, respectivamente.

4.3. 50% SEM BACTÉRIAS

O propósito desta amostra foi observar se ocorre precipitação de minerais ao evaporar 50% da água, porém, assim como nas amostras anteriores, ao atingir 70% de evaporação a água tornou-se turva e somente ao evaporar 81,25% da solução inicial foram observados os primeiros precipitados com cerca de 6mm e forma euédrica (Figura 12a). Após completa evaporação predominam cristais euédricos, de aproximadamente 8mm, ocorrendo também microcristais (Figura 12b), dentre esses foram selecionados cristais de diferentes tamanhos para a confecção de lâmina (Figura 12c).



Figura 12: Diferentes taxas de evaporação da amostra 50% sem bactérias. a) primeiros precipitados formados em 81,25% de evaporação; b) cristais formados após completa evaporação da água; c) lâmina contendo microcristais e cristais euédricos para observação no MEV.

Ao observar os microcristais no MEV com um aumento de 33x nota-se um conglomerado de cristais subédricos a euédricos cúbicos e aciculares envoltos por cimento amorfo (Figura 13a). Com um aumento de 40x percebe-se que os

cristais cúbicos predominam em relação aos subédricos sendo estes halita, possuindo um tamanho muito inferior aos cristais euédricos aciculares de gipsita (Figura 13b), indicando que o primeiro mineral a cristalizar foi a gipsita, seguida pela halita e estes foram englobados pelo cimento amorfo formado posteriormente.

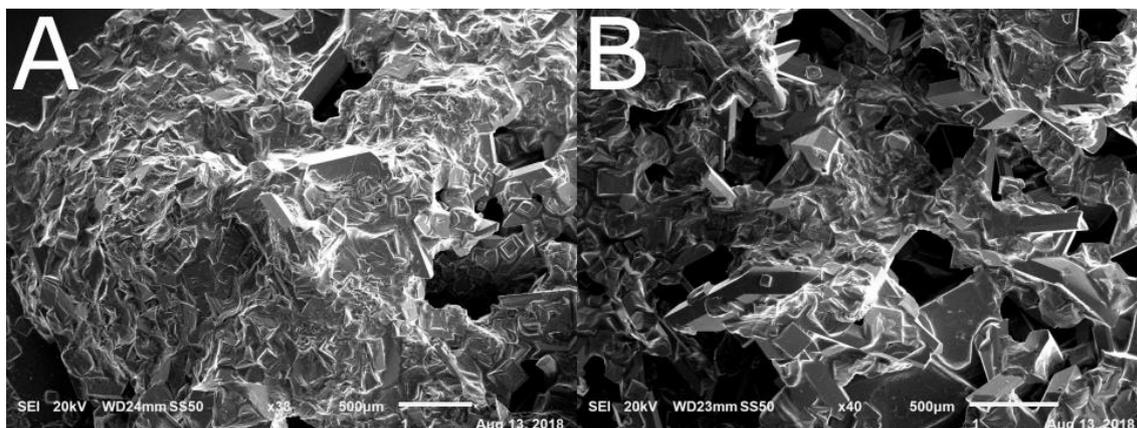


Figura 13: Imagens obtidas através do microscópio eletrônico de varredura para a amostra 50% sem bactérias. a) conglomerado de cristais subédricos a euédricos cúbicos e aciculares envoltos por cimento amorfo; b) cristais subédricos cúbicos de halita envoltos em cimento amorfo junto a cristais euédricos aciculares de gipsita.

Entre os parâmetros analisados (Tabela 6) ocorre um aumento nos valores de condutividade e salinidade e uma diminuição na temperatura e no pH.

	17/07	20/07	27/07	31/07	03/08	08/08	13/08
Taxa de evaporação	0	11,25%	36,25%	52,5%	58,75%	70%	81,25%
Condutividade	50,13	57,04	71,91	90,33	105,7	131,4	149,5
Salinidade	32,98	37,95	48,83	62,57	74,24	94,07	108,25
Temperatura	23,3°	23,8°	20,9°	20,1°	19,5°	18,6°	18,9°
pH		8,5	8			7,8	

Tabela 6: Valores encontrados para os parâmetros medidos na amostra 50% sem bactéria. As unidades de condutividade, salinidade e temperatura são $\mu\text{S cm}^{-1}$, g/L e Celsius, respectivamente.

4.4. 50% COM BACTÉRIAS

O início da precipitação nesta amostra ocorre ao ser atingida uma taxa de 77,5% de evaporação, ocorrem poucos microcristais dispersos ao redor e em

cima do estromatólito (Figura 14a). Após completa evaporação foram encontrados cristais euédricos com cerca de 2mm em pouca quantidade e microcristais que perfazem a maior parte do precipitado (Figura 14b). Para a confecção da lâmina foram escolhidos cristais maiores e menores para observar a diferença entre ambos (Figura 14c).



Figura 14: Diferentes taxas de evaporação da amostra 50% com bactérias. a) primeiros precipitados formados em 77,5% de evaporação; b) cristais formados após completa evaporação da água; c) lâmina contendo microcristais e cristais euédricos para observação no MEV.

Imagens no MEV com aumento de 75x (Figura 15) mostram cristais euédricos cúbicos, anédricos e uma massa disforme rugosa e arredondada envolta por filamentos de substâncias poliméricas extracelulares (EPS) de bactéria.

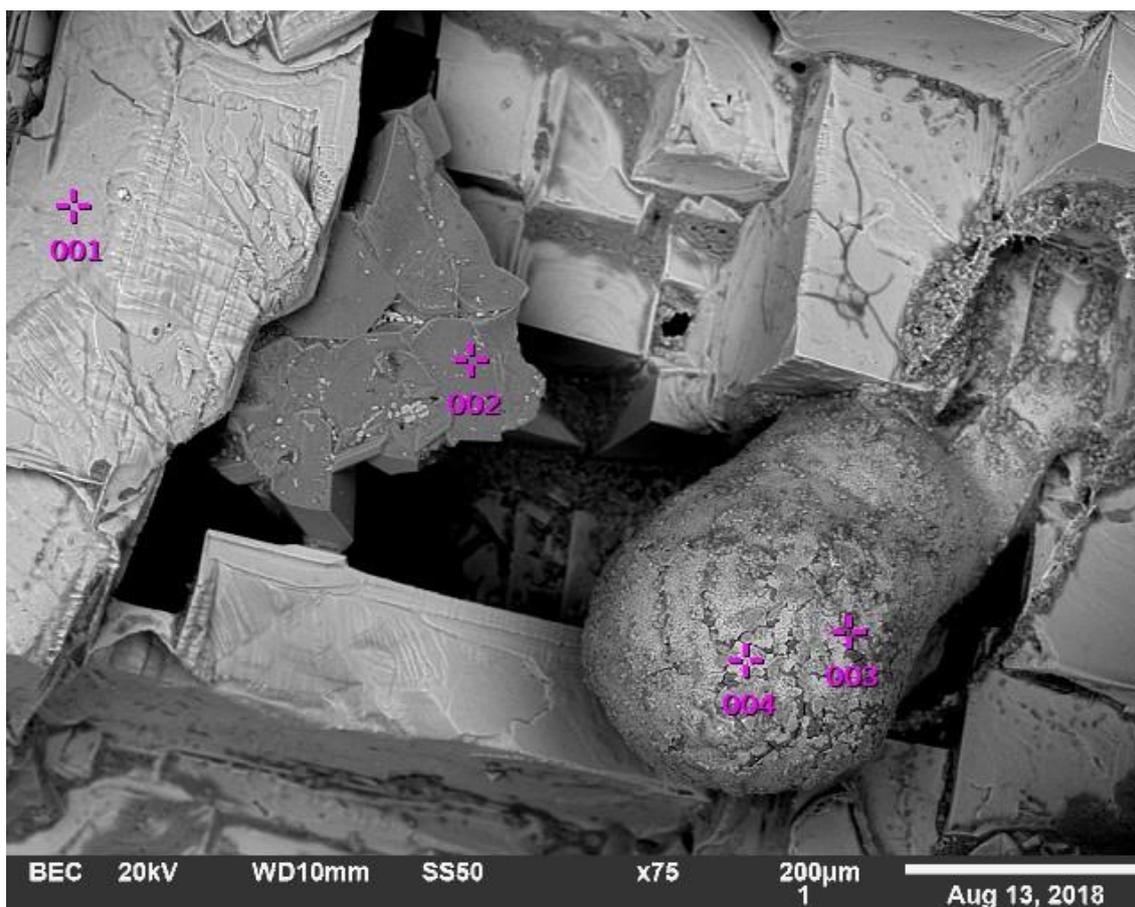


Figura 15: Imagem de MEV para a amostra 50% com bactérias com aumento de 75x indicando os pontos onde foram feitas medidas de EDS. Ocorrem cristais euédricos cúbicos, anédricos e massa disforme envolta por filamentos de polímeros extracelular (EPS) de bactérias.

Os valores medidos por EDS (Tabela 7) indicam que o ponto 1 é uma halita pura subédrica com clivagem em sua superfície, o ponto 2 é gipsita subédrica com alta taxa de C e impurezas de Cl e MgO, o ponto 3 é possivelmente sulfato de Mg e, o ponto 4 halita com presença de MgO em sua composição. Os pontos 3 e 4 estão próximos, com composição elevada de carbono e associado ao material microbial correspondendo a uma estrutura formada por interferência bacteriana. Destaca-se um aumento dos teores de MgO associado a estes pontos.

