



## PIRITAS FRAMBOIDAIS ASSOCIADAS AO BIOFILME EM SEDIMENTOS DE MANGUEZAL DE COROA GRANDE, BAÍA DE SEPETIBA, RJ

L.C. Pires<sup>1\*</sup> & L.D. Lacerda<sup>2\*\*</sup>

<sup>1</sup> Geólogo, prefeitura Municipal de São Paulo, SP, Brasil

<sup>2</sup> Correspondência: Universidade Federal do Ceará, Laboratório de Biogeoquímica Costeira (LBC-LABOMAR). Av. Abolição 3207, CEP: 60.165-081, Fortaleza, CE, Brazil

E-mail: \*luizcarlos1966@uol.com.br; \*\*pgcmt@labomar.ufc.br

Recebido em 11/06, aceito para publicação em 11/08

### ABSTRACT

*Biofilm formed over inter-tidal mangrove sediments are formed under slightly acid pH (6.2); salinity range from 15.3 to 25 and mostly anoxic conditions (Eh= -235 mV), although occasional; oxic conditions (Eh= +192 mV) may occur. X-ray analysis showed the presence of halite, caolinite, quartz, mica, vermiculite and smectite. Neutron activation analysis showed an enrichment of metals (e.g. Fe) in the biofilm compared to surrounding sediments. MEV, EDX and EMAX analysis of the biofilm identified bacteria and diatoms (*Auliscus coelatus* Bail, *Actinophycus undulatus*, *Biddulphia* sp., *Cocconeis scutellum*, *Cyclotella stylorum* Bright, *Fragilaria* sp., *Melosira nummuloides*, *Navicula lanceolata*, *Thalassionema* sp., *Thalassiosira* sp.) as major living constituents. Organic matter, feldspar crystals, mica and quartz grains, showing different degrees of weathering, as well as iron sulfide microcrystals and framboidal pyrites were also isolated from the biofilm. An interaction between microorganism and framboidal pyrites and clays were observed, forming fine mineral films and microcrystals, suggesting both controlled and induced biomineralization.*

### RESUMO

No mangue de Coroa Grande, Baía de Sepetiba, RJ, foi observada a ocorrência de biofilme (microrganismos e minerais associados) de textura aveludada e coloração cinza esverdeado a esbranquiçado, apresentando uma maior área de distribuição durante a fase de maré baixa. As condições físico-químicas do local da ocorrência são: pH 6,2; salinidade entre 15,3 e 25; ambiente anaeróbico (Eh -235mV) a ocasionalmente aeróbico (Eh +192mV) de acordo com a época do ano. Análises de raios-X revelaram a presença de halita, caulinita, quartzo, micas, vermiculita e esmectita como maiores constituintes minerais associados ao biofilme. Análises por Ativação Neutrônica revelaram acumulação de Fe pelo biofilme. O biofilme e os sedimentos foram analisados através de MEV, EDX, EMAX, identificando bactérias (cocóides e bastonetes), diatomáceas (*Auliscus coelatus* Bail, *Actinophycus undulatus*, *Biddulphia* sp., *Cocconeis scutellum*, *Cyclotella stylorum* Bright, *Fragilaria* sp., *Melosira nummuloides*, *Navicula lanceolata*, *Thalassionema* sp., *Thalassiosira* sp.) e matéria orgânica em decomposição, como constituintes orgânicos e, cristais de feldspato, mica

e quartzo apresentando feições de intemperismo químico e físico (neoformação), microcristais de sulfetos de ferro isolados e frambóides como constituintes inorgânicos do biofilme. É observada a interação entre os microorganismos e piritas framboidais com as argilas sob a forma de grânulos, finos filmes minerais e microcristais, indicando processos de biomineralização controlada e induzida, resultado da interação entre a biota e o meio.

## INTRODUÇÃO

As associações de bactérias, algas, fungos, diatomáceas e cianobactérias, usualmente formam biofilmes na interface sedimento-água em ambientes marinhos. A formação do biofilme inicia-se com a adsorção de macromoléculas e pequenas moléculas na interface água-sedimento formando um filme abiótico (Oliveira, 1998). Em seguida, há a formação do biofilme sobre o substrato depositado. A colonização inicia-se com o transporte e imobilização dos microorganismos à interface iniciando a formação do biofilme (Little *et al.*, 1997).

Nos ambientes naturais, as bactérias e outros microorganismos constituintes do biofilme estão sujeitos às condições de limitação de nutrientes (Cooksey & Wigglesworth-Cooksey, 1995) e tornam-se altamente interativos com íons metálicos presentes no ambiente (Fortin *et al.*, 1997), mesmo com aqueles reconhecidamente tóxicos para determinados tipos de microorganismos dependendo da concentração (Silver *et al.*, 1993; Silver, 1997).

Um importante requisito para a precipitação de metais em solução é que seja atingido certo grau de saturação. Em termos termodinâmicos, a energia necessária para formar uma nova interface sólido-líquido é mais facilmente superada em soluções altamente saturadas devido à liberação de energia como um resultado da formação da ligação na fase sólida (Simkiss & Wilbur, 1989; Aksay *et al.*, 1996; Andres *et al.*, 1996; Wayne *et al.*, 1997; Fortin *et al.*, 1997).

