



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA**  
**PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**WEMERSON JOSÉ ALENCAR**

**ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL, DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E  
MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE CONCHAS FÓSSEIS DAS  
FORMAÇÕES JANDAÍRA E ITAITUBA**

**Fortaleza – CE**

**2023**

WEMERSON JOSÉ ALENCAR

ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL, DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E  
MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE CONCHAS FÓSSEIS DAS  
FORMAÇÕES JANDAÍRA E ITAITUBA

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para obtenção de título de Doutor em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire

Coorientador: Prof. Dr. João Hermínio da Silva

Fortaleza – CE

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

A355a Alencar, Wemerson José.

Análise por espectroscopia vibracional, difração de raios-x e microscopia eletrônica de varredura de conchas fósseis das formações Jandaíra e Itaituba / Wemerson José Alencar. – 2023.  
154 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2023.

Orientação: Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire.

Coorientação: Prof. Dr. João Hermínio da Silva.

1. Formações Jandaíra e Itaituba. 2. Conchas fósseis. 3. Difração de raios-X. 4. Espectroscopia Raman. 5. Processo diagenético. I. Título.

CDD 530

---

WEMERSON JOSÉ ALENCAR

ANÁLISE POR ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL, DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E  
MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE CONCHAS FÓSSEIS DAS  
FORMAÇÕES JANDAÍRA E ITAITUBA

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em: 20/12/2023.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire  
Universidade Federal do Ceará (UFC)  
(Orientador)

---

Prof. Dr. José Marcos Sasaki  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Bruno Tavares de Oliveira Abagaro  
Universidade Regional do Cariri (URCA)

---

Prof. Dra. Anupama Ghosh  
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ)

---

Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto  
Universidade Federal do Piauí (UFPI)

A Deus, por ser a fortaleza da minha vida.

Ao Prof. Hermínio (*in memoriam*), pelas valerosas contribuições no campo da Paleometria e por todo o apoio para que eu pudesse realizar este doutorado.

A minha mãe, Silvéria, maior exemplo de honestidade e altruísmo que já tive (*in memoriam*).

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me mantido firme ao longo das intempéries que surgiram neste doutorado: pandemia de covid-19 e consequente contração da doença, apneia do sono, cirurgia de artrose e no último ano de doutorado contrair dengue e *Chikungunya* simultaneamente. Foram momentos difíceis, mas Deus me sustentou e fortaleceu ao longo de toda caminhada.

Aos meus Pais: Silvéria (*in memoriam*) e João Lima (*in memoriam*) por terem sido meu suporte ao longo de toda minha formação, bem como a todos os meus familiares.

A minha esposa, Celene, e minha filha Laura Beatriz responsável por arrebataram risos e motivações extras pra seguir em frente.

Agradeço ao Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire, pela forma que conduziu a orientação, com profissionalismo, solicitude e por sua gentileza em compreender que acima de tudo somos seres humanos. Pelo incentivo em trabalhar com espectroscopia de fósseis antes e durante o doutorado.

Agradeço ao Prof. Dr. João Hermínio da Silva (*in memoriam*), pela coordenação e mediação nas aquisições das amostras fossilíferas usadas nesta tese, e pelo apoio e incentivo em produzir artigos científicos.

Agradeço a colaboração do Dr. Irineudo Bezerra, pelas contribuições na preparação das amostras e nas discussões dos processos fossilíferos desta tese.

A Profa. Dra. Anupama Ghosh por ter contribuído com as análises de MEV/EDS dos fósseis e pelas correções e sugestões dos trabalhos.

Ao Prof. Dr. José Alves de Lima Júnior pela maneira que conduziu a supervisão de estágio de docência, sempre paciente e compreensivo.

Ao Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto pela motivação inicial em trabalhar com técnicas físicas aplicada à Paleontologia desde o mestrado, e por ter aceitado participar da banca de avaliação de doutorado.

Ao Prof. Dr. José Marcos Sasaki por ministrar o curso do Método Rietveld, sendo muito relevante para a mineralogia desta tese.

Ao Prof. Dr. Bruno Tavares de Oliveira Abagaro pelas correções e sugestões no trabalho de qualificação de doutorado, auxiliando para a construção do artigo envolvendo as conchas fósseis de Jandaíra.

A Profa. Dra. Geize Carolinne Correia Andrade Oliveira da Universidade Federal do Oeste do Pará, Instituto de Engenharia e Geociências, pela colaboração com os braquiópodes fósseis.

Aos Professores do Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal do Ceará.

Ao Dr. José Avelar Sousa da Silva por ter contribuído fortemente em todos os trabalhos desta tese, pelas discussões frutíferas envolvendo as técnicas aplicadas a Paleontologia, por todo apoio em medidas Raman, infravermelho e DRX e pelo companheirismo na cidade de Fortaleza - CE.

Ao Dr. Francisco Marciano Rufino pela parceria em Fortaleza, contribuição no trabalho das conchas fósseis e por vários momentos de descontração seja no âmbito residencial ou no ciclismo.

Ao Dr. Rubens Raimundo de Sousa Oliveira pelas reuniões on-line para discutir problemas de Eletromagnetismo e Mecânica Quântica e pelo intercâmbio de ideias em torno da bolsa de valores.

Aos meus colegas do Departamento de Física: Ivan, Carlos Henrique, Israel, Renata da Hora, Adrya Cordeiro, Thiago, Cíntia, Raphaela, Cássio, Daniel Militão e Wagner.

A secretaria do Programa de Pós – Graduação em Física da UFC.

Aos meus colegas de trabalho do IFPI, principalmente ao Juraci Pereira dos Santos.

Ao Dr. Márcio Mendes do Departamento de Geologia da UFC, por fornecer as amostras de conchas fósseis estudadas neste trabalho.

Ao Dr. César Barreto por auxiliar nas medidas de FT-Raman e DRX.

Por fim agradeço a Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento - FUNCAP por ter fornecido o suporte financeiro à execução deste trabalho, número de processo: BMD-0008-00128.01.26/21.

## RESUMO

Neste trabalho, combinamos um conjunto de técnicas, como espectroscopia Raman, difração de raios-X (DRX), espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), fluorescência de raios-X, espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para fazer uma caracterização físico-química de dois espécimes fósseis – conchas da Formação Jandaíra e braquiópodes da Formação Itaituba e entender os seus processos de fossilização. Primeiramente foi feita a caracterização de quatro conchas fósseis através de espectroscopias Raman e infravermelho, DRX, EDS e MEV aplicadas às quatro amostras de *Tylostoma sp* (LP / UFC CRT 2868, LP / UFC CRT 2869, LP / UFC CRT 2870 e LP / UFC CRT 2871), que foram analisadas a fim de compreender os diferentes processos diagenéticos envolvidos na sua preservação da Formação Jandaíra, Bacia Potiguar. Neste estudo, os espécimes fósseis foram coletados próximo a Mossoró, estado do Rio Grande do Norte. Todas as conchas fósseis são preservadas como moldes internos, o que significa que perderam sua matéria orgânica original. Após a decomposição dos detritos orgânicos, a parte interna da concha é preenchida com os sedimentos circundantes. Nossos resultados revelaram a calcita como a fase dominante em LP / UFC CRT 2868, LP / UFC CRT 2869, LP / UFC CRT 2870 e LP / UFC CRT 2871. Esses dados indicam que um processo diagenético semelhante estava envolvido na preservação dessas conchas fósseis. Nossos resultados revelaram a dolomita como a fase dominante na rocha hospedeira. Ao contrário, as amostras fósseis LP/UFC CRT 2868, LP/UFC CRT 2869, LP/UFC CRT 2870 e LP/UFC CRT 2871 apresentaram calcita como fase dominante. Esses dados indicam que um processo diagenético semelhante esteve envolvido na preservação dessas conchas fósseis. Posteriormente caracterizamos os braquiópodes fósseis da Formação Itaituba, Bacia do Amazonas. A Formação Itaituba da Bacia do Amazonas, norte do Brasil, é reconhecida por seu abundante conteúdo fóssil de invertebrados marinhos. Neste estudo, investigamos um pavimento de braquiópodes fósseis coletados em uma pedreira de calcário, pedreira de Caltarém, estado do Pará. Aplicamos as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X (FRX) e espectroscopia Raman para caracterizar sua composição química e mineralógica, discutindo-se a possibilidade de ocorrência de polimorfos por meio de modos vibracionais de vibração e planos cristalográficos específicos. Registramos quartzo como fase principal nos braquiópodes fósseis e calcita como mineral secundário. Os braquiópodes fósseis são caracterizados por uma textura monótona composta, por uma superfície irregular coberta por manchas isoladas de grãos de silicato

formando uma textura granular. Essa textura forma uma substituição de escala fina não penetrante formada por cristais de quartzo associados a carbonatos e outros silicatos. A combinação de diferentes técnicas permitiu verificar que os braquiópodes fósseis fossem parcialmente substituídos por sílica. Tomados em conjunto, nossos resultados sugerem fortemente que as amostras fósseis estudadas aqui sofreram silicificação parcial ao longo do tempo geológico.

**Palavras-chave:** Formações Jandaíra e Itaituba; conchas fósseis; difração de raios-X, espectroscopia Raman; processo diagenético.

## ABSTRACT

In this work, we combine a set of techniques, such as Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, X-ray fluorescence energy dispersion spectroscopy (EDS) and scanning electron microscopy (SEM) to carry out a physical-chemical characterization mineralogically characterize two specimens fossils (fossil shells from the Jandaíra Formation and brachiopod fossils from the Itaituba Formation) and infer their fossilization processes. Firstly, four fossil shells were characterized by Raman and infrared spectroscopy, XRD, EDS and SEM applied to four samples of *Tylostoma* sp (LP/UFC CRT 2868, LP/UFC CRT 2869, LP/UFC CRT 2870 and LP/UFC CRT 2871), which were analyzed in order to understand the different diagenetic processes involved in the preservation of the Jandaíra Formation, Potiguar Basin. In this study, fossil specimens were collected near Mossoró, state of Rio Grande do Norte. All fossil shells are preserved as internal molds, which means they have lost their original organic matter. After the decomposition of organic debris, the inner part of the shell is filled with the surrounding sediments. Our results revealed calcite as the dominant phase in LP/UFC CRT 2868, LP/UFC CRT 2869, LP/UFC CRT 2870 and LP/UFC CRT 2871. These data indicate that a similar diagenetic process was involved in the preservation of these fossil shells. The results revealed dolomite as the dominant phase in the host rock. On the contrary, the fossil samples LP/UFC CRT 2868, LP/UFC CRT 2869, LP/UFC CRT 2870 and LP/UFC CRT 2871 presented calcite as the dominant phase. These data indicate that a similar diagenetic process was involved in the preservation of these fossil shells. Later we characterized the brachiopod fossils from the Itaituba Formation, Amazon Basin. The Itaituba Formation of the Amazonas Basin, northern Brazil, is recognized for its abundant fossil content of marine invertebrates. In this study, we investigated a pavement of brachiopod fossils collected from a calcareous quarry, Caltarém quarry, Pará state. We applied Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), X-ray Diffraction (XRD), X-ray Fluorescence (XRF) and Raman spectroscopy techniques to characterize their chemical composition and mineralogy and discuss the possibility of polymorphs occurring through specific vibrational modes of vibration and crystallographic planes. We recorded quartz as the main phase in the brachiopod fossils and calcite as secondary minerals. Brachiopod fossils are characterized by a monotonous texture composed of an irregular surface covered by isolated patches of silicate grains forming a granular texture. This texture forms a non-pervasive fine scale replacement formed by quartz crystals associated with carbonates and other silicates. The combination of different high-resolution techniques allowed us to verify that brachiopod fossils

were partially replaced by silica. Taken together, our results strongly suggest that the fossil samples studied here experienced partial silicification over geological time.

**Keywords:** Jandaíra and Itaituba Formations; fossil shells; X-ray diffraction, Raman spectroscopy; diagenetic process.

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 – Fóssil <i>Tylostoma brasilianum</i> . No item (a) temos o molde interno deformado e em (b) o molde interno não deformado .....  | 21 |
| Figura 2 – Localização e mapa geológico simplificado da Bacia Potiguar.....  | 22 |
| Figura 3 – Coluna cronoestatigráfica da parte emersa da Bacia Potiguar .....   | 24 |
| Figura 4 – Localização da área estudada. A, Mapa da América do Sul mostrando a localização da Bacia do Amazonas. B, Mapa geológico simplificado da Bacia do Amazonas com localização da área estudada. C, Cronoestratigrafia simplificada do Grupo Tapajós. D, cronoestratigrafia da Pensilvânia com estágios regionais e correspondência de acordo com os estágios globais..... | 27 |
| Figura 5 – Parte de um peixe <i>Rhacolepis bucalis</i> fossilizado no qual foram realizadas medidas de difração de raios-X e espectroscopia infravermelho.....   | 29 |
| Figura 6 – Coprólito no interior do nódulo calcário aberto. Na foto superior à direita é apresentado o nódulo ainda fechado.....   | 30 |
| Figura 7 – Espectros Raman da <i>Brachyphyllum castilhoi</i> obtido de três regiões diferentes sobre a amostra .....   | 31 |
| Figura 8 – Fotografia do osso de terópoda sob a ótica da difração de raios-X, espectroscopias infravermelho e EDS e análise termogravimétrica.....   | 32 |
| Figura 9 – Fotografia de quatro fósseis de troncos da Formação Pedra do Fogo da Bacia do Parnaíba. (A) Fóssil de pteridofita (fern) <i>Psaronius</i> sp. Do Permiano de Nova Iorque, Maranhão; (B e C) amostra Wt1, do Paleogeno de Timon, Maranhão, mostrando diferentes regions que foram submetidas à análise física; (D) fóssil de tronco do Permiano de Altos, Piauí.....   | 34 |
| Figura 10 – Difratometro Bruker D8 Advance.....  | 37 |
| Figura 11 – Aparato FT – RAMAN .....   | 38 |
| Figura 12 – Aparato Alpha 300 da Witec.....  | 39 |
| Figura 13 – Espectrômetro Vertex 70v.....  | 40 |
| Figura 14 – Aparato de Microscopia Eletrônica de Varredura da Central Analítica da UFC .....   | 41 |
| Figura 15 – Aparato de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento de Geologia da UFC.....   | 42 |
| Figura 16 – Aparato de espectroscopia de fluorescência de raios-X.....   | 43 |
| Figura 17 – Rocha matriz da Formação Jandaíra – RN.....  | 44 |

|  |    |
|--|----|
| Figura 18 – Quatro conchas fósseis coletadas da Formação Jandaíra – RN .....   | 45 |
| Figura 19 – Difratoograma de raios - X da Amostra LP/UFC CRT 2868, onde a escala de intensidade está em raiz quadrada .....  | 49 |
| Figura 20 – Difratoograma de raios - X da Amostra LP/UFC CRT 2869, onde a escala de intensidade está em raiz quadrada .....  | 49 |
| Figura 21 – Difratoograma de raios - X da Amostra LP/UFC CRT 2870, onde a escala de intensidade está em raiz quadrada .....  | 50 |
| Figura 22 – Difratoograma de raios - X da Amostra LP/UFC CRT 2871, onde a escala de intensidade está em raiz quadrada .....  | 50 |
| Figura 23 – Difratoograma de raios - X da amostra de rocha hospedeira, onde a escala de intensidade está em raiz quadrada .....  | 51 |
| Figura 24 – Espectros Raman das conchas fósseis e da rocha matriz da Formação Jandaíra ..  | 54 |
| Figura 25 – Espectros FTIR das conchas fósseis e da rocha matriz da Formação Jandaíra.....   | 58 |
| Figura 26 – Espectros EDS da rocha matriz e das conchas fósseis da Formação Jandaíra.....  | 61 |
| Figura 27 – Imagens MEV ( <i>BSE</i> ) de LP/UFC CRT 2868, LP/UFC CRT 2869, LP/UFC CRT 2870 e LP/UFC CRT 2871 juntamente com o mapeamento elementar de seus elementos compositivos (O, C, Ca, Mg, Si, Al e Fe) .....   | 63 |
| Figura 28 – Mapeamento elementar dos elementos (O, C, Ca, Mg, Si, Al, Fe, K e Mn) da rocha hospedeira.....   | 64 |
| Figura 29 – Percursos hipotéticos de conchas fósseis durante sua fossilização, resumidos em uma representação ambiental simplificada da Formação Jandaíra durante o Cretáceo. <b>a</b> , o animal morre e seus tecidos moles decaem lentamente. <b>b</b> , depois que o animal se decompõe, o sedimento preenche o interior de sua concha. <b>c</b> , o sedimento dentro e fora da concha endurece durante a fossilização. Além disso, é provável que a casca tenha se dissolvido nessa fase. <b>d</b> , a casca é recuperada como um molde interno..... | 68 |
| Figura 30 – Braquiópodes fósseis da Formação Itaituba, Bacia do Amazonas. A, Pavimentação dos braquiópodes da pedreira Caltarém, Monte Alegre, estado do Pará, Brasil. B, Detalhes da legenda B em A, barra de escala = 2 cm. Detalhes da legenda C em A, barra de escala = 1 cm .....   | 69 |
| Figura 31 – Difratoograma de raios-X de uma amostra de braquiópodes fósseis, onde a escala de intensidade está em raiz quadrada .....  | 73 |
| Figura 32 – Difratoograma de raios-X de uma amostra de rocha matriz, onde a escala de intensidade está em raiz quadrada .....  | 74 |
| Figura 33 – Fotografia da peça envolvendo os braquiópodes fósseis e sua rocha matriz. A, B,  |    |

|   |     |
|---|-----|
| C, D, E, F representam os pontos nas respectivas regiões onde foram realizadas as medidas Raman.....  | 76  |
| Figura 34 – Espectros Raman dos braquiópodes fósseis. As letras A, B e C indicam pontos diferentes na amostra onde as medições foram feitas.....  | 77  |
| Figura 35 – Espectros Raman da rocha matriz. As letras D, E e F indicam pontos diferentes na amostra onde as medições foram feitas .....  | 78  |
| Figura 36 – Micrografias eletrônicas de varredura dos braquiópodes fósseis da Formação Itaituba. A, Textura granular de fósseis, barra de escala = 200 $\mu\text{m}$ . B, Visão geral dos grãos de forma irregular cobrindo o braquiópode fóssil, barra de escala = 150 $\mu\text{m}$ . C, Micrografia mostrando quartzo autigênico no braquiópode fóssil, barra de escala = 100 $\mu\text{m}$ . D, Detalhe dos cristais de quartzo, barra de escala = 10 $\mu\text{m}$ ..... | 81  |
| Figura 37 – Visão geral dos aspectos tafonômicos interpretados neste estudo. A, Diagrama esquemático em blocos mostrando os principais ambientes sedimentares da Formação Itaituba. B, Perfil deposicional idealizado para a Formação Itaituba. C, prováveis caminhos diagenéticos do fóssil de braquiópodes investigados aqui .....  | 85  |
| Figura 38 – Fenômeno de difração de raios-X num cristal .....   | 100 |
| Figura 39 – Tipos de vibrações moleculares .....  | 103 |
| Figura 40 – (a) Molécula diatômica homonuclear. (b) Molécula diatômica heteronuclear. (c) Tetracloreto de carbono .....   | 106 |
| Figura 41 – Espectro Raman típico de um material hipotético apresentando os modos Stokes e anti-Stokes .....  | 109 |
| Figura 42 – Esquema dos mecanismos de espalhamento Raman.....   | 111 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 – Parâmetros de rede e volumes das células unitárias obtidos por refinamento Rietveld das amostras de conchas fósseis e de sua rocha hospedeira ou matriz ..... | 47 |
| Tabela 2– Quantificação de fases para amostras de conchas fósseis e rocha hospedeira .....   | 48 |
| Tabela 3 – Tentativa de atribuição dos modos vibracionais das conchas fósseis por FT - Raman.....  | 55 |
| Tabela 4 – Tentativa de atribuição dos modos vibracionais das conchas fósseis por FTIR ....  | 59 |
| Tabela 5 – Composições elementares (% em peso) de quatro conchas fósseis.....  | 62 |
| Tabela 6 – Parâmetros de rede e volumes das células unitárias obtidos por refinamento Rietveld das amostras de braquiópode fóssil e de sua rocha matriz.....             | 71 |
| Tabela 7 – Quantificação das fases para as amostras de braquiópode fóssil e de sua matriz rochosa.....   | 72 |
| Tabela 8 – As bandas características que aparecem nos espectros Raman de braquiópodes fósseis da Formação Itaituba. ....   | 79 |
| Tabela 9 – Porcentagem elementar no braquiópode fóssil e na sua matriz rochosa medida por XRF .....  | 80 |
| Tabela 10 – Análise EDS mostrando a distribuição qualitativa de elementos químicos (% em peso) dos braquiópodes fósseis .....  | 82 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

UFC Universidade Federal do Ceará

DRX Difração de raios-X

FTIR Infravermelho por Transformada de Fourier

FRX Fluorescência de raios-X

EDS Espectroscopia de dispersão de energia de raios – X. Do *inglês Energy dispersive spectroscopy*

ICDD Centro internacional de dados de difração. Do *inglês International centre for diffraction data*

COD Banco de Dados aberto de cristalografia. Do *inglês crystallography open database*

## LISTA DE SÍMBOLOS

|              |  |
|--------------|--|
| $\text{\AA}$ | Distância atômica (Angstrom)             |
| $\nu$        | Estiramento. Do inglês <i>stretching</i> |
| $\Delta$     | Variação                                 |
| $\delta$     | Dobramento. Do inglês <i>bending</i>     |
| $\alpha$     | Polarizabilidade                         |
| $h$          | Constante de Planck                      |
| $\lambda$    | Comprimento de onda                      |
| $\mu$        | Momento de dipolo elétrico               |

## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO</b> .....  | <b>18</b> |
| <b>1.1 Conchas fósseis da Formação Jandaíra: informações gerais</b> .....  | <b>19</b> |
| <b>1.2 Geologia e estratigrafia da Bacia Potiguar</b> .....  | <b>21</b> |
| <b>1.3 Braquiópodes fósseis da Formação Itaituba: informações gerais</b> .....   | <b>24</b> |
| <b>1.4 Braquiópodes fósseis da Bacia do Amazonas: Aspectos geológicos</b> .....  | <b>25</b> |
| <b>1.5 Plano de tese</b> .....   | <b>28</b> |
| <b>2 REVISÃO DE TRABALHOS DE PALEOMETRIA</b> .....   | <b>29</b> |
| <b>3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b> .....   | <b>36</b> |
| <b>3.1 Materiais e Métodos</b> .....   | <b>36</b> |
| <b>3.2 Materiais</b> .....   | <b>36</b> |
| <b>3.3 Difração de raios – X (DRX)</b> .....   | <b>36</b> |
| <b>3.4 Espectroscopia Raman</b> .....  | <b>38</b> |
| <i>3.4.1 Medidas Raman envolvendo conchas fósseis da Formação Jandaíra</i> .....   | <b>38</b> |
| <i>3.4.2 Medidas Raman envolvendo braquiópodes fósseis da Formação Itaituba</i> .....                                    | <b>39</b> |
| <b>3.5 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</b> .....                                      | <b>40</b> |
| <b>3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura/Espectroscopia de dispersão de energia de raios – X (EDS)</b> .....           | <b>41</b> |
| <i>3.6.1 Medidas MEV/EDS envolvendo as conchas fósseis da Formação Jandaíra</i> .....                                    | <b>41</b> |
| <i>3.6.2 Medidas MEV/EDS envolvendo os braquiopódes fósseis da Formação Itaituba</i> .....                               | <b>42</b> |
| <b>3.7 Espectroscopia de Fluorescência de raios – X</b> .....  | <b>43</b> |
| <b>4 RESULTADOS</b> .....  | <b>44</b> |
| <b>4.1 Estudo das conchas fósseis da Formação Jandaíra</b> .....   | <b>44</b> |
| <i>4.1.1 Difração de raios - X</i> .....   | <b>45</b> |
| <i>4.1.2 Espectroscopia Raman</i> .....  | <b>51</b> |
| <i>4.1.3 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)</i> .....  | <b>55</b> |
| <i>4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão de energia de raios – X (EDS)</i> ..... | <b>59</b> |
| <i>4.1.5 Discussões envolvendo as conchas fósseis da Formação Jandaíra</i> .....   | <b>65</b> |

|  |            |
|--|------------|
| <b>4.2 Estudo dos Braquiópodes fósseis da Formação Itaituba .....</b>  | <b>69</b>  |
| <i>4.2.1 Difração de raios - X .....</i>   | <i>70</i>  |
| <i>4.2.2 Espectroscopia Raman .....</i>  | <i>74</i>  |
| <i>4.2.3 Fluorescência de raios – X (FRX) .....</i>  | <i>79</i>  |
| <i>4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão de energia de raios – X (EDS) .....</i> | <i>80</i>  |
| <i>4.2.5 Discussões envolvendo os braquiópodes fósseis da Formação Itaituba.....</i>                                     | <i>82</i>  |
| <b>5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....</b>   | <b>86</b>  |
| <b>REFERÊNCIAS .....</b>   | <b>88</b>  |
| <b>APÊNDICE A – DIFRAÇÃO DE RAIOS – X.....</b>   | <b>99</b>  |
| <b>APÊNDICE B – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL .....</b>   | <b>102</b> |
| <b>APÊNDICE C – PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA DURANTE O PERÍODO DE DOUTORADO.....</b>   | <b>112</b> |
| <b>APÊNDICE D – TRABALHOS EM FASE DE CONSTRUÇÃO.....</b>   | <b>113</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

As pesquisas em Paleontologia são pertinentes para estudar a evolução de espécies, a compreensão do paleoambiente; do paleoclima, que corresponde às sucessivas mudanças no tempo desde períodos remotos como o paleozóico; da micropaleontologia, que trata do estudo de microfósseis incluindo partes diminutas de espículas de esponjas, dentes de peixes, micromoluscos, espinhos de equinóides, que são fundamentais para a indústria petrolífera; e em pesquisas relacionadas à extinção em massa de animais (Paleozologia) e de plantas (Paleobotânica) [1]. Fósseis – cuja etimologia é oriunda do latim *fossilis* e que significa ‘tirado da terra’ – correspondem a restos ou vestígios de plantas, animais com idade superior ou igual a 10 mil anos, diferentemente de artefatos arqueológicos que possuem uma idade mais recente do ponto de vista do tempo geológico, de 100 a 10 mil anos [2,3].

Para que um determinado organismo se torne um fóssil é necessário que este seja coberto ou soterrado por um certo material que propicie o seu rápido isolamento atmosférico, ou seja que lhe proteja da ação de bactérias e da presença de oxigênio [4]. Desta forma podemos definir a fossilização com o resultado de um processo físico e químico natural que ocorre via de regra em ambientes como pântanos; lagos; estuários e mares, configurando circunstâncias muito raras na qual o organismo não sofre a ação de decompositores, permitindo-se dessa maneira a sua preservação. Podemos citar como exemplos de processos de fossilização a piritização, que equivale a substituição do tecido de um animal ou planta por pirita; a calcificação, que é a deposição de calcita; a silicificação, em que o fóssil tem como fase predominante o mineral quartzo [5]. Diversos processos de fossilização podem ser associados a diferentes regiões, mas em alguns casos em determinada localidade de uma região é possível observar diferentes mecanismos de fossilização, como por exemplo na Bacia sedimentar do Araripe, onde já foram observados casos de piritização e de calcificação [4].

A proposta do presente trabalho é fazer a caracterização de dois fósseis: conchas fósseis do gênero *Tylostoma sp.* pertencente à Formação Jandaíra – RN da Bacia Potiguar, coletadas na cidade de Mossoró – RN, e braquiópodes fósseis da Formação Itaituba – PA, recolhidas em Monte Alegre – PA, utilizando algumas técnicas de análises físicas. Especificamente vamos estudar a composição dos referidos fósseis e de suas respectivas rochas matrizes a fim de determinar os mecanismos de fossilização. Para isso usamos técnicas de espectroscopia vibracional (Raman e infravermelho), difração de raios-x, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de fluorescência de raios-X.

Todas as técnicas mencionadas acima são importantes para caracterização de

fósseis e, em conjunto, contribuem para a interpretação do paleoambiente e dos processos de fossilização. De modo suplementar, a espectroscopia Raman tem sido aplicada em várias áreas do conhecimento, tais como química, física, indústria farmacêutica, biologia, ciência forense, arqueologia e paleontologia, tendo como vantagem o fato de ser uma técnica não destrutiva [6–8].

A abordagem interdisciplinar entre a Física e a Paleontologia resulta em um novo campo de pesquisa: denominado de Paleometria, este campo também tem caráter multidisciplinar uma vez que integra várias áreas do conhecimento além da Física e Paleontologia, como a Química, a Biologia e a Geologia.

A nível internacional a Paleometria já é utilizada para designar a aplicação de técnicas analíticas como espectroscopia Raman, FTIR, XRF e radiação síncrotron na caracterização química e mineralógica de fósseis [9,10]. A título de exemplo, em 2009 Riquelme *et al* aplicaram técnicas analíticas (espectroscopia de emissão de raios-x induzida por partículas – PIXE e Fluorescência no visível induzida por luz ultravioleta), a dois peixes fósseis encontrados no México, na Formação Tlayúa do período Cretáceo, onde foram capazes de identificar a presença de cálcio, fósforo, manganês, ferro e arsênico. Para eles, a Paleometria envolve o uso combinado de diferentes técnicas analíticas não destrutivas para estudar fósseis [11]. É também importante destacar que aqui no Brasil, já em 2007, num trabalho pioneiro, procurou-se aplicar técnicas físicas ao estudo de peixes fossilizados da Formação Romualdo da Chapada do Araripe [5].

No estudo que é descrito nessa tese, buscamos lançar luz sobre os modos de preservação ainda pouco conhecidos dos fósseis incrustados nos carbonatos de Jandaíra. Nosso principal objetivo é ilustrar a qualidade de preservação exibida pelos gastrópodes da Formação Jandaíra, e sugerir possíveis mecanismos para tal preservação, como aspectos relacionados à química e à mineralogia dos fósseis, aplicando técnicas analíticas como espectroscopias Raman e infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. Já em relação aos braquiópodes fósseis, objetivamos caracterizar o estilo de preservação usando espectroscopia vibracional e eletrônica para identificação dos minerais, bem como inferir sobre os aspectos fossildiagnéticos na preservação desses abundantes fósseis, raramente estudados.

### **1.1 Conchas fósseis da Formação Jandaíra: informações gerais**

A Formação Jandaíra apresenta fósseis distribuídos nos estados do Rio Grande do Norte e Ceará, sendo constituída por rochas carbonáticas como calcarenitos, calcilutitos bioclásticos que remete ao período Cretáceo com idade Turoniana. A Formação Jandaíra conserva uma riqueza de conteúdo fóssilífero com destaque a moluscos bivalvíos associados a

ostras, gastrópodes e equinóides, que são característicos de ambientes marinhos rasos [12]. Existem outros macrofósseis presentes nesta Formação como: plantas fósseis, peixes fósseis, tartaruga fóssil e icnofósseis (vestígios fósseis) [13].

A Formação Jandaíra possui uma abundância extremamente elevada de fósseis de invertebrados, mas a diversidade de espécies não é igualmente elevada. Ao mesmo tempo, a fauna de gastrópodes desta unidade é relativamente bem conhecida taxonomicamente [14–17]. No entanto, pouco se sabe sobre os processos de preservação, e a qualidade dos fósseis da Formação Jandaíra muitas vezes é pouco relatada nas descrições das espécies. Felizmente, em apenas alguns anos, o uso de uma série de técnicas de alta resolução foram aplicadas no estudo de fósseis muito antigos no Brasil [3, 11-15]. A aplicação dessas técnicas tem sido muito importante para auxiliar o trabalho dos paleobiólogos, e seu uso tem cada vez mais expandido as pesquisas em paleontologia.

Neste estudo destacamos a presença de dois gêneros fósseis: *Equinodermo* e *Tylostoma*. No que refere-se à classe dos equinodermos – fósseis abundantes na Formação Jandaíra – eles são encontrados em bancos formados praticamente por suas carapaças (contendo cristais de calcita), constituídas por animais de hábitos bentônicos (associado a organismos que vivem no fundo dos mares) [13,22].

Um dos primeiros estudos reportados na literatura sobre os equinodermos (equinóides) deve-se a Carlota Joaquina Maury que em 1925 descreveu quatro espécies, *Phymosoma riograndensis*, *Parapygus mossoroensis*, *Hemiaster rioupanemensis* e *Hemiaster sancti-sebastiani*. Após nove anos, em 1934, descreveu mais três espécies: *Hemiaster Catandubensis*, *Hemiaster sp.* e *Cyphosoma sp* [21, 22].

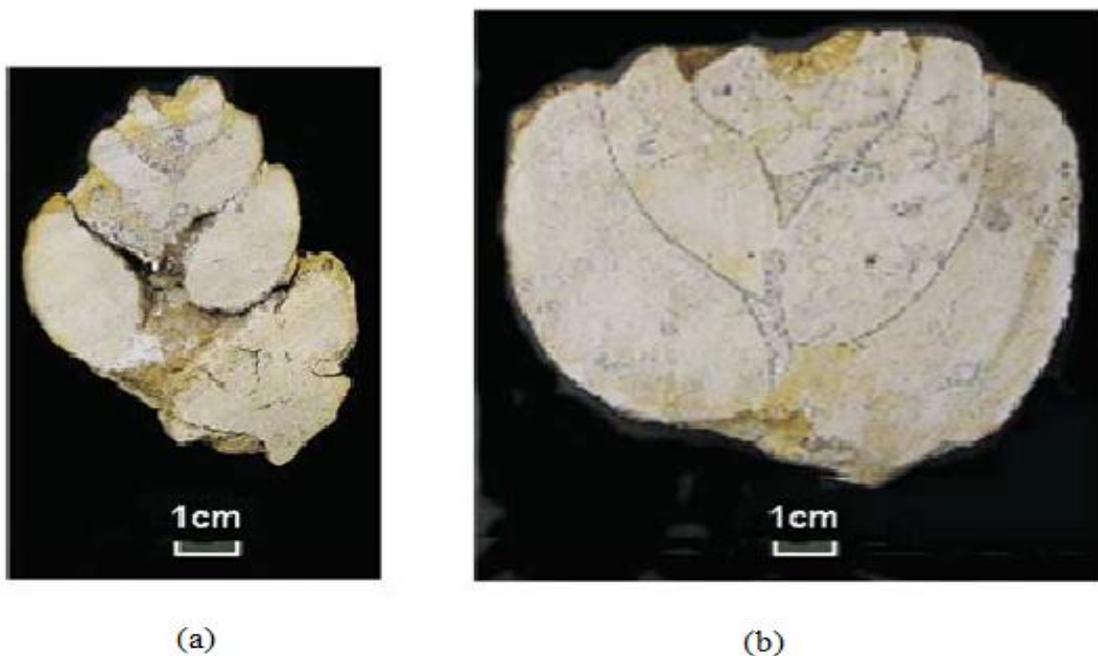
Em 1953, Frederico Burlamaqui evidenciou a ocorrência de três tipos de conchas fósseis na chapada do Apodi – RN. O médico francês Jacques Brunet viajou pelo interior da Bahia, Ceará e Rio Grande do Norte trazendo uma coleção de fósseis, das quais estavam as três conchas fósseis citadas. Francisco Burlamaqui examinou estes fósseis e considerou que estes seriam os primeiros moluscos fósseis brasileiros a comporem a coleção do Museu Nacional [23]. Ainda de acordo com Luciano Jacques de Moraes (1953) [23], em 1886 a espécie *Tylostoma rochai* foi descrita formalmente como o primeiro fóssil da Formação Jandaíra, tal fóssil era proveniente de Mossoró – RN.