	CaO	C	Na ₂ O	MgO	SiO ₂	SO ₃	Cl
Ponto 1			45,72%				54,28%
Ponto 2	31,07%	13,16%		2,94%		49,87%	2,95%
Ponto 3			3,38%	33,30%	0,19%	48,12%	15,0%

Ponto 4			40,35%	7,67%			51,98%
---------	--	--	--------	-------	--	--	--------

Tabela 7: Porcentagem de elementos químicos presentes nos pontos medidos com EDS para a amostra 50% com bactérias, Figura 15.

Em outra porção da lâmina foi usado aumento de 95x, sendo que nas imagens são observados cristais subédricos cúbicos e aciculares a anédricos com zoneamento, dispersos uns acima dos outros gerando aglutinação e interligados por filamentos de polímeros extracelular (EPS) de bactérias (Figura 16).

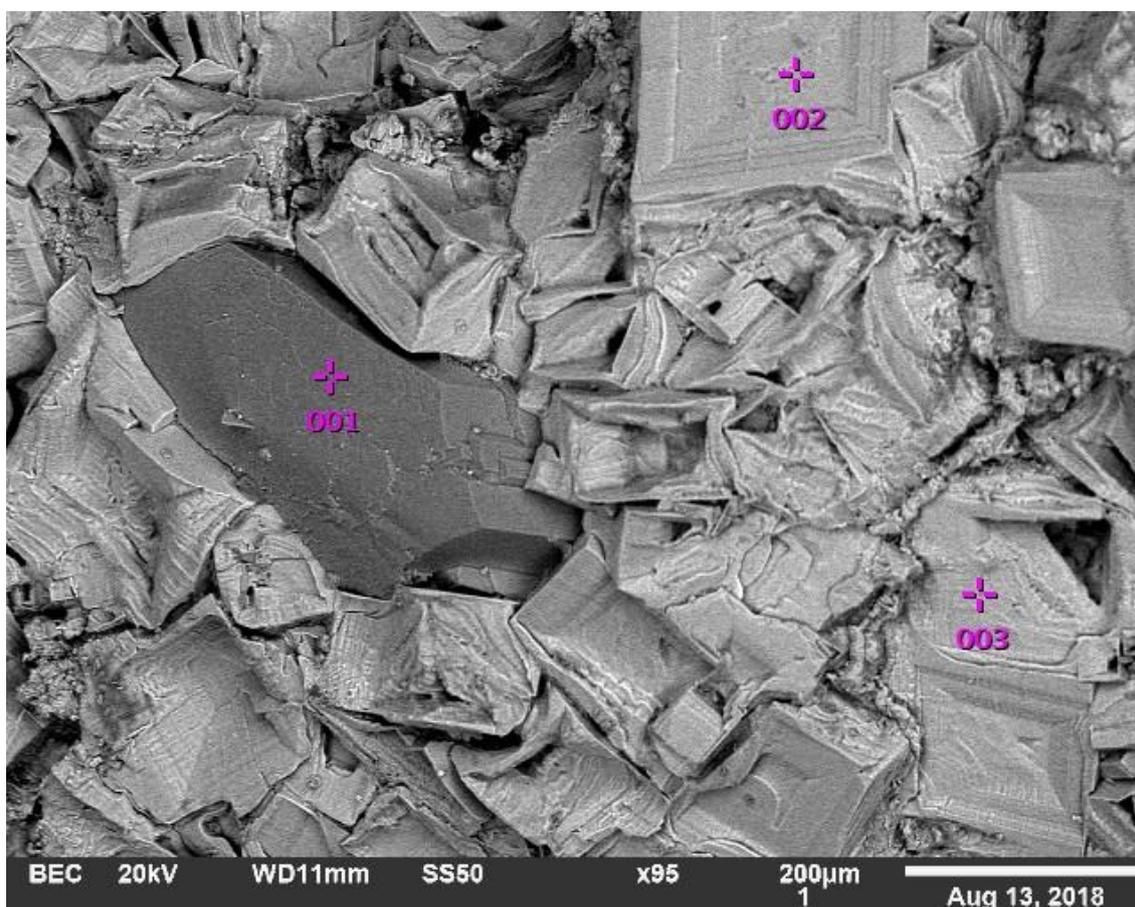


Figura 16: Imagem de MEV para a amostra 50% com bactérias com aumento de 95x indicando os pontos onde foram feitas medidas de EDS. Ocorrem cristais subédricos cúbicos e aciculares com zoneamento, anédricos e interligados por filamentos de polímeros extracelular (EPS) de bactérias.

Os valores medidos por EDS indicam gipsita no ponto 1 e halita nos pontos 2 e 3 (Tabela 8).

	CaO	Na ₂ O	SO ₃	Cl
--	-----	-------------------	-----------------	----

Ponto 1	38,97%		61,03%	
Ponto 2		54,10%		45,90%
Ponto 3		33,29%		66,71%

Tabela 8: Porcentagem de elementos químicos presentes nos pontos medidos com EDS para a amostra 50% com bactérias, Figura 16.

Com base nos parâmetros medidos (Tabela 9) percebe-se um aumento nos valores de condutividade e salinidade e uma diminuição na temperatura e pH.

	17/07	20/07	27/07	31/07	03/08	08/08	13/08
Taxa de evaporação	0	15%	37,5%	52,5%	56,25%	66,25%	77,5%
Condutividade	50,48	60,23	78,2	98,98	104,7	132,5	148,3
Salinidade	33,23	40,26	53,49	61,12	73,48	94,93	107,30
Temperatura	23,4°	24,4°	20,8°	19,8°	19,4°	18,4°	18,6°
pH		8,5	8,1			7,8	

Tabela 9: Valores encontrados para os parâmetros medidos na amostra 50% com bactéria. As unidades de condutividade, salinidade e temperatura são $\mu\text{S cm}^{-1}$, g/L e Celsius, respectivamente.

4.5. 30% SEM BACTÉRIAS

Os primeiros cristais formados ocorrem em pequena quantidade a uma taxa de 78,75% de precipitação (Figura 17a). Após completa evaporação da água do mar formam-se alguns cristais euédricos com cerca de 8mm, predominando a presença de microcristais (Figura 17b), os quais foram escolhidos para a confecção de lâmina para observação no MEV (Figura 17c).



Figura 17: Diferentes taxas de evaporação da amostra 30% sem bactérias. a) primeiros precipitados formados em 78,75% de evaporação; b) cristais formados após completa evaporação da água; c) lâmina contendo microcristais para observação no MEV.

Foram geradas imagens SEI com um aumento de 50x para análise morfológica (Figura 18a) dos cristais dentre os quais predominam gipsitas euédricas aciculares a subédricas e cristais menores subédricos cúbicos de halita, cuja superfície tem aspecto rugoso. A partir de imagens BEC é possível notar as diferentes densidades entre cristais de gipsita de cor escura e cristais de halita de cor clara (Figura 18b).

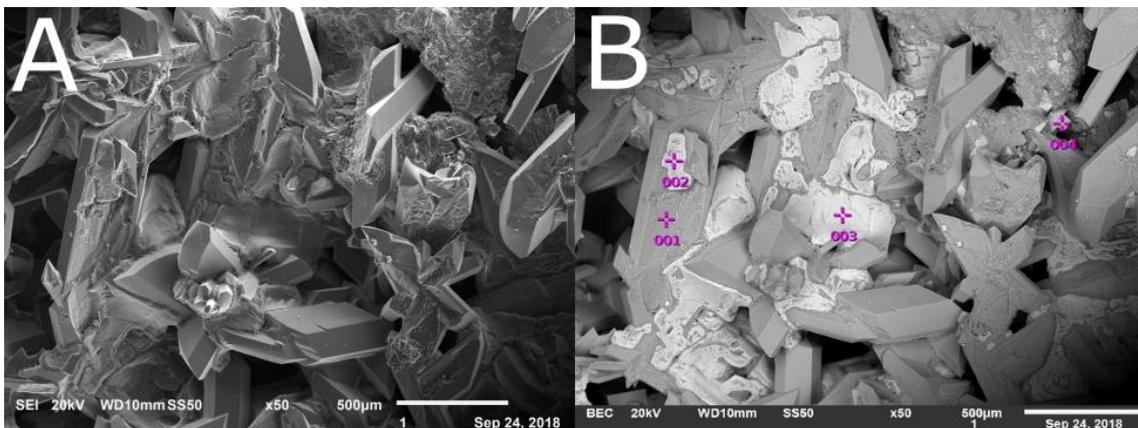


Figura 18: Imagens obtidas através do microscópio eletrônico de varredura para a amostra 30% sem bactérias com um aumento de 50x. a) imagem SEI evidenciando a morfologia de cristais euédricos aciculares de gipsita e de cristais subédricos cúbicos de halita; b) imagem BEC indicando os pontos em que foram feitas análises EDS e a menor densidade da gipsita em comparação com a halita.

Os dados obtidos a partir de análise EDS (Tabela 10) classificam o ponto 1 como gipsita com impurezas de MgO, Cl e K₂O. Os pontos 2, 3 e 4 correspondem a halita pura.