O processo de precipitação de minerais via influência direta ou indireta de microrganismos, chama-se biomineralização. Simkiss & Wilbur (1989), definem a biomineralização como o processo pelo qual os organismos convertem íons na solução em minerais sólidos. As bactérias e outros microrganismos (algas, fungos, diatomáceas) atuam na biomineralização de uma grande variedade de minerais, podendo ser formados segundo duas maneiras fundamentais: A) *Biologicamente Induzida*, onde a biomineralização se processa sem o controle do organismo, onde as partículas do mineral são formadas extracelularmente. A formação do mineral, neste caso, é equivalente a mineralização não biogênica nas mesmas condições ambientais. Geralmente, os minerais produzidos são caracterizados por um baixo grau de cristalização. B) *Biologicamente Controlada*, onde o controle é efetuado pelos microrganismos e as partículas formadas são sintetizadas, ou depositadas, em um local específico em relação à célula (Lowenstan & Werner, 1989; Simkiss & Wilbur, 1989; Banfield & Nealson, 1997). Exemplo típico dessa biomineralização pode ser representado pela bactéria *Desulfovibrio desulfuricans*, o qual produz mackinavita (FeS amorfo), pirrotita (FeS), greigita (Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>), marcasita (FeS<sub>2</sub> ortorrômbico) e pirita (FeS<sub>2</sub> cúbico), quando cresce na presença de sais ferrosos. A bactéria sulfato redutora por respiração anaeróbica realiza uma redução dissimilatória do sulfato, liberando como subproduto o sulfeto de hidrogênio. Os íons sulfeto reagem com o excesso de Fe disponível (Fe reativo, Canfield, 1989) depositando sulfetos de Fe, neste pro-

cesso pode ocorrer a co-precipitação de outros metais presentes no meio. Em *Thiothrix nivea* ocorre a deposição de microcristais de sulfetos no interior das células e nas membranas (Larkin & Strohl, 1983).

Os processos de formação de minerais são dependentes das condições físico-químicas do meio: pH, Eh, salinidade, temperatura, composição química do meio aquoso, e as características sedimentares da área, que representam fatores limitantes para que uma determinada biota ocorra no meio e atue no processo. Nos ambientes de mangue os processos de acumulação de metais podem ser muito intensos (Förstner & Wittman, 1981; Salomons & Förstner, 1984) e por ser um ambiente altamente redutor, a acumulação é controlada inicialmente pela formação de sulfetos insolúveis. Os metais associados aos óxidos-hidróxidos de Fe e Mn e parte daqueles associados à complexos organo-metálicos são liberados quando atingem a zona de transição entre os horizontes óxico e anóxico e podem migrar para os níveis permanentemente anóxicos, através das águas intersticiais ricas em sulfetos, precipitando sob a forma de sulfetos insolúveis. Apesar da acumulação dos metais em regiões anóxicas pode ainda existir certo grau de mobilidade pós-deposicional (Lacerda, 1998).

A fim de aumentar a compreensão dos processos responsáveis pela acumulação de minerais na interface água-sedimento, foi realizada uma caracterização destes biofilmes através da análise microscópica dos minerais a eles associados em um manguezal da região de Coroa Grande, Baía de Sepetiba, RJ, no litoral sudeste brasileiro.

### **ÁREA DE ESTUDO**

A área de estudo está localizada

à oeste da cidade do Rio de Janeiro, na Baía de Sepetiba. O acesso é feito através da rodovia Rio-Santos, km 50, Distrito de Coroa Grande. Suas coordenadas geográficas são: 22° 54' 06" e 23° 04' 18" de latitude sul, e 43° 33' 44" e 44° 02' 30" de longitude oeste. A Baía de Sepetiba constitui um corpo de água salgada relativamente confinada, com área total de cerca de 520 km<sup>2</sup>. A região possui um clima subequatorial, sem estação seca definida e com umidade relativa do ar de 77%. A temperatura média é de 23°C e o período de maior pluviosidade ocorre no verão, com 200 a 250 mm mensais e pluviosidade anual de cerca 1.400 mm (DNAEE, 1997). A Baía de Sepetiba constitui um exemplo de laguna costeira onde predominam processos sedimentares clásticos. O sistema é limitado ao norte pelo continente, cuja geologia é representada por planícies quaternárias litorâneas e elevações do arcabouço granito-gnáissico Pré-Cambriano da Serra do Mar. A ligação com o Oceano Atlântico ocorre a oeste, limitada por um cordão de ilhas, cujas rochas de natureza predominantemente migmatíticas barram parcialmente a abertura da laguna (Moura, 1981).

A floresta do mangue em alguns pontos apresenta durante a maré baixa, a ocorrência de biofilme caracterizado por uma textura aveludada e de coloração cinza-esverdeada a branca, que surge próximo às raízes das árvores de mangue e espalha-se sobre os sedimentos adjacentes. Durante a maré alta, o biofilme é em grande parte erodido pelas águas, sendo dificultada sua localização durante esta fase da maré.

### **MATERIAIS E MÉTODOS**

As coletas de material foram realizadas em duas campanhas entre a foz dos rios Tingussu e Timirim, em Coroa Grande, no interior da floresta de

mangue, durante o período de maré baixa, quando o biofilme apresenta a sua maior extensão e ocorrência. Foram utilizadas seringas plásticas descartáveis de 50 ml, por se tratar de um fino filme de matéria orgânica. As seringas foram acondicionadas em fracos plásticos de 100 ml cada, previamente lavados com soluções de EXTRAN (MERCK) alcalino a 5% e em seguida com HCl 0,5N e água destilada. Após a coleta, num prazo máximo de 6h, as amostras foram preservadas em freezer, à temperaturas de -5°C a -10°C.

O pH, Eh, e salinidade na água de superfície, no interior da floresta de mangue, foram obtidos utilizando-se o pHmetro HI 8014, Hanna Instruments (com soluções de calibração pH 4,0 e 7,4) e salinidade usando um Salinity Refractometer S-1, Shibuya Optical Co. Ltda.. As medidas foram obtidas no ato da coleta e sob o biofilme. Os erros analíticos nas medidas foram de no máximo 10%.