Em 1964 Karl Beurlen fez uma descrição do fóssil denominado *Phyllobrissus brasiliensis* [24]. Em 1991, Smith e Bengtson revisaram a espécie *Parapygus mossoensis* e a identificou como sendo *Petalobrissus aff. Setifensis*. Salienta-se que a *Petalobrissus* apresenta um bom estado de conservação, sendo possível verificar a presença de placas que fazem parte

do sistema apical, pétalas, perístoma e periprocto [22].

Em 2003, a geóloga Rita Cassab fez uma revisão de espécies de equinoides da Formação Jandaíra, tais quais: *Rosadosoma riograndensis*, *Petalobrisus cubensis*, *Gonyopigus sp.* *Hemiaster cearenses*, *Phymosoma tinocoi*. Além disso de acordo com a Ref [13] foram atribuídas quatro espécies ao gênero *Tylostoma* da Formação Jandaíra, que são: *Tylostoma rochai*, descrito por Hermann von Ihering em 1907[25], e outras duas, *Tylostoma Brasilianum* e *Tylostoma crandalli* que foram descritas por Carlota Joaquina Maury e por Karl Beurlen (1964), denominando-a de *Tylostoma mauryae*. Os microfósseis de *Tylostoma* mais comuns são: *Tylostoma Brasilianum* e *Tylostoma crandalli*. Ainda conforme a Ref [13] a parte interna do *Tylostoma Brasilianum* contém calcita, isso foi observado ao se fazer um corte longitudinal da concha (figura1).

Figura 1 – Fóssil *Tylostoma brasilianum*. No item (a) temos o molde interno deformado e em (b) o molde interno não deformado.



Fonte. Modificada de [13].

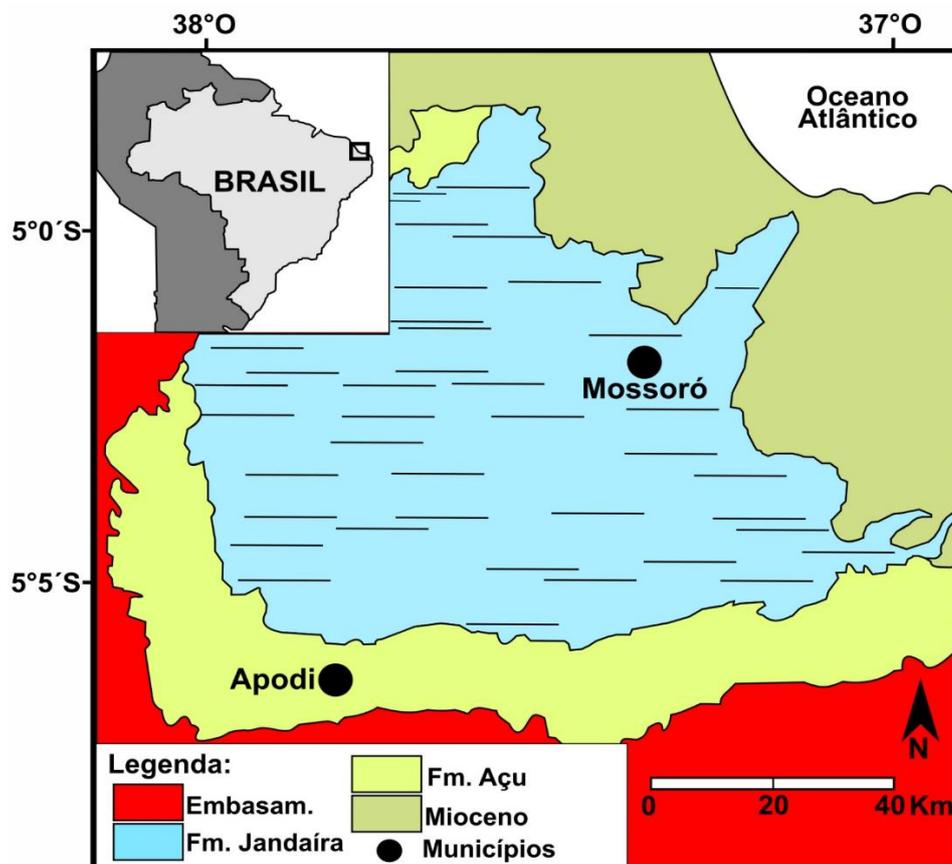
## 1.2 Geologia e estratigrafia da Bacia Potiguar

A Bacia Potiguar situa-se entre a margem continental equatorial e a margem continental leste brasileira, ocupando os estados do Rio Grande do Norte e Ceará. Conforme mencionado anteriormente têm área total de aproximadamente 60.000 km<sup>2</sup>, dos quais 21.000 km<sup>2</sup> estão submersos (figura 2). A origem da Bacia Potiguar está associada a formação do

Oceano Atlântico Sul [26], sendo considerada uma bacia de rifte formada no período Neojurássico ao longo da separação das placas africanas e sul-americana.

De acordo com a Ref.[13], já foram perfurados e realizadas aproximadamente 115.000 km de seções sísmicas de reflexão pela Petrobras objetivando a prospecção de hidrocarbonetos. Através destes dados foi possível definir a litoestratigrafia da bacia, viabilizando o reconhecimento da evolução e o modelo de deposição das diversas formações.

Figura 2 – Localização e mapa geológico simplificado da Bacia Potiguar.



Fonte. Elaborada pelo autor.

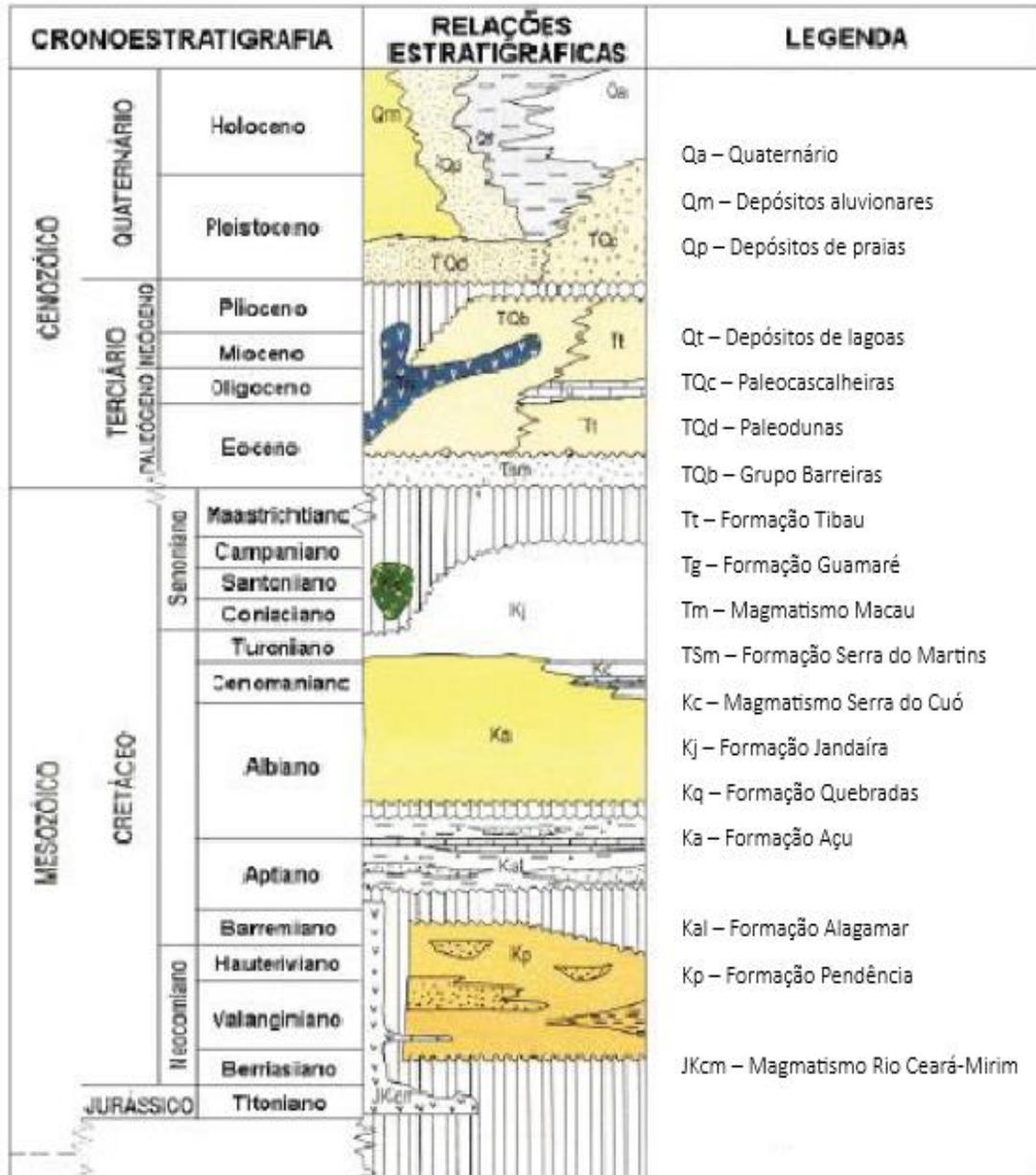
Em 1992 Renato Matos descreveu o sistema de riftes do nordeste brasileiro como sendo composto por diversas bacias sedimentares do mesozóico, tais bacias passaram pela mesma evolução estratigráfica e sedimentar durante o Cretáceo. Tal evolução foi possível devido ao rifteamento mecânico seguido de uma contração térmica [26].

A ruptura da Gondwana e posterior fundação do Atlântico Sul gerou a reativação de rochas cristalinas do pré-cambriano (pertencentes à Província Borborema) dando origem ao preenchimento sedimentar das bacias da margem equatorial na qual a Bacia Potiguar integra [26]. A Bacia Potiguar passou por três fases tectônicas: **Fase Rifte**, originado a Formação

Pendência e Formação Pescada; **Fase de Transição** (Formação Alagamar) e **Fase de Margem Passiva**, ou de deriva continental, com sequências flúvio-marinhas transgressivas dando origem as formações Açú, Ponta do Mel, Quebradas, Formação Jandaíra [27].

A divisão estratigráfica da Bacia Potiguar em sua parte emersa é dividida em três grupos: Areia Branca (composta pelas formações Pendência e Alagamar), Apodi (na qual estão inseridas a Formação Jandaíra, as formações Açú e Quebradas) e Agulha, que reúne as formações Ubarana, Guamaré e Timbau [28]. Na Figura 3 uma coluna cronoestatigráfica da parte emersa da Bacia Potiguar é apresentada. Vamos nos restringir a abordar conhecimentos que norteiam a Formação Jandaíra, por se tratar de objeto de estudo da presente tese, ou mais especificamente, por ser o local de onde os fósseis analisados nesse trabalho foram retirados.

Figura 3 – Coluna cronoestratigráfica da parte emersa da Bacia Potiguar.



Modificada da Ref. [13].

### 1.3 Braquiópodes fósseis da Formação Itaituba: informações gerais

Nos últimos anos, os nossos conhecimentos das bacias brasileiras aumentaram consideravelmente em termos de aquisição de dados geológicos e geofísicos. O motor de todo esse avanço é o interesse por novas fontes de combustíveis fósseis, onde a Petróleo Brasileiro SA (PETROBRAS) tem realizado estudos de grande relevância. Nesse contexto, a Bacia do Amazonas tem sido alvo de interesse geológico, principalmente para pesquisas voltadas para o petróleo. A Bacia do Amazonas ocupa uma área de cerca de 500.000 km<sup>2</sup> nos estados do Amazonas e Pará, norte do Brasil (Figura 4). O intervalo Carbonífero da Bacia do Amazonas

(323-299 Ma) foi subdividido em quatro formações, conforme a Ref. [29]. De baixo para cima, a ordem estratigráfica são as formações Monte Alegre, Itaituba, Nova Olinda e Andirá. A Formação Itaituba é uma unidade rochosa relativamente espessa com espessura máxima conhecida de 420 m na parte central da bacia [30]. Essa formação geológica compreende uma extensa sequência de calcários, dolomitos, evaporitos (principalmente anidrita) e se destaca pela maior riqueza fossilífera da Bacia do Amazonas. Um dos organismos mais registrados na assembléia de Itaituba são os braquiópodes, que são o foco deste trabalho.

Os braquiópodes são animais marinhos pertencentes ao filo *Brachiopoda*. Os braquiópodes vivos geralmente ocupam uma variedade de habitats no fundo do mar, desde os trópicos até o Ártico e, especialmente, a Antártica [31]. Embora relativamente raros hoje em dia, os braquiópodes possuem um extenso registro fóssil, sendo particularmente abundantes durante o Paleozóico (248-545 milhões de anos atrás) [32]. A maioria dos braquiópodes é incapaz de procurar comida ativamente, eles estão permanentemente presos por um talo carnoso (o pedículo) à superfície do fundo do mar, com poucas espécies permanecendo soltas. De acordo com a Ref. [33], a maioria dos braquiópodes fósseis identificados na Formação Itaituba são endêmicos da Bacia do Amazonas. No entanto, muitos gêneros também são muito comuns no Carbonífero da América do Norte. Os autores da Ref. [34] propuseram uma continuidade da fauna de braquiópodes amazônicos para o sudoeste dos Estados Unidos. Curiosamente, a fauna braquiópode amazônica não compartilha nenhuma espécie com outra fauna sul-americana.

Os depósitos da Formação Itaituba têm sido intensamente estudados em termos de seu arcabouço sedimentar e constituintes fósseis [35–44]. No entanto, investigações científicas relacionadas aos aspectos diagenéticos envolvidos na preservação desses abundantes fósseis ainda são escassas. Neste trabalho, caracterizamos o estilo de preservação de braquiópodes fósseis da Formação Itaituba-PA. Especificamente, nosso trabalho usa dados coletados com microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de dispersão de energia de raios - X (EDS), difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX) e espectroscopia Raman para descrever a composição, mineralogia, e ultraestruturas dos fósseis.

#### **1.4 Braquiópodes fósseis da Bacia do Amazonas: Aspectos geológicos**

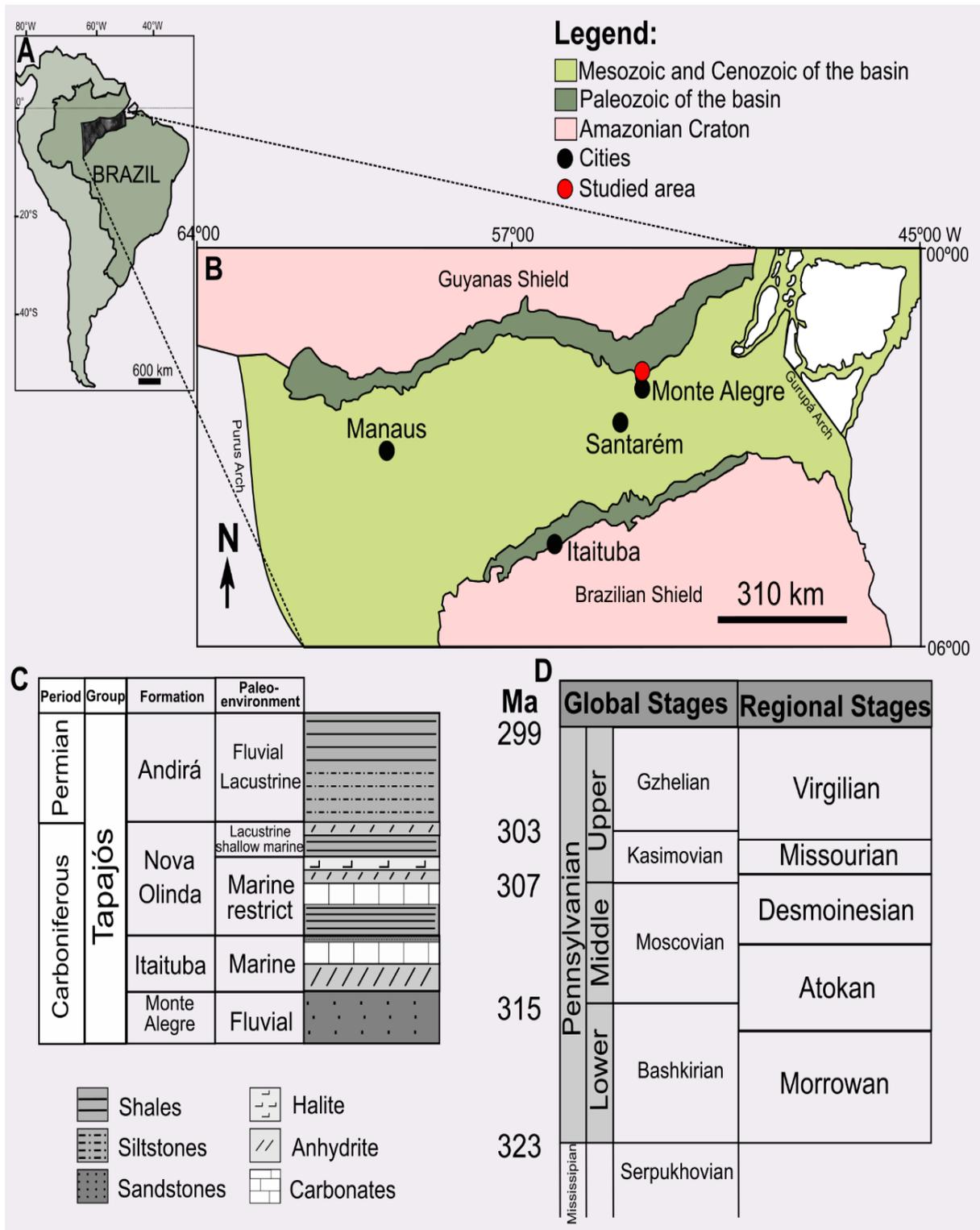
A Bacia do Amazonas é uma grande bacia intracratônica limitada por dois escudos Pré-Cambrianos, as Guianas ao norte e o Guaporé ao sul do Cráton Amazônico [45]. A oeste, a bacia é separada da Bacia do Solimões pelo Arco do Purus, e a leste é separada da Bacia do Marajó pelo Arco do Gurupá. Esta bacia paleozóica ocupa 500.000 km<sup>2</sup> nos estados do Amazonas e Pará, norte do Brasil (Fig. 4). Em seu depocentro, esta bacia preserva um registro

estratigráfico de até 6.000 m de espessura, depositado desde o Proterozóico até os clásticos continentais recentes [46]. Os estratos Carbonífero-Permiano representam mais da metade da espessura total [47].

No geral, a Bacia do Amazonas é divisível em três setores deposicionais distintos: a plataforma norte; a plataforma sul; e uma área de bacia central profunda. A Pensilvânia da Bacia do Amazonas foi subdividida em quatro formações de acordo com a Ref. [29]. De baixo para cima, a ordem estratigráfica são as formações Monte Alegre, Itaituba, Nova Olinda e Andirá, todas pertencentes ao Grupo Tapajós. As estimativas de idade dessas formações foram baseadas em conodontes pelas referências [36,37,39,42,44] e foraminíferos por [48]. O Grupo Tapajós corresponde a um ciclo de subsidência e deposição de sedimentos químicos. Esta Sequência Pensilvânia-Permiana representa um ciclo geral transgressivo a regressivo associado a mudanças climáticas significativas de frio para quente e árido [49].

A Formação Itaituba sobrepõe-se à Formação Morrowan-Atokan Monte Alegre e, conseqüentemente, sobrepõe-se à Formação Nova Olinda de idade Atokan-Desmoinesiano Inferior [35]. A Formação Itaituba é uma unidade rochosa relativamente espessa com espessura máxima conhecida de 420 m na parte central da bacia a 110 m na área de afloramento ao sul [30]. Esta formação compreende uma extensa sequência de calcários, dolomitos e evaporitos (principalmente anidritas), intercalados com folhelhos, siltitos e arenitos. A parte baixa da Formação Itaituba marca o estabelecimento do ambiente marinho raso representado por depósitos transgressivos de baixa a moderada energia [50]. Essa unidade se destaca pela maior riqueza fóssilífera da Bacia do Amazonas. Os táxons representados incluem braquiópodes, briozoários, corais, crinóides, crustáceos, conodontes, foraminíferos, restos de peixes, gastrópodes, ostracodes, trilobitas, escolecodontes e plantas [35]. As assembleias de conodontes sugerem uma idade bashkiriana/moscoviana para a Formação Itaituba. Os dados do foraminífero sugerem uma idade Bashkiriana média-alta, enquanto o uso de palinórfos sugere uma idade Bashkiriana superior a Moscoviana média para esta formação. Recentemente, Koester e colaboradores realizaram a primeira tentativa de obtenção de dados de Sr e Nd para o Pensilvânia Inferior – Médio do mar epírico de Itaituba. Assinaturas isotópicas de carbonatos e braquiópodes da Formação Itaituba. exibiu razões  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  entre Bashkirian e Moscovian [41].

Figura 4 – Localização da área estudada. A, Mapa da América do Sul mostrando a localização da Bacia do Amazonas. B, Mapa geológico simplificado da Bacia do Amazonas com localização da área estudada. C, Cronoestratigrafia simplificada do Grupo Tapajós, modificada segundo a Ref. [40]. D, cronoestratigrafia da Pensilvânia com estágios regionais e correspondência de acordo com os estágios globais, conforme referências [40,50–52]).



Fonte. Elaborada pelo autor.

## 1.5 Plano de Tese

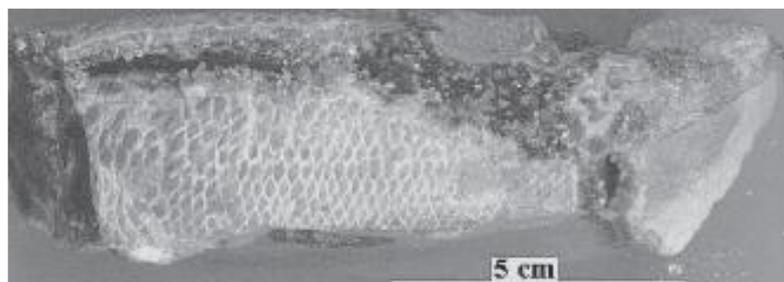
O objetivo desta tese é a aplicação de técnicas físicas na caracterização de conchas fósseis da Bacia Potiguar do período Cretáceo e de conchas de braquiópodes da Bacia Amazônica, período Pensilvaniano. Neste trabalho estudamos o processo de fossilização em conchas fósseis da era Mesozóica, período Cretáceo superior (135-65 Ma) e da Era Paleozoica, período pensilvaniano (323-299 Ma). Os fósseis do período Cretáceo foram coletados na Formação Jandaíra, enquanto os braquiópodes pensilvanianos foram coletados na Formação Itaituba. As análises foram feitas visando detectar a composição das conchas fósseis e dos braquiópodes, e através disso inferir sobre a sequência de eventos químicos que os produziram. Utilizamos várias técnicas: espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de dispersão de energia por raios-X (EDS), microscopia eletrônica de varredura e fluorescência de raios-X. Os resultados indicam que o mecanismo de fossilização para as conchas de Jandaíra ocorreu por calcificação. Enquanto para as conchas de braquiópodes da Formação Itaituba ocorreu por silicificação parcial. Além disso, observamos nas amostras de idade pensilvaniana a presença de carbono amorfo através da espectroscopia Raman. Esta tese está estruturada de forma que no capítulo 1 (Introdução), se fornece uma breve apresentação sobre os aspectos históricos, geográficos, geológicos das formações geológicas de onde foram retirados os fósseis estudados. No capítulo 2 (Revisão de trabalhos de paleometria) apresenta-se uma revisão de literatura de trabalhos publicados envolvendo espectroscopia de fósseis. No capítulo 3 (Procedimentos Experimentais), citamos de forma resumida os equipamentos utilizados e informações inerentes às amostras. No capítulo 4 (Resultados e Discussões), apresentamos os resultados da investigação de diversas técnicas experimentais dos fósseis da Formação Jandaíra e da Itaituba, pertencentes à Bacia Potiguar e Bacia do Amazonas, respectivamente. Finalmente, no capítulo 5 (Conclusões e Perspectivas), apresentamos as conclusões dos estudos realizados acerca do processo de fossilização em que os fósseis foram submetidos, bem como, apresentamos algumas perspectivas de continuação do trabalho realizado.

## 2 REVISÃO DE TRABALHOS DE PALEOMETRIA

Essa tese está inserida no contexto de estudo de materiais fósseis, mais especificamente da Bacia Potiguar e Bacia do Amazonas, através da utilização de técnicas físicas como difração de raios-X, espectroscopias Raman e infravermelho, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de dispersão de energia, entre outros. Assim sendo, é importante nessa seção apresentar um apanhado geral sobre os principais trabalhos desenvolvidos no grupo de pesquisa para fornecer exatamente o contexto da nossa investigação.

O primeiro trabalho publicado no grupo fez uma caracterização espectroscópica de um peixe do Período Cretáceo, pertencente à assembleia fossilífera do Membro Romualdo da Formação Santana, mais especificamente do Cretáceo inferior Aptiano-albiano, com cerca de 100 milhões de ano [5]. A espécie estudada foi identificada como *Rhacolepis bucalis*, que é um tipo encontrado com frequência na Formação Santana. Os peixes que originaram os fósseis nessa formação, incluindo o estudado nesse trabalho, vivia em mares epicontinentais, ou seja, em mares rasos formados pelo avanço da água do mar sobre o continente. Mostrou-se nesse primeiro trabalho a importância de se compreender os vários mecanismos de fossilização e das condições e processos que propiciaram a preservação do fóssil. Em particular, analisou-se as escamas de um fóssil de peixe (Figura 5) através das técnicas de difração de raios-X e de espectroscopia infravermelho. Essas escamas, determinou-se, são constituídas principalmente por carbonato de cálcio junto com quantidades secundárias de fosfato de cálcio hidróxido. Tais substâncias, acredita-se, substituíram o conteúdo orgânico original por mecanismos de mineralização em nódulos.

Figura 5 – Parte de um peixe *Rhacolepis bucalis* fossilizado no qual foram realizadas medidas de difração de raios-X e espectroscopia infravermelho.

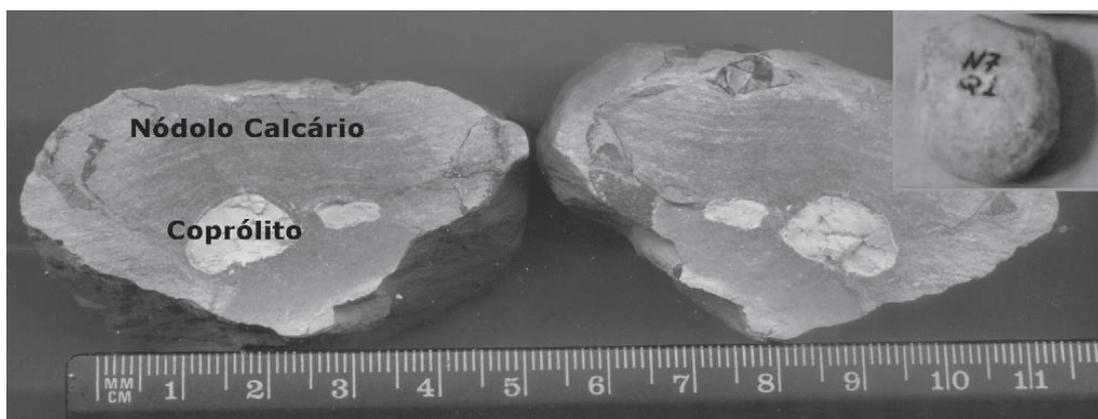


Fonte. Reproduzida de [5].

O segundo trabalho, também publicado numa revista especializada em assuntos relacionados à química, tratou do estudo de coprólitos, novamente do Membro Romualdo da

Formação Santana, através das técnicas de difração de raios-X e espectroscopia infravermelho [53]. De fato, além de concreções calcárias contendo peixes fossilizados, conforme mostrado nesse trabalho, na Formação Santana existem fezes fossilizadas associadas a esses peixes, os chamados coprólitos. Investigou-se a constituição desse material com o objetivo de se inferir sobre aspectos relacionados aos hábitos alimentares dos peixes produtores do coprólito, peixes esses que viveram no período do Cretáceo Inferior. Da amostra de coprólito, do nódulo calcário (Figura 6) e do sedimento onde o nódulo foi retirado, obteve-se os espectros infravermelho e os difratogramas de raios-X. A título de comparação também obteve-se os espectros infravermelho da hidroxiapatita e do carbonato de cálcio. Fazendo-se uma comparação observou-se uma grande semelhança dos espectros infravermelho do nódulo e do carbonato de cálcio e do coprólito com a hidroxiapatita; o espectro do sedimento não apresentou semelhança com nenhuma dessas duas substâncias. Concluiu-se que o coprólito era constituído basicamente por hidroxiapatita, enquanto o material que envolvia o fóssil – o nódulo – era constituído predominantemente por carbonato de cálcio. Já o sedimento no qual o nódulo estava inserido, era constituído por diversos materiais, mas não apresentava a presença de hidroxiapatita ou carbonato de cálcio. Isso mostra que a hidroxiapatita é inerente ao coprólito, significando que ela deve ser o material final da digestão do animal que o produziu, ou seja, que tratava-se de um animal carnívoro.

Figura 6 – Coprólito no interior do nódulo calcário aberto. Na foto superior à direita é apresentado o nódulo ainda fechado.

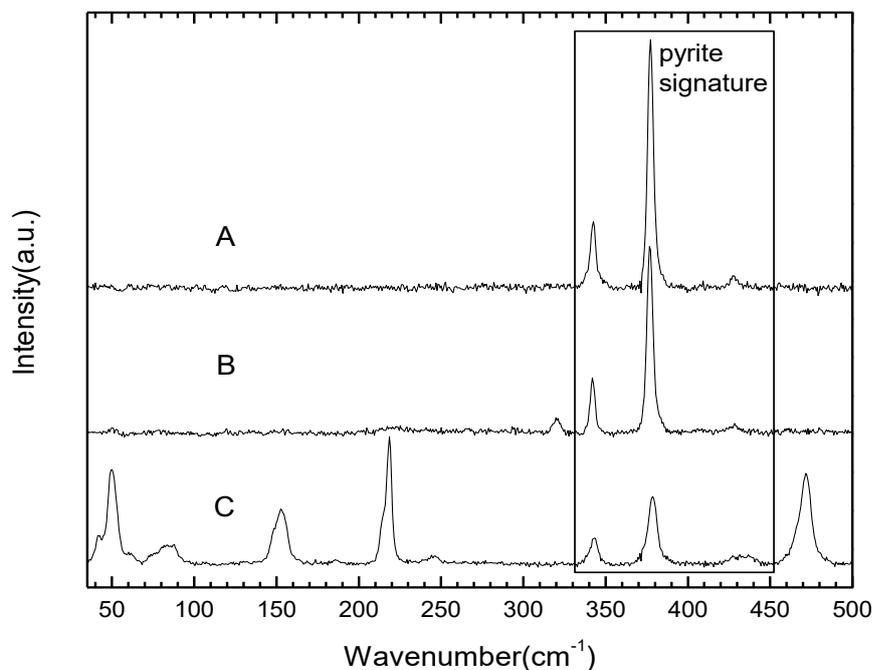


Fonte. Reproduzida de [53].

O terceiro trabalho publicado no grupo teve como característica mais importante o fato de acrescentar às duas técnicas utilizadas nos artigos anteriores (espectroscopia infravermelho e difração de raios-X) as técnicas de espectroscopia Raman e espectroscopia de

energia dispersiva de raios-X (EDS). Nesse estudo analisou-se uma planta fossilizada *Brachyphyllum castilhoi*, oriundo da Formação Ipubi na Chapada do Araripe [4]. Através da análise de EDS conseguiu-se observar a presença dos elementos químicos Si, Al, O, S e Fe. Essa constituição sugeria a presença de diversas substâncias como o quartzo, minerais de aluminossilicatos como o caulim e outras fases de hidróxidos como a gibbsita ( $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ ), a bayerita ( $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ ) ou a diáspora ( $\beta\text{-Al(OH)}_3$ ). Contudo, a fase dominante observada pelas diversas técnicas experimentais foi a pirita,  $\text{FeS}_2$  (Figura 7). Esse fato levou à conclusão de que a *Brachyphyllum castilhoi* sofreu um processo de piritização, em contraste com os processos de fossilização verificados com a mesma espécie nas formações Romualdo e Crato. Na Formação Ipubi a alta salinidade do ambiente pode ter favorecido a preservação do fóssil nos primeiros estágios de fossilização. Isso indica que no período Cretáceo, K, Ca e Cl formavam diferentes sais que foram dissolvidos na água do paleolago (ou paleomar). A rápida taxa de evaporação produziu a gipsita. Já a pirita é formada em condições marinhas com o pH variando entre 6 e 9. O estudo indica que o ambiente da época era rico em ferro dissolvido em sulfetos e que o Fe existia na forma de óxido de ferro.

Figura 7 – Espectros Raman da *Brachyphyllum castilhoi* obtido de três regiões diferentes sobre a amostra.



Fonte. Reproduzida de [4].

O quarto trabalho publicado pelos pesquisadores do grupo de estudo diz respeito a um dinossauro terópoda (Reptilia, Archosauria). Novamente, esse fóssil (Figura 8) foi recolhido num sítio pertencente à Formação Ipubi [54]. Como técnica acrescida a esse estudo em relação aos estudos anteriores utilizou-se a análise termogravimétrica, que é uma importante técnica de análise térmica. A análise de EDS, por seu turno, mostrou a presença de P, Ca, C, O, Fe e S, entre outros. Esses elementos químicos mostram a presença da hidroxiapatita em grande quantidade e da pirita, em pequena quantidade, lembrando que essa última fora observada no estudo anterior. Através da observação dos espectros de infravermelho do fóssil notou-se a presença de modos em 565, 604, 960 e 1041  $\text{cm}^{-1}$  que foram associados a vibrações do íon fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Também foram observadas bandas em 866, 1425 e 1457  $\text{cm}^{-1}$ , que foram associadas aos íons carbonatos, além de uma vibração observada em 470  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser relacionada à interação cálcio-fosfato. Também foi observada a presença de vibração associada ao OH, mostrando a presença de moléculas de água em pequena quantidade. A diferença entre a composição do fóssil do osso do terópoda e da matriz indica uma substituição parcial do material fóssil por elementos presentes no ambiente. Também foi interessante a observação da ausência de pirita em grande quantidade, mostrando a ocorrência de fósseis não piritizados na Formação Ipubi. Dessa forma, a análise através das diversas técnicas experimentais permitiu lançar luz sobre um processo de fossilização na Formação Ipubi, mostrando que vários processos são possíveis simultaneamente.