	CaO	Na ₂ O	MgO	SO ₃	Cl	K ₂ O
--	-----	-------------------	-----	-----------------	----	------------------

Ponto 1	26,75%		8,51%	40,79%	7,52%	1,52%
Ponto 2		22,52%			46,44%	
Ponto 3		54,75%			45,25%	
Ponto 4		36,21%			63,79%	

Tabela 10: Porcentagem de elementos químicos presentes nos pontos medidos com EDS para a amostra 30% sem bactérias.

A partir dos parâmetros medidos (Tabela 11) é possível observar um aumento na condutividade e salinidade conforme aumenta a taxa de evaporação, assim como uma diminuição nos valores de temperatura e pH.

	17/07	20/07	27/07	31/07	03/08	08/08	13/08
Taxa de evaporação	0	12,5%	35%	51,25%	57,5%	66,25%	78,75%
Condutividade	50,15	56,40	70,56	88,60	101,1	127,8	149,2
Salinidade	32,99	37,49	47,83	61,27	70,73	91,27	108,01
Temperatura	23,3°	24,9°	21°	19,7°	19,4°	18,8°	18,6°
pH		8,4	8			7,8	

Tabela 11: Valores encontrados para os parâmetros medidos na amostra 30% sem bactéria. As unidades de condutividade, salinidade e temperatura são $\mu\text{S cm}^{-1}$, g/L e Celsius, respectivamente.

4.6. 30% COM BACTÉRIAS

Em uma taxa de 77,5% de evaporação formam-se os primeiros cristais em pequena quantidade e tamanho, dispersos acima e ao redor do estromatólito (Figura 19a). Após completa evaporação observam-se microcristais anédricos que envolvem o microbial por completo (Figura 19b) e que foram utilizados para a confecção da lâmina de análise no MEV (Figura 19c).



Figura 19: Diferentes taxas de evaporação da amostra 30% com bactérias. a) primeiros precipitados formados em 78,75% de evaporação; b) cristais formados após completa evaporação da água; c) lâmina contendo microcristais para observação no MEV.

As imagens obtidas no MEV com um aumento de 500x mostram cristais euédricos cúbicos, anédricos e com filamentos de polímeros extracelular (EPS) de bactéria dispostos acima dos cristais euédricos (Figura 20).

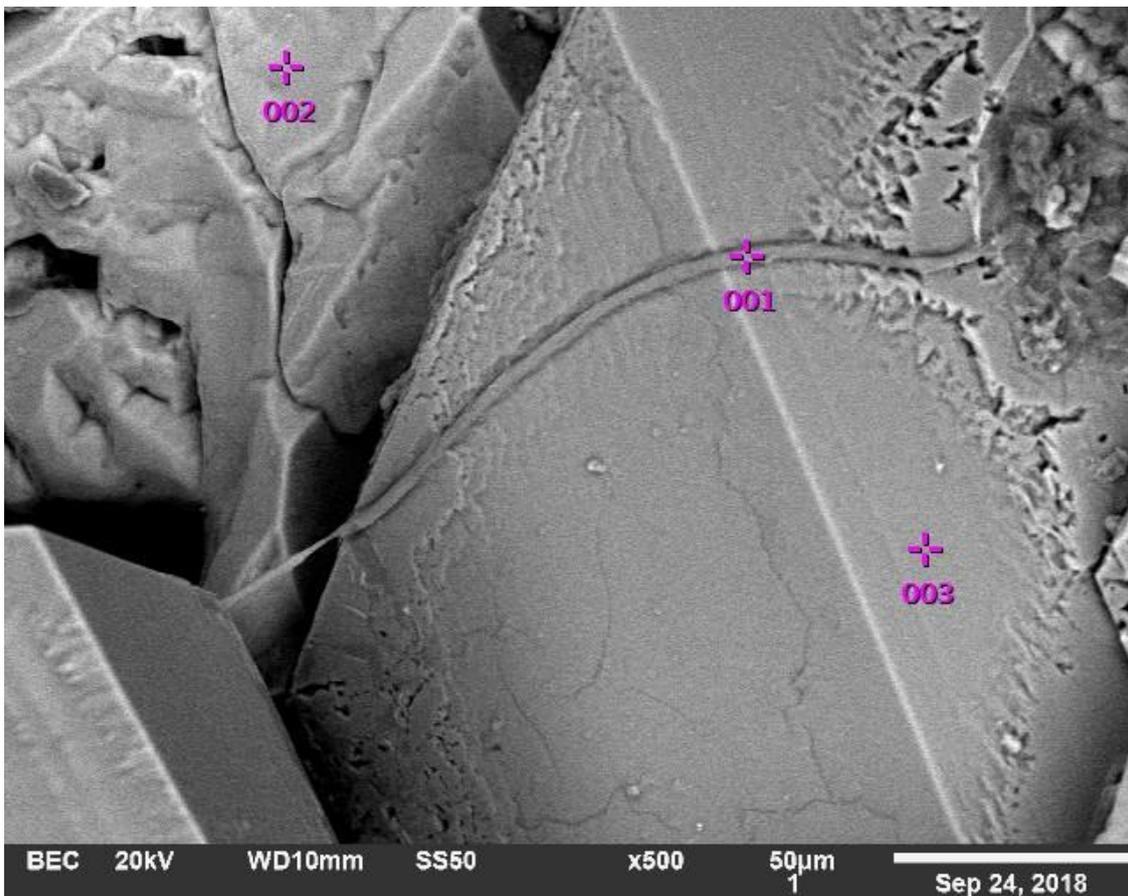


Figura 20: Imagem de MEV com aumento de 500x para a amostra 30% com bactérias indicando os pontos onde foram realizadas medições EDS. Observam-se cristais euédricos cúbicos, anédricos e filamentos de polímeros extracelular de bactérias.

O ponto 1 está localizado em um filamento e as análises EDS (Tabela 12) indicam gipsita, com alto teor de C, provavelmente do filamento e impurezas de MgO e Cl. O ponto dois possui somente dois elementos: C e Cl, o alto teor de carbono pode indicar uma precipitação induzida por bactérias ou os valores encontrados não estão corretos devido a um possível efeito de borda durante o imageamento. No ponto 3 ocorre gipsita com taxa de C de 13,81%.

	CaO	C	MgO	SO₃	Cl
Ponto 1	28,27%	13,31%	4,82%	47,41%	6,18%
Ponto 2		63,49%			36,51%
Ponto 3	33,49%	13,81%		52,70%	

Tabela 12: Porcentagem de elementos químicos presentes nos pontos medidos com EDS para a amostra 30% com bactérias, Figura 20.

Em um aumento de 65x não é possível observar cristais euédricos, somente um conglomerado amorfo formado por cristais subédricos a anédricos de aspecto rugoso e baixa densidade (Figura 21).

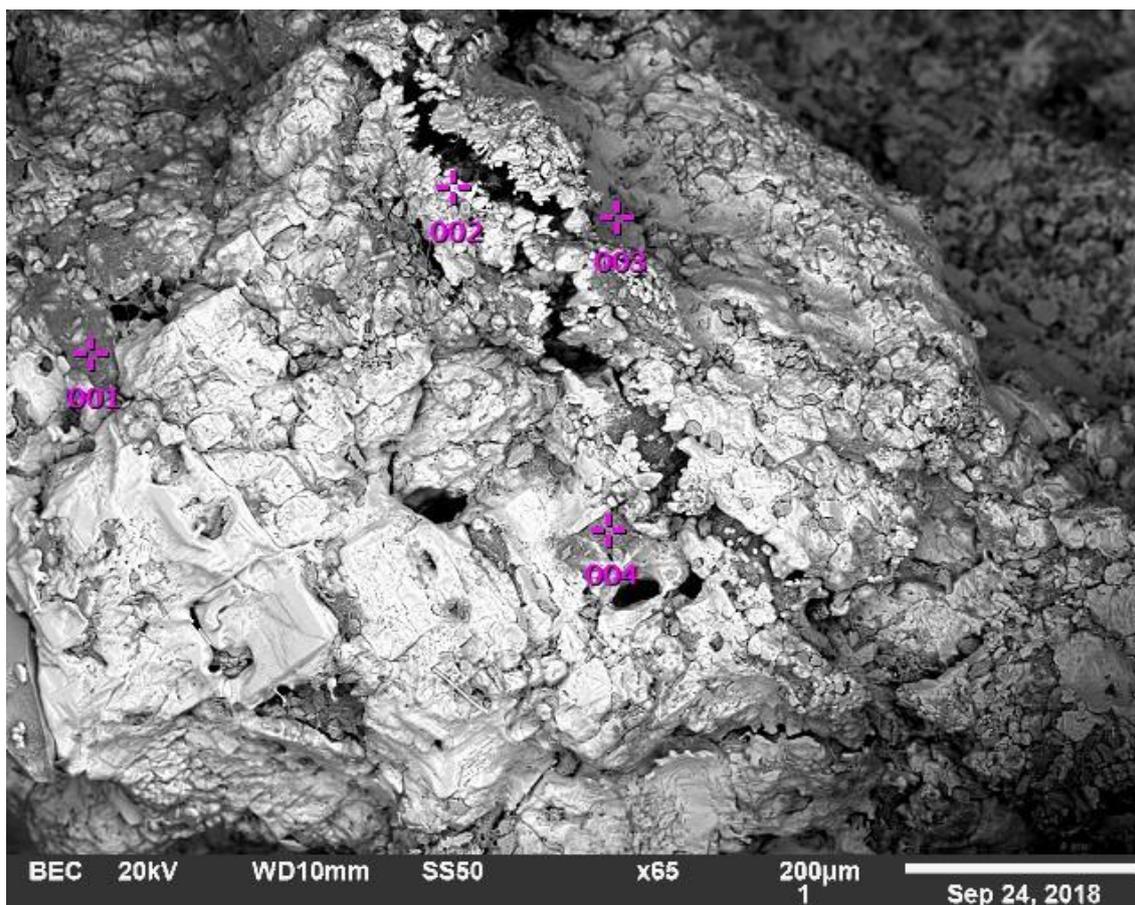


Figura 21: Imagem de MEV com aumento de 65x para a amostra 30% com bactérias indicando os pontos onde foram realizadas medições EDS. Observa-se um conglomerado amorfo constituído por cristais subédricos a anédricos de aspecto rugoso e baixa densidade.