Em laboratório, as amostras foram analisadas usando-se difratometria de Raios-X (para análise mineralógica global e para minerais de argila) e absorção atômica (para determinação de metais).

Após caracterização geral por microscopia ótica o material foi analisado por microscopia eletrônica de varredura e dispersão de raios-X (MEV, EDX e EMAX).

Para as análises de raios-X, foi usado um difratômetro Philips PW 1140/00 (40kV,  $Fek\alpha$ ). Para a mineralogia global as amostras foram pulverizadas com preparação desorientada. A mineralogia das argilas foi obtida por extração da fração fina (inferior a 4  $\mu$ m) em meio aquoso, após duas horas de repouso da suspensão e orientação em lâmina delgada, seca em estufa a 60°C. As amostras foram analisadas por difração

de raios-X na preparação normal, glicolada (etileno glicol) e aquecida a 500°C por cinco dias.

O biofilme foi lavado com soluções de água destilada-etanol (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90% de etanol, respectivamente), desta forma as estruturas orgânicas puderam ser mantidas no estado mais próximo ao que se apresentam na natureza (Pires & Tazaki, 1992; 1993; Pires, 1993). Foram usadas fitas adesivas de dupla face não condutoras para fixar as amostras nos cilindros mantidos secos à temperatura ambiente (25°C). Em seguida, as amostras foram metalizadas com Pt-Pd, usando-se o Pt-Pd Hitachi E-1030 Sputtering e observadas no microscópio eletrônico de varredura Hitachi SEM S-2460 N (25kV, 2,5A,  $Fek\alpha$ ), com janela de Be, e imagens de MEV eletro espalhados. As análises de micro-sonda (através do espectro de Energia Dispersiva de Raios-X, EDX) foram feitas nas amostras mais representativas e de maior relevância, usando-se o EDX Horiba S-781 XI. As imagens foram processadas em um EMAX-5770 Computer, Horiba.

Sub-amostras de biofilm e de sedimentos superficiais adjacentes foram analisadas em duplicatas por Ativação Neutrônica. O limite de erro nas medidas foi de até 15% e os elementos analisados (Mn, V, Sc, Co, Rb, Sb, Th, Ti, Al, Fe) foram simultaneamente determinados em padrão de argilas *Podmore Red Clay*, da Universidade de Manchester, Inglaterra (Belido, 1989).

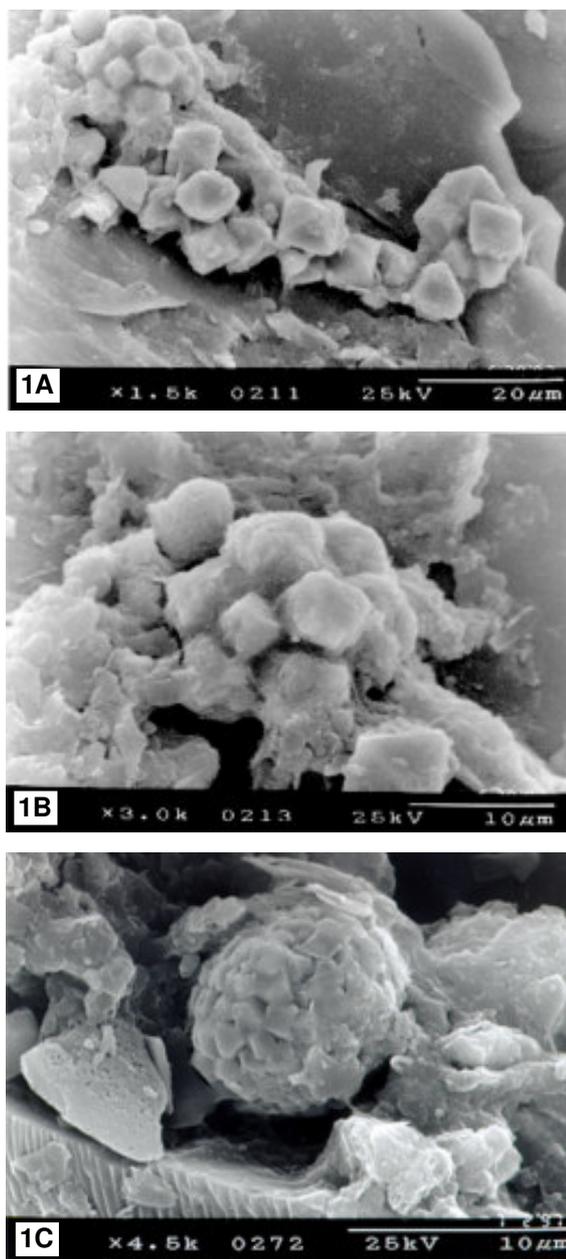
## **RESULTADOS**

As características físico-químicas mostraram uma salinidade tipicamente estuarina variando de 9,5 a 15,3. Os valores médios de pH foram de 6,1 enquanto que os valores de Eh variaram de +192mV, no período de seca, e -235mV, no período chuvoso.

A mineralogia geral dos sedimentos e biofilmes revelou a presença de: quartzo, micas, feldspato, mica-vermiculita e anfibólio. A mineralogia das argilas revelou a presença de: caolinita, illita, esmectita, clorita, e camadas mistas irregulares de illita-clorita, e illita-esmectita.

Através das análises de *MEV*, *EDX* e *EMAX* verificou-se a presença de piratas framboidais associados aos sedimentos e biofilmes coletados, como os principais elementos da biomineralização. As fotomicrografias das figuras 1, 2, 3 e 4, exemplificam estas ocorrências.