Figura 8 – Fotografia do osso de terópoda analisado no trabalho da [54] sob a ótica da difração de raios-X, espectroscopias infravermelho e EDS e análise termogravimétrica.



Fonte. Reproduzida de [54].

O primeiro trabalho realizado em fósseis da Formação Crato por pesquisadores do

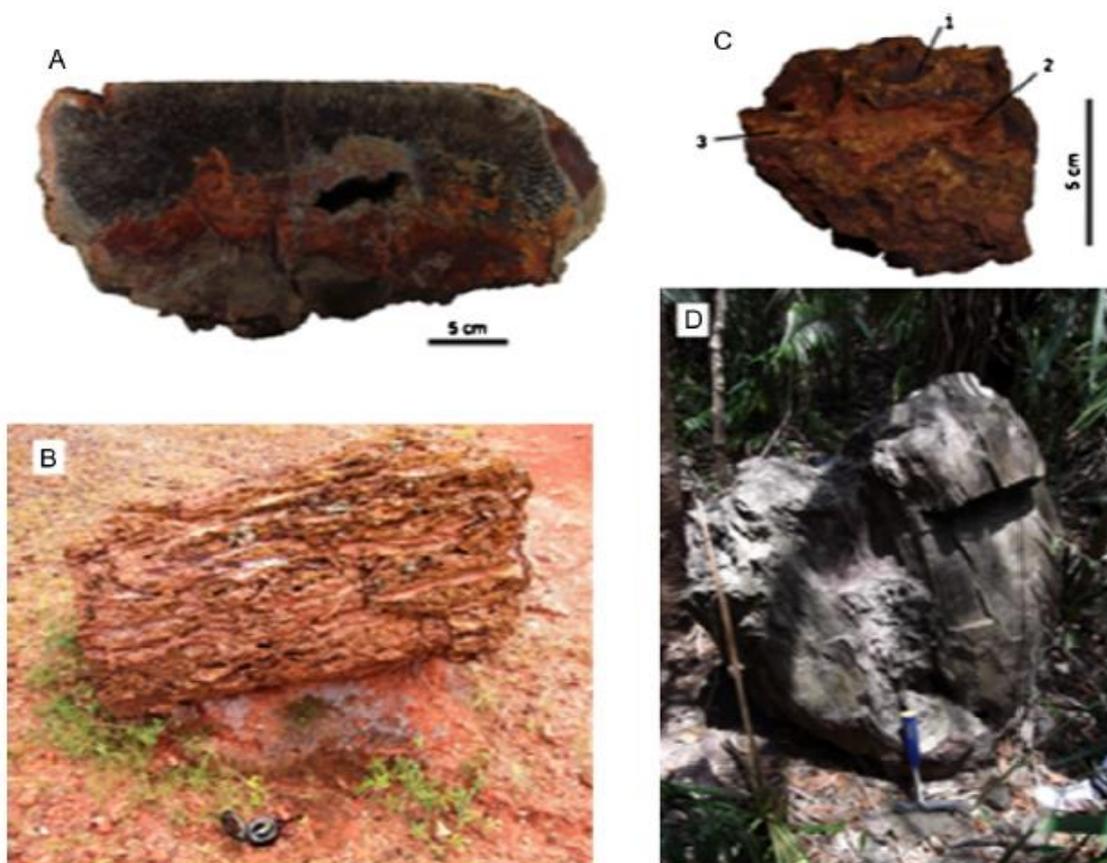
grupo de pesquisa em Paleontologia do Departamento de Física da UFC tratou de exemplares de troncos de gymnosperma, Araucariaceae [55]. As técnicas físicas utilizadas foram as espectroscopias Raman e infravermelho, a difração de raios-X e a Microscopia Eletrônica de Varredura. As medidas mostraram que as duas matrizes onde os fósseis estavam localizados eram formados principalmente por calcita. Já os fósseis apresentaram diferentes constituições. O fóssil de madeira clara era constituído principalmente por  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , enquanto o fóssil de madeira escura era constituído principalmente por carbono amorfo. É provável que a origem do fóssil de madeira escura seja incêndio natural, num período de seca. Já a origem do fóssil de madeira clara seria um ambiente de alta salinidade e altas taxas de evaporação. Além de confirmar a ocorrência de um mar interior, o estudo sugeriu a possibilidade da existência de períodos de seca durante o Cretáceo na região da Formação Crato.

O próximo trabalho tratou de um fóssil da Formação Romualdo e um fóssil da Formação Brejo Santo [56] (lembrando que os estudos anteriores já haviam investigado fósseis das formações Romualdo, Ipubi e Crato). Os estudos apresentados no trabalho da Ref. [56] focaram sobre fósseis de peixes celacantos dessas duas formações. Comparou-se os espectros Raman e infravermelho e os difratogramas de raios-X das matrizes e dos fósseis das formações Romualdo e Brejo Santo. Enquanto que o fóssil da Formação Brejo Santo é constituído principalmente de hidroxiapatita, o fóssil da Formação Romualdo é composto por grandes quantidades de hidroxiapatita e calcita. No que diz respeito às matrizes de onde os fósseis foram recolhidos, a oriunda da Formação Brejo Santo é caracterizada pela presença de calcita, quartzo e albita, enquanto que na Formação Romualdo há a presença de calcita e quartzo. É possível, como se conclui nesse trabalho, que a presença de  $\text{Ca}^{2+}$  inibe a silicificação do fóssil da Formação Romualdo, embora a presença de quartzo na matriz possa favorecer a formação de calcita no fóssil de celacanto.

Como contribuição ao estudo de fósseis da Bacia Sedimentar de Parnaíba, podemos citar o trabalho da Ref. [18], no qual fósseis de troncos foram estudados por diversas técnicas experimentais. Nesse estudo, cinco gimnospermas e três pteridófitas foram analisadas; com exceção de uma delas, todas são pertencentes à chamada Formação Pedra do Fogo. A Figura 9 apresenta a fotografia de alguns desses fósseis, que foram analisados por espectroscopias Raman, infravermelho e EDS, além de difração de raios-X. Em todos os fósseis de tronco da Formação Pedra do Fogo analisados percebeu-se que a silicificação representa o principal processo de fossilização, uma vez que o quartzo é a principal substância presente. Em um fóssil do Período Paleogeno observou-se a forte presença de aluminossilicatos, e em menor quantidade,

a presença de óxidos de ferro e titânio. A presença de hematita e kaolinita foi interpretada como oriunda da precipitação de metais durante o processo de fossilização, embora exista a possibilidade de ter ocorrido oxidação e alteração para formar essas fases. Uma hipótese levantada no trabalho foi de que o evento que produziu a permineralização dos fósseis de troncos na Bacia do Parnaíba foram alguns episódios de deposição preservados em suas posições de quando estavam vivos parece corroborar essa hipótese.

Figura 9 – Fotografia de quatro fósseis de troncos da Formação Pedra do Fogo da Bacia do Parnaíba. (A) Fóssil de pteridofita (fern) *Psaronius* sp. Do Permiano de Nova Iorque, Maranhão; (B e C) amostra Wt1, do Paleogeno de Timon, Maranhão, mostrando diferentes regiões que foram submetidas à análise física; (D) fóssil de tronco do Permiano de Altos, Piauí.



Fonte. Reproduzida de [18].

Um passo adicional no estudo dos fósseis através de técnicas físicas de análise de materiais se deu com a investigação por imagem com elétrons de fósseis de camarão tal como descrito no trabalho da Ref. [57]. No referido trabalho utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura para detectar elétrons retroespalhados e raios-X oriundos de processos de ionização com varredura de campo largo sobre um fóssil de camarão do período Cretáceo da Chapada do Araripe, Formação Ipubi. Da análise de elementos identificados por EDS observou-

se a existência principalmente de três regiões. A primeira delas é a matriz, contendo O, Si, Ca, S, Al, Mg e Fe; a segunda região é rica em P, contendo O, Ca, P, F, S e Na; a terceira região contém principalmente S e Zn. Um aspecto interessante nesse trabalho foi um mapa do elemento flúor, que indicou a sua presença limitada às bordas do fóssil, mais ou menos se sobrepondo ao mapa do fósforo. Esse fato sugeriu a possibilidade de uma substituição parcial do grupo hidroxil da hidroxiapatita pelo flúor. A substituição total, eventualmente, poderá fornecer ao fóssil estabilidade química e resistência à dissolução maiores. Outra conclusão interessante obtida nesse trabalho foi a constatação da presença dos sulfetos de zinco no fóssil, uma vez que ocorreu uma sobreposição dos mapas de elementos químicos do zinco e do enxofre. Já a presença do  $(Zn_{1-x}Fe_x)S$ , seja como wurtzita ou esfarelita devem ocorrer em baixa quantidade, uma vez que a concentração de Fe é muito baixa relativamente ao Zn e ao S. Um ponto importante, segundo o trabalho, é que a presença de enxofre e zinco em fósseis é um evento raro. No caso dos gastrópodes, os organismos acumulam uma grande quantidade de Zn durante suas vidas, permitindo que esse elemento químico esteja disponível no ambiente depois que eles morrem para formar compostos do tipo ZnS. Em relação aos camarões, é possível que a presença do Zn seja devida ao acúmulo durante o período de vida, embora não se possa excluir outras origens, como a sua introdução pela água com uma alta concentração desse elemento. No trabalho, também, não é descartado um mecanismo mais complexo envolvendo a precipitação do ZnS, da calcita e da pirita. O processo de fossilização de alguns fósseis da Formação Ipubi ocorre através da piritização em vários estágios. Assim, a hipótese de formação do ZnS por diferentes estágios parece ser uma possibilidade interessante. Finalmente, o estudo revela a surpreendente existência de um arranjo fractal da interface do fóssil, sendo isso o resultado de eventos físicos e geológicos que ocorreram ao longo de milhões de anos; quantitativamente, a dimensão fractal D da interface do fóssil, denominada de dimensão Hausdorff, foi descoberta como sendo igual a 1,63.

Outros trabalhos do grupo foram publicados versando sobre fósseis de peixes (*Cladocycclus gardneri* e *Vinctifer comptoni*) [58], sobre coprólitos do período Permiano [20], fósseis de plantas também do período Permiano da Bacia Parnaíba [19], fósseis de ossos encontrados no Parque Nacional de Ubajara [59], fósseis de *blattodea* de excepcional preservação da Formação Crato [60] e raízes fósseis (*rhizoliths*) do período Carbonífero, Formação Piauí, Bacia Parnaíba [61].

### 3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 3.1 Materiais e Métodos

Em relação ao trabalho realizado, fizemos uma caracterização físico-química das conchas fósseis da Formação Jandaíra – RN, Bacia Potiguar – Nordeste do Brasil, bem como de braquiópodes fósseis da Formação Itaituba – PA. Utilizamos técnicas espectroscópicas como: difração de raios – X (DRX) de pó, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, espectroscopia de dispersão de energia de raios - X (EDS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e fluorescência de raios – X (FRX). Obtivemos informações que podem contribuir em interpretações do paleoambiente da Bacia Potiguar e da Bacia do Amazonas, além de auxiliar na compreensão do principal mecanismo de fossilização.

#### 3.2 Materiais

Nesta tese, investigamos dois tipos de fósseis, sendo quatro conchas fósseis obtidas na Formação Jandaíra, Bacia Potiguar, Cretáceo do nordeste do Brasil e Braquiópodes fósseis da Formação Itaituba, período Pensilvaniano. As amostras de conchas fósseis estão depositadas na Coleção Científica Paleontológica do Laboratório de Paleontologia (LP) da Universidade Federal do Ceará (UFC), Brasil. As conchas fósseis pertencem ao gênero *Tylostoma* sp., este grupo foi escolhido por ser muito abundante na Formação Jandaíra. O material fóssil foi coletado próximo a Mossoró, estado do Rio Grande do Norte. As conchas fósseis são registradas sob os códigos LP / UFC CRT 2868, LP / UFC CRT 2869, LP / UFC CRT 2870 e LP / UFC CRT 2871. Para a realização das medições, pulverizamos as amostras para análise vibracional e estrutural. Enquanto os braquiópodes fósseis foram coletados em uma pedreira calcária, pedreira Caltarém, localizada a cerca de 31 km da cidade de Monte Alegre, estado do Pará, Bacia do Amazonas, norte do Brasil. O pavimento dos braquiópodes recebeu o código número 17/UFOPA/ITA/MA, a amostra está depositada na coleção paleontológica do Laboratório de Paleontologia da Universidade do Oeste do Pará, Santarém, estado do Pará. A seguir apresentamos informações sobre os equipamentos usados nas amostras de conchas fósseis de Jandaíra e dos braquiópodes fósseis de Itaituba - PA.

#### 3.3 Difração de raios – X (DRX)

As medidas de DRX foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Microscopia (LEVM) da Universidade Federal do Ceará. O difratômetro de raios

– X utilizado é da marca Bruker modelo D8 Advance (Figura 10) que emite radiação  $K\alpha_1$  do Cu ( $\lambda = 0,154$  nm). O equipamento trabalha sob corrente de 40 mA e tensão de aceleração de 40kV na geometria de Bragg Brentano, onde efetuou – se uma varredura de  $2\Theta$  variando de 5 a 90°. A identificação dos minerais foi realizada com o auxílio do *software X'Pert High Score Plus*, enquanto os padrões de difração de raios X foram refinados usando o método de Rietveld com o *software GSAS II*, usando a Base de estruturas cristalinas (BDEC), pela qual extraímos os parâmetros estruturais relatados na literatura para as conchas fósseis, de acordo com as Ref's. [62–65] e para os braquiópodes fósseis utilizamos as Ref's [66–71].

Figura 10 – Difratormetro Bruker D8 Advance.



Fonte: Reproduzida do site do fabricante<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> <https://www.bruker.com/content/bruker/int/en/products-and-solutions/diffractometers-and-scattering-systems/x-ray-diffractometers/d8-advance-family/d8-advance.html>

### 3.4 Espectroscopia Raman

#### 3.4.1 Medidas Raman envolvendo conchas fósseis da Formação Jandaíra

Empregamos o sistema de espectroscopia Raman alojado no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Microscopia (LEVM), Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. Os espectros Raman foram coletados com um módulo Bruker RAM II FT-Raman acoplado ao espectrômetro VERTEX FT-IR com um detector de Ge de alta sensibilidade resfriado por nitrogênio líquido com as amostras excitadas através da linha de 1064 nm de um laser Nd: YAG. A resolução foi de  $2\text{ cm}^{-1}$  com acúmulo de 1170 varreduras por espectro e uma potência nominal do laser de 250 mW. A seguir exibimos o aparato FT – Raman.

Figura 11 – Aparato FT - RAMAN.

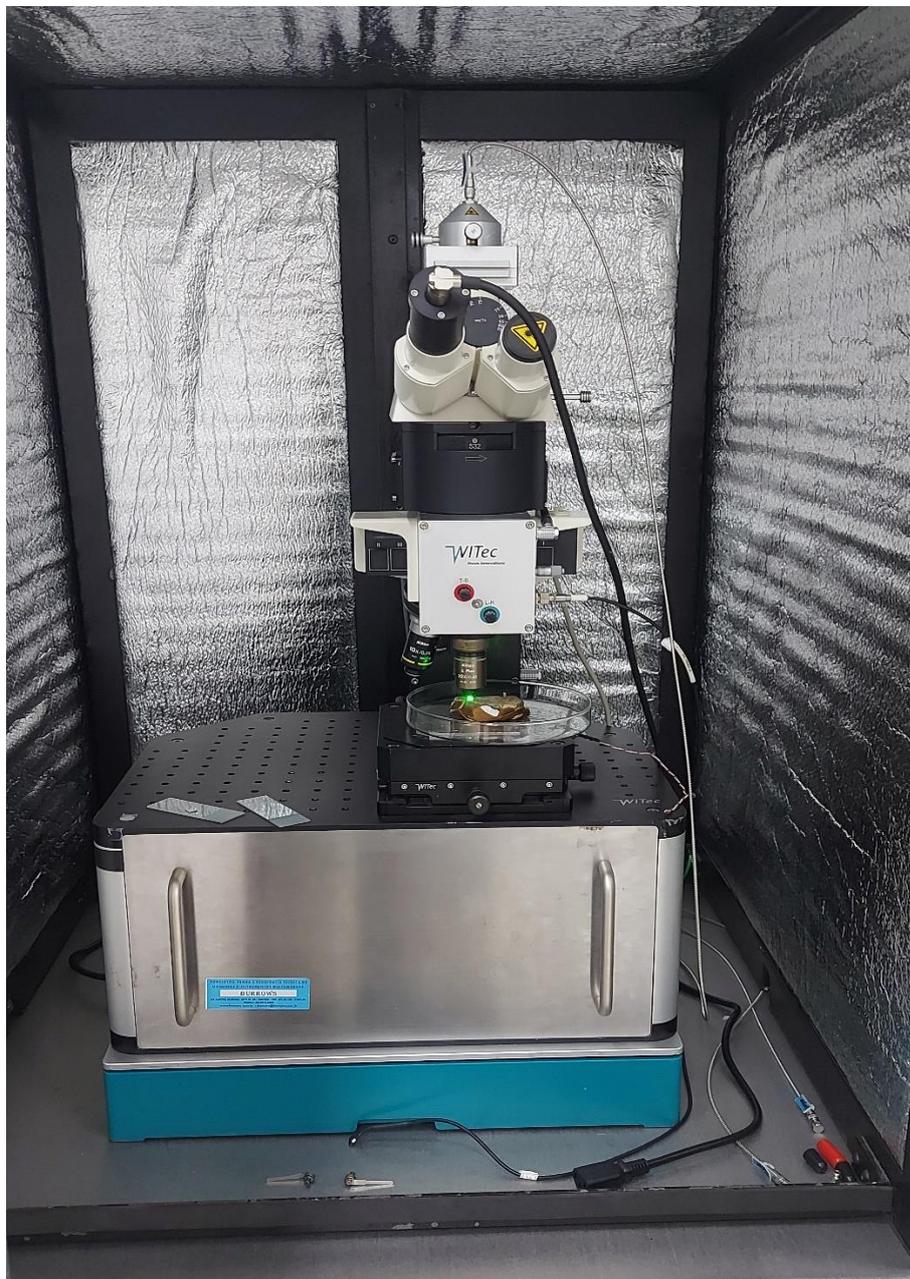


Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.4.2 Medidas Raman envolvendo braquiópodes fósseis da Formação Itaituba

Os espectros de Raman confocal foram adquiridos usando um sistema Alpha 300 da Witec (Ulm, Alemanha) equipado com um estágio piezo altamente linear (0,02%), uma objetiva Nikon 20x/NA=0,40 e, como excitação, um laser Nd:YAG operando a 532 nm (Figura 12). O sinal Raman foi detectado por um CCD retroiluminado de alta sensibilidade localizado atrás de uma grade de 600 l/mm. O espectrômetro utilizado foi um Witec UHS 300 de rendimento ultra-alto com até 70% de rendimento.

Figura 12 – Aparato Alpha 300 da Witec.

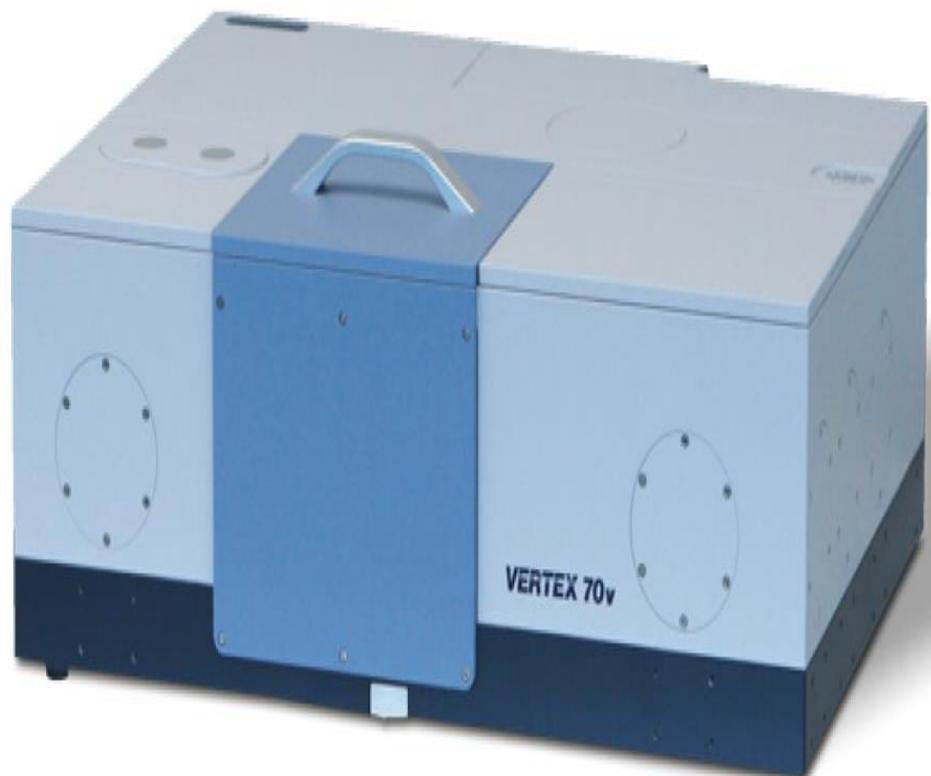


Fonte: Elaborada pelo autor.

### 3.5 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As medições de infravermelho da transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas usando um espectrômetro Bruker, modelo Vertex 70V à vácuo (Figura 13). Este equipamento possui uma fonte de laser HeNe com 633nm de comprimento de onda que permite a calibração do caminho ótico do feixe infravermelho junto aos espelhos do espectrômetro, onde o seu Espectrômetro opera com resolução de  $2\text{cm}^{-1}$  e divisor de feixe (beam splitter) Wide-range composto por silício que permite sua utilização para medidas na região do médio. Os espectros de infravermelho foram medidos usando pastilhas de KBr, onde as amostras fósseis e sua rocha hospedeira foram misturadas com pó de KBr na proporção 1: 100 de cada amostra do detector. Os espectros de FTIR foram medidos na faixa espectral de 400 a  $4000\text{cm}^{-1}$ . A técnica de transmitância foi usada nas medições. As análises de infravermelho foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Microscopia (LEVM), Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará.

Figura 13 – Espectrômetro Vertex 70v.



Fonte: Reproduzida do site do fabricante<sup>2</sup>.

---

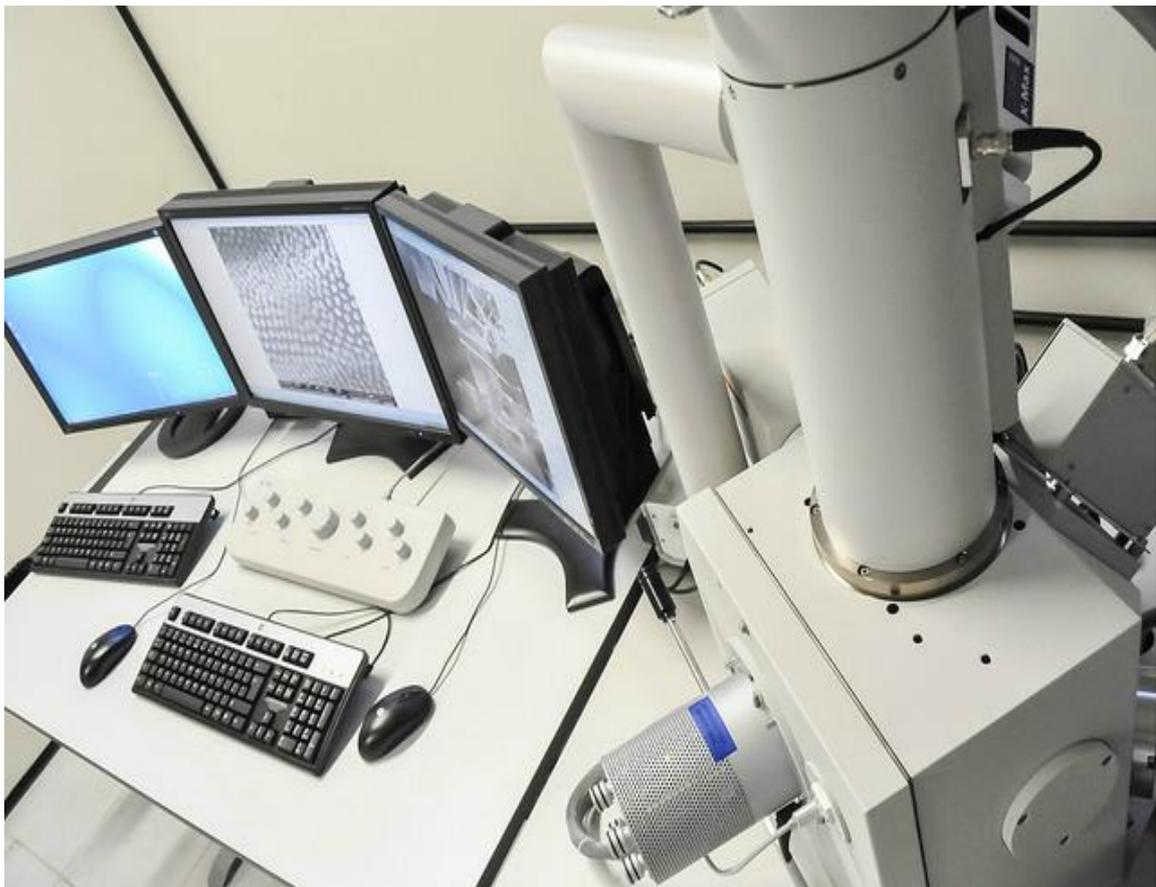
<sup>2</sup> [https://www.bruker.com/content/dam/bruker/int/en/products-and-solution/infrared-and-raman/product-images/vertex-series/Banner\\_VERTEX70v\\_FT-IR-Research-Spectrometers\\_BRUKER.png.transform.0/herolarge/image.Banner\\_VERTEX70v\\_FT-IR-Research-Spectrometers\\_BRUKER.png](https://www.bruker.com/content/dam/bruker/int/en/products-and-solution/infrared-and-raman/product-images/vertex-series/Banner_VERTEX70v_FT-IR-Research-Spectrometers_BRUKER.png.transform.0/herolarge/image.Banner_VERTEX70v_FT-IR-Research-Spectrometers_BRUKER.png)

### 3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura/Espectroscopia de Dispersão de energia de raios – X (EDS)

#### 3.6.1 Medidas MEV/EDS envolvendo as conchas fósseis da Formação Jandaíra

As análises de EDS foram realizadas em microscópio eletrônico Quanta-450 (FEI) com canhão de emissão de campo (FEG) equipado com detector analítico gasoso (GAD), distância de trabalho de 10 mm e detector de raios-X (modelo 150, Oxford) para espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) (Figura 14). As análises foram realizadas em baixo vácuo com tensões de aceleração do feixe de 20 kV e região espectral de 0 a 20 keV com abertura do condensador de 50  $\mu\text{m}$ , que foi a melhor condição para aquisição dos mapas elementares. As análises EDS foram realizadas na Central Analítica da Universidade Federal do Ceará. Ilustramos na figura 9 o aparato de microscopia eletrônica de varredura.

Figura 14 – Aparato de Microscopia Eletrônica de Varredura da Central Analítica da UFC.



Fonte: Reproduzida do site da Central Analítica<sup>3</sup>.

---

<sup>3</sup> <https://www.ufc.br/noticias/noticias-de-2019/14103-central-analitica-da-ufc-e-laboratorio-associado-em-programa-nacional-de-nanotecnologias>

### ***3.6.2 Medidas MEV/EDS envolvendo os braquiópodes fósseis da Formação Itaituba***

As análises de EDS foram realizadas no Departamento de Geologia da UFC, usando microscópio eletrônico de bancada: HITACHI TM 3000 com periférico acoplado do tipo EDS SWIFT ED 3000 (Figura 15) com tensão de aceleração de 15 kV e região espectral de 0 a 20 keV. Enquanto as imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas na central analítica da UFC (detalhes do equipamento já mencionados anteriormente) que na época não estava o funcionamento o detector EDS e por isso optamos em fazer as análises EDS no Departamento de Geologia.

Figura 15 – Aparato de Microscopia Eletrônica de Varredura do Departamento de Geologia da UFC.



Fonte: Reproduzida do site Departamento de Geologia da UFC<sup>4</sup>.

---

<sup>4</sup> <http://www.lmegeologia.ufc.br/index.php/pt/equipamentos>

### 3.7 Espectroscopia de Fluorescência de raios – X (FRX)

As medidas de espectroscopia de fluorescência de raios – X foram realizadas com equipamento Shimadzu EDX 7000, operando com fonte de ródio, utilizando potência de  $50 \text{ kV} \times 7 \mu\text{A}$  (Figura 16). A homogeneização do material consistiu em adicionar a amostra em um almofariz de ágata, e depois triturá-la com o auxílio de um pilão. A amostra foi triturada em movimentos circulares e repetitivos, aplicando pressão moderada, por dez minutos. Uma vez homogeneizada, a amostra foi irradiada com raios X de alta energia, que excitam os átomos da amostra a um estado de energia mais elevado.

Figura 16 – Aparato de espectroscopia de fluorescência de raios-X.



Fonte: Reproduzida do site Shimadzu<sup>5</sup>.

<sup>5</sup> [https://www.shimadzu.com.br/analitica/news-events/2013/edx7000\\_8000.shtml](https://www.shimadzu.com.br/analitica/news-events/2013/edx7000_8000.shtml)

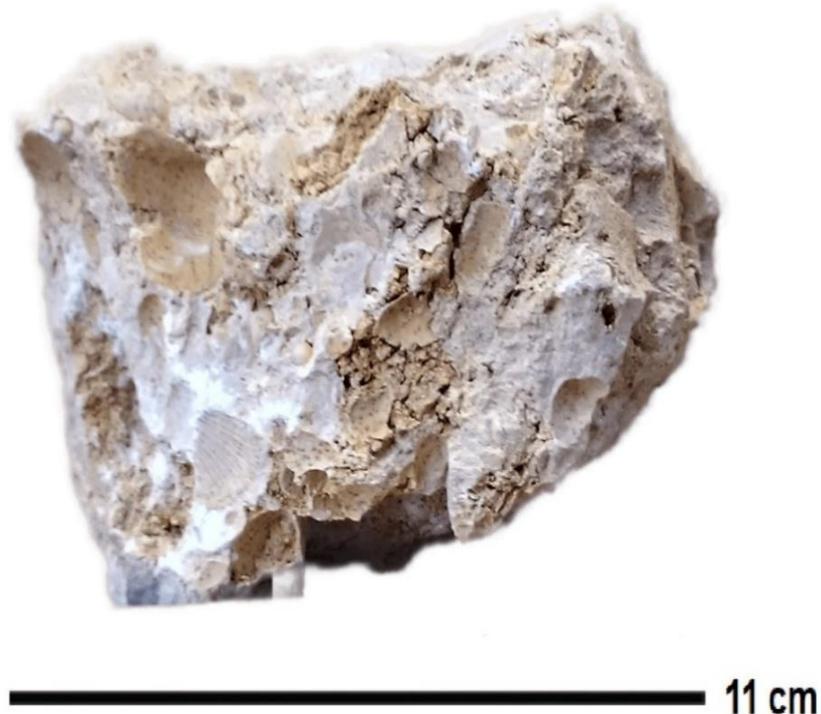
## 4 RESULTADOS

Neste capítulo abordaremos os resultados obtidos por diversas técnicas experimentais, algumas das mais importantes utilizadas em paleometria, como a difração de raios-X, espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho, espectroscopia por dispersão de energia de raios-X, fluorescência de raios-X e microscopia eletrônica de varredura, para a caracterização das conchas fósseis da Formação Jandaíra da Bacia Potiguar e de braquiópodes fósseis da Formação Itaituba.

### 4.1 ESTUDO ENVOLVENDO CONCHAS FÓSSEIS DA FORMAÇÃO JANDAÍRA

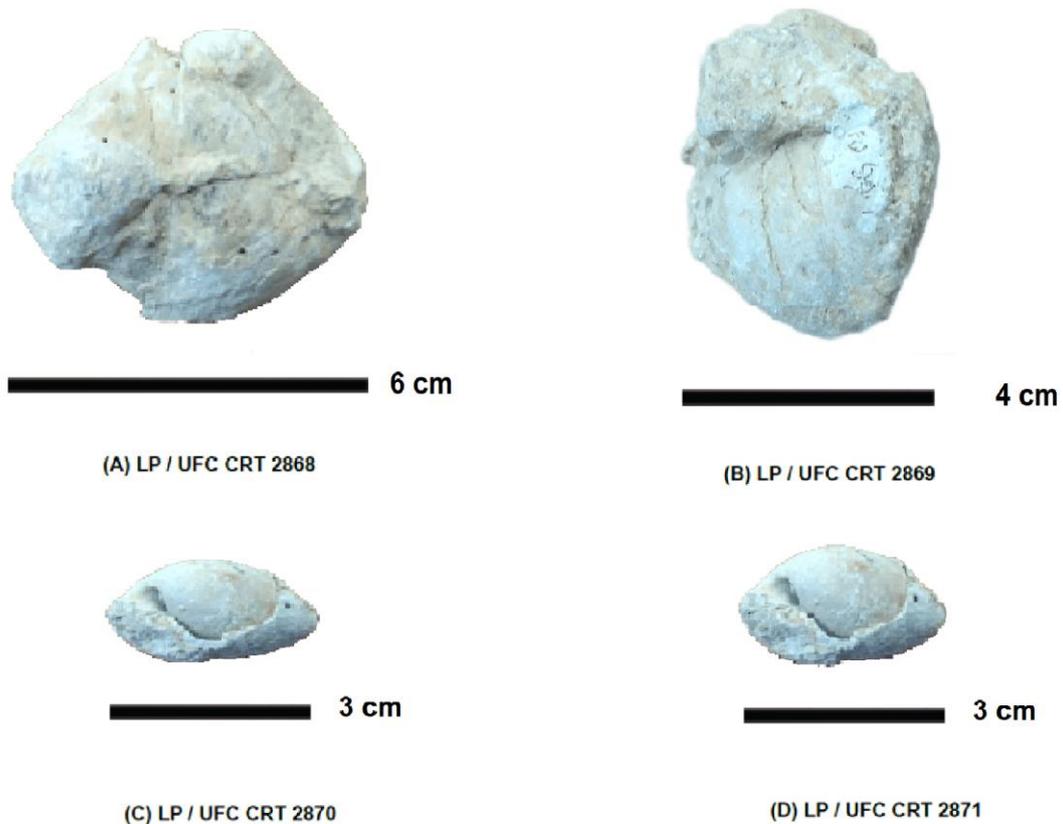
Nesta parte do trabalho, analisamos quatro conchas fósseis da Formação Jandaíra usando espectroscopia vibracional e eletrônica (DRX e MEV-EDS) a fim de identificar os minerais presentes. A escolha de várias conchas se deu pelo fato de a princípio suspeitarmos que as mesmas apresentassem composições diferentes. A seguir ilustramos a rocha matriz (Figura 17) e as quatro conchas fósseis (Figura 18), bem como os resultados e discussões envolvendo as amostras de conchas fósseis e de sua rocha matriz.