Os valores encontrados por EDS (Tabela 13) mostram que nos pontos 2 e 3 ocorre halita, enquanto nos pontos 1 e 4 há uma alta taxa de C, seguido por Cl e Mg, com valores menores de Na₂O, SO₃ e K₂O, indicando possível precipitação induzida por bactérias.

	C	Na₂O	MgO	SO₃	Cl	K₂O
Ponto 1	61,88%	5,98%	9,10%	5,37%	16,26%	1,41%
Ponto 2		53,67%			46,33%	
Ponto 3		57,28%			42,72%	
Ponto 4	54,63%	3,64%	11,42%	5,56%	22,34%	2,41%

Tabela 13: Porcentagem de elementos químicos presentes nos pontos medidos com EDS para a amostra 30% com bactérias, Figura 21.

A partir dos parâmetros medidos (Tabela 14) é possível observar um aumento na condutividade e salinidade conforme aumenta a taxa de evaporação, assim como uma diminuição nos valores de temperatura e pH.

	17/07	20/07	27/07	31/07	03/08	08/08	13/08
Taxa de evaporação	0	12,5%	36,25%	43,75%	56,25%	66,25%	77,5%
Condutividade	50,52	59,12	76,24	92,97	104,7	132,5	148,3
Salinidade	33,26	39,46	52,03	64,57	73,48	94,93	107,30
Temperatura	23,3°	24,7°	20°	19,3°	19,4°	18,4°	18,6°
pH		8,3	8,1			7,8	

Tabela 14: Valores encontrados para os parâmetros medidos na amostra 30% com bactéria. As unidades de condutividade, salinidade e temperatura são $\mu\text{S cm}^{-1}$, g/L e Celsius, respectivamente.

4.7. ÁGUA DEIONIZADA

O recipiente contendo água deionizada foi utilizado como controle pois esta água tem todos seus sais minerais removidos e por consequência não há íons para precipitar minerais. Com uma taxa de evaporação em 72,5% (Figura 22a) não ocorre nenhum precipitado, enquanto em outras amostras já ocorria precipitação. Após completa evaporação são observados alguns resíduos embora não sejam cristais precipitados (Figura 22b).

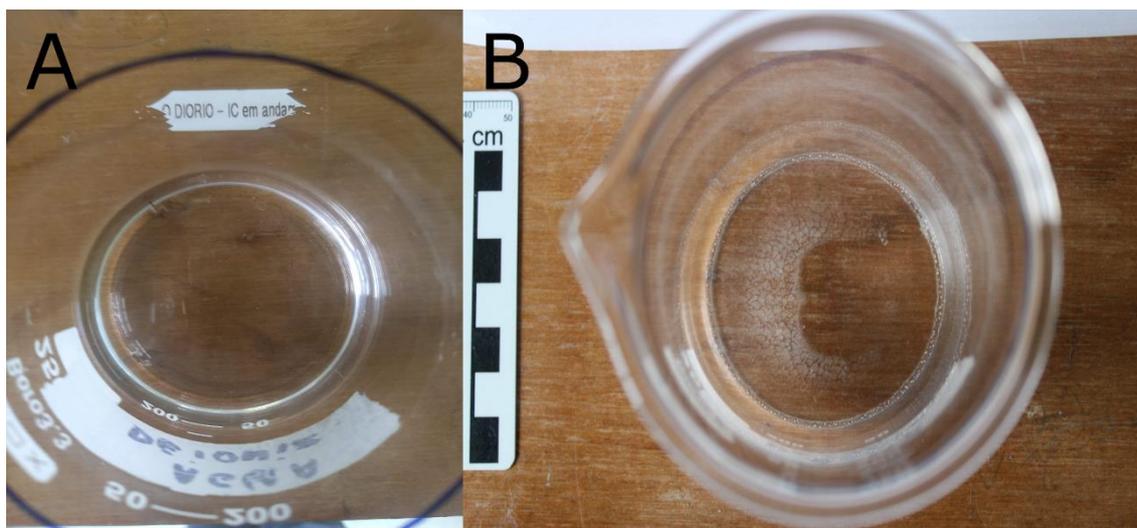


Figura 22: Diferentes taxas de evaporação para a amostra água deionizada. a) taxa de evaporação de 72,5% sem precipitação; b) após completa evaporação não ocorre precipitação, apenas resíduos.

A partir dos valores obtidos para os parâmetros medidos (Tabela 15) observa-se um aumento significativamente maior que o de amostras anteriores na condutividade e salinidade da água. A temperatura diminui gradativamente enquanto o pH, que diminuía em outras amostras, oscila, primeiramente aumentando seu valor e conforme a taxa de evaporação aumenta este diminui.

	17/07	20/07	27/07	31/07	03/08	08/08	13/08
Taxa de evaporação	0	11,25%	28,75%	42,5%	48,75%	60%	72,5%
Condutividade	71,36	75,5	96,83	270,2	307,7	411,6	817,6
Salinidade	48,42	51,48	67,49	154,39	237,37	325,74	687,25
Temperatura	22,5°	24,3°	20,7°	20°	19,2°	18,7°	18,3°
pH		6,4	7,8			7,5	

Tabela 15: valores encontrados para os parâmetros medidos na amostra água deionizada. As unidades de condutividade, salinidade e temperatura são $\mu\text{S cm}^{-1}$, g/L e Celsius, respectivamente.

4.8. ÁGUA DO MAR

A amostra de água do mar foi mantida coberta por papel filme para observar se este influencia na taxa de evaporação. Entre os dias 20/07 e 03/08 não ocorreu evaporação. Entre os dias 08/08 e 13/08 a taxa de evaporação

aumenta de 2,5% (Figura 23a) para 3,75%, indicando que o volume final de água evaporada foi de 9,75 ml (Figura 23b).

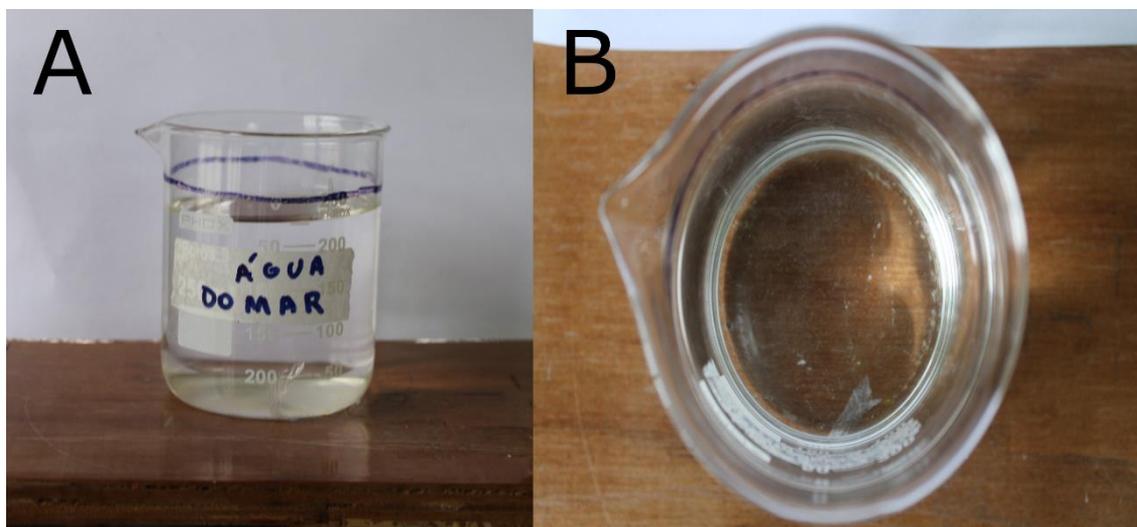


Figura 23: Diferentes taxas de evaporação para a amostra água do mar. a) taxa de evaporação de 2,5% sem precipitação; b) taxa de evaporação final de 3,75%.

Analisando os parâmetros medidos (Tabela 16) é possível observar que os valores de condutividade e salinidade oscilam levemente, mas apresentam-se constantes, enquanto a temperatura e o pH decrescem.

	20/07	27/07	31/07	03/08	08/08	13/08
Taxa de evaporação	0	0	0	0	2,5%	3,75%
Condutividade	51,78	51,33	52,17	51,89	50,97	51,26
Salinidade	34,16	33,84	34,44	34,24	33,58	33,79
Temperatura	25°	21,9°	21,3°	20,7°	20,7°	19,3°
pH	8,4	8			8	

Tabela 16: valores encontrados para os parâmetros medidos na amostra água do mar. As unidades de condutividade, salinidade e temperatura são $\mu\text{S cm}^{-1}$, g/L e Celsius, respectivamente.