As figuras 1A, 1B e 1C sugerem uma seqüência de agregação no arranjo dos cristais de pirita (apesar dos tamanhos diferenciados dos cristais). Em um primeiro estágio, (1A), os cristais de pirita apresentam-se agregados, porém não formam nenhum tipo de estrutura. Numa segunda fase (1B), os cristais estão dispostos de tal forma que sugerem o início da formação de um frambóide (1C) Há a clara identificação da estrutura framboidal, porém todas se apresentando parcialmente recobertas por uma fina película de filme mineral.

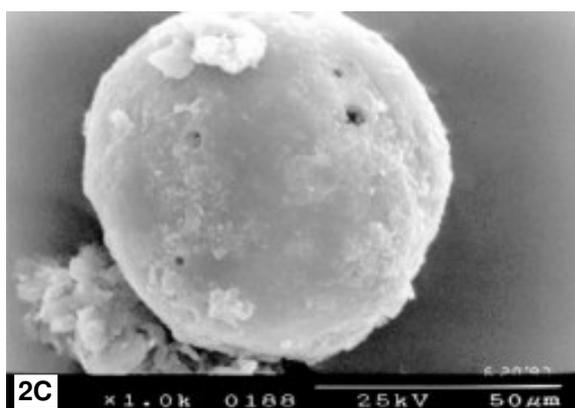
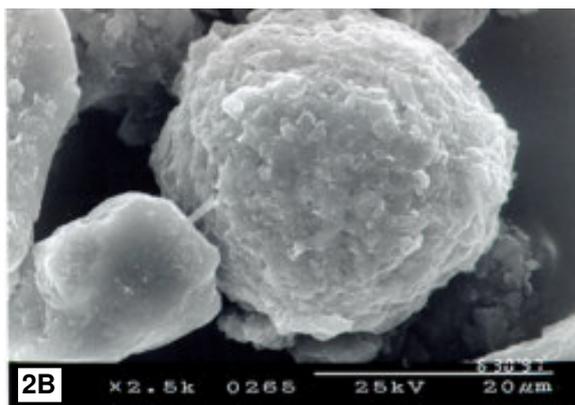
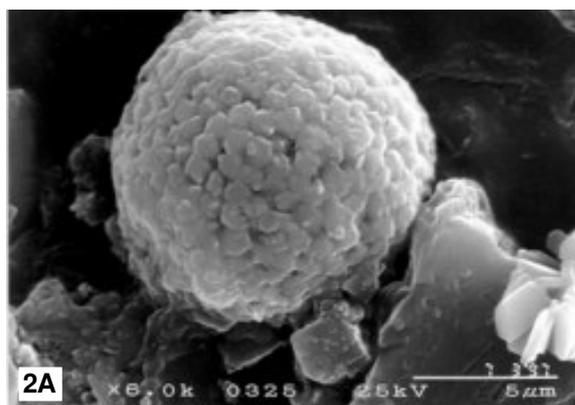


**Figura 1:** Fotomicrografias mostrando diferentes graus de agregação de microcristais de pirita presentes no biofilme coletado na interface água-sedimento em um manguezal da Baía de Sepetiba, RJ.

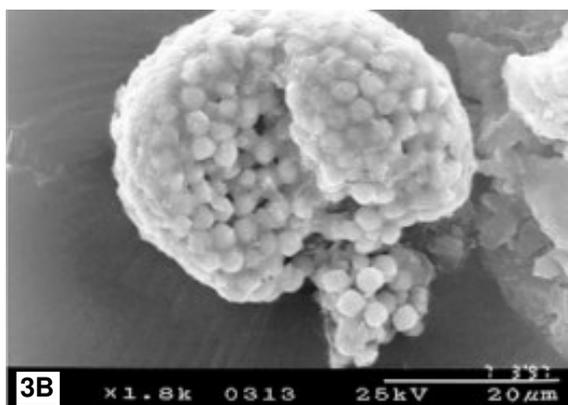
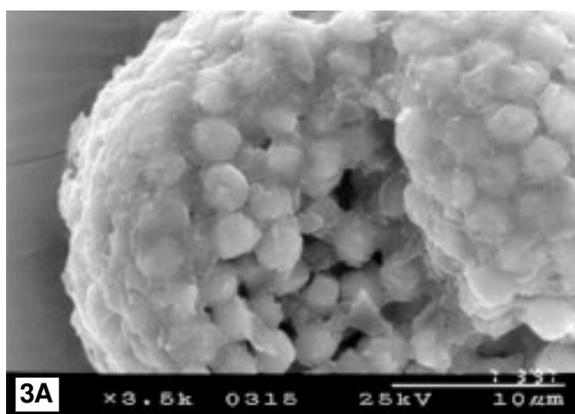
As figuras 2A, 2B e 2C sugerem a evolução da associação temporal de um frambóide com argilo minerais. A figura 2A mostra a pirita framboidal com um incipiente filme mineral cobrindo a estrutura e também por entre os cristais de pirita. A figura 2B mostra um passo seguinte, onde o filme mineral está mais espesso, e os cristais de pirita deixam de ser visualizados. Na figura 2C o frambóide encontra-se totalmente recoberto, sugerindo um estágio final de agregação.

As figuras 3A e 3B apresentam uma pirita framboidal dilacerada, onde é possível a visualização da porção interna da estrutura. Note que o filme que está recobrindo o frambóide também pode estar funcionando como um cimento entre os microcristais de pirita. O EDX (t: 100s, contagem: 208), (C), da cobertura mineral do frambóide, mostra a presença de matéria orgânica (C, O), S, Fe e argilo minerais (Al, Si).