Figura 17 – Rocha matriz da Formação Jandaíra – RN.



Fonte: Elaborada pelo o autor.

Figura 18 – Quatro conchas fósseis coletadas da Formação Jandaíra – RN estudadas nessa tese.



Fonte: Elaborada pelo o autor.

#### 4.1.1 Difração de raios – X (DRX)

Entre as técnicas utilizadas na paleometria, a difração de raios-X tem um destaque especial porque a partir dos difratogramas obtidos pela técnica é possível identificar-se diversos materiais presentes em amostras sólidas. A técnica consiste em se lançar radiação com comprimento de onda da ordem de 0,1 nm, ou seja, raios-X, sobre amostras cristalinas. Uma vez que os cristais possuem planos de átomos com a mesma ordem de grandeza dos raios-X, então ocorre o fenômeno da difração, similarmente ao que ocorre quando se joga luz sobre uma fenda com dimensões similares à da luz visível. Admitindo que entre um determinado plano existe um espaçamento  $d$ , que o raio-X possui um comprimento de onda  $\lambda$ , a luz do raio-X será espalhada em um ângulo  $\Theta$  tal como fornecido pela lei de Bragg  $N\lambda = 2d\text{sen}\Theta$ , onde  $N$  representa números inteiros positivos. Essa é uma lei básica que vem sendo utilizada com sucesso há mais de 100 anos, e através dela é possível determinar de forma simples os planos de espalhamento dos materiais e como consequência, determinar que tipo de material está difratando o raio-X. A difração dos raios-X será, portanto, utilizada em todas as investigações

de fósseis na presente tese (uma discussão adicional sobre a técnica é fornecida no Apêndice A).

As Figuras de 19 a 23 mostram os difratogramas de raios-X de conchas fósseis e da rocha hospedeira do Formação Jandaíra, Cretáceo do Brasil. O difratograma de raios-X da rocha hospedeira consiste basicamente de dois compostos: calcita magnésiana e dolomita com fórmulas químicas  $(Ca_{0.998},Mg_{0.002})CO_3$  e  $CaMg(CO_3)_2$ , respectivamente. Por outro lado, as conchas fósseis apresentaram o mineral calcita, um polimorfo de carbonato de cálcio ( $CaCO_3$ ), e quartzo ( $SiO_2$ ).

No refinamento Rietveld, comparamos as medidas de difração de raios X das amostras fósseis e da rocha hospedeira com os padrões de difração dos arquivos de informações cristalográficas dos seguintes minerais: calcita (COD número: 96-901-6707), quartzo (COD número: 96-152-6861), dolomita (COD número: 96-900-0886) e calcita magnésiana (COD número: 01-089-1304). Os parâmetros de rede (a, b, c), volume da célula unitária (v), bem como os minerais das amostras fósseis LP/UFC CRT 2868, LP/UFC CRT 2869, LP/UFC CRT 2870, LP/UFC CRT 2871 e de sua rocha hospedeira são apresentados na tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros de rede e volumes das células unitárias obtidos por refinamento Rietveld das amostras de conchas fósseis e de sua rocha hospedeira ou matriz.

| Amostra             | a (Å)   | b (Å)   | c (Å)    | v (Å <sup>3</sup> ) | Mineral               |
|---------------------|---------|---------|----------|---------------------|-----------------------|
| LP/UFC<br>CRT 2868  | 4,98079 | 4,98079 | 17,0248  | 365,771             | Calcita               |
|                     | 4,91374 | 4,91374 | 5,40887  | 113,100             | Quartzo               |
| LP/UFC<br>CRT 2869  | 4,97925 | 4,97925 | 17,02298 | 365,505             | Calcita               |
|                     | 4,91572 | 4,91572 | 5,40897  | 113,193             | Quartzo               |
| LP/UFC<br>CRT 2870  | 4,98183 | 4,98183 | 17,02789 | 365,990             | Calcita               |
|                     | 4,90805 | 4,90805 | 5,43041  | 113,287             | Quartzo               |
| LP/UFC<br>CRT 2871  | 4,98029 | 4,98029 | 17,03051 | 365,820             | Calcita               |
|                     | 4,91438 | 4,91438 | 5,40616  | 113,072             | Quartzo               |
| Rocha<br>hospedeira | 4,80802 | 4,80802 | 16,01281 | 320,576             | Dolomita              |
|                     | 4,9817  | 4,9817  | 17,04278 | 366,290             | Calcita<br>magnesiana |

Fonte. Elaborada pelo autor.

De acordo com o refinamento das amostras de conchas fósseis e de sua rocha hospedeira, a fase principal para as amostras de conchas fósseis é a calcita, seguida por uma fase secundária de quartzo. Quanto à rocha hospedeira, a fase principal é a dolomita, com uma fase secundária de calcita magnesiana. O fato de não ser encontrado quartzo como uma fase secundária na amostra de rocha hospedeira pode ser devido à baixíssima porcentagem de quartzo na amostra, tornando difícil gerar picos de difração de quartzo, ficando escondidos no *background*. A Tabela 2 mostra a quantificação de fases para as quatro amostras de conchas fósseis, bem como para a amostra de rocha hospedeira. A calcita tem estrutura trigonal do tipo R-3c [72] e o quartzo pertence a estrutura trigonal  $P3_21$  [66].

A calcita é uma substância que está presente com muita frequência em fósseis de diversos animais, quer devido ao ambiente no qual o fóssil se forma, quer devido à sua própria

constituição. Assim, a calcita já foi revelada nas matrizes e/ou em fósseis de coprólitos [20], [53], de ossos de dinossauros [54], de plantas [55], de peixe celacanto [56], de peixes das espécies *Cladocyclus gardneri* e *Vinctifer comptoni* [58], citando uns poucos exemplos. A calcita é a estrutura trigonal do carbonato de cálcio, sendo a mais estável, quando comparada com a fase ortorrômbica (denominada de aragonita) e a fase com estrutura hexagonal (denominada de vaterita), que é a menos estável entre os três polimorfos. O mecanismo de precipitação do carbonato de cálcio, que pode ser importante em alguns processos de fossilização, pode iniciar-se com a nucleação, no início do processo, da substância predominantemente no estado amorfo. É possível também que o carbonato de cálcio amorfo se dissolva e recristalize-se em vaterita e calcita. A primeira, é metaestável, o que produzirá a recristalização na calcita [135].

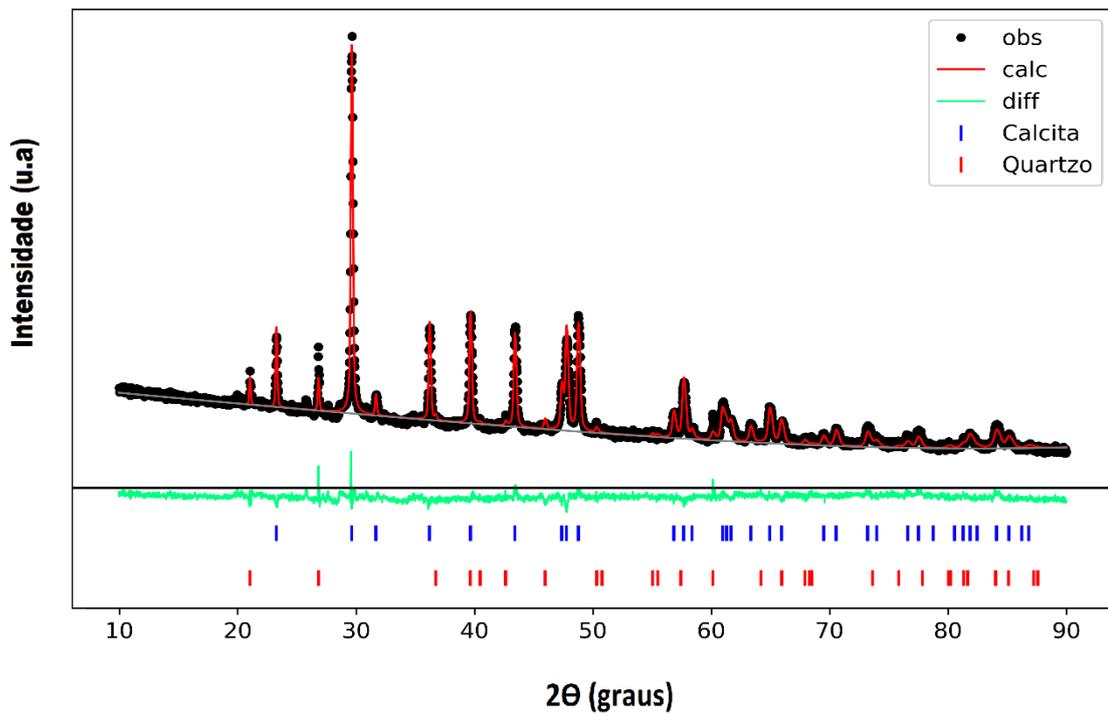
No que diz respeito à aragonita, não encontrada em quantidade detectável pelas técnicas utilizadas em relação às presentes amostras de conchas, elas são menos estáveis do que a calcita, mas ligeiramente mais estáveis do que a vaterita. A razão para não ser encontrada a forma aragonita pode estar associada exatamente ao aspecto da estabilidade, uma vez que após milhões de anos é possível que esse polimorfo se transforme na fase mais estável da calcita. Esse aspecto será discutido um pouco melhor mais adiante.

Tabela 2 – Quantificação de fases para amostras de conchas fósseis e rocha hospedeira.

| <b>Amostra</b>   | <b>Calcita</b> | <b>Quartzo</b> | <b>Dolomita</b> | <b>Calcita<br/>magnésiana</b> |
|------------------|----------------|----------------|-----------------|-------------------------------|
| LP/UFC CRT 2868  | 98,3 %         | 1,7 %          | —               | —                             |
| LP/UFC CRT 2869  | 97,8 %         | 2,2 %          | —               | —                             |
| LP/UFC CRT 2870  | 99,6 %         | 0,4 %          | —               | —                             |
| LP/UFC CRT 2871  | 98,3 %         | 1,7 %          | —               | —                             |
| Rocha hospedeira | —              | —              | 97,6 %          | 2,4 %                         |

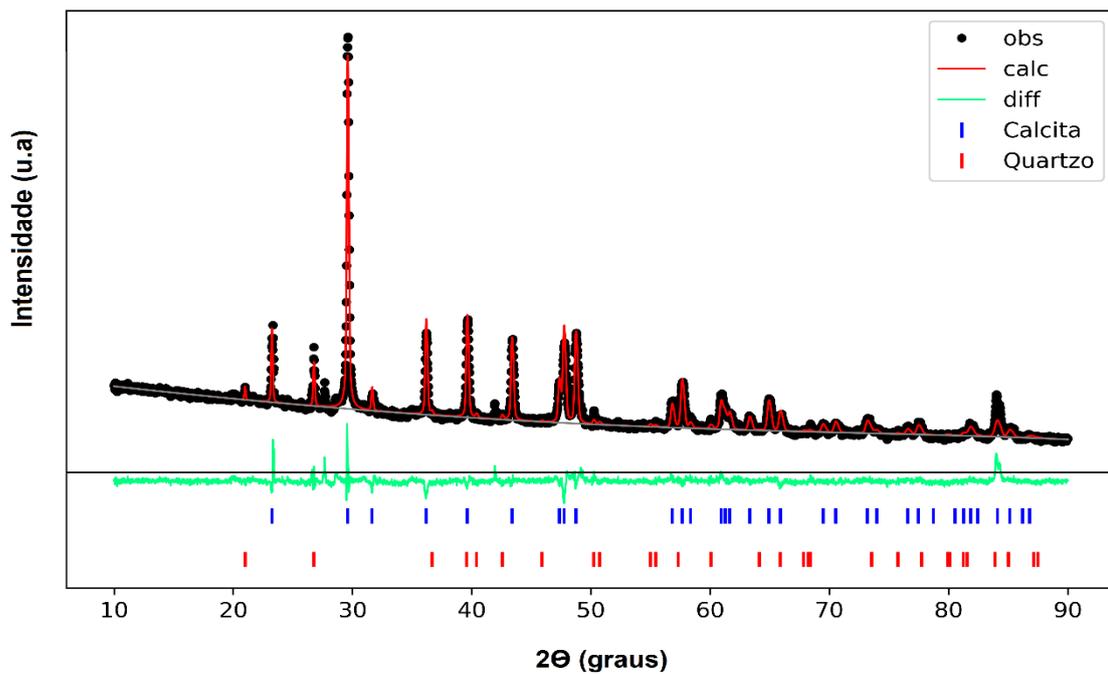
Fonte. Elaborada pelo autor.

Figura 19 – Difratoograma de raios - X da Amostra LP/UFC CRT 2868, onde a escala de intensidade está em raiz quadrada.



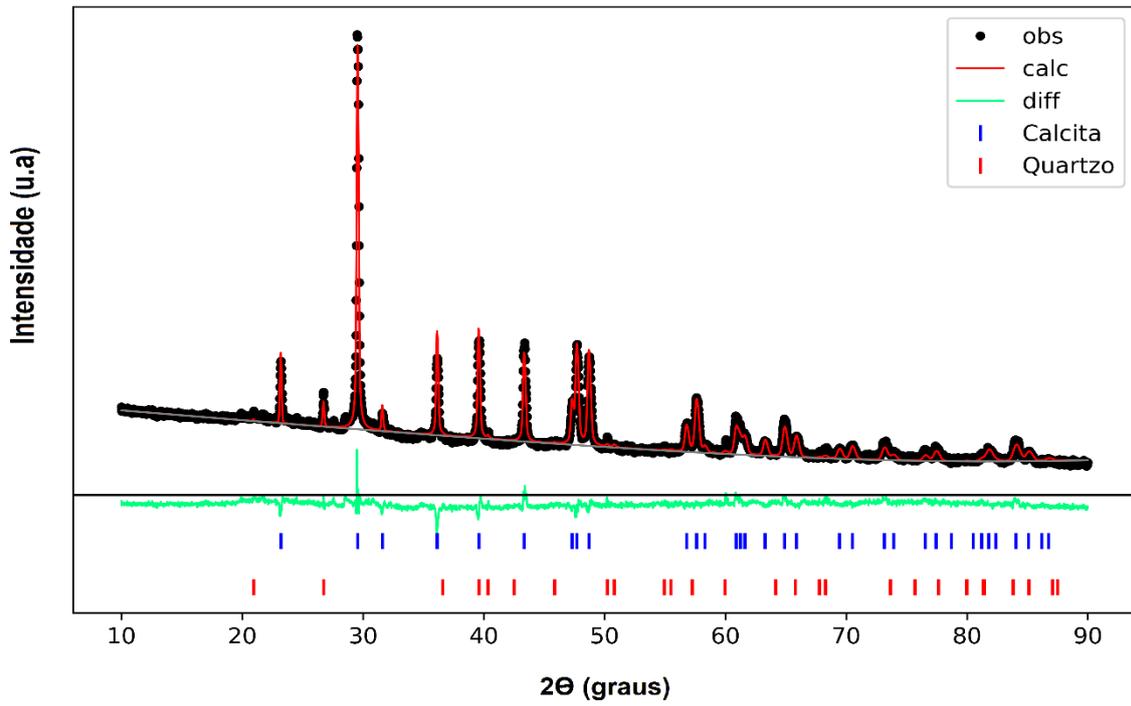
Fonte. Elaborada pelo autor.

Figura 20 – Difratoograma de raios - X da amostra LP/UFC CRT 2869, onde a escala de intensidade está em raiz quadrada.



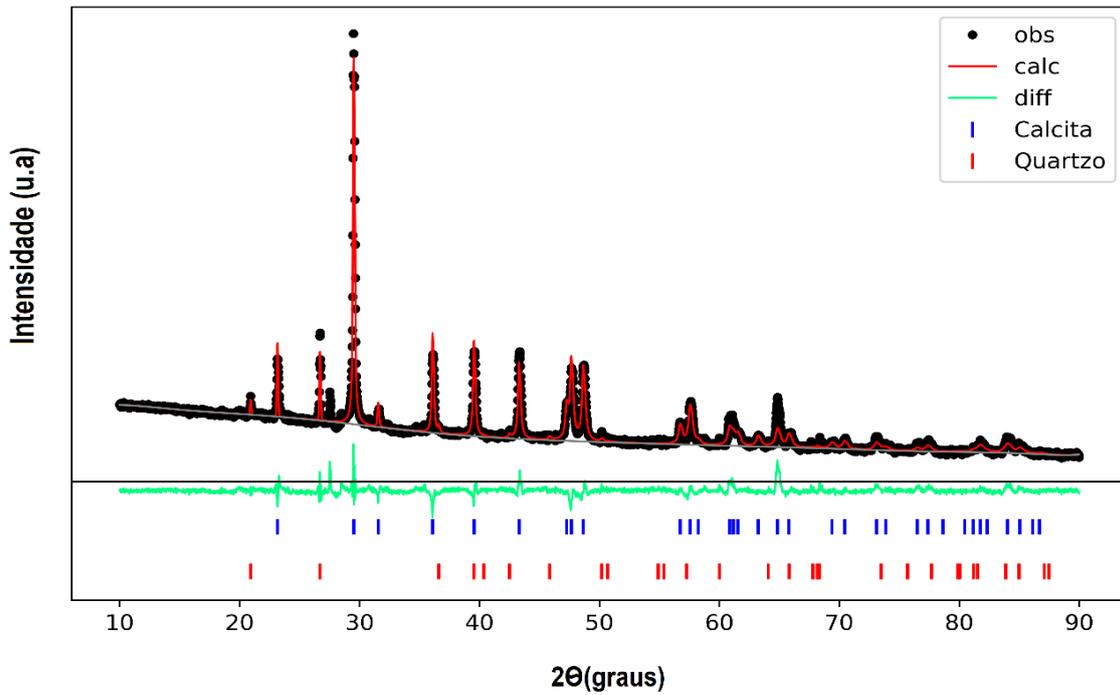
Fonte. Elaborada pelo autor.

Figura 21 – Difratoograma de raios - X da amostra LP/UFC CRT 2870, onde a escala de intensidade está em raiz quadrada.



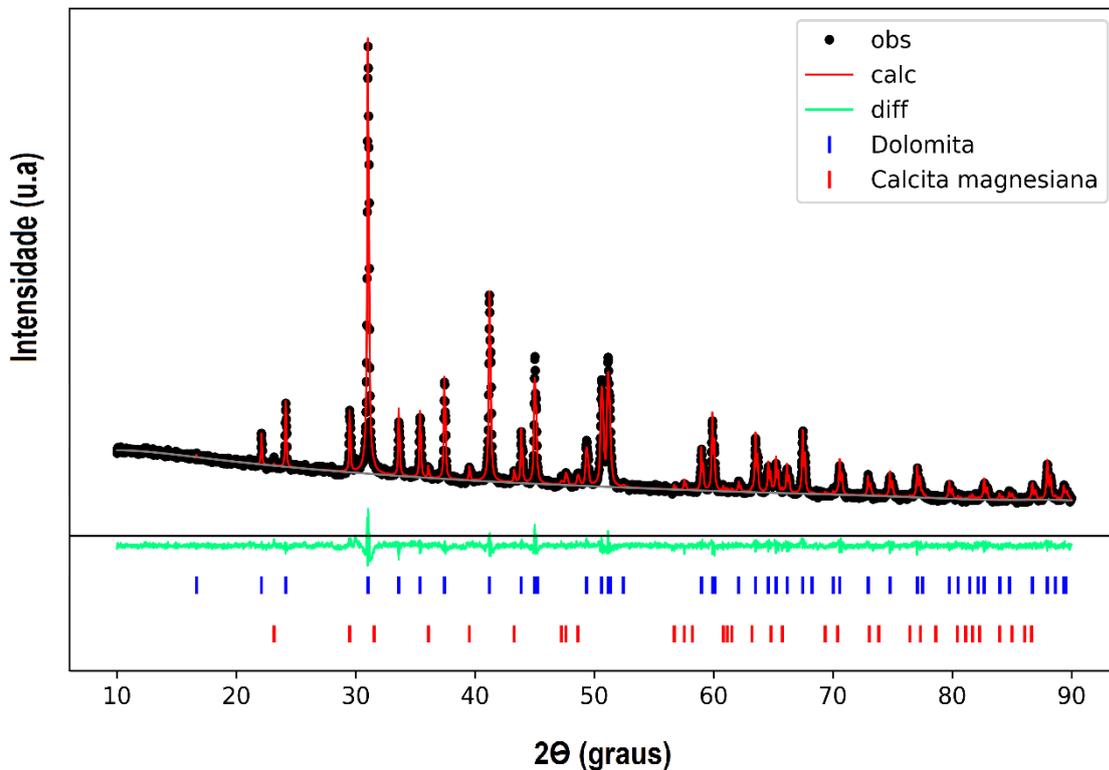
Fonte. Elaborada pelo autor.

Figura 22 – Difratoograma de raios - X da amostra LP/UFC CRT 2871, onde a escala de intensidade está em raiz quadrada.



Fonte. Elaborada pelo autor.

Figura 23 – Difratoograma de raios - X da amostra de rocha hospedeira, onde a escala de intensidade está em raiz quadrada.



Fonte. Elaborada pelo autor.

#### 4.1.2 Espectroscopia Raman

O efeito Raman é um fenômeno quântico correspondente ao espalhamento inelástico da luz pela matéria, podendo esta última encontrar-se nos estados gasoso, líquido ou sólido. Na presente tese utilizaremos o espalhamento de luz realizado por diversos materiais sólidos. Uma ideia central no fenômeno de espalhamento Raman é a seção de choque de espalhamento. A seção de choque pode ser definida como a taxa na qual a energia é removida de um feixe de fótons incidentes pelo meio espalhador, dividido pela taxa na qual a energia do feixe de fótons incidentes cruza uma área unitária perpendicular à direção de propagação. Utilizando-se teoria de perturbação dependente do tempo de terceira ordem, pode-se calcular a seção de choque de espalhamento que envolve os elétrons da estrutura cristalina, no caso em que as amostras são sólidos cristalinos. Quanto maior é a seção de choque, maior é a probabilidade do espalhamento ocorrer. Tal fato pode explicar, por exemplo, a intensidade das diversas bandas que aparecem nos espectros Raman (uma discussão resumida do fenômeno do espalhamento Raman, tanto numa descrição simplificada com física clássica, quanto com uma descrição qualitativa do fenômeno através de uma descrição quântica é fornecida no Apêndice

B). Na presente tese utilizou-se o conhecimento prévio dos espectros Raman de alguns sólidos para se inferir a sua ocorrência nos materiais que foram investigados.

A Figura 24 mostra os espectros Raman de conchas fósseis da Formação Jandaíra, bem como o espectro Raman de sua respectiva rocha hospedeira. Os espectros das conchas LP/UFC CRT 2868, LP/UFC CRT 2869, LP/UFC CRT 2870 e LP/UFC CRT 2871 exibem um pico intenso em torno de  $1087\text{ cm}^{-1}$  e um pico fraco em torno de  $282\text{ cm}^{-1}$ . Esses picos são atribuídos a modos de estiramento C – O e a deformação C – O, respectivamente [20,56,73–75]. De fato, num cristal puro de calcita é possível observar-se bandas nos espectros Raman em aproximadamente  $155, 281, 712$  e  $1085\text{ cm}^{-1}$ , quando investigados com a linha  $514,5\text{ nm}$ , sendo que aquelas em  $1085$  e  $281\text{ cm}^{-1}$  são as mais intensas [131]. Ela pertence ao grupo espacial  $R\text{-}3c$  ( $D_{3d}^6$ ) e a análise por teoria de grupo, considerando-se um grupo pontual  $D_{3d}$ , mostra a ocorrência de 30 vibrações, sendo que os modos ativos no Raman são classificados como  $1 A_{1g} + 4 E_g$  [133, 134]. O modo de simetria  $A_{1g}$  é esperado possuir componentes do tensor polarizabilidade  $\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$  e  $\alpha_{zz}$  não nulas, enquanto que as componentes não nulas com simetria  $E_g$  são o  $\alpha_{xz} = \alpha_{yz}$  e/ou  $\alpha_{xx} = \alpha_{xy} = -\alpha_{yy}$  [134]; duas das vibrações  $E_g$  e a vibração  $A_{1g}$  são identificadas como vibrações internas do  $\text{CO}_3$  e as restantes vibrações  $E_g$  são assinaladas como modos externos ou vibrações da rede [134]. Obviamente, as investigações realizadas nos fósseis são com as medidas de espectros não polarizados, uma vez que a calcita, e qualquer outro mineral, encontra-se na amostra fóssil em diversas orientações. Assim, não é possível fazer um estudo com os modos polarizados dos cristais presente nas amostras.

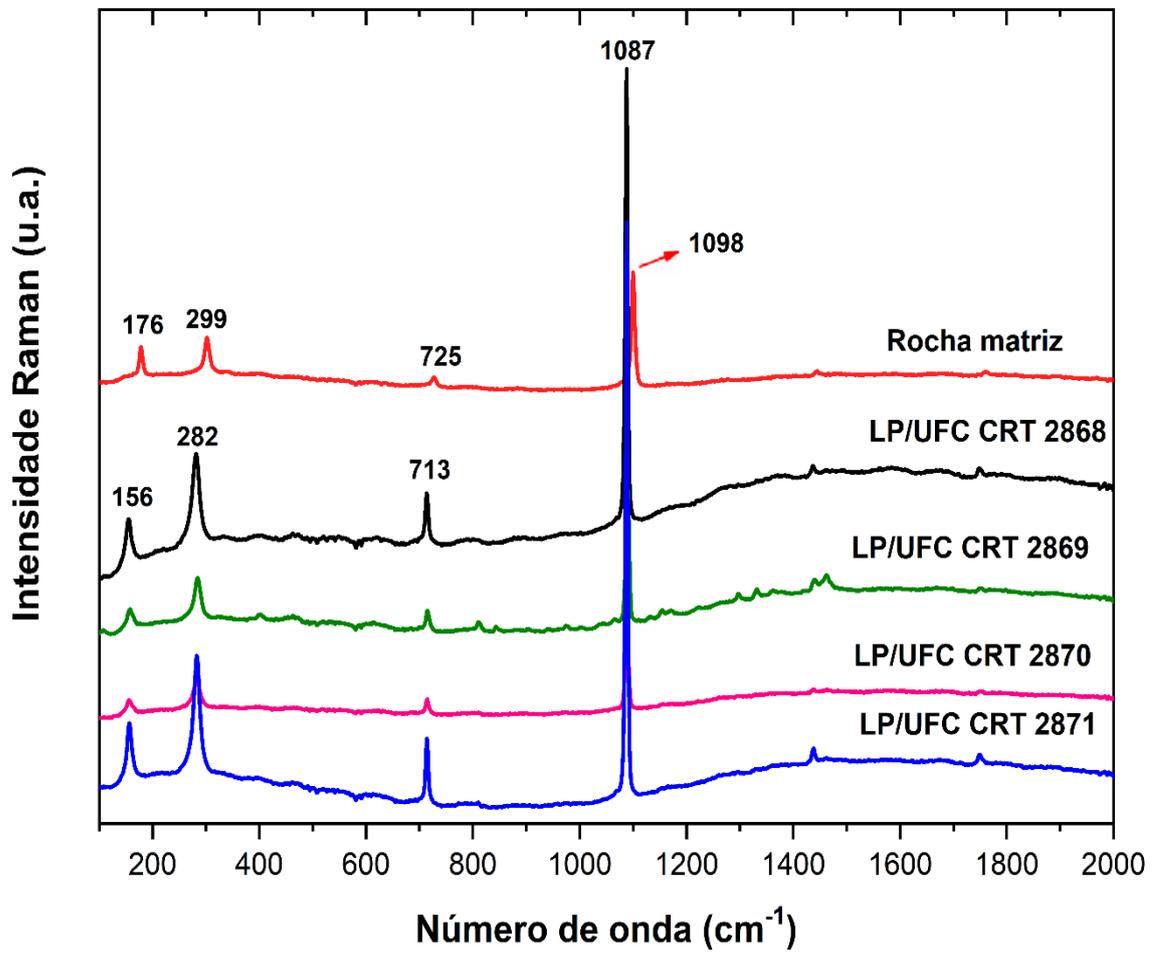
No que diz respeito aos modos internos devido à vibração do  $\text{CO}_3$ , a banda intensa em  $1084\text{ cm}^{-1}$  corresponde a um modo  $\nu_1$ , o  $\nu_3$ , de baixa intensidade é observado em  $1484\text{ cm}^{-1}$  e o  $\nu_4$  aparece em  $711\text{ cm}^{-1}$ . A calcita já foi observada em vários fósseis como revelado por estudos realizados no Laboratório de Espectroscopia Vibracional do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como um coprólito do Permiano da Bacia do Parnaíba [20] ou como peixes fossilizados do Cretáceo da Bacia do Araripe [56]; a espectroscopia Raman também já permitiu indicar a ocorrência da substância no sedimento no qual fósseis da Formação Irati foram encontrados [132], para citar uns poucos exemplos. No caso específico do nosso trabalho, verificou-se que as amostras LP/UFC CRT 2868, LP/UFC CRT 2869, LP/UFC CRT 2870 e LP/UFC CRT 2871 também exibem bandas em  $156\text{ cm}^{-1}$ ,  $713\text{ cm}^{-1}$  e  $1085\text{ cm}^{-1}$  [75]. Todas essas bandas podem ser associadas ao mineral calcita.

Por outro lado, o espectro da rocha hospedeira exhibe picos em cerca de  $725\text{ cm}^{-1}$ ,

1098  $\text{cm}^{-1}$ , 1442  $\text{cm}^{-1}$ , 1758  $\text{cm}^{-1}$  e um pico intenso em 1098  $\text{cm}^{-1}$ . Essas bandas são frequentemente atribuídas ao mineral dolomita [73,76–78] em particular, a banda muito intensa em 1098  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde ao modo de estiramento simétrico do  $\text{CO}_3$  ( $\nu_1$ ). De fato, alguns estudos mostram a ocorrência de uma banda Raman em torno de 1095  $\text{cm}^{-1}$ , e outras de menor intensidades (na ordem em 289, 171 e 723  $\text{cm}^{-1}$  [131]). A dolomita pertence ao grupo espacial  $R\text{-}3$  ( $S_6^2$ ) e a análise por teoria de grupo mostra que os modos ativos no Raman são classificados como  $4 A_g + 4 E_g$  [133]. Como já foi percebido em estudos anteriores, a dolomita apresenta mais modos Raman do que a calcita e isso se deve ao fato de que a mudança de elementos de simetria entre as duas estruturas – mais especificamente eixos  $C_2$  e o *glide plane* (plano de espelho) que são removidos da estrutura  $R\text{-}3c$  para a passagem à estrutura  $R\text{-}\bar{3}$  ativa três modos silenciosos da primeira estrutura [133]. Baseado nesses estudos, em particular no trabalho da Ref. [133], podemos classificar o modo em 725  $\text{cm}^{-1}$  como  $E_g(\nu_4)$ , o modo em 1098  $\text{cm}^{-1}$  como  $A_g(\nu_1)$ , o modo em 1442  $\text{cm}^{-1}$  como  $E_g(\nu_4)$ , e o modo em 1758  $\text{cm}^{-1}$  como um *overtone* do  $\nu_2$ , ou seja,  $A_{1g}(2\nu_2)$ . Então, de posse dessas informações sobre os modos vibracionais desses cristais tal como vistos pela espectroscopia Raman, é possível identificar no material que foi estudado nessa seção os principais constituintes do fóssil e da rocha hospedeira. A análise da espectroscopia Raman, portanto, pode ser compreendida como auxiliar e/ou complementar à análise por difração de raios-X.

Baseado na breve discussão dos parágrafos anteriores podemos, então, classificar os modos normais de vibração observados nos espectros Raman da amostra das conchas fósseis. As principais bandas Raman e fases do objeto de estudo apresentado nessa seção são mostradas na Tabela 3, onde os números de ondas das vibrações associadas à calcita e à dolomita são apresentados. Destaca - se o fato de que as bandas da dolomita encontram - se em valores de números de onda muito próximos das bandas da calcita, a explicação para isto está relacionada com o fato de ao ser introduzido magnésio na estrutura do carbonato de cálcio ocorre um deslocamento para maiores números de onda, porque acontece uma diminuição da massa total ou uma relação maior com a interação (íon e carbonato) o que ocasiona um aumento da frequência, conseqüentemente deslocando os modos do carbonato, especificamente do mineral dolomita. Isto pode ser verificado pela expressão matemática do oscilador harmônico, dada por  $\omega^2 = \frac{k}{m}$  em que  $\omega$  é a frequência angular,  $m$  a massa e  $k$  uma constante.

Figura 24 – Espectros Raman das conchas fósseis e da rocha matriz da Formação Jandaíra.



Fonte. Elaborada pelo autor.

Tabela 3 – Modos vibracionais das conchas fósseis por FT – Raman (atribuição tentativa).

| Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) | Fase Química | Atribuição                                    | Referências   |
|------------------------------------|--------------|---|---------------|
| 156                                | Calcita      | Modo translacional                            | [20,56,74,75] |
| 282                                | Calcita      | Deformação C – O                              | [20,56,75]    |
| 299                                | Dolomita     | Modo translacional (Mg, Ca, CO <sub>3</sub> ) | [73,77]       |
| 713                                | Calcita      | Deformação simétrica CO <sub>3</sub>          | [20,56,74,75] |
| 1087                               | Calcita      | Estiramento C – O                             | [20,56,73–75] |
| 1098                               | Dolomita     | Estiramento simétrico C – O                   | [78,79]       |
| 1435                               | Calcita      | Estiramento antissimétrico CO <sub>3</sub>    | [56,79]       |

Fonte. Elaborada pelo autor.

#### 4.1.3 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho é outra técnica de espectroscopia vibracional com grande relevância para se estudar materiais. Em linhas gerais, na espectroscopia infravermelho ocorre a absorção ou emissão de radiação como consequência da mudança no momento dipolar de uma molécula. Em tal situação a frequência da radiação absorvida ou emitida é igual à da oscilação de um dipolo elétrico pertencente à molécula. Isso significa que uma determinada molécula vai absorver se o seu momento de dipolo oscilar com a mesma frequência da radiação incidente [80–82]. Na prática, esta situação produzirá um modo ativo no espectro infravermelho, correspondendo à transição entre dois níveis vibracionais. A variação de energia para as transições entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado da maioria dos modos vibracionais corresponde à energia de radiação no espectro infravermelho médio (400 a 4000 cm<sup>-1</sup>) [82]. Portanto, observando-se os espectros infravermelho de diversos materiais é possível associar as bandas de absorção (ou emissão) à determinadas vibrações, e destas, associar-se a tipos específicos de unidades moleculares (mais detalhes sobre a técnica é fornecida no apêndice B). Na presente tese, em particular, a espectroscopia no infravermelho será utilizada para auxiliar no entendimento dos constituintes dos materiais fósseis, como começaremos a discutir nessa seção.