5. DISCUSSÃO

Os parâmetros medidos durante a evaporação da água do mar apresentam algumas variações entre as amostras. A partir dos gráficos da condutividade (Figura 24) e salinidade (Figura 25) percebe-se que os valores para a amostra água do mar são constantes e não apresentam variações significáveis durante todo o experimento. A amostra água deionizada possui valores crescentes muito altos que não condizem com os parâmetros esperados, considerando o fato de o béquer estar aberto este provavelmente sofreu alguma contaminação do ambiente resultando em um aumento gradativo na condutividade e salinidade e aos resíduos encontrados após completa evaporação porém não eram precipitados. Para as amostras restantes os valores aumentam em uma taxa constante e são similares, embora as amostras com bactérias possuam valores ligeiramente maiores se comparados com as amostras sem bactérias. A condutividade é diretamente afetada pela quantidade de sais dissolvidos na água, as amostras com tapete microbiano possuem maior quantidade de sais devido aos sedimentos trapeados em sua estrutura em comparação a água do mar, fator que influenciaria nos valores de condutividade e salinidade.

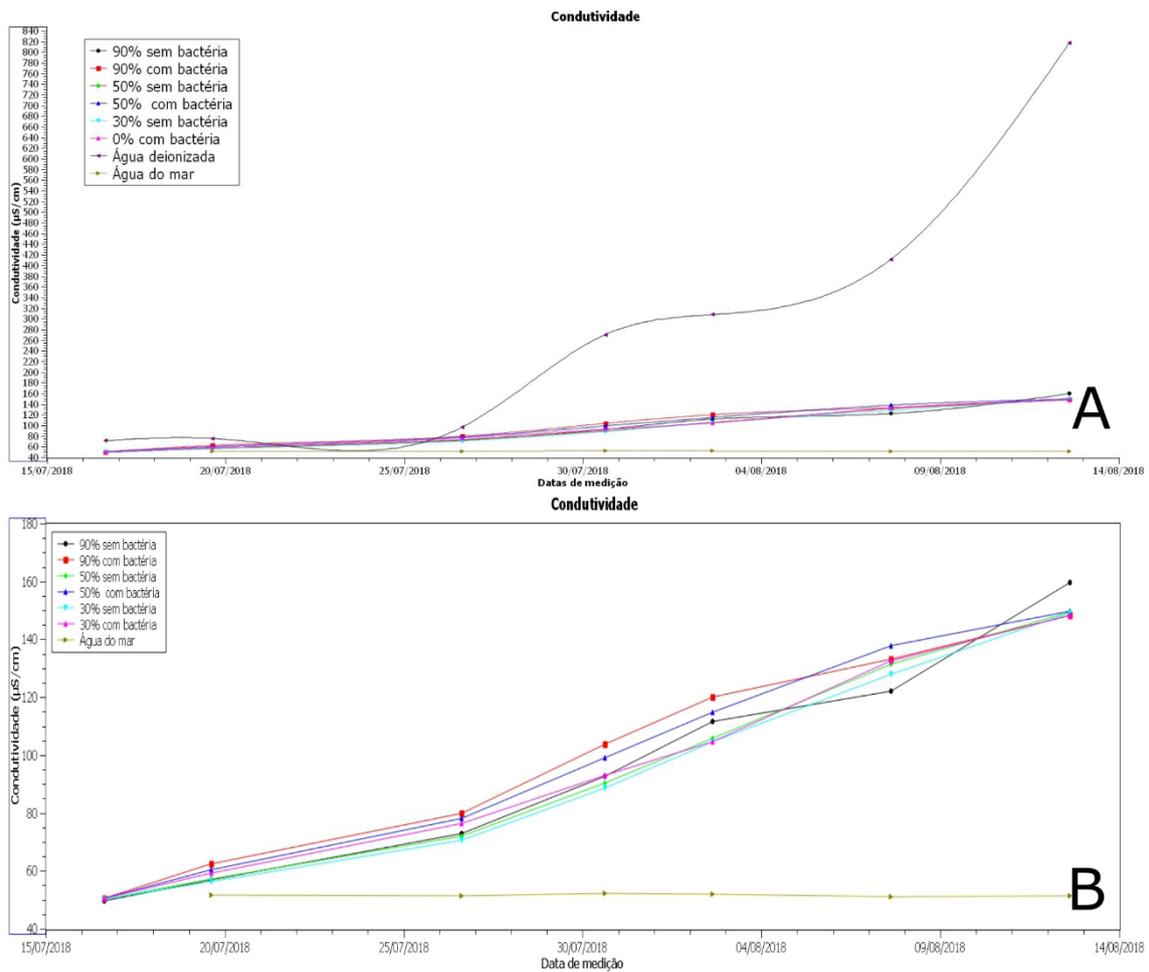


Figura 24: Gráfico de condutividade. a) evidenciando o aumento significativo na amostra água deionizada (linha roxa); b) removendo a linha da água deionizada percebe-se melhor os valores constantes para a água do mar (linha cinza) e o aumento gradual nas amostras restantes.

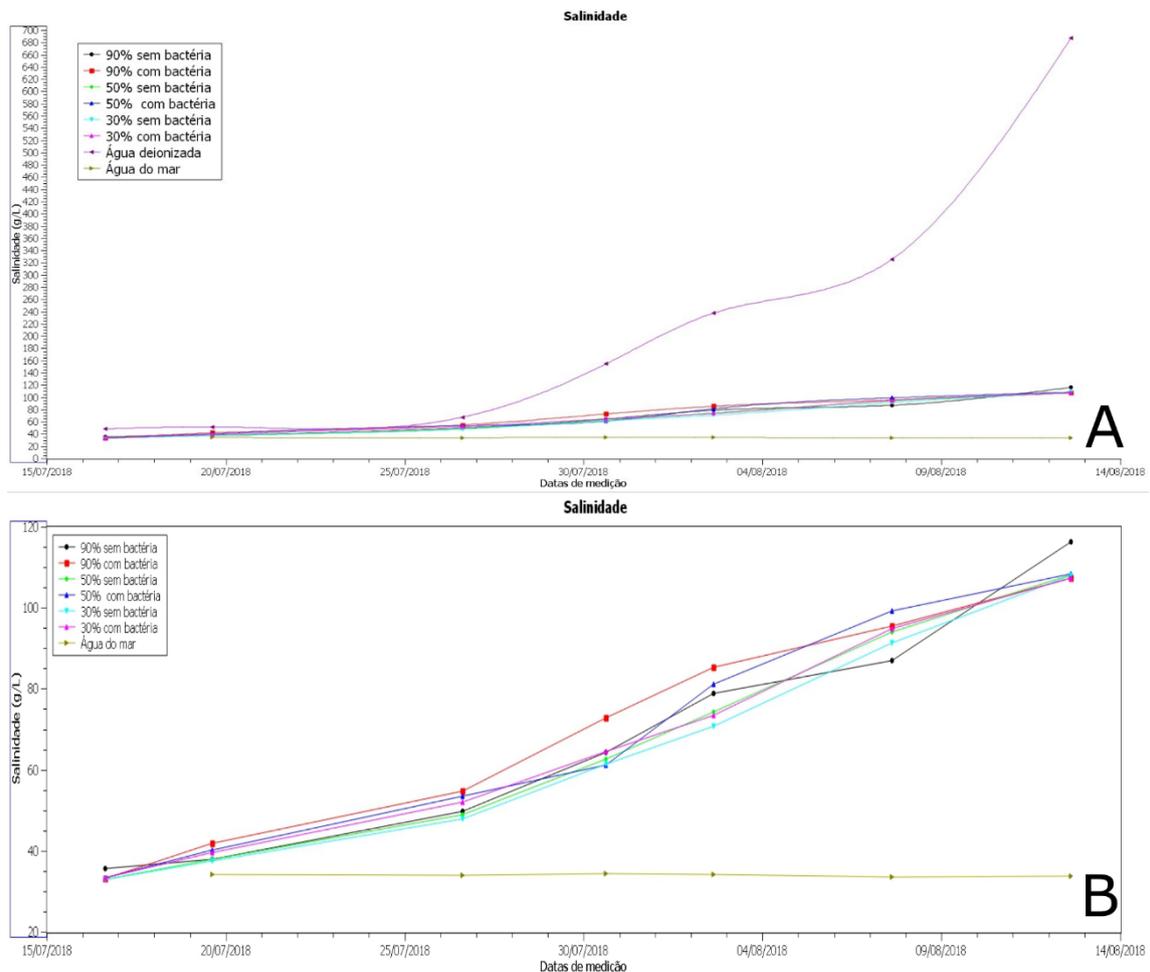


Figura 25: Gráfico de salinidade. a) evidenciando o aumento significativo na amostra água deionizada (linha roxa); b) removendo a linha da água deionizada percebe-se melhor os valores constantes para a água do mar (linha cinza) e o aumento gradual nas amostras restantes.

A temperatura decresce em todas as amostras, com exceção das medições realizadas no dia 20/07/2018 em que esta aumenta (Figura 26). A amostra água deionizada possui a menor temperatura inicial e seus valores oscilam entre medidas até atingir novamente o menor valor na medição final. A temperatura da amostra água do mar possui os maiores valores embora esta decresça durante a fase de evaporação. As amostras restantes possuem valores similares entre si e não foi observada nenhuma diferença significativa entre as amostras com e sem bactérias.