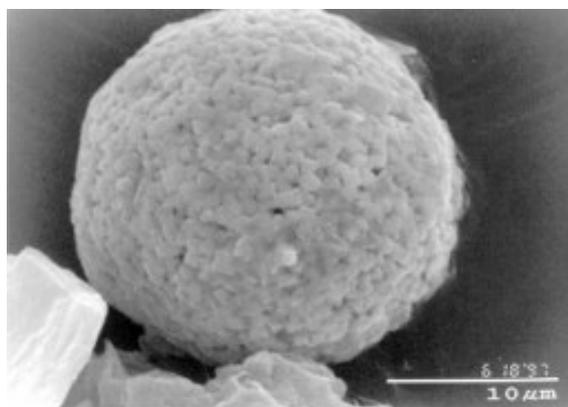
A figura 4 mostra uma pirita framboidal bem formada com cristais de



**Figura 2:** Fotomicrografias da associação progressiva do frambóide com argilas presentes no biofilme coletado na interface água-sedimento em um manguezal da Baía de Sepetiba, RJ.



**Figura 3:** Fotomicrografia de um frambóide dilacerado presente no biofilme coletado na interface água-sedimento em um manguezal da Baía de Sepetiba, RJ.



**Figura 4:** Fotomicrografia de pirita framboidal presente no biofilme coletado na interface água-sedimento em um manguezal da Baía de Sepetiba, RJ.

pirita menores que 1mm representando a visão geral da estrutura.

A tabela 1 apresenta a concentração de alguns elementos analisados no biofilme em sedimentos superficiais adjacentes. A relação de concentração entre o biofilme e o sedimento variou de 1,14 para o Th a 1,66 para Co e mostra uma acumulação preferencial de todos os elementos com exceção do Mn (0,15), elemento que não forma sulfetos nas condições sedimentares observadas, e que tem demonstrado elevada mobilidade em áreas de manguezal (Lacerda, 1998).

**Tabela 1:** Concentração de elementos selecionados (ig.g<sup>-1</sup>) em biofilme e sedimento superficial coletados no manguezal de Coroa Grande, Baía de Sepetiba, RJ.

Elementos	Biofilme		Sedimento		Biofilme / Sedimento
	Média	σ	Média	σ	
Mn	30	3,2	200	3,6	0,15
V	9,6	4	7,2	4	1,33
Sc	1,7	6	1,1	6	1,54
Co	2	5	1,2	5	1,66
Rb	17	6	12	6	1,41
Th	24	6	21	6	1,14
Sb	0,077	8	0,048	8	1,60
Ti	400	4,9	300	6,9	1,33
Al	11,46	4,9	8,16	2,1	1,40
Fe	5,68	3,8	3,64	3,8	1,56

## DISCUSSÃO

Durante as análises foi verificada a presença de sulfetos de ferro sob duas formas: cristais isolados e frambóides. Estas ocorrências foram observadas em outros ambientes de manguezal (Aragon, 1997) e em marismas (Howarth, 1979; Luther III *et al.*, 1982; Lord III & Church, 1983). Os cristais isolados de sulfetos de ferro foram identificados (Figura 1) mostrando diferentes graus de agregação: *i*) cristais agregados (Figura 1A) não formando qualquer tipo específico de textura; *ii*) cristais sugerindo o início da formação de uma textura framboidal (Figura 1B) e *iii*) agregados formando um frambóide (Figura 1C). Segundo Wilkin & Barnes (1997), a seqüência no grau de agregação dos microcristais de sulfetos de ferro é explicada como sendo um resultado de quatro etapas: 1) nucleação e crescimento de microcristais de monossulfeto de ferro; 2) transformação dos microcristais em greigita (Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>);

3) agregação dos cristais de tamanho uniforme de greigita (no crescimento do frambóide); e 4) substituição dos frambóides de greigita por pirita.

A nucleação e crescimento dos microcristais ocorrem através de uma conversão progressiva de monossulfetos de ferro termodinamicamente instáveis: makinavita desordenada, makinavita (Fe<sub>1+x</sub>S), e greigita (Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>). A precipitação do sulfeto de ferro inicia-se com a reação do bisulfeto e íons ferro formando complexos como: FeHS<sup>+</sup><sub>(aq)</sub>, Fe(HS<sub>2</sub>)<sup>0</sup><sub>(aq)</sub>, e um sólido de estequiometria próxima ao Fe(HS)<sub>2</sub>. A conversão do sólido Fe(HS)<sub>2</sub> para o FeS desordenado e H<sub>2</sub>S ocorre após 0,4s e a subsequente transformação da makinavita desordenada para a ordenada ocorre num período superior a algumas horas. Segundo Schoonen & Barnes (1991) a seqüência de formação seria representada por uma fase rica em S, fase Fe-S:



Eq. 1

Bercking (1956) e Puchelt (1973) sugerem que antes da formação da makinavita desordenada podemos ter, como primeiro produto de interação entre o óxido de ferro com o H<sub>2</sub>S em ambiente marinho, a hidrotroilita (Fe(OH)(SH)), um

mineral amorfo. Após a nucleação, ocorre a precipitação do microcristal quando há a supersaturação da makinavita desordenada na solução (Schoonen & Barnes, 1991). A atividade bacteriana produz sulfetos atingindo o grau de

supersaturação do sulfeto de ferro, resultando na pirita framboidal estar geralmente espacialmente associada com a matéria orgânica (Wilkin & Barnes, 1997).