Os espectros infravermelhos das conchas fósseis (Figura 25) mostram um pico

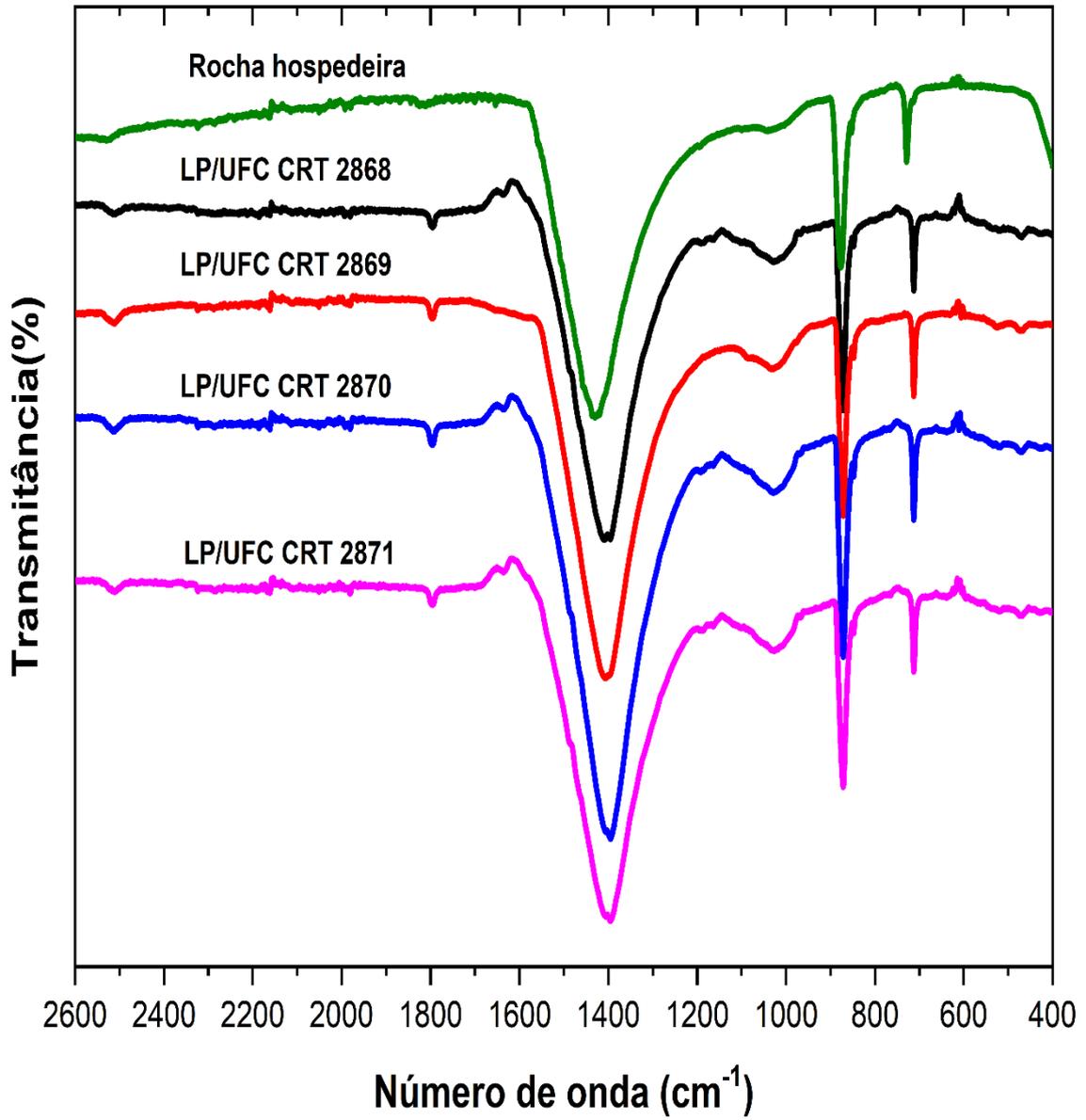
intenso em cerca de  $1395\text{ cm}^{-1}$ , o que pode ser atribuído aos modos de estiramento antissimétrico ( $\nu_3$ ) da ligação C – O na molécula de  $\text{CO}_3^{2-}$  do mineral calcita [83]. As bandas que aparecem nos espectros FTIR de conchas fósseis são descritos na Tabela 4 e estão associados principalmente aos modos vibracionais da calcita. A presença de bandas infravermelho intensas em torno de  $1405\text{ cm}^{-1}$  pode estar associada à calcita [32], como já foi verificado em diversos estudos de paleometria, incluindo o estudo de um dinossauro terópoda, retirado da Formação Ipubi [54], ou de um caule fossilizado da Formação Crato [55], ou ainda de um fóssil da *Brachyphyllum castilhoi*, obtido da Formação Ipubi [56], apenas para citar alguns poucos exemplos já estudados no Laboratório de Espectroscopia Vibracional do Departamento de Física da UFC. Os picos em  $711\text{ cm}^{-1}$ ,  $871\text{ cm}^{-1}$ ,  $1796\text{ cm}^{-1}$  e outro pico em torno de  $2515\text{ cm}^{-1}$  também podem ser atribuídos à calcita [56,77,84–86]. De fato, o pico  $711\text{ cm}^{-1}$  pode ser classificado como uma deformação simétrica do  $\text{CO}_3^-$ , uma possível classificação para o modo associado à vibração em  $871\text{ cm}^{-1}$  é a deformação antissimétrica do  $\text{CO}_3^-$ , enquanto que a banda em  $2515\text{ cm}^{-1}$  refere-se a um modo de combinação [77]. A calcita, com estrutura trigonal (R-3c), é a estrutura mais estável do carbonato de cálcio quando comparado com a aragonita, que cristaliza-se numa estrutura ortorrômbica (Pnma). A existência ou não das duas fases do carbonato de cálcio é uma informação relevante. De fato, sabe-se que mesmo a calcita sendo mais estável termodinamicamente para uma grande gama de temperaturas, a aragonita pode formar-se a partir de soluções aquosas em temperaturas mais elevadas. No caso aqui em estudo, todas as técnicas indicam a presença de calcita, mas nenhuma evidência da existência da aragonita.

Os espectros infravermelhos de conchas fósseis também mostram bandas fracas em torno de  $1023\text{ cm}^{-1}$  e  $470\text{ cm}^{-1}$  atribuídas a vibrações de estiramento Si – O do mineral de quartzo [18,78,87]. De fato, num estudo realizado em troncos fósseis da Bacia de Parnaíba observou-se através de espectroscopia infravermelho bandas em torno de  $460 - 470\text{ cm}^{-1}$  que foram atribuídas a dobramento Si – O, enquanto que bandas de estiramento foram registradas entre  $1007$  e  $1165\text{ cm}^{-1}$  [18]. As bandas fracas provavelmente indicam o baixo teor de fases de silicato nas amostras fósseis. O espectro infravermelho da rocha hospedeira tem bandas em cerca de  $728\text{ cm}^{-1}$ ,  $876\text{ cm}^{-1}$  e  $1430\text{ cm}^{-1}$  que são característicos do mineral dolomita. Há ainda picos com fracas intensidades, dois dos quais podem ser associados com a calcita, identificados em  $1820$  e em  $2524\text{ cm}^{-1}$ , e outro pico fraco em torno de  $1023\text{ cm}^{-1}$  que pode ser atribuída ao quartzo [78]. No que diz respeito à calcita, obviamente, a vibração em  $2524\text{ cm}^{-1}$  não deve ser associada a um modo normal, mas sim a uma vibração de combinação. No caso específico da

banda em  $2524\text{ cm}^{-1}$  ela deve estar associada a uma vibração do tipo  $2\nu_2 + \nu_4$ , conforme sugestão da Ref. [78]. Já a banda em  $1820\text{ cm}^{-1}$  pode ser associada a uma vibração de combinação do tipo  $\nu_1 + \nu_4$ . Além disso, em outras situações também foi possível observar-se um modo de combinação adicional associado à calcita, variando entre  $2873$  e  $2923\text{ cm}^{-1}$ , que foi identificado como uma vibração  $3\nu_3$ . Essa informação pode ser relevante para o estudo de fósseis contendo calcita que possuam espectros infravermelhos com vibrações acima de  $2500\text{ cm}^{-1}$ , embora no caso específico do nosso trabalho a banda associada à vibração  $3\nu_3$  não tenha sido observada de forma clara.

A vibração em  $1023\text{ cm}^{-1}$ , como comentado, associa-se ao quartzo. Ele é a estrutura cristalina mais comum entre os cristais de  $\text{SiO}_2$ . Nas condições de temperatura e pressão atmosférica, ou próximas delas, a forma mais ordinária do  $\text{SiO}_2$  é o  $\alpha$ -quartzo. Ele se cristaliza numa estrutura trigonal, com dois possíveis grupos espaciais, o  $P3_121$  ( $D_3^4$ ) ou o  $P3_221$  ( $D_3^6$ ), dependendo se ele possui quiralidade à direita ou à esquerda (ela pode ser descoberta observando-se a direção da luz plano polarizada que passa pelo cristal). Os dois grupos são enantiomorficamente relacionados, de tal modo que suas estruturas possuem quiralidades opostas. Na natureza, a quantidade de cristais que crescem com os dois grupos espaciais é aproximadamente a mesma [136]. Acima de  $846\text{ K}$ , ou  $573\text{ °C}$ , à pressão atmosférica, o  $\alpha$ -quartzo sofre uma transição de fase para o  $\beta$ -quartzo, com as seguintes mudanças de grupos espaciais com simetrias hexagonais:  $P3_121 \rightarrow P6422$  ( $D_6^5$ ) e  $P3_221 \rightarrow P6_222$  ( $D_6^4$ ). Outros polimorfos do óxido de silício também podem ser encontrados na natureza como a cristobalita, a tridimita, a coesita e a stishovita, embora nenhuma delas tenha sido vislumbrada nas conchas fósseis desse trabalho.

Figura 25 – Espectros FTIR das conchas fósseis e da rocha matriz da Formação Jandaíra.



Fonte. Elaborada pelo autor.

Tabela 4 – Tentativa de atribuição dos modos vibracionais das conchas fósseis por FTIR.

| Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) | ase Química | Atribuição                                 | Referência |
|------------------------------------|-------------|--|------------|
| 470                                | Quartzo     | Estiramento Si – O                         | [18,78,87] |
| 711                                | Calcita     | Deformação simétrica CO <sub>3</sub>       | [79]       |
| 728                                | Dolomita    | Deformação simétrica CO <sub>3</sub>       | [77,78]    |
| 876                                | Dolomita    | Deformação antissimétrica CO <sub>3</sub>  | [77,78]    |
| 1430                               | Dolomita    | Estiramento antissimétrico CO <sub>3</sub> | [77,78]    |
| 871                                | Calcita     | Deformação antissimétrica CO <sub>3</sub>  | [77]       |
| 1023                               | Quartzo     | Estiramento Si – O                         | [18,78,87] |
| 1395                               | Calcita     | Estiramento antissimétrico C – O           | [83]       |
| 1405                               | Calcita     | Estiramento antissimétrico C – O           | [83]       |
| 1796                               | Calcita     | $\nu_1 + \nu_4$                            | [77]       |
| 2515                               | Calcita     | $2\nu_2 + \nu_4$                           | [77]       |

Fonte. Elaborada pelo autor.

#### ***4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão de energia de raios – X (EDS)***

A microscopia eletrônica de varredura é outra técnica que pode ser utilizada com bons resultados no campo da paleometria. Nessa técnica o material a ser observado ou analisado é atingido por um feixe de elétrons, em vez de fótons na região do visível, como ocorre na microscopia óptica convencional; da interação dos elétrons com a amostra é que a imagem é obtida. Na verdade, da interação dos elétrons com a amostra, são emitidos vários tipos de radiação como os raios-X, os elétrons retroespalhados, os elétrons secundários, os elétrons Auger, fótons, etc. Dependendo do tipo de radiação captado por um detector específico, pode-

se obter a imagem e a topografia da superfície da amostra, a sua composição, alguns aspectos estruturais, entre outros. Os elétrons secundários, em particular, fornecem uma imagem da superfície da amostra e normalmente é essa imagem que é oriunda do MEV. Para manipular esses elétrons no microscópio, uma série de lentes eletromagnéticas são utilizadas, e tal como as lentes de vidro dos microscópicos ópticos, apresentam astigmatismo, aberração esférica e aberração cromática, que precisam ser corrigidas de alguma maneira, daí, parte da sofisticação do equipamento [137].

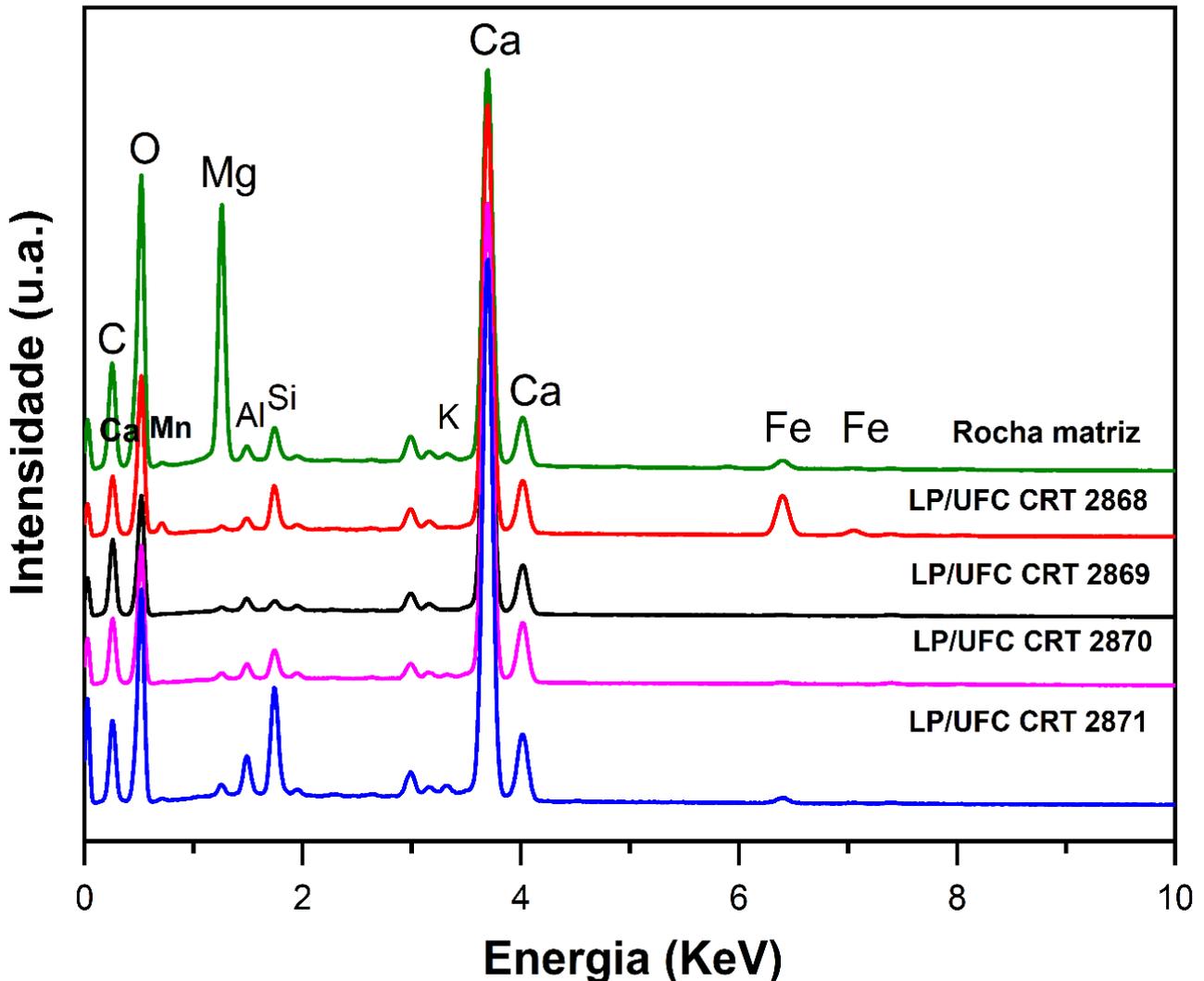
Os elétrons primários que saem do canhão de elétrons do MEV através de interações com a amostra pode retornar como um elétron chamado de retroespalhado. Os elétrons primários podem ionizar a amostra, produzindo assim os elétrons secundários; geralmente a produção dos elétrons secundários se dá próximo da superfície da amostra. Quando os elétrons primários arrancam os elétrons secundários, eles deixam um vazio em uma das camadas dos átomos de tal forma que um elétron de uma camada superior o preenche, ocorrendo assim a emissão de um quantum de energia com o comprimento de onda característico dos raios-X, sendo característico dos respectivos elementos químicos que os produziram (essa é a origem da técnica EDS). Na verdade, existem vários outros fenômenos, mas esses citados são apenas para se dar uma ideia geral da física envolvida no equipamento. Em suma, trata-se da interação entre uma entidade cuja descrição requer o uso da teoria quântica com elétrons do material que de uma forma geral, necessitam da teoria quântica para explicar a interação [137].

A técnica de EDS e a microscopia eletrônica de varredura já têm sido aplicadas com bastante sucesso no estudo de fósseis, em particular, no que diz respeito aqueles oriundos da Chapada do Araripe e de suas diversas formações. As técnicas EDS e MEV combinadas foram particularmente úteis, por exemplo, no trabalho da Ref. [57]. A partir dessa análise foi possível identificar um evento raro de fossilização na Bacia Sedimentar do Araripe envolvendo o sulfeto de zinco e a hidroxiapatita. Na pesquisa relacionada às conchas fósseis e da rocha matriz da Formação Jandaíra, o estudo de MEV e EDS desempenhou um papel importante, conforme descrição a seguir.

Os espectros EDS das quatro conchas fósseis (LP/UFC CRT 2868, LP/UFC CRT 2869, LP/UFC CRT 2870 e LP/UFC CRT 2871) juntamente com a rocha hospedeira são mostrados na Figura 26. A rocha hospedeira mostra claramente a presença de Ca como o elemento principal junto com o sinal da presença dos elementos O, C, Mg, Fe, Si, Al, K e Mn,

embora se saiba que esta técnica não é a melhor para o estudo do carbono. A alta abundância de Ca é abrangente, pois estas rochas foram depositadas em uma plataforma carbonática marinha durante o Cretáceo. As quatro amostras de conchas fósseis também mostram espectros EDS com altas concentrações de Ca juntamente com outros elementos como O, C, Mg, Si, Al e Fe.

Figura 26 – Espectros EDS da rocha matriz e das conchas fósseis da Formação Jandaíra.



Fonte. Elaborada pelo autor.

A Tabela 5 mostra o percentual dos elementos presentes nas conchas fósseis, em que Ca, C e O são os principais elementos presentes nas amostras, enquanto Mg, Si, Al e Fe estão presentes em pequenas quantidades. Esse resultado corrobora com os resultados das análises Raman, infravermelho e DRX, o que confirma a presença de cálcio associado ao carbonato como constituintes dominantes nas amostras, juntamente com o magnésio. Isso também corrobora com a presença do Si na forma de quartzo, encontrado na análise de DRX.

Tabela 5 – Composições elementares (% em peso) de quatro conchas fósseis

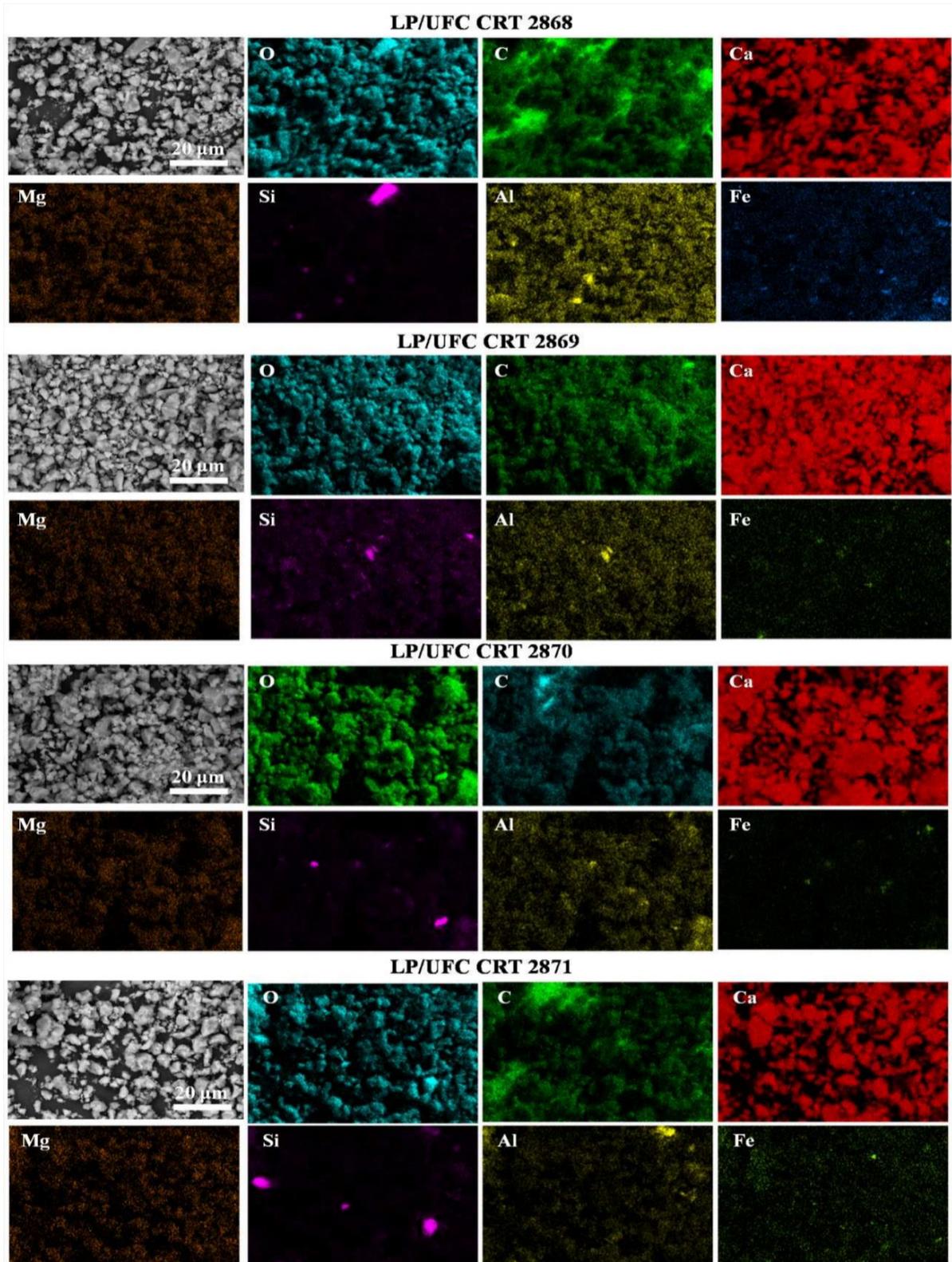
| Elementos | LP/UFC<br>CRT 2868 | LP/UFC<br>CRT 2869 | LP/UFC<br>CRT 2870 | LP/UFC<br>CRT 2871 |
|-----------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| O         | 47,5               | 51,9               | 52,2               | 48,9               |
| C         | 27,1               | 15,5               | 16,7               | 23,4               |
| Ca        | 22,6               | 30,6               | 28,8               | 24,7               |
| Mg        | 0,3                | 0,3                | 0,3                | 0,3                |
| Si        | 1,3                | 0,8                | 1,0                | 1,7                |
| Al        | 0,7                | 0,6                | 0,5                | 0,6                |
| Fe        | 0,4                | 0,4                | 0,4                | 0,4                |
| K         | —                  | —                  | —                  | —                  |
| Mn        | —                  | —                  | —                  | —                  |

Fonte. Elaborada pelo autor.

A exatidão da análise quantitativa de EDS pode ser afetada pelo fato de que a amostra é irregular e como a fita de carbono foi usada na técnica de preparação da amostra, uma contribuição adicional na contagem de carbono pode aparecer. Portanto, podemos entender nosso estudo sobre medições de EDS como fornecendo um quadro qualitativo sobre os elementos químicos presentes nas amostras fósseis.

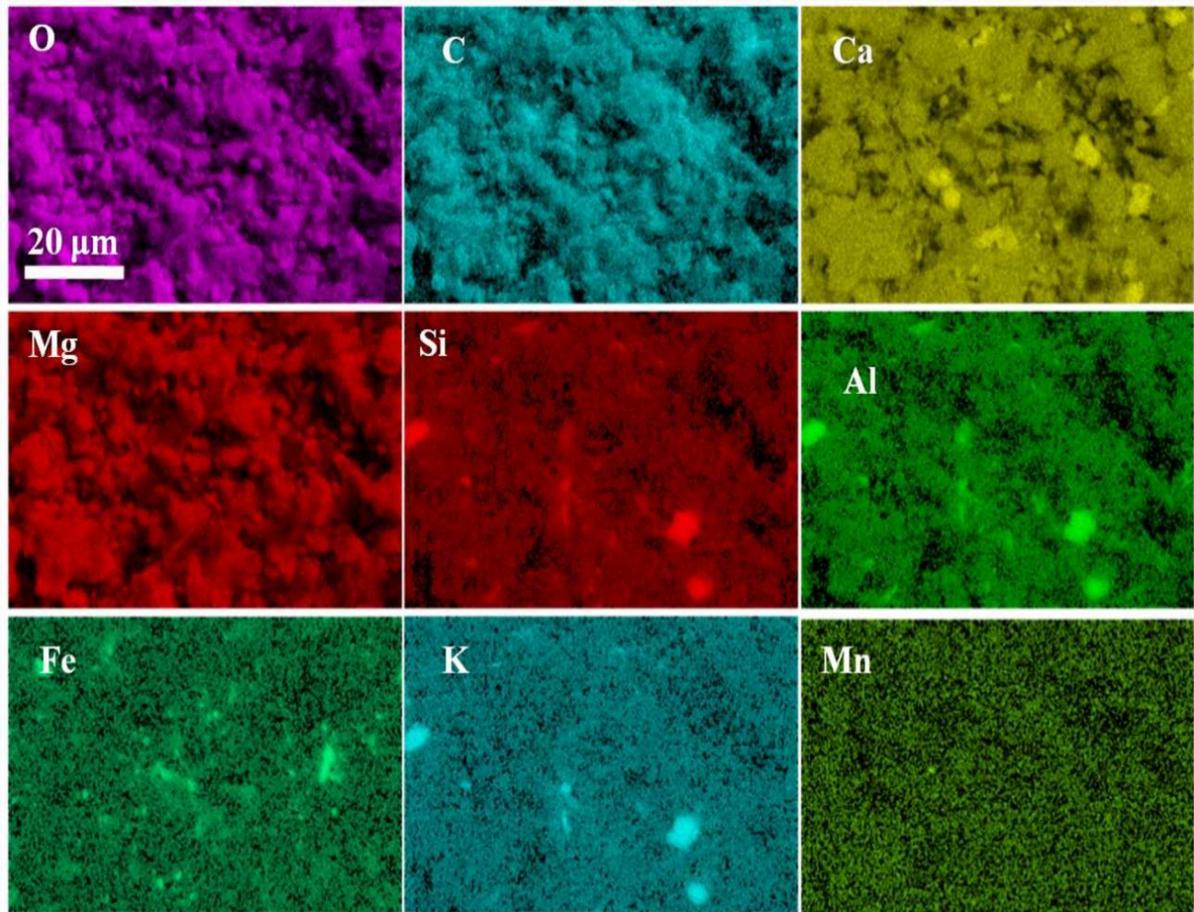
Juntamente com a presença esperada de Ca, O, C, Mg e O, foi detectada a presença de Fe e O em toda a amostra, além disso, K e Mn foram detectados na rocha hospedeira. Como nenhuma outra evidência desses elementos foi encontrada em outras análises, uma investigação adicional foi feita através da realização de um mapeamento elementar dos elementos constituintes de todas as amostras (conchas fósseis e rocha hospedeira) em uma área representativa com campo horizontal de 82,9  $\mu\text{m}$ . A Figura 27 representa o mapeamento elementar de Ca, O, C, Mg, Si, Al e Fe para quatro conchas fósseis junto com sua imagem *back-scattering electrons* (BSE), ou elétrons retroespalhados, enquanto a Figura 28 representa o mapeamento elementar de Ca, O, C, Mg, Si, Al, Fe, Mn e K para a rocha hospedeira.

Figura 27 – Imagens MEV (*BSE*) de LP/UFC CRT 2868, LP/UFC CRT 2869, LP/UFC CRT 2870 e LP/UFC CRT 2871 juntamente com o mapeamento elemental de seus elementos químicos (O, C, Ca, Mg, Si, Al e Fe).



Fonte. Elaborada pelo autor.

Figura 28 – Mapeamento elementar dos elementos (O, C, Ca, Mg, Si, Al, Fe, K e Mn) da rocha hospedeira.



Fonte. Elaborada pelo autor.

Para todos os fósseis (Figura 27), os elementos Ca, O, C e Mg estão bem distribuídos. O carbono apresenta variação ocasional de intensidade; percebe-se que se trata da exposição esporádica da fita de carbono. Acrescente-se que esta técnica não é a mais adequada para se medir o elemento com precisão. Em geral, os resultados confirmam a DRX e as espectroscopias Raman e infravermelho indicando a presença primária de calcita e da dolomita. O mapeamento de Al se sobrepõe ao do Si, do qual se pode supor a presença de Al como aluminossilicato, enquanto partes ricas em Si (livre de Al) são detectadas, sobrepondo-se a regiões ricas em O (intensidade aumentada no O – map), confirmando, conseqüentemente, a fase de quartzo. A presença esporádica de Fe também pode ser detectada, o que pode ser devido ao óxido de ferro presente na concha, que de outra forma não é detectado por outros métodos, provavelmente devido à sua concentração muito baixa. No caso da rocha hospedeira, o mapeamento de Ca, O, C e Mg é contínuo, com uma ocasional região de alta intensidade para Ca. Os mapeamentos de Al e Si quase se sobrepõem ao de K e à ausência de Ca, nessas regiões.

Isso pode explicar o fato da fase quartzo não ser observada no DRX da rocha hospedeira, mas sim a presença de vibração da ligação Si – O na banda do infravermelho, uma vez que o Si está presente como aluminossilicato. A presença de Fe permaneceu baixa e esporádica. Por fim, acrescenta-se que nenhum elemento adicional foi verificado, como por exemplo, o flúor, que fora observado em um fóssil de outra bacia próxima à Formação Potiguar da qual a Formação Jandaíra pertence, no caso, a Bacia do Araripe, em uma pesquisa sobre um espécime de camarão. Utilizando MEV com elétrons retroespalhados, os autores da Ref. [57] verificaram a presença do F que estaria associado à hidroxiapatita substituída por flúor formando o composto  $[Ca_5(PO_4)_3(OH_{(1-x)}F_x)]$ . Entretanto, tal substância não foi apreendida no nosso estudo para presente fóssil da Formação Jandaíra.

#### ***4.1.5 Discussões envolvendo as conchas fósseis da Formação Jandaíra***

As conchas fósseis aqui estudadas fazem parte da rica fauna de moluscos registrada na Formação Jandaíra. *Tylostoma* foram predadores que certamente desempenharam um papel importante na paleoecologia do Mar de Tétis durante o Cretáceo. A maioria desses moluscos tem hábito endobentônico, ou seja, viviam enterrados no sedimento. Essencialmente, esse hábito sugere um sistema deposicional de alta energia. Assim, essa comunidade concha-fóssil indica uma afinidade tipicamente marinha por energia, oxigenação e organismos que toleram altas oscilações na salinidade [16].

O conjunto de técnicas de alta resolução empregadas neste estudo revelou minerais carbonáticos como os principais constituintes das amostras. Os espectros de EDS mostram que tanto as amostras fósseis quanto as rochas hospedeiras contêm altas concentrações de Ca. O alto teor de carbonato é esperado uma vez que a Formação Jandaíra representa uma plataforma marinha rasa com intensa precipitação de carbonato de cálcio [88]. Os difratogramas de raios – X das conchas fósseis mostraram o mineral calcita como o componente dominante. No entanto, o difratograma de raios-X da rocha hospedeira mostra a dolomita como o mineral carbonático dominante. Além disso, o quartzo foi observado em amostras de rocha hospedeira e conchas fósseis. O quartzo identificado nas amostras pode ser explicado por episódios de aporte siliciclástico na plataforma predominantemente carbonática da Formação Jandaíra. Os sedimentos continentais (terrígenos) podem ser transportados em suspensão nas águas fluviais atingindo o ambiente marinho raso. Por outro lado, apenas bandas associadas a carbonatos foram identificadas nos espectros Raman. As amostras LP/UFC CRT 2868, LP/UFC CRT 2869, LP/UFC CRT 2870 e LP/UFC CRT 2871 apresentaram espectros Raman semelhantes, nos quais a calcita é a fase dominante. No entanto, a rocha hospedeira exibe picos associados à

dolomita como fase principal, em vez da calcita. A semelhança dos espectros Raman de conchas fósseis sugere fortemente que esses fósseis experimentaram um processo de fossilização semelhante durante a fossilização

O carbonato de cálcio está presente nas conchas e esqueletos de muitos grupos de organismos nos dias de hoje [89]. A maioria das espécies de gastrópodes vivos e outros moluscos são constituídos por uma massa orgânica envolta por uma carapaça resistente, geralmente composta de aragonita [89]. Adicionalmente, os gastrópodes vivos dos dias de hoje podem incorporar elementos em suas conchas em quantidades relativas às concentrações químicas ou propriedades físicas da água do mar circundante [90,91]. Esperava-se que os espécimes de *Tylostoma* mantivessem as mesmas características biológicas durante o Cretáceo Superior. No entanto, nossos dados mostram que as conchas são predominantemente compostas de calcita, embora não conheçamos nenhum gastrópode recente cujas conchas sejam exclusivamente calcíticas [89]. A calcita (com estrutura trigonal) e a aragonita (com estrutura ortorrômbica) são polimorfos do carbonato de cálcio, onde a aragonita é instável à temperatura e pressão padrão, conforme já comentado na seção 4.1 dessa tese. Portanto, essa última tende a se converter em calcita ao longo do tempo geológico. Isso significa que a calcita é mais estável e tende a prevalecer no registro fóssil [92].