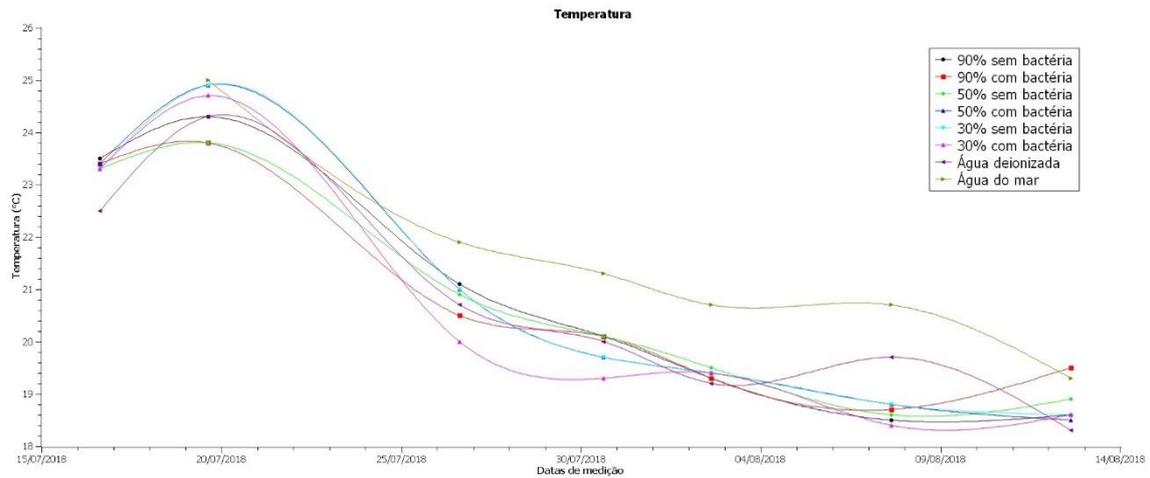


Figura 26: Gráfico de temperatura com evidente aumento de temperatura no dia 20/07. Destoa a amostra água do mar representada pela linha cinza e a amostra água deionizada na linha roxa.

O pH não pode ser medido em todas as datas, porém percebe-se a partir do gráfico (Figura 27) que a amostra água do mar manteve um pH constante enquanto a água deionizada teve um aumento abrupto de 6,4 para 7,5. O pH da água do mar durante a evaporação pode aumentar até ~8,6 no campo de precipitação do carbonato, decaindo rapidamente para 7,3-7,5 no início do campo de precipitação da halita (Babel & Schreiber, 2013). O pH das amostras restantes é similar e apresenta uma diminuição gradual de cerca de 8,5 para 7,7 estando de acordo com os valores citados na literatura.

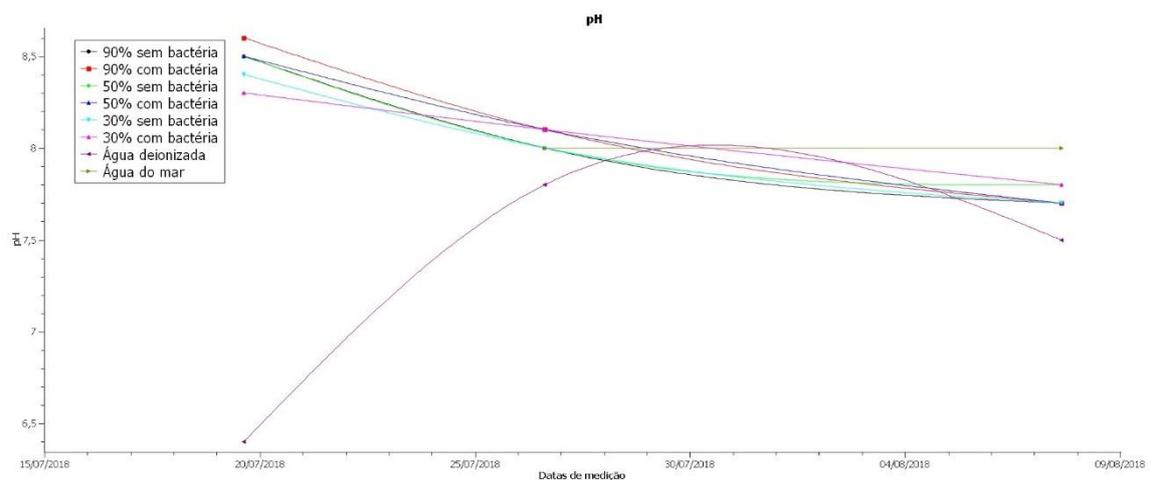


Figura 27: Gráfico de pH ilustrando o aumento abrupto na amostra água deionizada (linha roxa), os valores constantes da água do mar (linha cinza) e a diminuição gradual no pH de outras amostras.

O início da evaporação da amostra água do mar ocorreu somente no fim do experimento e em pequena quantidade, consequência do plástico filme retendo as partículas e mantendo-as no béquer. A taxa de evaporação das amostras restantes (Figura 28) é similar entre si e com poucas variações, embora a amostra água deionizada apresente uma taxa de evaporação levemente menor. As amostras com maiores taxas são as que estavam localizadas ao fundo da estante e ao lado do aquário de microbialitos (Figura 6): 90% com bactérias, 90% sem bactérias e 50% sem bactérias. A eficiência da taxa de evaporação depende de, ou é limitada por, fatores como temperatura (tanto da salmoura quanto do ar), umidade, movimento do ar, salinidade e fatores como a formação de uma crosta de sal na superfície da salmoura, que inibe o processo de evaporação (Babel & Schreiber, 2013). As amostras localizadas ao fundo estavam protegidas pela parede atrás, a lateral da estante à esquerda e o aquário à direita, resultando em uma menor perda de calor para o ambiente e movimento do ar restrito ocasionando em uma taxa de evaporação maior.

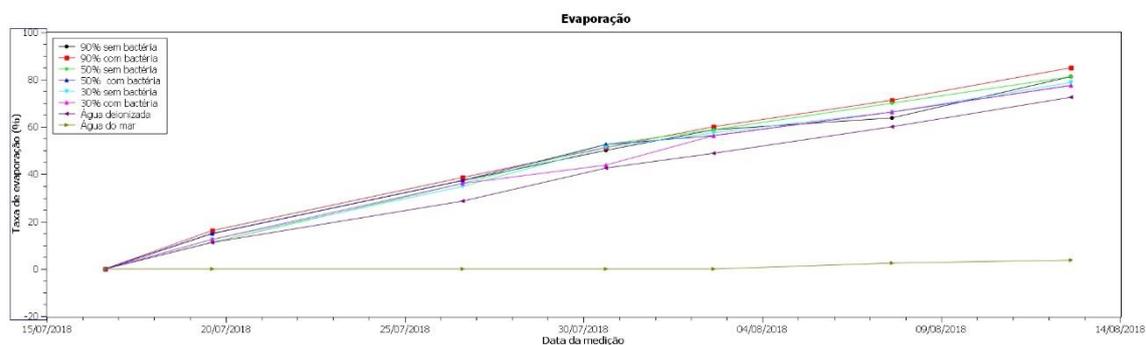


Figura 28: Gráfico de evaporação ilustrando a baixa taxa da amostra água do mar (linha cinza) e a água deionizada (linha roxa) com uma evaporação levemente menor que as amostras restantes, que possuem taxa de evaporação similares.

A taxa de precipitação é a mesma para as amostras sem bactéria entre si e entre as amostras com bactéria entre si, embora as amostras sem bactéria possuam uma quantidade maior de precipitação. Entre os cristais formados nas amostras sem bactéria predominam os de halita com hábito euédrico cúbico e tamanhos variados, entretanto, nas amostras com bactéria os cristais são principalmente anédricos, de aspecto grumoso e precipitados envolta de todo o microbialito. O volume potencial para precipitar halita contido como soluto na água do mar excede muito o de qualquer outro sal. Quando a salmoura marinha

é completamente evaporada, o volume de halita é maior que 90% do total de sais precipitados (Warren, 2006).

As imagens produzidas no microscópio eletrônico de varredura para as amostras sem bactéria mostram cristais de gipsita euédricos romboédricos e aciculares, por vezes geminados (Figura 9), em geral envolvidos por halita. Os primeiros cristais de gipsita precipitados são euédricos; em águas mais concentradas este precipita como firmes crostas cristalinas subédricas comumente formando grandes estruturas domais com tamanho variando de centímetros a decímetros (Warren, 1982). Cristais de gipsita comumente formam geminação e são capazes de criar estruturas complexas, demonstrando morfologias diferentes dentro de cada subfácies sedimentar (Babel et al., 2010).

A halita é euédrica cúbica a subédrica, contendo zoneamento nos cristais menores e subédricos e neste caso, ocorre como um agregado envolvendo os cristais de gipsita (Figura 13). Cristais de halita precipitados no fundo das crostas salinas comumente possuem zoneamento em padrão *chevron* em escala milimétrica, refletindo a acreção ascendente cíclica das faces do cubo. Os precipitados do fundo comumente se formam firmemente cimentados, se interligando a antigas crostas já cristalizadas. Pequenas quantidades de gipsita formam-se na porção inferior do campo de precipitação da halita pois seus campos se sobrepõem, a precipitação da gipsita evaporítica quase cessa próximo ao início da cristalização da halita porque os íons Ca^+ necessários para a precipitação da gipsita estão praticamente esgotados (Babel & Schreiber, 2013).