Como foi verificado nas fotomicrografias dos sulfetos de ferro e das piritas framboidais, os microcristais isolados e os frambóides possuem características de uniformidade quanto à forma. Isto é explicado quando os microcristais têm uma nucleação simultânea e um crescimento na mesma escala de tempo anterior à agregação. Aparentemente, os microcristais em cada agregado framboidal são formados durante um único estágio de nucleação. Segundo Wilkin & Barnes (1997) as partículas de tamanho uniforme desenvolvem-se quando um único estágio de nucleação é seguido pelo crescimento da partícula. Se ao contrário, a nucleação continuar durante o estágio de crescimento, teremos como resultado uma variação no tamanho das partículas.

A transformação dos microcristais em greigita ocorre geralmente em fracas condições de redução. Por convenção, a greigita é considerada um intermediário na formação da pirita com morfologia framboidal. Num passo seguinte, na agregação dos microcristais, a teoria DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek) explica que a agregação é função de forças que atuam sobre cada partícula (gravidade, interações magnéticas, cinética de agregação), como também das forças inter-partículas (interações elétricas, força de van der Waals, interações de rede e orgânicas). Por fim, a formação da pirita framboidal é uma consequência da formação da greigita, pois, sendo termodinamicamente instável, a sua transformação em pirita ocorre para que a estrutura framboidal atinja a estabilidade termodinâmica (Wilkin & Barnes, 1997).

Outra característica importante verificada nas amostras de Coroa

Grande é que tanto os microcristais isolados, como os frambóides, apresentam uma interação com os argilo minerais. Tal fato é observado nas figuras 1A e 1B, onde os microcristais estão envolvidos por uma fina película mineral. As análises de EDX revelaram a presença de Si e Al, além dos constituintes habituais dos sulfetos de ferro (S, Fe), inclusive com concentrações mais elevadas em relação ao sedimento superficial adjacente (Tabela 1). No caso dos frambóides, a seqüência de fotomicrografias da figura 2 tenta evidenciar passos onde o frambóide encontra-se desprovido da camada de argilo minerais (Figura 2A); seguida pelo aparecimento e espessamento do filme mineral (Figura 2B); finalizando com o recobrimento total do frambóide, onde não são mais visíveis os microcristais de pirita da estrutura. Esta interação entre os argilo minerais e o frambóide parece não estar reduzida somente à parte externa da estrutura. Na figura 3, onde se observa um frambóide dilacerado, podemos notar que os espaços entre os microcristais no interior da estrutura são preenchidos pelo mesmo tipo de material, sendo comprovado pela análise de EDX, confirmando a presença de Si e Al. As interações do material argiloso com os sulfetos de ferro e os frambóides também foram observadas por Aragon (1997) e foi discutida por Drobner *et al.* (1990) sugerindo que as argilas nestes ambientes apresentam-se sulfidizadas pela difusão do H<sub>2</sub>S. Neste processo o íon ferro presente na argila é primeiramente convertido em FeS, e posteriormente em FeS<sub>2</sub>. Assim haveria uma ligação direta entre as argilas e os sulfetos de ferro. Já Sawlowicz (1993) afirma que durante o processo de homogeneização do frambóide, substâncias como matéria orgânica ou argilas, comuns nos interstícios da estrutura, podem ser expelidas ou aprisionadas como inclusões.

A análise de EMAX do frambóide

na figura 4, atesta a predominância de S e Fe, além de traços de Si e Al. Analisando os microcristais de sulfetos de ferro constituintes dos frambóides, notamos que a morfologia é praticamente idêntica a todos eles, cristais euédricos, e geralmente octaédricos. O tamanho, porém, variou da ordem de <1 µm a 10 µm. Todos os frambóides observados apresentaram uma uniformidade quanto a sua forma. No geral, são constituídos por frambóides esféricos, e dificilmente apresentam-se em “clusters” ou em agregados de vários frambóides. Os frambóides ocorrem no biofilme e não há locais definidos para suas ocorrências, servindo como indicadores de ambientes redutores. O tamanho das estruturas variou de 10 µm (Figura 1C) a 80 µm (Figura 2C). Tais características foram abordadas por Sawlowicz (1993), Wilkin & Barnes (1997). Ambos verificaram que os microcristais isolados podem ter uma variação quanto a sua forma (octaédricos, piritoédricos, cúbicos) e tamanho, como também para os frambóides. Para os frambóides, Sawlowicz (1993) elabora uma classificação quanto ao seu diâmetro: nanoframbóide (50 a 100 nm), microframbóides (0,5 a 1 µm), frambóide (5 a 10 µm) e poliframbóide (50 a 100 µm). Geralmente a relação do microcristal (ou frambóide) para frambóide (ou poliframbóide) é tipicamente de 1:10 e pode ser explicada através de uma relação inversa entre o tamanho inicial das partículas e suas concentrações de Fe, sendo que isto deve estimular a forma euédrica do frambóide, como também a complexidade da forma do frambóide. A distribuição não uniforme do Fe pode induzir a formação de poliframbóides compostos de frambóides de diversos tamanhos. Os frambóides do material de Coroa Grande podem ser classificados como frambóides a poliframbóides.

Wilkin & Barnes (1997) argumentam que a morfologia framboidal não depende diretamente da atividade biológica, apesar da bactéria sulfato

reduzora produzir H<sub>2</sub>S (ou sua base conjugada HS<sup>-</sup>), o qual pode eventualmente ser incorporada como sulfetos de Fe. Por outro lado, a forma esférica característica de muitos frambóides de pirita não é derivada de substratos precursores esféricos, mas é um resultado do processo de formação do frambóide. Outra hipótese para a formação de frambóides seria através dos “frambóides anulares” (Sawlowicz, 1993). Esta estrutura consiste de uma esfera construída de pequenos grãos de pirita, com o seu interior preenchido por sulfetos de Fe metaestáveis. Os grãos externos recristalizam rapidamente e ficam mais resistentes que os grãos de sulfetos metaestáveis do núcleo do frambóide, onde a presença do Fe reativo é essencial para a transformação em pirita.