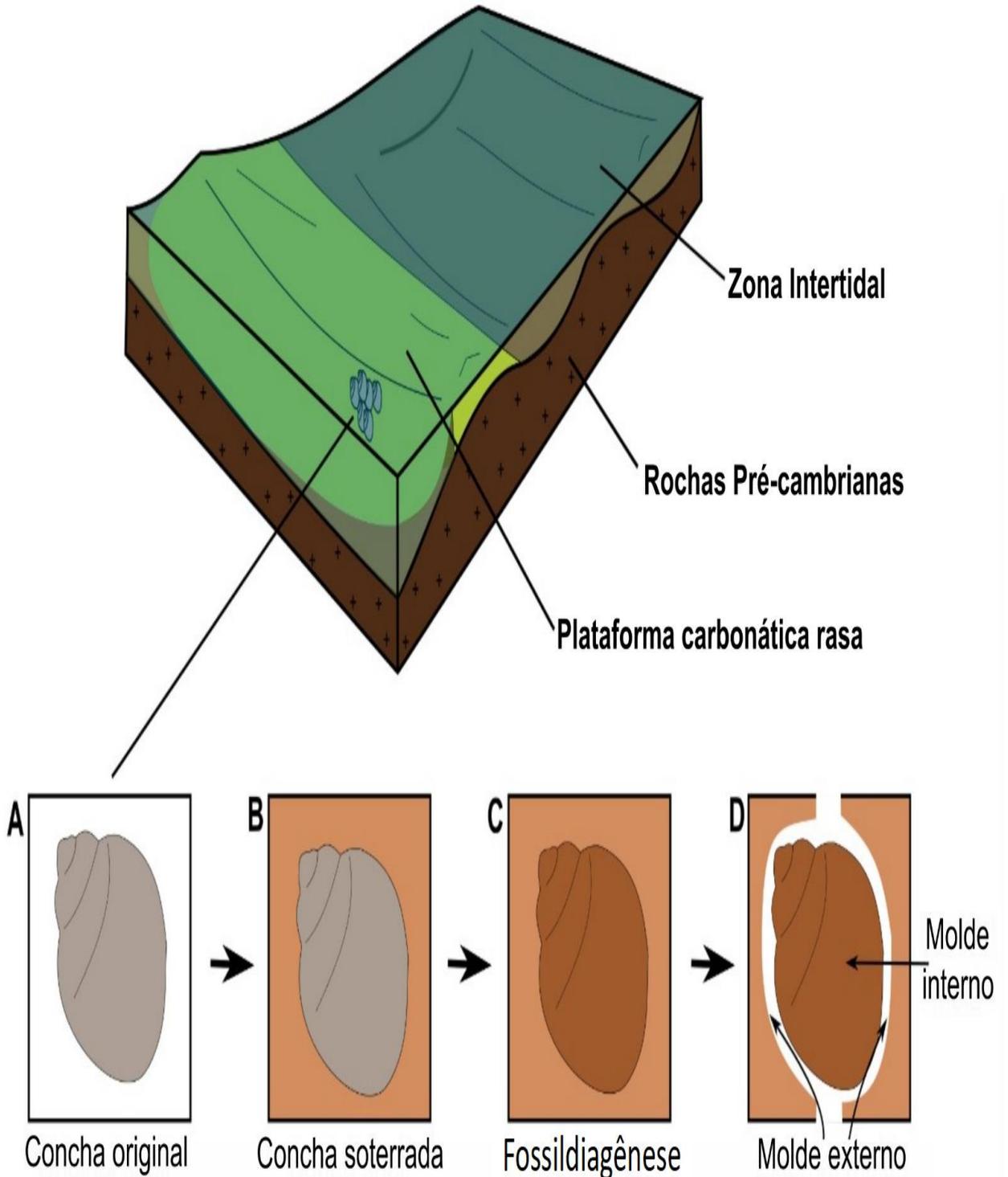
Aqui, as conchas fósseis de *Tylostoma* aparecem como uma massa litificada tridimensional (3D) de sedimentos que preencheu o interior da concha do animal, o que significa que as amostras representam moldes internos. Normalmente, os moldes internos são a forma mais comum em que as conchas aparecem no registro fóssil. Um molde é a marca deixada pela concha no sedimento circundante. Os moldes podem ser divididos em internos ou externos [93]. Quando um pesquisador remove uma concha da rocha, um molde externo é deixado para trás. Um molde externo é um molde na parte externa da casca. Os moldes internos, por outro lado, são moldes da parte inferior da casca. O molde interno se forma quando um animal com concha é enterrado em sedimentos moles. Em muitos casos, os processos naturais destroem os restos orgânicos originais do corpo ao longo do tempo. Depois que o animal se decompõe, o sedimento preenche o interior de sua concha. Eventualmente, este sedimento pode endurecer. Mais tarde, a casca inalterada pode ser dissolvida por águas subterrâneas ácidas. Tudo o que resta é a forma impressa em 3D do organismo no sedimento. Este processo revela a aparência do interior dos organismos de concha. As amostras LP/UFC CRT 2868, LP/UFC CRT 2869, LP/UFC CRT 2870 e LP/UFC CRT 2871 representam moldes internos e possuem calcita como fase principal.

Nossos resultados são distintos de outros obtidos de diferentes assembléias fósseis. No geral, a composição mineral do molde interno é bastante semelhante à rocha hospedeira [94–96]. No entanto, nossos dados mostram uma diferença peculiar entre a mineralogia dos fósseis e sua rocha hospedeira. Nesse contexto, a hipótese para explicar os resultados acima é a infiltração de sedimentos calcíticos nas conchas, sedimentos endurecidos formando os moldes internos. Esta hipótese implicaria também uma composição calcítica da rocha matriz. No entanto, a composição dolomítica da rocha matriz obscurece esta hipótese. Alternativamente, a composição calcítica pode ser atribuída à dissolução das cascas. Conforme discutido aqui, é provável que as conchas de *Tylostoma* tivessem uma composição calcítica devido à transformação da aragonita (típica dos gastrópodes) em calcita [89]. Assim, a dissolução das conchas durante a diagênese, ou mesmo na pós-diagênese, pode dissolver e induzir a reprecipitação da calcita adjunta ao sedimento que compõe o molde interno.

Nossos resultados indicam que as conchas fósseis da Formação Jandaíra provavelmente seguiram um processo de preservação diagenética semelhante (Figura 29). Após a morte e decomposição das partes moles do corpo dos gastrópodes, o espaço vazio deixado foi preenchido com sedimentos circundantes [97]. Posteriormente, a compactação do sedimento imprimiu o molde interno do organismo.

Concluindo, as técnicas físicas aplicadas ao estudo de materiais, espectroscopias Raman e infravermelho, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura foram fundamentais para se determinar o processo de fossilização de fósseis de gastrópodes os quais haviam poucos estudos realizados até o presente momento.

Figura 29 – Percursos hipotéticos de conchas fósseis durante sua fossildiagênese, resumidos em uma representação ambiental simplificada da Formação Jandaíra durante o Cretáceo. **a**, o animal morre e seus tecidos moles decaem lentamente. **b**, depois que o animal se decompõe, o sedimento preenche o interior de sua concha. **c**, o sedimento dentro e fora da concha endurece durante a fossildiagênese. Além disso, é provável que a casca tenha se dissolvido nessa fase. **d**, a casca é recuperada como um molde interno.



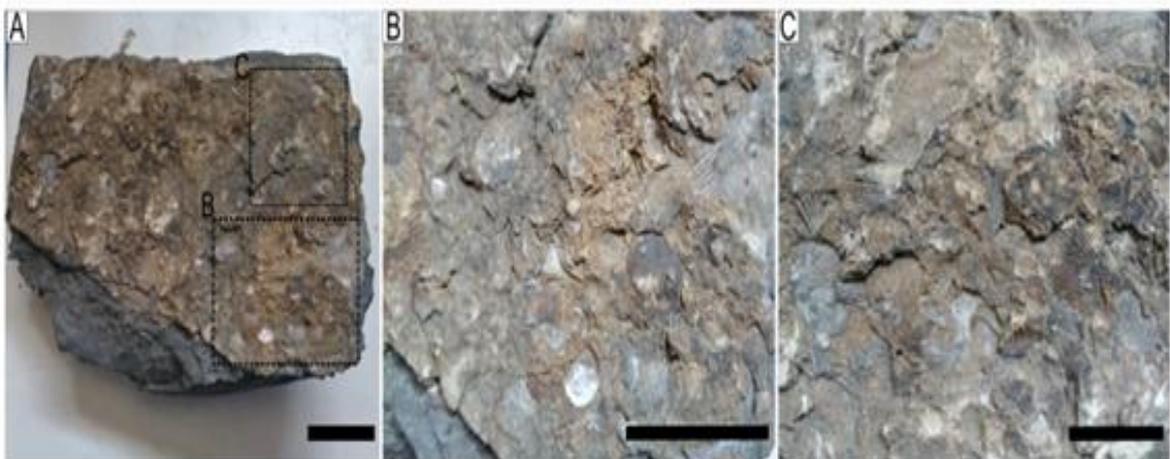
Fonte. Elaborada pelo autor.

## 4.2 ESTUDO ENVOLVENDO BRAQUIÓPODES FÓSSEIS DA FORMAÇÃO ITAITUBA, NO PARÁ

Braquiópodes são animais marinhos que passam a vida pregados ao solo, sendo os seus primeiros vestígios reportados como sendo do Período Pré-Cambriano. No auge da biodiversidade, acredita-se que tenham existido cerca de 20 diferentes ordens de braquiópodes. Os estudos também apontam que destas, apenas sete ordens conseguiram sobreviver à grande extinção de espécies (*Great Dying*) no fim da era Paleozóica (ou limite entre os períodos Permiano e Triássico) e mais duas delas desapareceram durante o período Jurássico. O estudo dos fósseis desses animais é muito importante, portanto, para se entender a evolução da vida no oceano do nosso planeta e tentar entender as condições eventuais que permitiram a existência e desaparecimento de muitos desses animais.

Nessa segunda parte da tese apresentaremos uma pesquisa realizada com braquiópodes fósseis. Os braquiópodes fósseis aqui estudados formam uma camada fossilífera no topo de uma placa rochosa dominada por carbonatos intercalados com siltitos ricos em matéria orgânica. O objetivo dessa parte do trabalho é, portanto, a caracterização através de técnicas experimentais físicas dos braquiópodes fósseis (Figura 30) coletados na Bacia do Amazonas, mais especificamente na Formação Itaituba – PA. Para isso serão apresentadas medidas de difração de raios-X, espectroscopia Raman, fluorescência de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva realizadas nos fósseis de diversos braquiópodes.

Figura 30 – Braquiópodes fósseis da Formação Itaituba, Bacia do Amazonas. A, Pavimentação dos braquiópodes da pedra Caltarém, Monte Alegre, estado do Pará, Brasil. B, Detalhes da legenda B em A, barra de escala = 2 cm. Detalhes da legenda C em A, barra de escala = 1 cm.



Fonte. Elaborada pelo autor.

#### **4.2.1 Difração de raios-X (DRX)**

As Figuras 31 e 32 mostram os difratogramas de raios X dos braquiópodes fósseis e da matriz rochosa da Formação Itaituba, respectivamente. O difratograma de raios X dos braquiópodes fósseis mostra quatro compostos: calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), anortita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) e olivina com fórmula química  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_4$ . O difratograma de raios-X da matriz rochosa consiste em quartzo, calcita, albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) e aluminossilicato de sódio ( $\text{AlNa}_{12}\text{SiO}_5$ ).

Com o refinamento de Rietveld, comparamos as medidas de difração de raios X das amostras fósseis e da matriz rochosa com os padrões de difração dos arquivos de informações cristalográficas dos minerais: calcita (PDF número: 01-085-1108), quartzo (PDF número: 01-087-2096), olivina (PDF número: 00-003-0195), anortita (PDF número: 00-041-1486), albita (PDF número: 01-072-1245) e aluminossilicato de sódio (PDF número: 01-074-1787). Os parâmetros de rede dos minerais e os volumes das células unitárias foram obtidos através do refinamento de Rietveld das amostras envolvendo o braquiópode fóssil e sua rocha matriz, conforme exhibe a Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros de rede e volumes das células unitárias obtidos por refinamento Rietveld das amostras de braquiópode fóssil e de sua rocha matriz.

| Amostra            | a (Å)   | b (Å)    | c (Å)    | v (Å <sup>3</sup> ) | Mineral                   |
|--------------------|---------|----------|----------|---------------------|---------------------------|
| Braquiópode fóssil | 4,91337 | 4,91337  | 5,40503  | 113,002             | Quartzo                   |
|                    | 6,36636 | 6,36636  | 6,36636  | 113,100             | Calcita                   |
|                    | 8,17695 | 12,89273 | 14,18362 | 1343,996            | Anortita                  |
|                    | 4,97925 | 10,26474 | 5,98152  | 294,004             | Olivina                   |
| Rocha matriz       | 4,91329 | 4,91329  | 5,40469  | 112,992             | Quartzo                   |
|                    | 6,36279 | 6,36279  | 6,36279  | 121,984             | Calcita                   |
|                    | 8,10478 | 12,79363 | 7,16771  | 661,382             | Albita                    |
|                    | 9,99564 | 9,99564  | 9,99564  | 998,692             | Aluminossilicato de sódio |

Fonte. Elaborada pelo autor.

De acordo com o refinamento da amostra fóssil e da matriz rochosa, a fase principal para os braquiópodes fósseis é o quartzo, seguida por uma fase secundária de calcita, anortita e olivina. Quanto à matriz rochosa, as principais fases são quartzo e calcita com fases secundárias de albita e aluminossilicato de sódio. A Tabela 7 mostra a quantificação de fases para a amostra fóssil, bem como para a amostra de rocha hospedeira. A calcita tem uma estrutura trigonal do tipo  $R-3c$  [72] e o quartzo pertence à estrutura trigonal  $P3_221$  [66], conforme já discutido na seção anterior. Além disso, calculamos a porcentagem de cristalinidade da amostra fóssil, obtendo 85% de fase cristalina e 15% de fase amorfa.

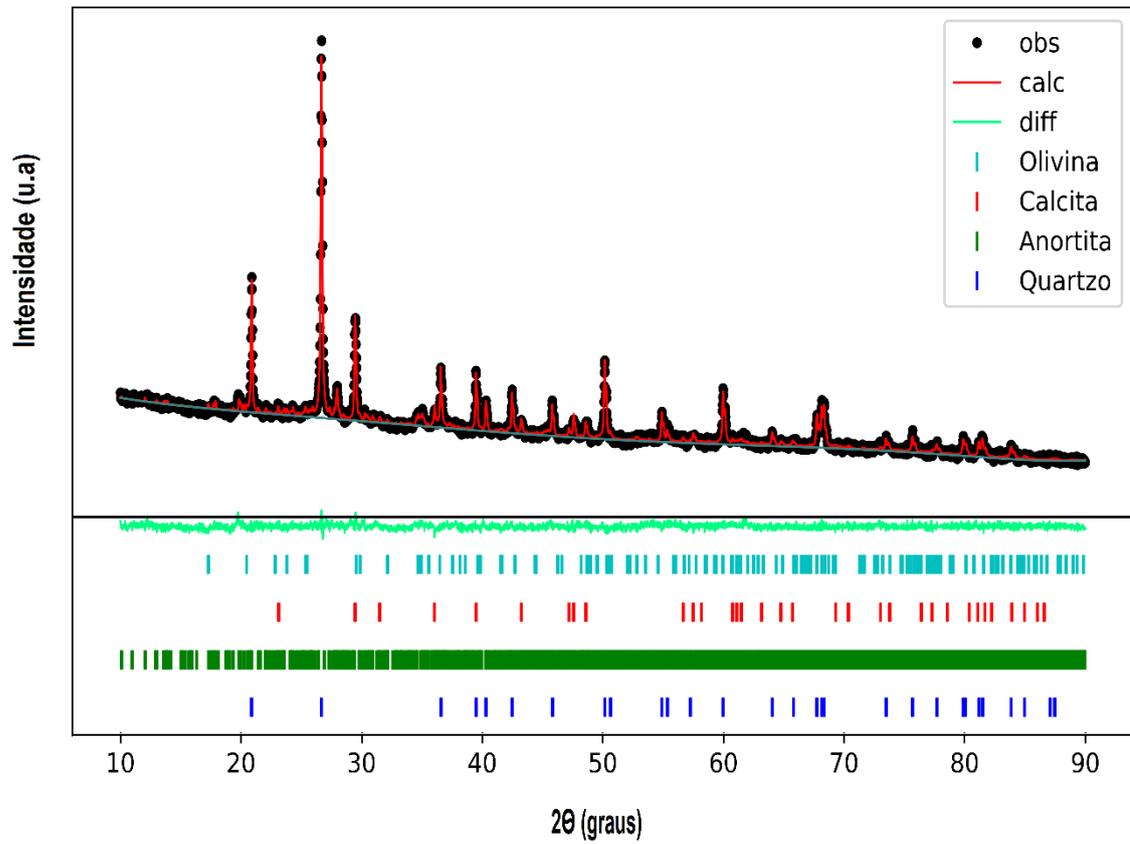
Tabela 7 – Quantificação das fases para as amostras de braquiópode fóssil e de sua matriz rochosa.

| Amostra            | Quartzo | Calcita | Anortita | Olivina | Albita | Aluminossilicato de sódio |
|--------------------|---------|---------|----------|---------|--------|---------------------------|
| Braquiópode fóssil | 74,2 %  | 11 %    | 13,4 %   | 1,4 %   | —      | —                         |
| Rocha matriz       | 38,3 %  | 38,4 %  | —        | —       | 21,1 % | 1,7 %                     |

Fonte. Elaborada pelo autor.

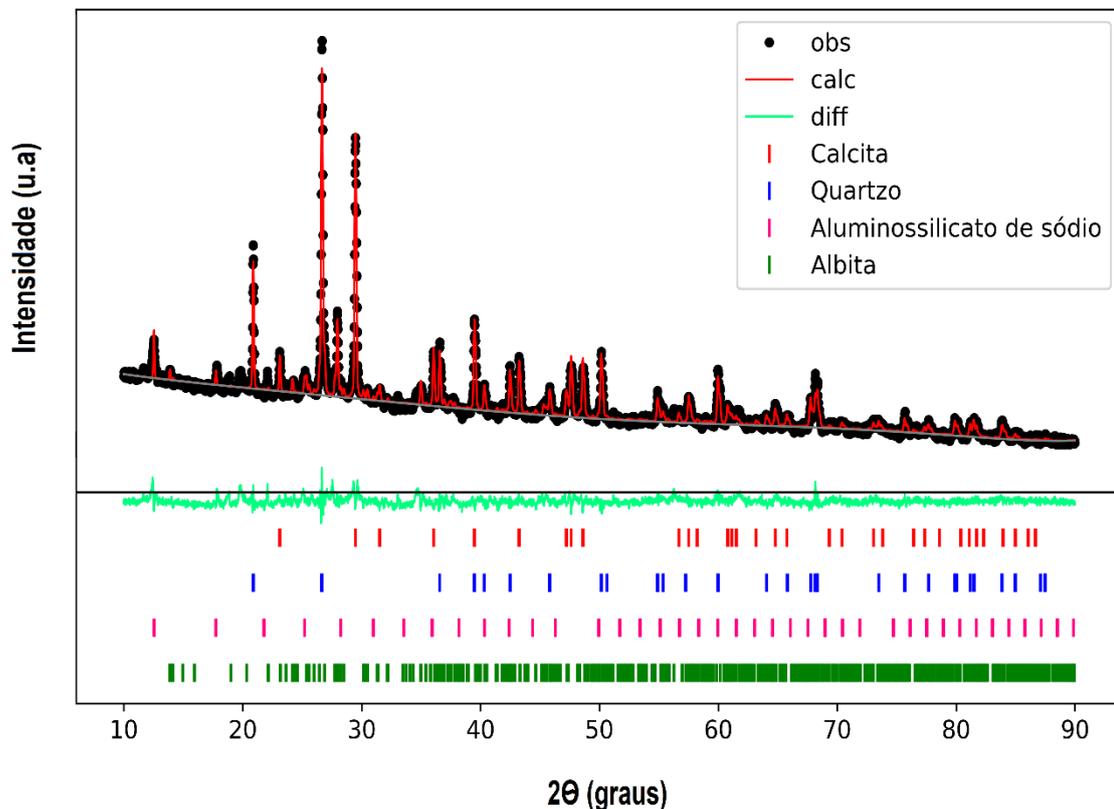
Embora a olivina seja uma fase secundária, se constituindo praticamente em um traço no fóssil de braquiópode, ela é uma importante constituinte da crosta terrestre. De fato, a olivina, o silicato de magnésio e ferro – consiste numa solução sólida em que a razão Fe/Mg determina o tipo do mineral; ela pode variar desde a forsterite ( $Mg_2SiO_4$ ), quando a solução não possui ferro, até a faialite ( $Fe_2SiO_4$ ), que é o extremo do outro lado, no qual o magnésio está ausente [138].

Figura 31 – Difratoograma de raios-X de uma amostra de braquiópodes fósseis, onde a escala de intensidade está em raiz quadrada.



Fonte. Elaborada pelo autor.

Figura 32 – Difratoograma de raios-X de uma amostra de rocha matriz, onde a escala de intensidade está em raiz quadrada.



Fonte. Elaborada pelo autor.

#### 4.2.2 Espectroscopia Raman

A Figura 34 mostra os espectros Raman dos braquiópodes fósseis da Formação Itaituba em três pontos diferentes da amostra fóssil, bem como a Figura 33 exibe uma fotografia da peça onde foram realizadas medidas Raman, destaca - se que cada medida foi feita num ponto de uma determinada região. O espectro A apresenta bandas relacionadas ao mineral quartzo, especificamente em torno de  $135\text{ cm}^{-1}$ ,  $207\text{ cm}^{-1}$ ,  $405\text{ cm}^{-1}$ ,  $468\text{ cm}^{-1}$  e  $1105\text{ cm}^{-1}$  [61,98–100]. De fato, em um trabalho realizado em fósseis de rizólitos, as bandas observadas em torno de  $135\text{ cm}^{-1}$ ,  $208\text{ cm}^{-1}$  e  $468\text{ cm}^{-1}$  foram associadas a vibrações do  $\text{SiO}_2$  [61], sendo que essa última banda é a mais intensa do material [131]. Há outras bandas de mais baixa intensidades que aparecem nos espectros de quartzo puro como aquelas em  $697\text{ cm}^{-1}$ ,  $795\text{ cm}^{-1}$  e  $806\text{ cm}^{-1}$  [131], que certamente estão encobertas pelo background constituído por uma certa luminescência do espectro A. Desta forma, pode-se assegurar que a banda intensa em torno de  $468\text{ cm}^{-1}$  deve ser associada ao modo de estiramento Si – O, enquanto que a banda em torno de  $207\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída aos modos de dobramento Si – O – Si. O espectro B apresenta

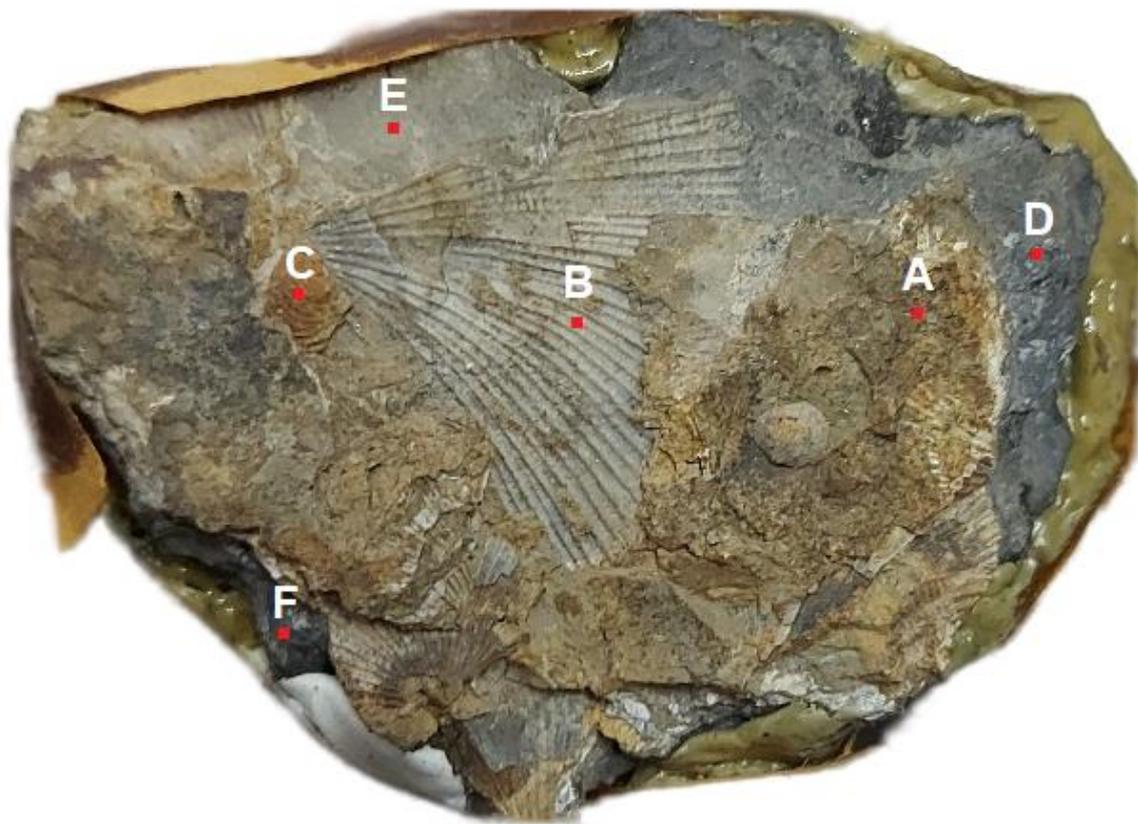
bandas características relacionadas ao mineral calcita em  $158\text{ cm}^{-1}$ ,  $284\text{ cm}^{-1}$ ,  $715\text{ cm}^{-1}$  e uma mais intensa em  $1088\text{ cm}^{-1}$ , esta última associada aos modos de estiramento C – O [56,74,101]. De fato, quando compara-se esse espectro com aqueles apresentados na Figura 19, ou seja, os espectros Raman das conchas fósseis da Formação Jandaíra, constituídos principalmente pelo mineral calcita, observa-se uma incrível semelhança. O espectro C exibe bandas que podem ser atribuídas ao quartzo em  $133\text{ cm}^{-1}$ ,  $212\text{ cm}^{-1}$ ,  $263\text{ cm}^{-1}$ ,  $359\text{ cm}^{-1}$ ,  $405\text{ cm}^{-1}$ ,  $468\text{ cm}^{-1}$  e  $1088\text{ cm}^{-1}$ . Além disso, os espectros registram modos associados ao carbono amorfo em torno de  $1340\text{ cm}^{-1}$  e  $1590\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, aquelas conhecidas como bandas D e G.

Existem diferentes formas de carbonos e essas variadas maneiras do carbono aparecer na natureza dão origem a diferentes bandas nos espectros Raman. De fato, o carbono é uma estrutura bastante versátil por causa das ligações que lhes são permitidas ocorrerem, ou seja, ligações do tipo  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ . Isso faz com que exista a possibilidade do carbono aparecer como diversos alótropos, tais como grafite, diamante, grafeno, nanotubos, pontos quânticos, fulerenos e carbono amorfo, entre outros [139]. Sob condições de altas pressões, adicionalmente, também é possível o aparecimento de formas diversas como diamante hexagonal, carbono-H, carbono-R, carbono-S, carbono-W, carbono-Z, etc [138]. Cadeias lineares de carbono apresentam três bandas de diferentes intensidades em torno de  $1850\text{ cm}^{-1}$ , o grafite uma intensa em  $1580\text{ cm}^{-1}$  e o diamante uma muito intensa em  $1332\text{ cm}^{-1}$ . Como comentado acima, as bandas D e G observadas no espectro do presente trabalho referem-se especificamente ao carbono amorfo. Anteriormente, num estudo realizado com plantas fossilizadas da Bacia de Parnaíba, chegou-se à conclusão de que a presença do carbono tinha origem nas próprias plantas, devido a resto alterados provenientes da celulose ou da lignina [18]. Similarmente, em fósseis de gimnospermas e pteridófitas, oriundas da Formação Pedra do Fogo, também pertencentes à Bacia de Parnaíba, foi verificada a presença das bandas características do carbono amorfo [19] de tal forma que pode-se observar que é uma possibilidade razoável encontrar-se essa composição química em determinados fósseis.

A Figura 35 mostra os espectros Raman da rocha matriz coletada em diferentes pontos da amostra (D, E e F). O espectro D mostra bandas em torno de  $120\text{ cm}^{-1}$  e  $155\text{ cm}^{-1}$  que podem estar associadas aos modos de rede da calcita [101]. A presença de bandas em torno de  $280\text{ cm}^{-1}$ ,  $712\text{ cm}^{-1}$  e em  $1090\text{ cm}^{-1}$  era esperada, mas eles podem ser sobrepostos ao fundo devido à fluorescência da amostra. Bandas em  $359\text{ cm}^{-1}$ ,  $400\text{ cm}^{-1}$  e  $464\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao mineral quartzo. O espectro E mostra uma banda intensa em torno de  $150\text{ cm}^{-1}$  e bandas fracas em torno de  $280\text{ cm}^{-1}$  e  $1088\text{ cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídas ao mineral calcita.

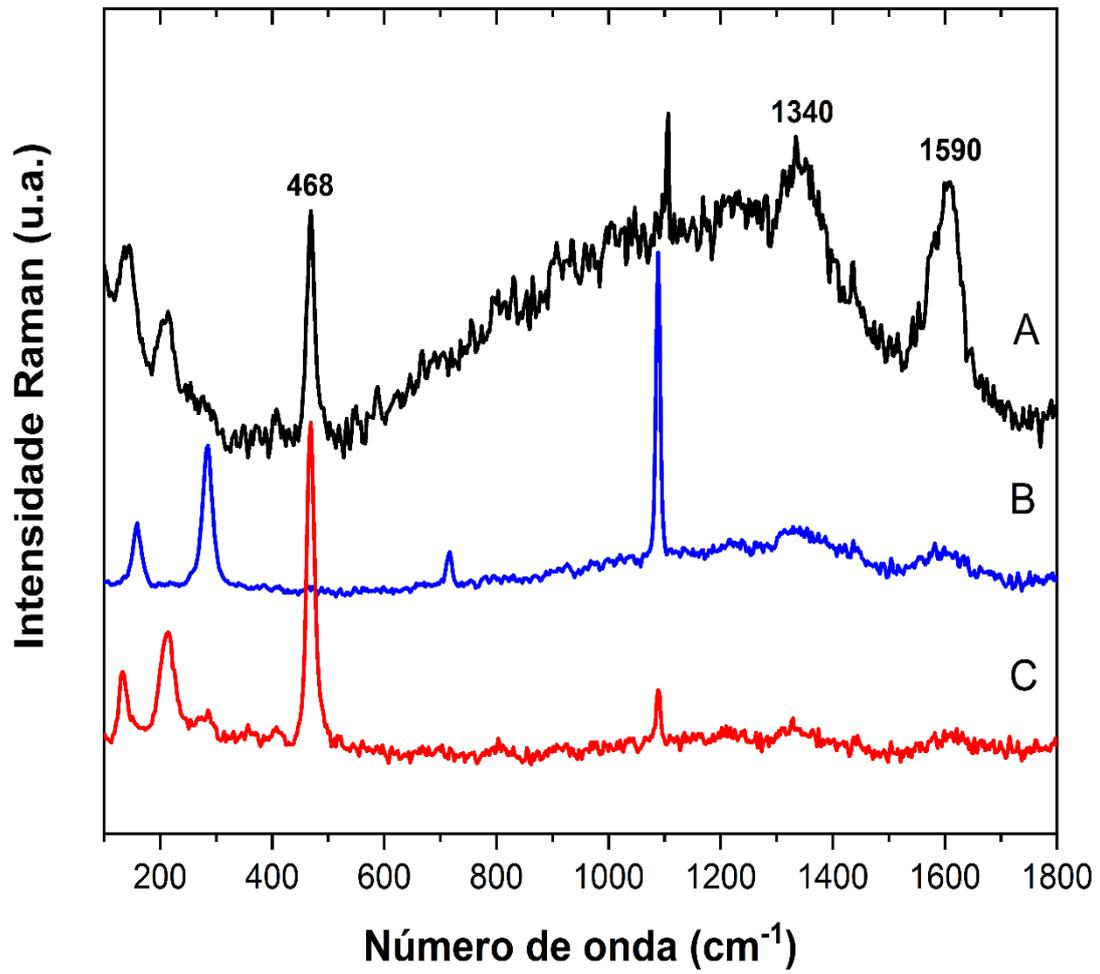
O espectro F apresenta bandas em torno de  $150\text{ cm}^{-1}$ ,  $281\text{ cm}^{-1}$ ,  $712\text{ cm}^{-1}$  e  $1088\text{ cm}^{-1}$ , associadas à calcita. Também identificamos carbono amorfo na matriz rochosa, atestado pelas bandas D e G próximas a  $1340\text{ cm}^{-1}$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$ . A banda D exibe um perfil alargado que é característico de carbonáceos amorfos com hibridização  $sp^2$ ; tal banda pode ser atribuída a uma vibração de estiramento da ligação C – C. A banda G, que pode ser atribuída à vibração C – C, também apresenta um perfil alargado característico de desordem estrutural [18,102–104]. Dessa forma, pode-se afirmar que todas as bandas que aparecem nos espectros Raman em diferentes pontos da amostra foram devidamente identificadas baseado no conhecimento prévio de vibrações nos diversos tipos de material presentes. As principais atribuições dos modos vibracionais Raman e suas respectivas fases dos braquiópodes fósseis podem ser vistas na Tabela 8.

Figura 33 – Fotografia da peça envolvendo os braquiópodes fósseis e sua rocha matriz. A, B, C, D, E, F representam os pontos nas respectivas regiões onde foram realizadas as medidas Raman.



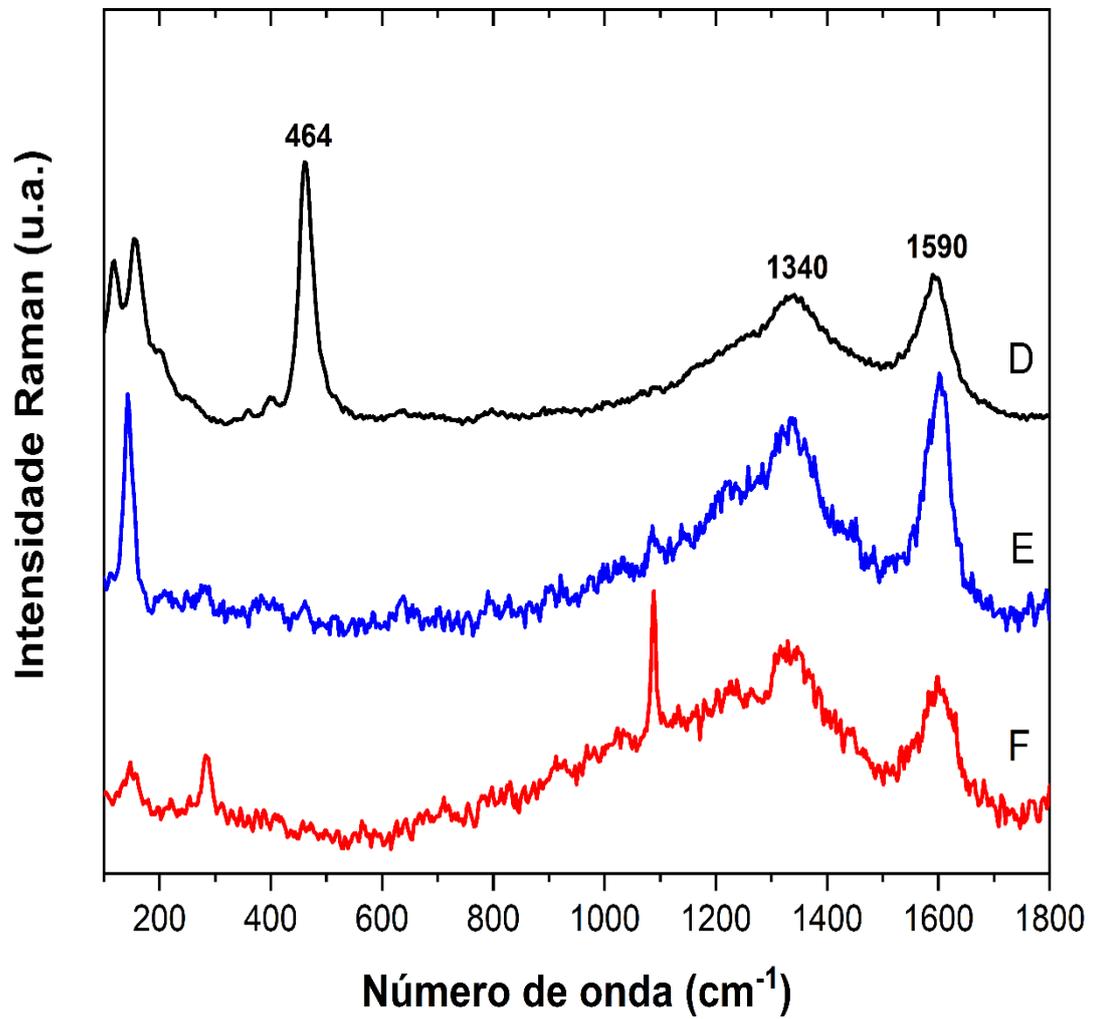
Fonte. Elaborada pelo autor.