As amostras com bactéria possuem cristais bem formados, euédricos e com tamanhos similares aos observados nas imagens das amostras sem bactéria, porém predominam os cristais subédricos a anédricos de granulometria fina. Os cristais de gipsita são subédricos a anédricos, de granulação grossa a fina, facilmente identificados em imagens BEC devido a sua cor escura pela baixa densidade do mineral. A presença de comunidades microbiais e os compostos orgânicos que estas produzem na salmoura controlam a morfologia da gipsita e sua distribuição na fácies (Oren, 2010). A partir de experimentos Cody (1976) descobriu que com o aumento da concentração de polianato (análogo para material húmico terrestre) os cristais de gipsita se tornam menos alongados e desenvolve-se geminação ao longo do eixo axial {100}. Em seguida

ocorre uma nucleação complexa próxima as faces da geminação e se formam agregados em forma de roseta (rosa do deserto). As mudanças na morfologia são interpretadas como o resultado de um alto grau de absorção dos compostos orgânicos nas faces -103 e -111 que inibe seu crescimento e conseqüentemente minimiza o crescimento paralelo ao eixo cristalográfico axial c (Figura 29).

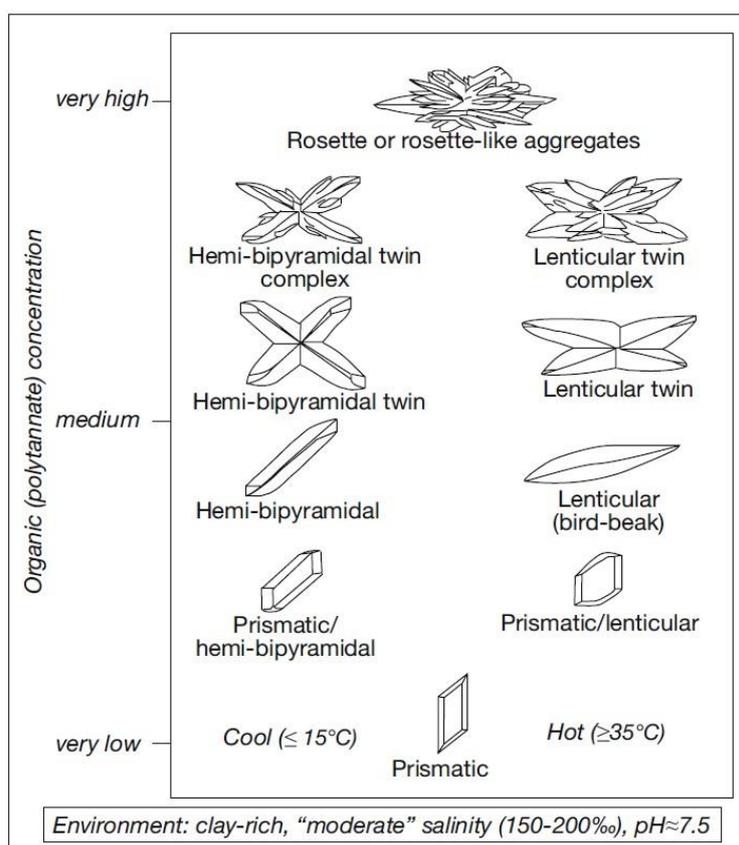


Figura 29: Crescimento da gipsita, baseado em experiência de laboratório, em uma matriz de bentonita com salinidade moderada e pH neutro em um ambiente caracterizado pelo aumento de temperatura e concentração de polianato dissolvido. Retirado de Cody & Cody (1988)

A halita encontrada nas amostras com bactéria ocorre majoritariamente em granulação fina, com zoneamento em alguns cristais, textura grumosa, hábito variando de euédrico cúbico até anédrico e em proximidade ao EPS (Figura 16). Densidades elevadas de células de halobactérias em salmouras extremamente salinas podem mudar o comportamento de precipitação da halita (Gerdes et al., 2000a). Compostos protéicos que cobrem a superfície da halita em crescimento auxiliam na precipitação de cristais dendríticos ao invés de chevron (Figura 30). Cristais formados em salmouras ricas em conteúdo orgânico possuem maior quantidade de inclusões e tamanho superior se comparados a cristais formados

em salinidade igual, porém em salmouras estéreis. As células de cristalização são muito menores e muito mais numerosas em uma salmoura enriquecida organicamente (Warren, 2006). Essa variedade de hábitos, euédricos a anédricos, são um resultado da restrição físico-química da matriz orgânica no crescimento do cristal. Moléculas orgânicas podem atacar e envenenar faces específicas do cristal, inibindo parte do crescimento deste, o que pode levar a formação de cristais com hábito de esferulito, haltere, ou rômbico (Dupraz et al., 2009).

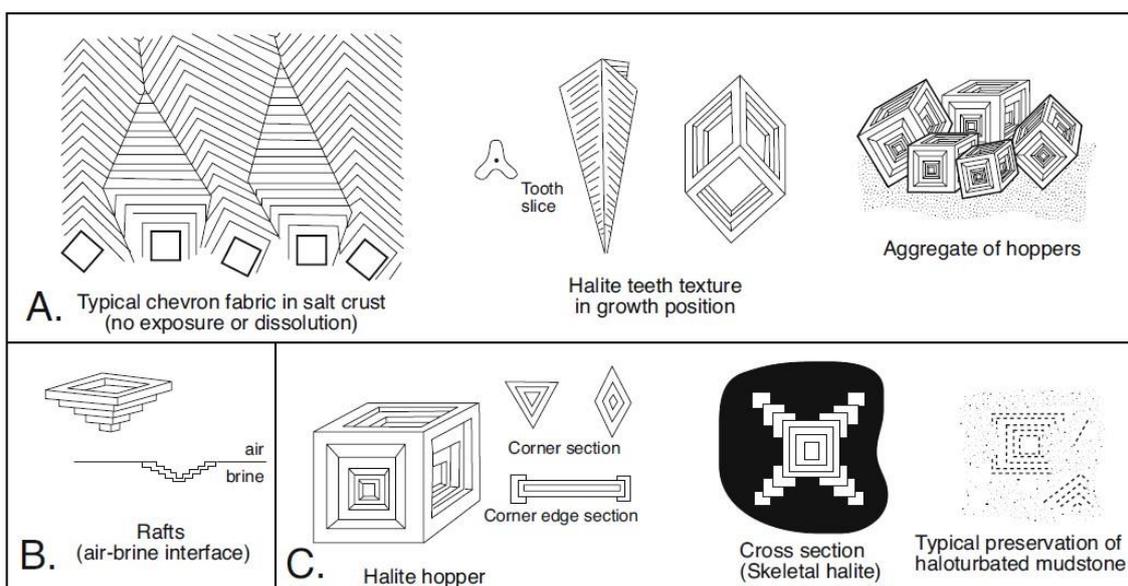


Figura 30: Halita. a) hábitos possíveis para a halita subaquosa; b) halita com crescimento tipo raft, no qual os cristais ficam na interface salmoura-ar; c) várias formas de halita hopper esqueletal ou intrasedimentar. Retirado de Shearman (1970)

As três amostras possuem substâncias poliméricas extracelulares (EPS) que ocorrem esparsos pela lâmina como filamentos, sobrepondo cristais, formando estruturas (Figura 15) e dispersos entre a gipsita e a halita. Em um tapete microbiano o EPS pode ocorrer em vários estados físicos, variando de particulado a dissolvido, ou de um estado “gel coeso” a uma “gosma solta” a um “soluto dissolvido”. O estado físico se dá em função da concentração de EPS (ou da atividade da água) e dos tipos de ligações ou interações entre moléculas individuais de EPS. Essas interações em escala molecular influenciam na rigidez, flexibilidade e potencial capacidade de ligação da matriz de EPS, em escalas espaciais maiores ou menores (Dupraz et al., 2009). As microestruturas observadas em minerais carbonáticos formados por organomineralização são

micropeloidal, densamente micrítica e microtramas aglutinadas peloidais (Riding, 2008).

Dos muitos elementos dissolvidos na água do mar, somente sete deles geram sais estáveis e volumetricamente significantes a partir da evaporação (proporção total de sais por peso em % indicada entre parênteses): Na^+ (30,51), Cl^- (55,08), SO_4^{2-} (7,69), Mg^{2+} (6,37), Ca^{2+} (1,17), K^+ (1,10) e HCO_3^- (0,35), somente os íons Na^+ e Cl^- perfazem um total de 85,59% por peso de sal na água do mar (Hay et al., 2006). Os íons encontrados a partir das medidas de EDS para as amostras foram, de maior ocorrência para menor: Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ . Nas amostras com bactéria observa-se uma alta taxa de carbono tanto na estrutura de minerais, como no EPS. A gipsita é encontrada associada ao carbono em todos os pontos analisados por EDS e frequentemente possui os íons Mg^{2+} , Cl^- e K^+ em menor quantidade.