Sabe-se que a presença de sulfetos de Fe, piritas e frambóides funcionam como indicadores de ambientes redutores, anóxicos ou próximo da interface óxido-anóxico (Erhlich, 1981; Nancolas, 1982; Raiswell, 1982; Berner, 1984; Luther III, 1991; Morse, 1991; Passier *et al.*, 1997; Rickard, 1997), onde a ação de bactérias sulfato redutoras serviriam para a nucleação e deposição dos primeiros sulfetos de ferro, formando assim, depósitos de piritas e frambóides. Simultaneamente, ocorre a co-precipitação de outros metais, resultando em uma acumulação relativa dos mesmos em sedimentos de manguezal.

## **CONCLUSÃO**

O biofilme de coloração cinza-esverdeado a branco, apresenta como constituintes orgânicos: bactérias, diatomáceas, e matéria orgânica em decomposição, e como constituintes inorgânicos estruturas framboidais formadas por sulfetos de ferro e piritas. Este biofilme encontra-se associado a sedimentos da superfície do mangue,

cuja composição mineralógica é constituída por caolinita, vermiculita, mica-vermiculita, feldspatos, quartzo e micas.

O biofilme sofre as influências das condições anaeróbica e aeróbica da superfície do mangue de acordo com a época do ano, proporcionando maior disponibilidade de certos compostos e nutrientes; do pH (ligeiramente ácido); da salinidade; da luminosidade, da temperatura. Estas condições são limitantes para a existência da biota do biofilme. A presença de metais em concentrações superiores aquelas observadas em sedimentos superficiais adjacentes sugere a capacidade do biofilme de acumular metais no ambiente típico do manguezal.

A presença de microcristais, isolados ou sob a forma de frambóides, de sulfetos de Fe e pirita, caracterizam o ambiente como anaeróbico. A formação e deposição são justificadas como sendo um processo de biomineralização induzida através de microorganismos (bactérias). As observações sugerem uma seqüência de formação de um frambóide, através dos diferentes passos: cristal isolado, aglutinação até

a formação da estrutura framboidal. Também foi observado que tanto os microcristais isolados como os frambóides interagem com as argilas através da presença do fino filme mineral. Para os frambóides, é sugerida uma seqüência nesta interação partindo de um frambóide totalmente desprovido do filme argiloso, até o recobrimento completo da estrutura framboidal. Esta interação também ocorre internamente nos frambóides. A justificativa para esta interação ainda exigirá estudos mais aprofundados no futuro, uma vez que nos dias de hoje ainda não é bem explicada.

### **AGRADECIMENTOS**

Ao CNPq, proc. No. 420.050-2005/1 pelo apoio financeiro através do programa Instituto do Milênio. Ao governo do Japão, através da JICA; à Profa. Dra. Tetsu Nakanishi, da Universidade Nacional de Kobe, Departamento de Agricultura, pelas análises de microscopia. Ao Laboratório Central de Análises Mineraias da Companhia de Pesquisa e Recursos Mineraias, Urca, Rio de Janeiro, pelas análises de raios-x; e ao Dr. A. Belido e ao IPEN pelas análises de ativação neutrônica.

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- AKSAY, A.; TRAU, M.; MANNE, S.; HONMA, I.; YAO, N.; ZHOU, L.; FENTER, P.; EISENBERGER, P.M.; GRUNER, S.M. (1996). Biomimetic pathways for assembling inorganic thin films. *Science*, **273**: 892-897.
- ANDRES, P.R.; BIELEFELD, J.D.; HENDERSON, J.I.; JANES, D.B.; KOLAGUNTA, V.R.; KUBIAK, C.P.; MAHONEY, W.J.; OSIFCHIN, R.G. (1996). Self-assembly of two-dimensional superlattice of molecular linked metal clusters. *Science*, **273**:1690-1693.
- ARAGON, G.T. (1997). Biogeoquímica Sedimentar do Ferro e do Enxofre em um Manguezal da Baía de Sepetiba, RJ: Neoformação de Sulfetos Ferrosos. Niterói, Tese (Doutorado em Geoquímica Ambiental) - Universidade Federal Fluminense, 119 p.
- BANFIELD, J.F. & NEALSON, K.H. (1997). Geomicrobiology: Interactions between microbes and minerals. Mineralogical Society of America, Washington D.C., *Reviews in Mineralogy*, **35**, 447 p.
- BELLIDO, A.V.B. (1989). Neutron Activation Analysis of Ancient Egyptian Pottery. Manchester, Inglaterra, Tese (Doutorado) - University of Manchester, 324 p.