Figura 34 – Espectros Raman dos braquiópodes fósseis. As letras A, B e C indicam as diferentes regiões na amostra onde as medições foram feitas.



Fonte. Elaborada pelo autor.

Figura 35 – Espectros Raman da rocha matriz. As letras D, E e F indicam as diferentes regiões na amostra onde as medições foram feitas.



Fonte. Elaborada pelo autor.

Tabela 8 – As bandas características que aparecem nos espectros Raman de braquiópodes fósseis da Formação Itaituba. As atribuições das bandas foram extraídas das Ref's. [18,56,61,98,99,102–104].

| Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) | Fase química   | Atribuições                          |
|------------------------------------|----------------|--------------------------------------|
| 156                                | Calcita        | Modo translacional                   |
| 207                                | Quartzo        | Flexão Si – O – Si                   |
| 282                                | Calcita        | Deformação C – O                     |
| 359                                | Quartzo        | Flexão O – Si – O                    |
| 468                                | Quartzo        | Estiramento Si – O                   |
| 713                                | Calcita        | Deformação simétrica CO <sub>3</sub> |
| 1087                               | Calcita        | Estiramento C – O                    |
| 1088                               | Quartzo        | $\nu_{as}$ (Si – O)                  |
| 1105                               | Quartzo        | $\nu_{as}$ (Si – O)                  |
| 1340                               | Carbono amorfo | Estiramento C – C                    |
| 1600                               | Carbono amorfo | Vibração C – C                       |

Fonte. Elaborada pelo autor.

#### 4.2.3 Fluorescência de raios X (FRX)

A fluorescência de raios X é outra técnica que pode ser utilizada e auxiliar aos estudos de paleometria. Ela consiste no bombardeio de um material por raios X que, eventualmente, ioniza os seus átomos constituintes. Isso ocorre toda vez que os átomos são expostos à radiação com energia superior à energia de ionização, ou seja, à energia necessária para arrancar os elétrons de camadas inferiores. Quando isso acontece, elétrons de camadas superiores decaem para as camadas inferiores preenchendo o ‘buraco’ deixado pelo elétron que foi ejetado. Nessa passagem do elétron de uma camada superior para uma inferior, é emitido um fóton com energia igual à diferença de energia entre as duas camadas, ou orbitais, envolvidos no fenômeno. Essa radiação é muito bem definida e depende dos elementos químicos presentes nos materiais. Ou seja, cada elemento químico emite fótons com energias característica e a partir desse conhecimento, pode-se determinar com facilidade quais deles

estão envolvidos.

A Tabela 9 mostra a porcentagem de elementos químicos encontrados em braquiópodes fósseis e em suas respectivas matrizes rochosas, devidamente medidos por FRX. Nossas medições revelaram que o silício e o alumínio são predominantes nos braquiópodes fósseis, seguidos por outros elementos como o cálcio e o ferro. Por outro lado, observamos o silício e o cálcio como elementos predominantes na rocha matriz, ocorrendo também menores porcentagens de ferro e potássio (Tabela III). A detecção de oxigênio e carbono não é possível no sistema FRX usado em nossas medições, por essa razão, eles não aparecem na Tabela 7.

Tabela 9 – Porcentagem atômica em amostras de braquiópodes fósseis e em sua matriz rochosa, medidas por FRX.

| Elementos | Braquiópode fósseis | Rocha matriz |
|-----------|---------------------|--------------|
| Si        | 63, 58 %            | 51, 88 %     |
| Al        | 14, 46 %            | —            |
| Ca        | 9, 04 %             | 34, 24 %     |
| Fe        | 8, 33 %             | 6, 99 %      |
| K         | 3, 53 %             | 4, 28 %      |
| Ti        | 0, 81 %             | 1, 16 %      |
| Mn        | 0, 25 %             | —            |
| S         | —                   | 1, 45 %      |

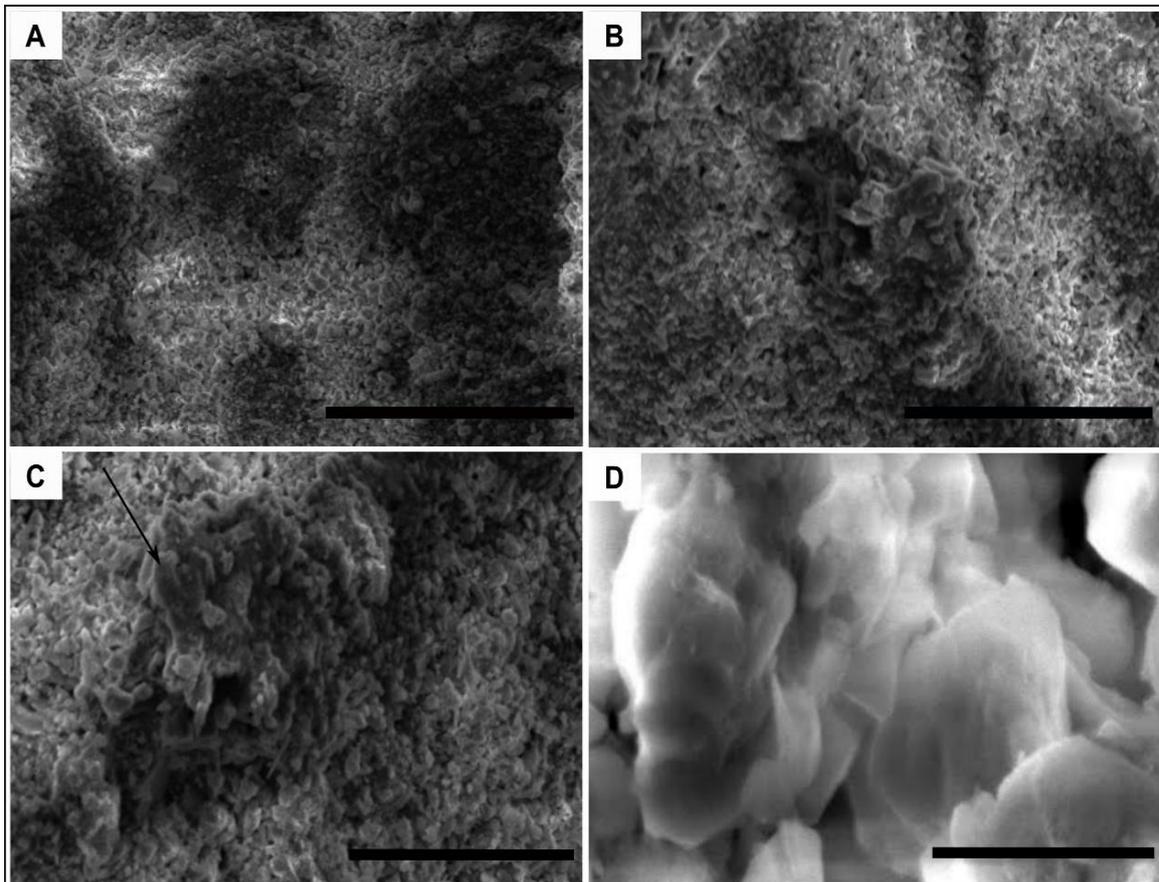
Fonte. Elaborada pelo autor.

#### ***4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão de energia de raios -X (EDS)***

Os braquiópodes fósseis da Formação Itaituba aqui investigados são preservados principalmente como moldes internos. Em muitos casos, o carbonato de cálcio inicialmente presente foi dissolvido, deixando apenas impressões que não diferem da matriz em termos de textura ou mineralogia. Micrografias de conchas de braquiópodes são relativamente monótonas, tipicamente consistindo de uma superfície irregular coberta com manchas isoladas de minerais siliciclásticos formando uma textura pulverulenta, como pode ser apreciado na Figura 36. Os cristais apresentam uma forma muito irregular e variam em tamanho. Nossas análises revelam uma textura granular resultante de uma substituição de escala fina não penetrante, onde os cristais na superfície são principalmente quartzo associado a carbonatos e a outros silicatos. A análise EDS mostra silício e oxigênio como os principais elementos nos braquiópodes fósseis, enquanto que os elementos químicos cálcio, alumínio, carbono, potássio, magnésio, sódio e

ferro aparecem com valores menores em porcentagem, conforme descrição fornecida na Tabela 10. Os resultados apresentados estão de acordo com aqueles obtidos por outras técnicas experimentais, confirmando assim os dados apresentados anteriormente. Aqui, reconhecemos que a técnica EDS não detectou a presença de carbono, provavelmente pela limitação do equipamento, que é projetado para análises rápidas sem muita precisão.

Figura 36 – Micrografias eletrônicas de varredura dos braquiópodes fósseis da Formação Itaituba. A, Textura granular de fósseis, barra de escala = 200  $\mu\text{m}$ . B, Visão geral dos grãos de forma irregular cobrindo o braquiópode fóssil, barra de escala = 150  $\mu\text{m}$ . C, Micrografia mostrando quartzo autigênico no braquiópode fóssil, barra de escala = 100  $\mu\text{m}$ . D, Detalhe dos cristais de quartzo, barra de escala = 10  $\mu\text{m}$ , que apresenta de uma maneira mais clara a irregularidade na superfície do material.



Fonte. Elaborada pelo autor.

Tabela 10 – Análise EDS mostrando a distribuição dos elementos químicos (% em peso e % atômica), dos braquiópodes fósseis.

| Elemento | Peso (%) | Atômica (%) |
|----------|----------|-------------|
| Sódio    | 0,85     | 1,01        |
| Magnésio | 1,10     | 1,70        |
| Alumínio | 6,47     | 11,91       |
| Silício  | 31,95    | 24,23       |
| Potássio | 1,57     | 0,81        |
| Cálcio   | 6,95     | 3,70        |
| Ferro    | 3,86     | 1,44        |
| Oxigênio | 47,25    | 55,24       |

Fonte. Elaborada pelo autor.

#### ***4.2.5 Discussões envolvendo os braquiópodes fósseis da Formação Itaituba***

No geral, os calcários da Formação Itaituba contêm uma associação fóssil bentônica diversificada com braquiópodes, crinóides, briozoários, foraminíferos, ostracodes e cefalópodes, entre outros, e representam a deposição em uma configuração de plataforma carbonática e o estabelecimento de condições marinhas rasas [50]. A pedra de Caltarém é composta majoritariamente por calcários, lamitos, siltitos e xistos subordinados com grande quantidade de conteúdo fóssil. Segundo [105], os carbonatos da Formação Itaituba se desenvolveram em uma plataforma carbonática intracratônica durante o Pensilvaniano (Figura 37A). Esta plataforma foi caracterizada como uma rampa carbonática controlada pelas marés (Figura 37B). O perfil deposicional idealizado sugere que a sedimentação ocorre em três subambientes básicos: supratidal, acima da base normal das ondas e constantemente exposto a condições subaéreas; intertidal, exposto uma ou duas vezes ao dia, dependendo do regime de marés; e subtidal, que raramente é exposto a condições subaéreas. A fauna de braquiópodes da Formação Itaituba provavelmente habitou os contextos das zonas entremarés e submarés. Com base em estudos anteriores sobre a composição faunística [50,105], os braquiópodes partilhavam o microambiente lagunar entremarés com gastrópodes, bivalves, ostracodes, foraminíferos e fragmentos de esqueletos equinodérmicos transportados para ambientes vizinhos. Na comunidade intertidal baixa, os braquiópodes estão associados a equinodermos, briozoários, bivalves, gastrópodes, ostracodes, conodontes, foraminefera, trilobitas, escolecodontes e restos de peixes. Na comunidade subtidal, os braquiópodes podem ser

encontrados com briozoários, corais rugosos, esponjas, bivalves, gastrópodes, ostracodes, trilobitas, foraminíferos, escolecodontes e restos de peixes.

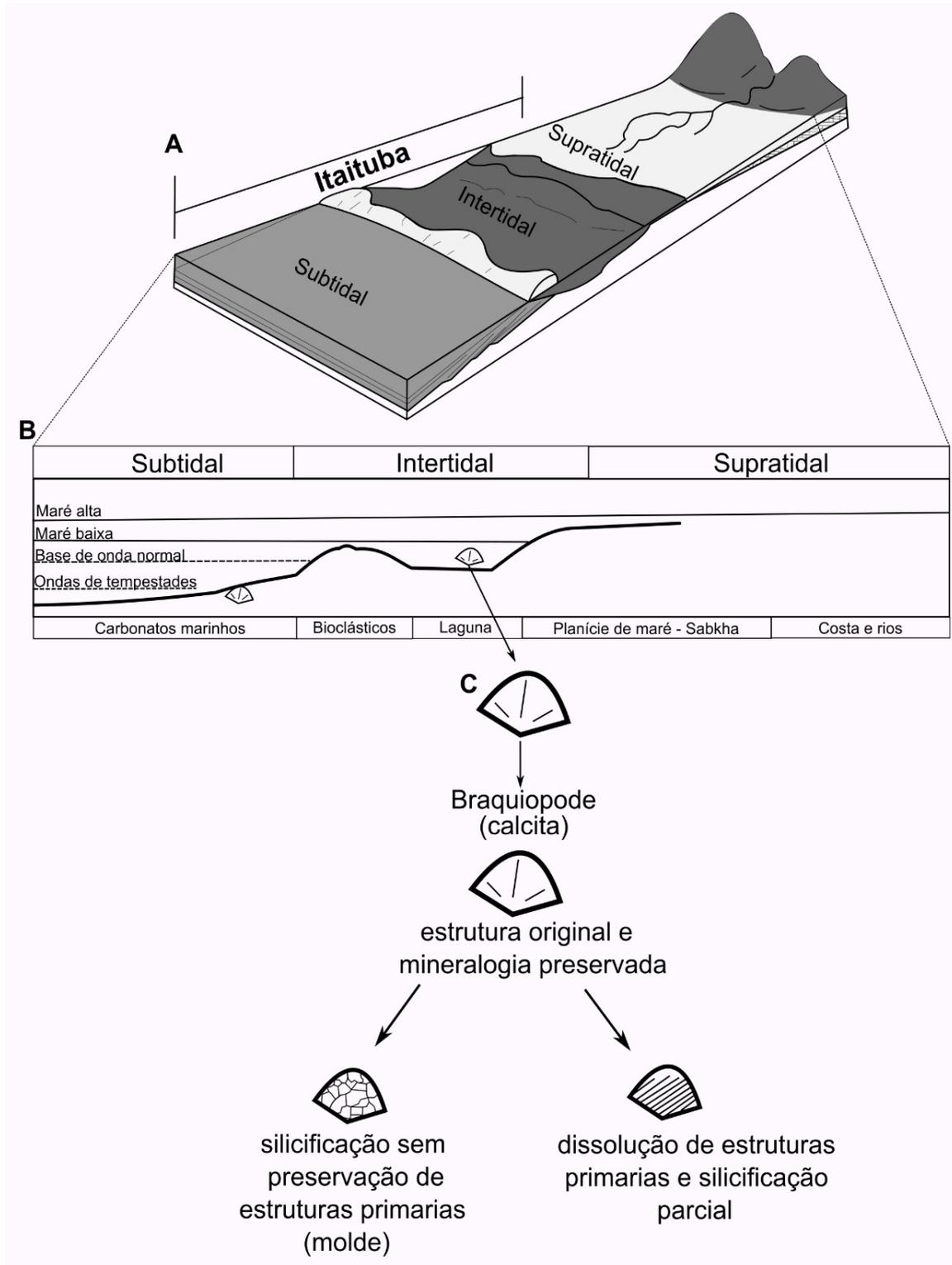
A aplicação combinada de técnicas de caracterização de materiais mostrou que a composição química dos fósseis aqui estudados é semelhante à sua rocha matriz, onde quartzo, calcita, aluminossilicatos e carbono amorfo compõem as amostras. Nossos dados químicos mostram que os braquiópodes fósseis aqui estudados retêm silício, alumínio e cálcio (Tabelas 5,6). Os difratogramas de raios X mostram a presença de quartzo, calcita, anortita e olivina compondo os braquiópodes fósseis (Figura 26). Nossos espectros Raman atestam a presença de quartzo, calcita e carbono amorfo (fig. 4). Nossos resultados também mostram que a composição da rocha hospedeira é semelhante, onde quartzo, calcita, aluminossilicatos e carbono amorfo compõem a amostra (Figuras 26, 28; Tabela 6). Isto sugere que a preservação das conchas dos braquiópodes foi fortemente influenciada pela rocha matriz. Reforçando esta hipótese, as micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura mostram uma textura granular regular em toda a amostra, composta principalmente por cristais de quartzo e calcita de formato irregular. Uma hipótese primária que explica nossos resultados é que as partes duras dos braquiópodes são comumente compostas de carbonato de cálcio [106] e os braquiópodes podem ter suas carapaças dissolvidas durante o processo de fossilização. Nestes casos, o próprio fóssil é uma impressão do exterior da concha (molde externo) ou uma impressão do interior da concha (molde interno).

A moldagem via dissolução de organismos com casca é um dos modos de preservação mais reconhecidos na literatura [107–109]. A dissolução e substituição de animais com conchas, particularmente em sílica, requer a dissolução concomitante de carbonato de cálcio. Quando a sílica precipita, ela sofre uma série de transformações que podem culminar na formação do quartzo [110]. Porém, nem sempre esse processo envolve essa transformação. De acordo com as Ref's. [111,112] a replicação de restos esqueléticos por constituintes siliciosos é aumentada em sedimentos marinhos abertos. Em contraste, em ambientes de águas rasas, a silicificação é pobre e muitas vezes incompleta. A fidelidade da substituição é influenciada por fatores como o grau em que as fases carbonáticas foram transformadas em formas mais estáveis (por exemplo, aragonita em calcita), a solubilidade diferencial dessas fases, as condições geoquímicas geradas por sua alteração e as condições que dão origem à dissolução [107]. Neste contexto, a silicificação completa envolve a substituição textural em escala fina de toda a casca, enquanto a silicificação parcial é caracterizada pela substituição não generalizada da superfície irregular em escala fina sem substituir toda a casca.

A textura granular regular observada nos braquiópodes fósseis, composta por cristais de quartzo e calcita de formato irregular, reflete o grau de dissolução experimentado pelas amostras. A dissolução do carbonato de cálcio e a precipitação da sílica ocorrem em condições em que o pH declina de um estado inicial de  $\text{pH} > 9$  [113]. O  $\text{Ca}^{2+}$  liberado durante a solubilização da calcita favorece a precipitação da sílica porque diminui a sua solubilidade [110,111]. A decomposição da matéria orgânica por bactérias redutoras de sulfato também cria condições de baixo pH, favorecendo a dissolução de carbonatos e a precipitação de sílica [114]. Assim, a produção de material silicioso é influenciada pelas condições químicas e pela composição da matriz. Neste contexto, nossas amostras não representam silicificação completa com substituição textural em escala fina de toda a casca. Em contraste, os braquiópodes fósseis aqui estudados exibem substituição de escala fina não pervasiva, superfície irregular sem substituir toda a concha.

As condições químicas necessárias para a dissolução e precipitação do carbonato de cálcio são afetadas principalmente pela estabilidade termodinâmica da fase de calcita e pela área de superfície reativa da concha [110]. A textura granular e a superfície irregular associada ao quartzo autigênico nos braquiópodes fósseis indicam fortemente a silicificação parcial (Fig. 36C). A mistura de quartzo e material calcítico identificada nas amostras também atesta a substituição parcial. O mineral quartzo contribuiu significativamente para o percentual de cristalinidade registrado neste trabalho, o que indica que a formação do quartzo autigênico ocorreu concomitantemente com a dissolução da calcita durante o processo de fossilização. De acordo com a Ref. [115], silicificação incompleta ou pobre pode ocorrer em rochas carbonáticas de águas rasas associadas a sedimentos siliciclásticos de granulação fina. Aqui, a matriz rochosa é constituída por calcários e folhelhos. Juntando todas essas informações, levantamos a hipótese de que o paleoambiente dos braquiópodes fósseis era uma lagoa separada do mar aberto (Figura 31).

Figura 37 – Visão geral dos aspectos tafonômicos interpretados neste estudo. A, Diagrama esquemático em blocos mostrando os principais ambientes sedimentares da Formação Itaituba, modificado de Scomazon (2016) [16]. B, Perfil deposicional idealizado para a Formação Itaituba segundo Moutinho (2006) [105]. C, prováveis caminhos diagenéticos dos braquiópodes fósseis investigados aqui.



Fonte. Elaborada pelo autor.

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A espectroscopia vibracional (Raman e infravermelho) e a espectroscopia eletrônica (DRX, FRX, MEV-EDS) desempenharam papel fundamental na compreensão do paleoambiente, bem como na fossildiagênese das conchas fósseis de Jandaíra-RN e nos braquiópodes fósseis de Itaituba-PA. O uso combinado de diferentes técnicas contribuiu para a identificação dos minerais presentes nos fósseis, análise de estruturas, atribuição dos modos vibracionais, mostrando que são eficazes para aplicações em Paleontologia.

Num primeiro momento, investigou-se quatro conchas fósseis LP/UFC CRT 2868, LP/UFC CRT 2869, LP/UFC CRT 2870 e LP/UFC CRT 2871 da Formação Jandaíra, Bacia Potiguar, Cretáceo Superior do Brasil. A Formação Jandaíra é conhecida por abrigar uma rica fauna marinha composta por fósseis de gastrópodes. Aqui, buscamos elucidar e descrever os mecanismos diagenéticos e paleoambientais envolvidos na preservação desses fósseis. Para atingir esse objetivo, aplicamos técnicas de espectroscopia como infravermelho, espectroscopia Raman e difração de raios-X, além de espectroscopia de dispersão de energia de raios-X. Nossos resultados mostraram que as conchas fósseis exibem calcita como o polimorfo de carbonato de cálcio dominante. Os fósseis representam moldes internos, o que implica que a concha fóssil registra a forma interna da concha. A composição da rocha onde os fósseis foram recolhidos corresponde majoritariamente a carbonato dolomítico associado a quantidades inferiores de quartzo. O sistema deposicional dessas rochas consistia em um ambiente marinho raso, propício à intensa precipitação de carbonato de cálcio. Uma hipótese para explicar a presença de calcita nas amostras é a reprecipitação do carbonato de cálcio após a dissolução da carapaça durante a diagênese fóssil ou pós-diagênese. Este trabalho mostrou que conchas fósseis da Formação Jandaíra experimentaram processos preservacionais semelhantes durante a fossildiagênese. Além das questões paleoambientais, esse processo diagenético semelhante certamente contribuiu para a alta abundância de conchas fósseis encontradas nessa unidade geológica.

No segundo trabalho, demonstrou-se que os braquiópodes fósseis da Formação Itaituba consistem em materiais siliciosos e carbonáceos associados a uma variedade de minerais auxiliares, incluindo anortita e olivina. Microscopicamente, as amostras fósseis têm uma textura granular com uma superfície irregular coberta por manchas isoladas de quartzo e cristais de calcita. Esses cristais são compostos principalmente por formas irregulares caracterizadas por uma aparência geral muito monótona. Nossos dados químicos mostram que os braquiópodes fósseis são compostos principalmente de silício e cálcio. Os espectros Raman

mostram bandas atribuídas ao mineral quartzo associado a outros minerais e carbono amorfo. Os difratogramas de raios X mostram quartzo como fase principal e calcita, anortita e olivina como fases secundárias. A análise da matriz rochosa produziu resultados semelhantes, sugerindo que a preservação dos braquiópodes fósseis foi altamente influenciada pela composição da matriz. Os resultados sugerem que as carapaças foram dissolvidas deixando para trás uma impressão do exterior da concha (molde externo) ou uma impressão do interior da concha (molde interno). A presença de quartzo autigênico disperso indica que as amostras foram parcialmente substituídas por sílica. Tomados em conjunto, esses resultados representam um paleoambiente carbonático de águas rasas que não favoreceu a silicificação completa das conchas, resultando em substituição não pervasiva.

Como perspectivas, objetivamos estudar os moluscos fósseis da Formação Calumbi pertencentes a Bacia Sergipe, empregando técnicas de espectroscopia vibracional, difração de raios-X, bem como microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Mössbauer (para investigar os sítios de ferro) no sentido de investigar os processos de fossilização e os mecanismos de preservação desses moluscos fósseis. Além disso, vamos realizar uma análise espectroscópica do osso de um Pterossauro, espécime de nome *Caiuajara dobruskii*, pertencente à Formação Goio-Erê da Bacia Bauru encontrado no município de Cruzeiro do Oeste – PR, visando compreender os mecanismos de fossilização e preservação deste espécime contribuindo para a interpretação do paleoambiente e paleoclima daquele tempo geológico. Ademais objetivamos fazer novas medidas de EDS, mas com outro equipamento em que seja possível realizar os mapas dos minerais e corroborar a presença de carbono nos braquiópodes fósseis, complementando assim as outras técnicas.

Uma outra perspectiva seria usar análise estatística, como análise dos componentes principais (PCA) e análise discriminante de mínimos quadrados parciais (PLS-DA) em parceria com as técnicas de espectroscopia vibracional e eletrônica que já trabalhamos, para auxiliar na interpretação do paleoambiente e na diagênese dos fósseis estudados. Para isso pretendemos manter a colaboração com o Departamento de Geologia da UFC, e então, conseguir amostras de fósseis não estudados na literatura. O uso dessa abordagem estatística pode ajudar a melhorar ainda mais a qualidade das publicações do grupo, visto que a análise estatística é algo que está sendo usado recentemente em diversas pesquisas como: identificação de cédulas (ciência forense), análise de qualidade de combustíveis, identificação de drogas, mas ainda pouco aplicado em Paleontologia.

## REFERÊNCIAS

- [1] CARVALHO, I. S. *et al.* *Paleontologia: conceitos e métodos*. 3. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2010.
- [2] ALENCAR, W. J. *Estudo Espectroscópico de Fósseis da Bacia Sedimentar do Parnaíba*. Dissertação (Mestrado) — Programa de pós graduação em Física - Departamento de Física, Universidade Federal do Piauí, Teresina - PI, 2013.
- [3] BANTIM, R. A. M.; SAYÃO, J.M. A paleontologia no século XXI: novas técnicas e interpretações. *Ciência e Cultura*, v. 67, n. 4, p. 45–49, 2015.
- [4] SOUSA FILHO, F. E. *et al.* Combination of Raman, Infrared, and X-Ray Energy-Dispersion Spectroscopies and X-Ray Diffraction to Study a Fossilization Process. *Brazilian Journal Physics*, v. 41, n. 4, p. 275–280, 2011.
- [5] LIMA, R. J. C. *et al.* Caracterização espectroscópica de peixe do período cretáceo (Bacia do Araripe). *Química Nova*, v. 30, n. 1, p. 22–24, 2007.
- [6] EDWARDS, H. G. M.; NEWTON, E. M.; RUSS, J. Raman spectroscopic analysis of pigments and substrata in prehistoric rock art. *Journal Molecular Structure*, v. 550, p. 245–256, 2000.
- [7] THOMAS, D. B. *et al.* Raman spectroscopy of fossil bioapatite - A proxy for diagenetic alteration of the oxygen isotope composition. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 310, n. 1, p. 62–70, 2011.
- [8] FARIA, D. L. A.; AFONSO, M. C.; EDWARDS, H. G. M. Espectroscopia Raman: uma nova luz. *Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia*, v. 12, p. 249–267, 2002.
- [9] PRADO, G. *et al.* Synchrotron radiation in palaeontological investigations: examples from Brazilian fossils and its potential to South American palaeontology. *Journal South American Earth Sciences*, v. 108, p. 102973, 2021.
- [10] SCHOPF, J.W. *et al.* Raman Imagery: a new approach to assess the geochemical maturity and biogenicity of permineralized precambrian fossils. *Astrobiology*, v. 5, n. 3, p. 333-371, 2005.
- [11] FRANCISCO, J. R.; LUIS, R. J.; JESUS, A. Palaeometry: non-destructive analysis of fossil materials. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, v. 61, n. 2, p. 177-183, 2009.
- [12] BENAÏM, N. P.; SENRA, M. O Gênero *Pholadomya* Sowerby, 1823 (Mollusca Bivalvia) na Formação Jandaíra (Cretáceo Superior), Bacia Potiguar Implicações Paleoecológicas e Paleogeográficas. *Anuário do Instituto de Geociências*, v. 31, n. 1, p. 88–97, 2008.
- [13] CASSAB, R. C. T. *Paleontologia da Formação Jandaíra, Cretáceo Superior Da Bacia Potiguar, Com Ênfase Na Paleobiologia Dos Gastrópodos*. Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

- [14] ZUSCHIN, M.; GEBHARDT, H. Octocorals as hosts to serpulid-macroids from the Cretaceous of the Potiguar Basin, Brazil. *Lethaia*, v. 42, p. 381–382, 2009.
- [15] OLIVEIRA, W. *et al.* O gênero Mecaster (Echinodermata: Spatangoida) do Cretáceo Superior da Formação Jandaíra, Bacia Potiguar, Nordeste do Brasil. *Scientia Plena*, v. 9, n. 8, p. 1–17, 2013.
- [16] PIOVESAN, M. C. *et al.* Palaeoecology of ostracods from the Late Cretaceous from northeastern Brazil and its relation to sequence stratigraphy. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 23, p. 40–48, 2015.
- [17] TÁVORA, V. A.; CARVALHO, I. S.; SAMPAIO, M. E. B. Late Cretaceous crustaceans (Decapoda) from the Brazilian Thetyan domain. *Journal South American Earth Sciences*, v. 95, p. 102307, 2019.
- [18] ALENCAR, W. J. *et al.* Spectroscopic analysis and X-ray diffraction of trunk fossils from the Parnaíba Basin, Northeast Brazil. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular Biomolecular Spectroscopy*, v. 135 p. 1052–1058, 2015.
- [19] CONCEIÇÃO, D. M. *et al.* Spectroscopic studies on Permian plant fossils in the Pedra de Fogo Formation from the Parnaíba Basin, Brazil. *Journal King of Saud University - Science*, v. 30, n. 4, p. 483–488, 2018.
- [20] RODRIGUES, M. I. C. *et al.* Physicochemical analysis of Permian coprolites from Brazil. *Spectrochimica Acta - Part A: molecular biomolecular spectroscopy*, v. 189, p. 93–99, 2018.
- [21] BEZERRA, F. I. *et al.* Taphonomic analysis of the paleoentomofauna assemblage from the cenozoic of the fonseca basin, southeastern Brazil. *Palaios*, v. 36, p. 182–192, 2021.
- [22] OLIVEIRA, J. *Revisão Sistemática dos Equinoides (Echinodermata) na Formação Jandaíra*. Dissertação (Mestrado) — Programa de pós graduação em Geociências e Análise de Bacias, Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão - SE, 2013.
- [23] MORAES, L. J. Ocorrência de foraminíferos na formação cretácea da região de Mossoró, Rio Grande do Norte. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 25, p. 145–149, 1953.
- [24] MANSO, C. L. D. C.; HESSEL, M. H. Revisão Sistemática de Pygidiolampas Araripensis (Beurlen, 1966), (Echinodermata: Cassiduloida) da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil. *Geociências*, v. 26, p. 271–277, 1966.
- [25] IHERING, R. Mollusques fossiles du Tertiaire e Crétacé supérieur de l'Argentine. *Anais del Museu Nacional de Buenos Aires*, v. 3 p. 1–611, 1907.
- [26] MATOS, R. M. D. The Northeast Brazilian Rift System. *Tectonics*, v. 11, n. 4, p. 766–791, 1992

- [27] SOARES, U. M.; ROSSETTI, E. L.; CASSAB, R. C. T. Bacias sedimentares brasileiras. Bacia Potiguar. *Fundação Paleontológica Phoenix*, v. 5, n. 56, p. 1–6, 2003.
- [28] SANTOS FILHO, M. A. B. *et al.* Paleoenvironmental interpretation through the analysis of ostracodes and carbonate microfacies: study of the Jandaíra Formation, Upper Cretaceous, Potiguar Basin. *Brazilian Journal of Geology*, v. 45, p. 23–34, 2015.
- [29] CAPUTO, M. V. *Stratigraphy, Tectonics, Paleoclimatology and Paleogeography of Northern Basins of Brazil*, (Ph.D) Thesis, University of California, 1984.
- [30] SCOMAZZON, A. K. *et al.* Conodont biostratigraphy and paleoecology of the marine sequence of the Tapajós Group, Early-Middle Pennsylvanian of Amazonas Basin, Brazil. *Journal South American Earth Sciences*, v. 65, p. 25–42, 2016.
- [31] BAUMGARTEN, S. *et al.* Population structure, growth and production of a recent brachiopod from the Chilean fjord region. *Marine Ecology*, v. 35, p. 401–413, 2014.
- [32] BRUNTON, H.; LONG, S. L.; COCKS, L. R. M. *Brachiopods past and present*. 1. ed. London: Taylor & Francis, 2001.
- [33] CHEN, Z. Q. *et al.* Upper most Mississippian brachiopods from the basal Itaituba Formation of the Amazon Basin, Brazil. *Journal of Paleontology*, v.79, n. 5, p. 907–926, 2005.
- [34] MACKINNON, D. I.; LEE, D. E.; CAMPBELL J. D. *Brachiopods through time*. 2. ed. Dunedin: CRC, 1991.
- [35] NASCIMENTO, S.; SCOMAZZON, A.; MATSUDA, N. S. Conodont Biostratigraphy of the Lower Itaituba Formation (Atokan, Pennsylvanian), Amazonas Basin, Brazil. *Revista Brasileira de Paleontologia*, v. 8, p. 193–202, 2005.
- [36] NASCIMENTO, S. *Análise bioestratigráfica baseada em conodontes de duas pedreiras de calcário, base da Formação Itaituba, Atokano, Bacia do Amazonas, Brasil*. Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS, 2004.
- [37] NASCIMENTO, S. *Conodontes e a cronoestratigrafia da base da seção Pensilvaniana, na região de Itaituba, porção sul da Bacia do Amazonas, Brasil*. Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS, 2008.
- [38] SCOMAZZON, A. K. *Estudo de conodontes em carbonatos marinhos do Grupo Tapajós, Pensilvaniano inferior a médio da Bacia do Amazonas com aplicação de isótopos de Sr e Nd neste intervalo*. Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS, 2004.
- [39] SCOMAZZON, A. K. Diplognathodus occurrence in the Itaituba Formation, Amazonas Basin, Brazil. *Revista Brasileira de Paleontologia*, v. 8, p. 203–208, 2005.