Nas amostras o Mg está sempre associado ao carbono indicando um processo de sulfatorredução. Bactérias sulfatorredutoras captam e reduzem o sulfato enquanto simultaneamente atraem magnésio, processo que leva a um aumento no pH e alcalinidade do meio (van Lith, 2002). Diferentes grupos de bactérias são ativados sequencialmente como uma resposta ao pH do micro ambiente o que resulta em mudanças nas propriedades de ligação do EPS com o cálcio e magnésio (Dupraz et al., 2009). Nos pontos em que ocorre o EPS este é formado majoritariamente por C associado aos íons Cl^- , SO_3^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ e K^+ . Há dois fatores cruciais que impulsionam a precipitação: o controle ambiental no consumo de matéria orgânica (principalmente o EPS) e o estado de saturação da solução de acordo com os minerais, dependendo da produção de atividade iônica, solubilidade e pH. Os processos de mineralização de bactérias sulfatorredutoras são descritos como consequência da precipitação carbonática em torno das células bacterianas que contém EPS (van Lith et al., 2003b).

A presença de EPS associado a precipitação de minerais com composição química distinta dos demais cristais indica que houve precipitação por indução microbial durante o experimento.

6. CONCLUSÕES

- A condutividade e salinidade são ligeiramente maiores nas amostras com bactéria, podendo ser influência da própria composição do microbial retirado da salmoura do aquário.
- A temperatura possui valores similares entre todas as amostras com e sem bactéria.
- O pH decresce em taxas semelhantes para as amostras com e sem bactéria.
- As amostras localizadas ao fundo do experimento possuem uma taxa de evaporação maior devido a menor circulação do ar e retenção da temperatura.
- A precipitação ocorre em maior quantidade nas amostras sem bactéria, embora possua taxas semelhantes entre si.
- Os minerais precipitados nas amostras sem bactéria são majoritariamente euédricos e de maior granulometria que nas amostras com bactéria.
- Nas amostras com bactéria os minerais são euédricos e estão dispostos acima e ao redor do tapete microbiano, servindo como template.
- Os cristais de gipsita observados em lâmina para as amostras sem bactéria são euédricas romboédricas a acicular e possuem geminação em alguns cristais.
- Os cristais de halita observados em lâmina para as amostras sem bactéria são euédricos cúbicos a subédricos, com zoneamento e em geral envolvem cristais de gipsita.
- A gipsita vista em lâmina para as amostras com bactéria são subédricas a anédricas com granulação fina.
- A halita é euédrica cúbica a anédrica, possui textura grumosa e zoneamento, sua granulação varia de fina a média e ocorre próxima aos EPS.
- O EPS ocorre como filamento, acima de cristais de halita, formando estruturas e disperso entre cristais de halita e gipsita.

- Os íons encontrados a partir de medidas de EDS são: Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ .
- A gipsita ocorre com alta taxa de carbono em sua estrutura, seguido pelos íons Mg^{2+} , Cl^- e K^+ menor quantidade.
- O carbono ocorre em grande quantidade no EPS. Outros íons associados são: Cl^- , SO_3^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ e K^+ .
- O Mg^{2+} está associado ao carbono indicando processo de sulfatorredução.
- A elevação de Mg^{2+} está associada ao precipitado ao redor de massas de EPS, podendo ser concentrado por processos biológicos, como pela sulfatorredução.
- Nota-se que os precipitados associados aos EPS possuem elevada concentração de sulfato em sua composição, podendo indicar uma ação preferencial do metabolismo das bactérias sulfatorredutoras em sua precipitação.
- Nas amostras com bactéria ocorreu indução microbial na precipitação de minerais, evidenciado pela alta taxa de carbono encontrada e a presença de EPS.

REFERÊNCIAS

Babel M., Schreiber B.C. 2013. Geochemistry of Evaporites and Evolution of Seawater. In: Holland H.D., Turekian K. K. (eds) *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, Oxford, p. 483-560.

Babel M., Olszewska-Nejbert D., and Nejbert K. 2010. The largest giant gypsum intergrowths from the Badenian (Middle Miocene) evaporites of the Carpathian Foredeep. *Geological Quarterly* 54: 477–486.

Barbière, E.B., 1985. Condições climáticas dominantes na porção oriental da lagoa de Araruama (RJ) e suas implicações na diversidade do teor de salinidade. *Cad. Ciênc. Terra* 59.

Bergman, Torbern, 1784. *Physical and Chemical Essays* (translated by Edmund Cullen) Murray, London, 2 vol.

Black, Joseph, 1794. An analysis of the waters of some hot springs in Iceland. *Trans. Roy. Soc. Edinb.*, 3: 95-121.

Bosence D., Gibbons K., Le Heron D.P., Morgan W.A, Pritchard T., Vining B.A. 2015. Microbial carbonates in space and time: introduction. *Geological Society, Special Publications*, London, 418, 15p.

Braitsch O. 1962. *Entstehung und Stoffbestand der Salzlagersttitten*. Springer, Ann Arbor, p. 232.

Burne, R.V., Moore, L.S. 1987. Microbialites: organosedimentary deposits of benthic microbial communities. *Palaios*, 2:241-254.

Callefo, F. 2018. A utilização de biominerais como possíveis bioassinaturas microbianas. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 145 p.

Cody, R. D. 1976. Growth and early diagenetic changes in artificial gypsum crystals grown within bentonite muds and gels: *Geological Society America Bulletin*, v. 87, p. 1163-1168.

Cody, R. D., and Cody, A. M. 1988. Gypsum nucleation and crystal morphology in analog saline terrestrial environments: *Journal of Sedimentary Petrology*, v. 58, p. 247-255.

Della Porta, G. 2015. Carbonate build-ups in lacustrine, hydrothermal and fluvial settings: comparing depositional geometry, fabric types and geochemical signature. *Geological Society, Special Publications*, London, 418, 52p.

Dupraz, C., Reid, R. P., Braissant, O., Decho, A. W., Norman, R. S. & Visscher, P. T. 2009. Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats. *Earth-Science Reviews*, 96, 141.

Eggenkamp H. G. M., Kreulen R., Van Groos A. F. K. 1995. Chlorine stable isotope fractionation in evaporites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 59, n. 24, p. 5169-5175.

Gerdes, G., T. Klenke, e N. Noffke, 2000^a. Microbial signatures in peritidal siliciclastic sediments: a catalogue: *Sedimentology*, v. 47, p. 279-308.

Hay W. H., Migdisov A., Balukhovskiy A. N., Wold C. N., Fogel S., and Soding E. 2006. Evaporites and the salinity of the ocean during the Phanerozoic: Implications for climate, ocean circulation and life. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 240: 3–46.

Kirwan, Richard, 1799. *An Essay on the Analysis of Mineral Waters*. Myers, London, 194 pp.

McNamara, K. J., Awramik, S. M. 1992. Stromatolites: a key to understanding the early evolution of life. *Science Progress*, 76:345-364.

Oren, A. 2010. Thoughts on the “missing link” between saltwork biology and solar salt quality. *Global NEST Journal* 12: 417–425.

Riding, R. 2008. Abiogenic, microbial and hybrid authigenic carbonate crusts: components of Precambrian stromatolites. *Geologia Croatica*, 61, 73–103.

Shearman, D. J. 1970. Recent halite rock, Baja California, Mexico: *Inst. Min. Metall., Trans., Sect. B.*, v. 79, p. B155-B162.

Silva M. A. M., Schreiber B. C., Santos C. L. 2000. Evaporitos como recursos minerais. *Revista Brasileira de Geofísica*, v. 18(3).

Usiglio, M. J. 1849a. Analyse de l'eau de la Méditerranée sur les côtes de France. *Annales Chimie et Physique*, n. 3, t. 27, p. 92-107.

Usiglio, M. J. 1849b. Etudes sur la composition de l'eau de la Méditerranée et sur l'exploitation dessels qu'elle contient. *Annales Chimie et Physique*, n. 3, t. 27, p. 172-191.

Vasconcelos, C.; Warthmann, R.; McKenzie, J. A.; Visscher, P. T.; Bittermann, A. G.; van Lith, Y. 2006. Lithifying microbial mats in Lagoa Vermelha, Brazil: Modern Precambrian relics? *Sedimentary Geology*, 185, 175-183.

van Lith, Y.; Vasconcelos, C.; Warthmann, R.; Martines, J.C.F. & McKenzie, J.A. 2002. Bacterial sulfate reduction and salinity: two controls on dolomite precipitation in Lagoa Vermelha and Brejo do Espinho (Brazil). *Hydrobiology*, 485: 35-49.

van Lith, Y., Warthmann, R., Vasconcelos, C. and McKenzie, J. A. 2003b. Microbial fossilization in carbonate sediments: a result of the bacterial surface involvement in dolomite precipitation. *Sedimentology*, 50, 237–245.

Wallace, W. J., 1974. The development of the chlorinity/salinity concept in oceanography. *Elsevier Oceanography Series*, v. 7, p. 53-86.

Warren, J. K. (1982) The hydrological setting, occurrence and significance of gypsum in late Quaternary salt lakes in South Australia. *Sedimentology*, 29, 609–637.

Warren, J. K. 2006. *Evaporites: Sediments, Resources and Hydrocarbons*. Springer, Würzburg, p. 1035.

Warren, J. K. 2010. Evaporites through time: Tectonic, climatic and eustatic controls in marine and nonmarine deposits. *Earth-Science Reviews* 98: 217–268.