- BERNER, R.A. (1984). Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **48**: 605-615.
- CANFIELD, D.E. (1989). Reactive iron in marine sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **53**: 619-632.
- COOKSEY, K.E. & WIGGLESWORTH-COOKSEY, B. (1995). Adhesion of bacteria and diatoms to surfaces in the sea: a review. *Aquatic Microbial Ecology*, **9**: 87-96.
- DNAEE - Departamento Nacional de Águas e Energia Elétrica. (1997). Microsistema de dados hidrometeorológicos - MSDHD: Estação Coroa Grande, Local Itaguaí. Versão 4.04 (1986/ 1997).
- DROBNER, E.; HUBER, H.; WÄCHTERSCHÄUSER, G.; ROSE, D.; STETTER, K.O. (1990). Pyrite formation linked with hydrogen evolution under anaerobic conditions. *Nature*, **346**: 742-744.
- EHRlich, H.L. (1981). *Geomicrobiology*. New York, Marcel Dekker, 394 p.
- FÖRSTNER, U. & WITTMANN, G.T.W. (1981). *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Heidelberg, Springer-Verlag, 488 p.
- FORTIN, D.; FERRIS, F.G.; BEVERIDGE, T.J. (1997). Surface-mediated mineral development by bacteria. In: BANFIELD, J.F.; NEALSON, K.H. (eds.) *Geomicrobiology: Interactions Between Microbes and Minerals*. Mineralogical Society of America, Washington-DC, *Reviews in Mineralogy*, **35**, p. 161-180.
- HOWARTH, R.W. (1979). Pyrite: its rapid formation in a salt marsh and its importance in ecosystem metabolism. *Science*, **203**: 49-51.
- LACERDA, L.D. (1998). Trace Metals Biogeochemistry and Diffuse Pollution in Mangrove Ecosystems. *ISME Mangrove Ecosystems Occasional Papers*, n. **2**: 1-65.
- LARKIN, J.M. & STROHL, W.R. (1983). Beggiatoa, Thiobacillus, and Thioploca. *Annual Review of Microbiology*, **37**: 341-367.
- LITTLE, B.J.; WAGNER, A.P.; LEWANDOWSKI, Z. (1997). Spatial relationship between bacteria and mineral surfaces. In: BANFIELD, J.F. & NEALSON, K.N. *Geomicrobiology: Interactions between microbes and minerals*. Mineralogical Society of America, Washington-DC, *Reviews in Mineralogy*, **35**, p. 123-160.
- LORD III, C.J. & CHURCH, T.M. (1983). The geochemistry of salt marshes: sedimentary ion diffusion, sulfate reduction, and pyritization. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **47**: 1381-1391.
- LOWENSTAN, H.A. & WERNER, S. (1989). *On Biomineralization*. Oxford, University Press, 350 p.
- LUTHER III, G.W.; GIBLIN, A.; HOWARTH, R.W.; RYANS, R.A. (1982). Pyrite and oxidized mineral phases formed from pyrite oxidation in salt marsh and estuarine sediments. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **46**: 2665-2669.
- MORSE, J.W. (1991). Oxidation kinetics of sedimentary pyrite in sea water. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **55**: 3665-3667.
- MOURA, J.A. (1981). Modelo ambiental de laguna costeira clástica - Baía de Sepetiba, RJ. In: *Simpósio do Quaternário no Brasil*, **4**, Rio de Janeiro, Atas, São Paulo, Sociedade Brasileira de Geologia, p. 135-152.
- NANCOLLAS, G.H. (1982). *Biological Mineralization and Demineralization*. Springer-Verlag, Heidelberg, 416p.
- OLIVEIRA, M.G.N. (1998). *Colonização Inicial da Comunidade Epibentônica em Substratos Artificiais na Ilha de Cabo Frio, Arraial do Cabo, RJ. Dissertação (Mestrado em Biologia) - Universidade Estadual do Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro, 98 p.
- PASSIER, H.F.; MIDDELBURG, J.J.; de LANGE, G.J.; BÖTTCHER, M.E. (1997). Pyrite contents, microtextures, and sulfur isotopes in relation to formation of the youngest eastern Mediterranean sapropel. *Geology*, **25**: 519-522.

- RAISWELL, R. (1982). Pyrite texture, isotopic composition and the availability of iron. *American Journal of Sciences*, **282**: 1244-1263.
- RAISWELL, R.; WHALER, K.; DEAN, S.; COLEMAN, M.L.; BRIGGS, D.E.G. (1993). A simple three-dimensional model of iron diffusion-with-precipitation applied to localized pyrite formation in framboids, fossils and detrital iron minerals. *Marine Geology*, **113**: 89-100.
- RICKARD, D. (1997). Kinetics of pyrite formation by the H<sub>2</sub>S oxidation of iron(II) monosulfide in aqueous solution between 25 and 125 °C: The rate equation. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **61**: 115-134.
- RUSSELL, M.J. & HALL, A.J. (1990). Pyrite and the origin of the life. *Nature*, **344**: 387.
- SALOMONS, W. & FÖRSTNER, U. (1984). *Metals in Hydrocycle*. Heidelberg, Springer-Verlag, 349 p.
- SAWLOWICZ, Z. (1993). Pyrite framboids and their development: a new conceptual mechanism. *Geologische Rundschau*, **82**: 148-145.
- SCHOONEN, M.A.A. & BARNES, H.L. (1991). Reactions forming pyrite and marcasite from solutions: II. Via FeS precursors below 100 °C. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **55**: 1505-1514.
- SILVER, S. (1997). The bacterial view of the periodic table: specific functions for all elements. In: BANFIELD, J.F. & NEALSON, K.H. (eds.) *Geomicrobiology: Interactions Between Microbes and Minerals*. Mineralogical Society of America, Washington, DC, *Reviews in Mineralogy*, **35**. p. 345-360.
- SILVER, S.; LEE, B.T.O.; BROWN, N.L.; COOKSEY, D.A. (1993). Bacterial plasmid resistances to Copper, Cadmium, and Zinc. In: WELCH, A.J. & CHAPMAN, S.K. (eds.) *The Chemistry of the Copper and Zinc Triads*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, p. 38-53.
- SIMKISS, K. & WILBUR, K.M. (1989). *Biomineralization – Cell Biology and Mineral Deposition*. Academic Press, New York, 337p.
- WAYNE, S.; PUM, D.; SLEYTR, U.B.; MANN, S. (1997). Synthesis of cadmium sulphide superlattices using self-assembled bacterial S-layers. *Nature*, **389**: 585-587.
- WILKIN, R.T. & BARNES, H.L. (1997). Formation processes of framboidal pyrite. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **61**: 323-339.