- [40] MOUTINHO, L. P. *et al.* Taphofacies of Lower-Middle Pennsylvanian marine invertebrates from the Monte Alegre and Itaituba formations, part of the outcropped marine sequence of the Tapajós Group (Southern Amazonas Basin, Brazil) - regional palaeoecological models. *Journal South American Earth Sciences*, v. 70, p. 83–114, 2016.
- [41] KOESTER, E. *et al.* Sr–Nd isotopic constraints on carbonates, conodonts, and brachiopods of Early-Middle Pennsylvanian Itaituba and Nova Olinda formations, Amazonas Basin, Brazil. *Journal South American Earth Sciences*, v. 112, p. 103532, 2021.
- [42] NASCIMENTO, S. *et al.* Biochronostratigraphy (conodonts and palynology) from a selected strata of the Itaituba Formation (Pennsylvanian of the Amazonas Basin) at Itaituba, Pará State, Brazil. *Pesquisa em Geociências*, v. 36, n. 1, p. 37–47, 2009.
- [43] NASCIMENTO, S. *et al.* First occurrence of *Ellisonia*, *Gondolella* and *Ubinates* (Conodonts) in Itaituba Formation, Pennsylvanian of Amazonas Basin, Brazil. *Gaea - Journal of Geoscienc*, v. 6, n. 2, p. 56–62, 2010.
- [44] CARDOSO, C. N. *et al.* Frasnian conodonts at high palaeolatitude (Amazonas Basin, north Brazil). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 418, p. 57–64, 2015.
- [45] TASSINARI, C. C. G.; MACAMBIRA, M. J. B. Geochronological provinces of the Amazonian Craton. *Episodes*, v. 22, n. 3, p.174–182, 1999.
- [46] CUNHA, P. R. C. *et al.* Bacia do Amazonas. *Boletim de Geociências da Petrobras*, v. 8, p. 47 – 55, 1994.
- [47] MILANI, P. V.; ZALÁN, E. J. *The geology of paleozoic cratonic basins and mesozoic interior rifts of Brazil (Brazilian Geology Part 1)*. 1. ed. Rio de Janeiro: AAPG, 1998.
- [48] ALTINER, R.; SAVINI, D. *Pennsylvanian Foraminifera and Carbonate Microfacies from the Amazon and Solimoes Basins: Biostratigraphic, Paleoecologic and Paleogeographic Results*. Rio de Janeiro: PETROBRÁS (Relatório interno), 1991.
- [49] CUNHA, P. R. C.; MELO, J. H. G.; DA SILVA, O. B. Bacia do Amazonas. *Boletim de Geociências da Petrobras*, v. 15, p. 227–251, 2007.
- [50] MOUTINHO, L. P. *et al.* Trilobites, scolecodonts and fish remains occurrence and the depositional paleoenvironment of the upper Monte Alegre and lower Itaituba formations, Lower – Middle Pennsylvanian of the Amazonas Basin, Brazil. *Journal South American Earth Sciences*, v. 72, p. 76–94, 2016.
- [51] COHEN, K. M. *et al.* The ICS international chronostratigraphic chart. *Episodes*, v. 36, p. 199–204, 2013.
- [52] MENNING, M. *et al.* Global time scale and regional stratigraphic reference scales of central and west europe, east europe, Tethys, south China, and North America as used in the Devoniane Carboniferousepermian correlation chart 2003 (DCP 2003).

- Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 240, n. 1, p. 318–372, 2006.
- [53] LIMA, R. J. C. *et al.* Estudo de coprólito da bacia sedimentar do Araripe por meios de espectroscopia FT-IR e difração de Raios-X. *Química Nova*, v. 30, n. 8, p. 1956–1958, 2007.
- [54] DA SILVA, J. H. *et al.* Spectroscopic analysis of a theropod dinosaur (Reptilia, Archosauria) from the Ipubi Formation, Araripe Basin, Northeastern Brazil. *Journal of Spectroscopy*, v. 1, p. 1–7, 2013.
- [55] DA SILVA, J. H. *et al.* Spectroscopic studies of wood fossils from the Crato Formation, Cretaceous Period. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular Biomolecular Spectroscopy*, v. 115, p. 324–329, 2013.
- [56] FREIRE, P. T. C. *et al.* Vibrational spectroscopy and X-ray diffraction applied to the study of Cretaceous fish fossils from Araripe Basin, Northeast of Brazil. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 45, p. 1225–1229, 2014.
- [57] OLIVEIRA, N. C. *et al.* Large-Field Electron Imaging and X-ray Elemental Mapping Unveil the Morphology, Structure, and Fractal Features of a Cretaceous Fossil at the Centimeter Scale. *Analytical Chemistry*, v. 87, p. 10088–10095, 2015.
- [58] SOUSA FILHO, F. E. *et al.* Spectroscopic studies of the fish fossils (*Cladocycilus gardneri* and *Vinctifer comptoni*) from the Ipubi Formation of the Cretaceous Period. *Spectrochimica Acta - Part A: molecular biomolecular spectroscopy*, v. 157, p. 124–128, 2016.
- [59] OLIVEIRA, P. V. *et al.* Spectroscopic Characterization of Eoholocene Bones Found in a Cave in Northeast Brazil. *Journal of Spectroscopy*, v. 2018, p. 1–7, 2018.
- [60] BEZERRA, F.I. *et al.* Throwing light on an uncommon preservation of blattodea from the crato formation (Araripe basin, cretaceous) Brazil. *Revista Brasileira de Paleontologia*, v. 21, p. 245–254, 2018.
- [61] DA SILVA, J. H. *et al.* Raman and infrared spectroscopy investigation of the root fossil (rhizoliths) from the Carboniferous period, Piauí Formation, Parnaíba Sedimentary Basin, Northeast Brazil. *Vibrational Spectroscopy*, v. 100, p. 117–122, 2019.
- [62] GRAF, D. L. Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates. *American Mineralogist*, v. 46, p. 1283–1316, 1961.
- [63] LEVIEN, L. *et al.* Structure and Elastic Properties of Quartz at Pressure. *American Mineralogist*, v.65, p. 920–930, 1980.
- [64] STEINFINK, F. J. S. H. Differential Thermal Analysis of Sulfides and Ar-senides. *American Mineralogist*, v.45, p. 1079–1097, 1959.
- [65] FALINI, G. *et al.* Structure and morphology of synthetic magnesium calcite. *Journal*

- of Materials Chemistry*, v. 8, p. 1061–1065, 1998.
- [66] NORBY, P. Synchrotron Powder Diffraction using Imaging Plates: Crystal Structure Determination and Rietveld Refinement. *Journal of Applied Crystallography*, v. 30, p. 31–42, 1997.
- [67] WYCKOFF, R.W.G. The crystal structures of some carbonates of the calcite group. *American Journal of Science*, v. 50, p. 317–360, 1920.
- [68] WENK, H.-R. *et al.* The average structure of an 62-6labradorite. *American Mineralogist*, v. 65, p. 81–95, 1980.
- [69] MIYAKE, M. *et al.* Cation ordering in Co-Mg olivine solid-solution series. *American Mineralogist*, v. 72, p. 594–598, 1987.
- [70] FERGUSON, R. B.; TRAIL, R. J. The Crystal Structures of Low-Temperature and High-Temperature Albites. *Acta Crystallographica*, v. 11, p. 331–348, 1958.
- [71] BARRER, R. M.; BULTITUDE, F. W.; KERR, I. S. Some Properties of, and a Structural Scheme for, the harmotome zeolites. *Journal of the Chemical Society*, v. 54, p. 1521–1528, 1959.
- [72] MARKGRAF, S. A.; REEDER, R. J. High-temperature structure refinements of calcite and magnesite. *American Mineralogist*, v. 70, p. 590–600, 1985.
- [73] TOMIĆ, Z.; MAKRESKI, P.; GAJIĆ, B. Identification and spectra-structure determination of soil minerals: Raman study supported by IR spectroscopy and x-ray powder diffraction. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 41 p. 582–586, 2010.
- [74] DECARLO, T. M. Characterizing coral skeleton mineralogy with Raman spectroscopy. *Nature Communications*, v. 9, p. 1–3, 2018.
- [75] SANTOS, A. R. *et al.* Aplicação da espectroscopia Raman na caracterização de minerais pertencentes a uma geocoleção. *Química Nova*, v. 42, n. 5, p. 489–496, 2019.
- [76] BISCHOFF, W. D. Dissolution Enthalpies of Magnesian Calcites. *Aquatic Geochemistry*, v. 4, p. 321 – 336, 1998.
- [77] GUNASEKARAN, S.; ANBALAGAN, G.; PANDI, S. Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 37, p. 892–899, 2006.
- [78] GUNASEKARAN, S.; ANBALAGAN, G. Spectroscopic study of phase transitions in dolomite mineral. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 38, p. 1538–1553, 2007.
- [79] CULKA, A.; JEHLIČKA, J. Raman microspectrometric investigation of urea in calcite and gypsum powder matrices. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 41, p. 1743–1747, 2010.
- [80] SALA, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. 2. ed. São

Paulo: Unesp, 2008.

- [81] LARKIN, Peter J. *Infrared and Raman Spectroscopy, Principles and Spectral Interpretation*. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2011.
- [82] GRIFFITHS, P. R.; De HASETH, J.A. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.
- [83] MA, Y. Raman and infrared spectroscopic quantification of the carbonate concentration in K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aqueous solutions with water as an internal standard. *Geoscience Frontiers*, v. 12, p. 1018–1030, 2021.
- [84] BOSCH REIG, F.; GIMENO ADELANTADO, J. V.; MAYA MORENO, M. C. M. FTIR quantitative analysis of calcium carbonate (calcite) and silica (quartz) mixtures using the constant ratio method. Application to geological samples. *Talanta*, v. 58, p. 811–821, 2002.
- [85] BESSLER, K. E.; RODRIGUES, L. C. Os polimorfos de carbonato de cálcio: uma síntese fácil de aragonita, *Química Nova*, v. 31, n. 1, p.178–180, 2008.
- [86] STROESCU, L. M. *et al.* Influence of sodium dodecyl sulfate and cetyl trimethylammonium bromide upon calcium carbonate precipitation on bacterial cellulose. *Korean Journal of Chem Engineering*, v. 29, p. 1216 – 1223, 2012.
- [87] CISNEROS, M. C.; ABDALA, J. C.; MALABARBA, F. Pareiasaurids from the Rio do Rasto Formation, Southern Brazil: biostratigraphic implications for Permian faunas of the Paraná Basin. *Revista Brasileira de Paleontologia*, v. 8, p. 13–24, 2005.
- [88] GRAAF, H. B. Fracturing and calcite cementation controlling fluid flow in the shallow-water carbonates of the Jandaíra Formation, Brazil. *Mar Pet Geol, Marine and Petroleum Geology*, v. 80, p. 382–393, 2017.
- [89] HALL, A.; KENNEDY, W. J. Aragonite in fossils. *Proceedings of the Royal Society of London*. Series B, Biological sciences, v. 168, p. 377–412, 1967.
- [90] POULAIN, Y.- C. An evaluation of Mg/Ca, Sr/Ca, and Ba/Ca ratios as environmental proxies in aragonite bivalve shells. *Chemical Geology*, v. 396, p. 42–50, 2015.
- [91] GILLIKIN, D. P.; DEHAIRS, F. Uranium in aragonitic marine bivalve shells. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 373, n. 1, p. 60–65, 2013.
- [92] CARLSON, W. D. *The polymorphs of CaCO<sub>3</sub> and the aragonite calcite transformation*. In: Carbonates: mineralogy and chemistry, Rev. Miner. Geochem, v. 11, p. 191–225, 1983.
- [93] KIDWELL, S. M. Models for fossil concentrations: paleobiologic implications. *Paleobiology, Climate Change*. v. 9, p. 123–128, 1986.
- [94] PEREIRA, P. A. *et al.* Moluscos da Formação Romualdo, Aptiano-Albiano, Bacia do Araripe, nordeste do Brasil. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi - Ciências*

- Naturais. v. 10, p. 231–246, 2015.
- [95] XUEFEN, S.; CHEN JUN, C. Y.; JUNFENG, C. Y. J. Aragonite-calcite transformation in fossil snail shells of loess sequences in Loess Plateau, Central China. *Chinese Science Bulletin*, v. 50, p. 891–895, 2005.
- [96] DAVIES, T. T.; HOOPER, P. R. The determination of the calcite: aragonite ratio in mollusc shells by X-ray diffraction. *Mineralogical Magazine*, v. 33, p. 608–612, 1963.
- [97] MCALESTER, A. L. Mode of preservation in Early Paleozoic pelecypods and its morphologic and ecologic significance. *Journal of Paleontology*, v. 36, p. 69–73, 1962.
- [98] OLIVARES, M. Characterisation of fine wall and eggshell Roman pottery by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 41, p. 1253–1259, 2010.
- [99] ETCHEPARE, J.; MERIAN, M.; SMETANKME, L. Vibrational normal modes of SiO<sub>2</sub>  $\alpha$  and  $\beta$  quartz. *The Journal of Chemical Physics*, v. 60, p. 1873–1876, 1974.
- [100] PALMERI, R. *et al.* Pressure-induced incipient amorphization of  $\alpha$ -quartz and transition to coesite in an eclogite from Antarctica: a first record and some consequences. *Journal of Metamorphic Geology*, v. 27, p. 685–705, 2009.
- [101] SUN, J. *et al.* A Raman spectroscopic comparison of calcite and dolomite. *Spectrochimica Acta - Part A: molecular biomolecular spectroscopy*, v. 117, p. 158–162, 2014.
- [102] FARIA, D. L. A.; LOPES, F. N. Análise de pinturas rupestres do abrigo do janelão (Minas gerais) por microscopia Raman. *Química Nova*, v. 34, n. 8, p. 1358–1364, 2011.
- [103] BEZERRA, F. I. *et al.* Chemical and mineral comparison of fossil insect cuticles from Crato Konservat Lagerstätte, Lower Cretaceous of Brazil. *Journal of Iberian Geology*, v. 46, p. 61–76, 2020.
- [104] BARTHEL, H. J. *et al.* Fluoridation of a lizard bone embedded in Dominican amber suggests open-system behavior. *PLoS One*, v. 15, p. 1–14, 2020.
- [105] MOUTINHO, L. P. *Assinaturas tafonômicas dos invertebrados da Formação Itaituba – Aplicação como ferramenta de análise estratigráfica e paleoecológica na seção Pensilvaniana aflorante na porção Sul da Bacia do Amazonas, Brasil.* Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS, 2006.
- [106] WILLIAMS, A.; CUSACK, M. Chemico-structural diversity of the brachiopod shell. In: Selden PA, editor. *Treatise on invertebrate paleontology. Part H*, Boulder: *Geological Society of America*, v. 6, p. 2396 – 2521, 2007.
- [107] ALENCAR, W. J. *et al.* Vibrational spectroscopy, X-ray diffraction and EDS applied to reveal the fossilization pathways of fossil shells from the Jandaíra Formation, Upper

- Cretaceous Northeast Brazil. *Vibrational Spectroscopy*, v.123, p. 103430, 2022.
- [108] TARHAN, L. G. *et al.* Taphonomy and morphology of the Ediacara form genus *Aspidella*. *Precambrian Research*, v. 257, p. 124–136, 2015.
- [109] CRAMPTON, J. S. Shell composition, cryptic costae, complex composite molds, and taphonomic chicanery in *Mytiloides* (Inoceramidae, Bivalvia). *Journal of Paleontology*, v. 78, p. 1091–1096, 2004.
- [110] BUTTS, S. H.; BRIGGS, D. E. G. Silicification through time, *Springer Science*, v. 32, p. 411–434, 2011.
- [111] BUTTS, S. H. Silicified carboniferous (Chesterian) brachiopoda of the Arco Hills Formation, Idaho. *Journal of Paleontology*, v. 81, p. 48–63, 2007.
- [112] BUTTS, S. H. Silicification. *The Paleontological Society Papers*, v. 20. p. 15–34, 2014.
- [113] CORRENS, C. W. *Introduction to mineralogy*. New York: Springer, 1969.
- [114] SUZUKI, H.; ENYA, T.; HISAMATSU, Y. Silicia – replaced fossil through the Phanerozoic. *Geology*, v. 11, p. 1031–1034, 1997.
- [115] ERWIN, D. H.; KIDDER, D. L. Depositional controls on selective silicification of Permian fossils, southwestern United States. *Cambridge University Press*, v. 12, p. 407–415, 2000.
- [116] NUSSENZVEIG, H. M. *Curso de Física Básica: ótica, relatividade, física quântica*. 2. ed. São Paulo: Blücher, 2014.
- [117] MARTINS, R. A. A Descoberta dos Raios X : o primeiro comunicado de Rontgen. *Revista Brasileira de Ensino Física*, v. 20, p. 373–391, 1998.
- [118] THE NOBEL PRIZE. *Max von Laue*. Estocolmo, 2021. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1914/laue/facts/>. Acesso em : 17 nov. 2021.
- [119] DA SILVA, R. F. A Difração de Raios X: uma Técnica de Investigação da Estrutura Cristalina de Materiais. *Revista Processos Químicos*, v. 14, p. 73–82, 2020.
- [120] KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, 1996.
- [121] ASHCROFT, N. D.; MERMIN, N. W. *Solid State Physics*. 1. ed. Philadelphia: Saunders College, 1976.
- [122] CULLITY, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*. 2. ed. New York: Addison-Wesley Publishing Company, 2004.
- [123] SALA, O. Uma molécula didática. *Química Nova*, v. 31, n. 4, p. 914–920, 2008.

- [124] DE OLIVEIRA, L. F. C. Espectroscopia Molecular. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, v. 4, p. 24–30, 2001.
- [125] BRITTAIN, E. F. H.; WELLS, C. H. J.; GEORGE, W. O. *Introduction to Molecular Spectroscopy*. Amsterdã: Elsevier, 1975.
- [126] COLTHUP, N. B.; DALY, L. H. *Introduction to Infrared and Electro-optical Systems*. 3. ed. San Diego: Academic Press, 1990.
- [127] LONG, D. A. *The Raman effect: a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2002.
- [128] SMEKAL, A. Zur quantentheorie der dispersion. *Naturwissenschaften*, Springer, v. 11, n. 43, p. 873–875, 1923.
- [129] ATKINS, P. W. *Physical chemistry*. 4. ed. Oxford: Oxford University Press, 1990.
- [130] WITEC FOCUS INNOVATIONS. *Manual of Confocal Raman Configuration for Automated Measurements*. Ulm, p. 01–26, 2020. Disponível em: chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://www.igb.illinois.edu/sites/default/files/uploads/Raman%20Auto%20and%20%20Manual.pdf. Acesso em: 18 nov. 2021.
- [131] BOUCHARD, M.; SMITH, D. C. *Database of 74 Raman Spectra of Standard Minerals of Relevance to Metal Corrosion, Stained Glass or Prehistoric Rock Art, in Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2005.
- [132] QUEIROZ, L. C. *et al.* Paleoenvironmental interpretations of Irati and Magrullo Formations (Permiano of Paraná Basin) based on rocks and fossil bones through spectroscopy techniques. *Vibrational Spectroscopy*, v. 110, p. 103110, 2020.
- [133] GILLET, P. *et al.* Raman Spectroscopic Studies of Carbonates. Part I: High-Pressure and High-Temperature Behaviour of Calcite, Magnesite, Dolomite and Aragonite. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 20, p. 1–18, 1993.
- [134] PORTO, S. P. S.; GIORDMAINE, J. A.; DAMEN, T. C. Depolarization of Raman Scattering in Calcite. *Physical Review*, v. 147, p. 608–611, 1966.
- [135] LIENDO, F. *et al.* Factors controlling and influencing polymorphism, morphology and size of calcium carbonate synthesizes through the carbonation route: a review. *Powder Technology*, v. 398, p. 117050, 2022.
- [136] BURNS, G.; GLAZER, A. M. *Space Groups for Solid State Scientists*. 2. ed. Boston: Academic Press, 1990.
- [137] MALISKA, A. M. *Apostila de microscopia eletrônica de varredura e microanálise*. Departamento de Engenharia Mecânica – UFSC, Florianópolis–SC, 2010.

- [138] UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. *Instituto de Geociências*. São Paulo: USP, 2023. Disponível em: <https://didatico.igc.usp.br/minerais/silicatos/nesossilicatos/olivina/>. Acesso em: 02 nov. 2023.
- [139] SUNDQVIST, B. Carbon under pressure. *Physics Reports*, v. 909, p. 1–73, 2021.

## APÊNDICE A – DIFRAÇÃO DE RAIOS – X

Quando uma radiação eletromagnética apresenta comprimento de onda em torno  $10^{-10}\text{m}$  ( $1 \text{ \AA}$ ), tal radiação corresponde aos raios – X. Para que o fenômeno de difração de raios – X ocorra em um cristal sua distância interatômica deve apresentar esta mesma ordem de grandeza [116].

Em 1895 o físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen descobriu os Raios – X fazendo experiências com tubo de raios catódicos. A produção de raios – X ocorria quando os elétrons colidiam com as paredes do tubo à vácuo. Röntgen observou que os elétrons emitiam uma radiação capaz de marcar uma chapa fotográfica quando adquiriam energia cinética suficiente no tubo de raios catódicos [117].

A descoberta do fenômeno de difração de raios – X de cristais ocorreu em 1914 pelo físico alemão Max Von Laue que observou que os raios – X ao passarem por um cristal sofriam difração, semelhante a uma onda passando por uma pequena abertura bem espaçada de uma tela. Consequentemente a estrutura de um cristal poderia corresponder as aberturas de uma tela, demonstrando que os raios – X podem ser descritos como ondas [118].

Os raios – X são radiações eletromagnéticas de alta frequência, podendo ser produzidos por espalhamento de elétrons ou por transições eletrônicas. Um método comum para gerar raios-X é fazendo com que um elétron de alta energia (gerado no cátodo do tubo catódico) colida com um alvo metálico (ânodo) gerando uma radiação monocromática e colimada, neste caso quando um elétron atinge um determinado alvo, um elétron da camada K é liberado como um fotoelétron, logo depois é gerado uma vacância nesta camada. O espaço é então preenchido por outro elétron de uma camada mais externa, ocupando a camada K e consequentemente libera energia na forma de fótons de raios – X.

O fenômeno de difração de raios – X surge quando o comprimento de onda da radiação incidente tem a mesma ordem de grandeza do espaçamento interatômico do material analisado, em geral da ordem do angstrom. O espalhamento de raios – X dá-se em todas as direções no instante em que ocorre a incidência de raios – X sobre uma amostra de um determinado material. Uma característica fundamental é que os raios – X espalhados pelos átomos sofra interferência construtiva, ou seja, a técnica de difração de raios – x baseia -se na interferência construtiva da interação entre raios-X monocromáticos de uma dada amostra cristalina [119].

A sequência ordenada e periódica dos átomos de um cristal, pode ser considerada

como um conjunto de planos, que são denominados planos cristalográficos e são descritos pelos índices de Miller (h,k,l).

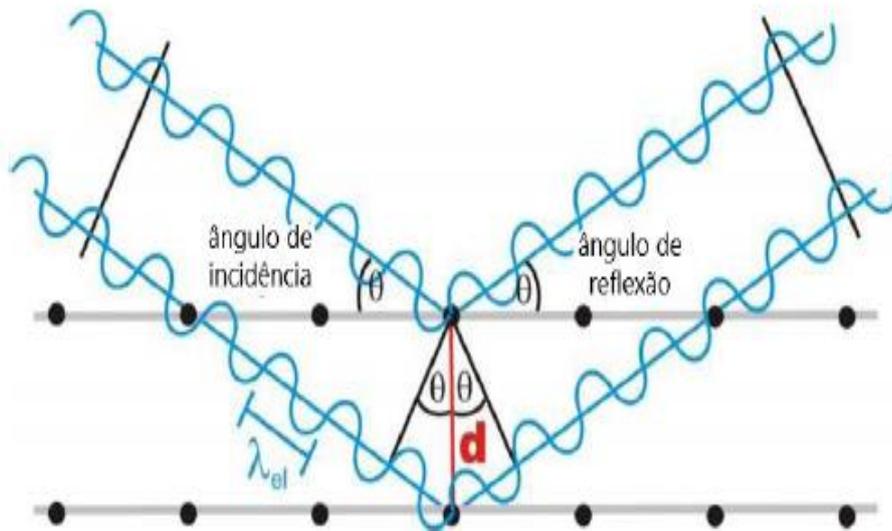
A relação entre o comprimento de onda ( $\lambda$ ) da radiação eletromagnética ao ângulo de difração ( $2\theta$ ) e ao espaçamento do retículo cristalino (d) de íons, átomos ou moléculas é conhecida como Lei de Bragg, tal lei é uma consequência da periodicidade da rede. Matematicamente pode ser expressa da seguinte forma:

$$N\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (1)$$

vale ressaltar que a reflexão de Bragg ocorre somente para comprimento de onda  $\lambda \leq 2d$ , é por isso que não podemos usar luz visível [120].

Em síntese temos que as condições necessárias para formar um pico intenso de radiação (máximo de difração), proveniente de um espalhamento coerente de um feixe de radiação, por um certo cristal, são: os raios – x devem ser refletidos de forma especular pelos íons, átomos ou moléculas em qualquer um dos planos cristalográficos e que estes raios refletidos experimentem uma interferência construtiva [121]. A seguir ilustramos na figura 1 os raios refletidos de modo especular por meio de ângulos adjacentes.

Figura 38 - Fenômeno de difração de raios-X num cristal



Fonte: Reproduzido de [119].

As linhas horizontais correspondem aos planos cristalográficos, e as retas inclinadas representam os raios-x incidentes no cristal. Quando a condição  $\lambda = 2d\text{sen}\theta$  (para  $n=1$ ) é

satisfeita, temos um pico intenso, responsável pelos pontos mais claros no padrão de difração.

A conversão dos picos de difração em espaçamentos  $d$  nos permite identificar o composto, uma vez que cada composto tem um conjunto de espaçamentos  $d$  específicos. Usualmente a composição química de um material é obtido pela comparação de espaçamentos  $d$  com padrões de referência, tais como padrões gerados pelo PDF (*Powder Diffraction File*), conseguido junto ao ICDD <sup>6</sup>(International Centre for Diffraction Data).

A técnica de difração de raios – X é muito relevante na caracterização de materiais, através dela é possível determinar a composição química de um certo material, além de ser possível estudar o grau de cristalinidade das amostras, bem como é possível obter informações sobre a rede cristalina como: posições atômicas, grupo espacial, densidade eletrônica, comprimento das ligações químicas e quantificar fases cristalinas [122]. Esta técnica tem maior sensibilidade a materiais com alto grau de cristalinidade, tendo em vista que se baseia no fenômeno de difração em cristais, por outro lado em se tratando de materiais amorfos torna – se mais difícil de ser feita a caracterização.

---

<sup>6</sup> [www.icdd.com](http://www.icdd.com)

## APÊNDICE B – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, por meio deste estudo é possível obtermos informações valiosas a respeito da composição química do material, das ligações envolvidas, gaps de energia, absorbância. O comportamento microscópico da matéria pode ser extraído de seus espectros e conseqüentemente nos permitir compreender as propriedades físicas e químicas de átomos ou moléculas.

O uso de diversas técnicas tais como: difração de raios – X (DRX), ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível (UV – VIS), espectroscopia Raman e no infravermelho nos concede dados relevantes para que possamos inferir acerca dos níveis de energia, estrutura molecular e ligações químicas de um certo material [80].

Neste tópico vamos abordar especificamente a espectroscopia vibracional (Raman e infravermelho) que apresenta níveis de energia na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Enquanto a espectroscopia no infravermelho leva em consideração a mudança de momento de dipolo elétrico quando uma luz infravermelha atinge a amostra, a espectroscopia Raman baseia – e na variação do momento de dipolo induzido devido a interação do laser com a amostra.

Antes de tratarmos especificamente sobre as técnicas de espectroscopia Raman e no infravermelho, vamos partir do fato que a energia total de uma molécula é dada pela soma das contribuições translacional, rotacional e vibracional e pode ser escrita matematicamente como:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{translacional}} + E_{\text{rotacional}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{eletrônico}} \quad (\text{B.1})$$

Temos que a energia translacional não tem contribuição para o espectro, uma vez que corresponde ao movimento global da molécula (energia cinética) não acoplada a radiação eletromagnética, o termo rotacional corresponde a região do micro-ondas, a energia vibracional refere-se a região do infravermelho e o termo eletrônico está associado a região dos raios – X, ultravioleta e visível. Em termos de transições de níveis de energia podemos afirmar que  $\Delta E_{\text{eletrônico}} \gg \Delta E_{\text{vibracional}} \gg \Delta E_{\text{rotacional}}$ , ou seja, para transição entre os estados eletrônicos temos energia na faixa do ultravioleta ou visível, enquanto a transição entre os estados vibracionais se situa na faixa do infravermelho do espectro eletromagnético, com menor energia que as transições eletrônicas. Já para as transições entre os estados rotacionais envolvem energia muito menor sendo observados na região do microondas ou infravermelho distante [123].

## CLASSIFICAÇÃO DAS VIBRAÇÕES MOLECULARES

As técnicas mais utilizadas para se fazer a análise das vibrações moleculares são a espectroscopia Raman e no Infravermelho. O principal objetivo de tais técnicas é o de encontrar as “assinaturas” ou “impressões digitais” que cada molécula ou substância emite ao interagir com a radiação eletromagnética. As vibrações em moléculas podem se apresentar por estiramento (*stretching*) e dobramento ou flexão (*bending*). A seguir vamos descrever esses tipos de vibrações.

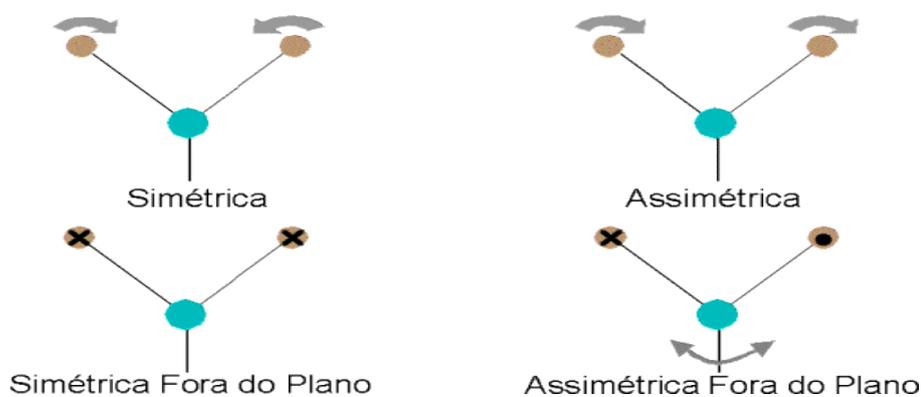
1. Vibração de estiramento ( $\nu$ ): ocorre a variação da distância entre os átomos. Este tipo de vibração é subdividido em: vibrações de estiramento simétrico, na qual as ligações estiram em fase, e assimétrico em que as ligações estiram fora de fase.
2. Vibrações de dobramento ou flexão ( $\delta$ ): ocorre a variação do ângulo formado por duas ligações sobre o mesmo átomo. As vibrações de dobramento são subdivididas em modos vibracionais de tesoura (*scissoring*) que são semelhantes a uma tesoura em que os átomos se movem na direção da alteração do ângulo sem sair do plano, sacudida (*wagging*), na qual os átomos se movem na mesma fase mas para fora do plano, balanço (*rocking*) em que os átomos oscilam em fase no mesmo plano e torção (*twisting*) neste caso os átomos se movem para fora do plano molecular de forma alternada. A seguir são exibidas todas estas vibrações.

Figura 39 - Tipos de vibrações moleculares

### Deformações Axiais



### Deformações Angulares



Fonte: Reproduzido do site da Unesp<sup>7</sup>.

<sup>7</sup> <https://www.sorocaba.unesp.br/#!/pesquisa/laptec/linhas-de-pesquisa/caracterizacao-de-materiais/ftir/>

## ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A absorção ou emissão de radiação ocorre devido a mudança no momento dipolar de uma molécula, sendo a frequência absorvida ou emitida igual à da oscilação de um dipolo. Deste modo uma molécula vai absorver, se o seu momento de dipolo oscilar com a mesma frequência da radiação incidente [80–82]. Somente nesta situação verificamos um modo ativo no espectro infravermelho, o que corresponde a transição entre dois níveis vibracionais. Vale ressaltar que a variação de energia para as transições entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado da maioria dos modos vibracionais corresponde à energia de radiação no espectro infravermelho médio (400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) [82].

O momento de dipolo elétrico para moléculas diatômicas pode ser expandido em série de Taylor da coordenada  $q$  para cada um de seus componentes ( $\mu_x$ ,  $\mu_y$ ,  $\mu_z$ ) de forma compacta, temos:

$$\mu = \mu_0 + \left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0 q + \dots \quad (\text{B.2})$$

onde  $\mu_0$  corresponde ao vetor momento de dipolo elétrico permanente e  $\left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0$  refere – se a posição de equilíbrio. Os termos de ordem mais alta podem ser desprezados no caso de pequenos deslocamentos em torno da posição de equilíbrio. Para que ocorra a variação do momento dipolar elétrico temos como requisito a derivada  $\left(\frac{d\mu}{dq}\right)_0 \neq 0$  e como consequência temos um modo de absorção no infravermelho.

De acordo com a Mecânica Quântica, a transição entre dois estados, é descrita pelo momento de transição do dipolo ( $\mu_{mn}$ ), descrito matematicamente da seguinte fôrme:

$$\mu_{mn} = \int \Psi_m \mu \Psi_n d\tau \quad (\text{B.3})$$

onde  $\Psi_m$  e  $\Psi_n$  são funções de onda.

$$(\mu_x)_{mn} = \int \Psi_m \mu_x \Psi_n d\tau \quad (\text{B.3a})$$

$$(\mu_y)_{mn} = \int \Psi_m \mu_y \Psi_n d\tau \quad (\text{B.3b})$$

$$(\mu_z)_{mn} = \int \Psi_m \mu_z \Psi_n d\tau \quad (\text{B.3c})$$

A interpretação física de  $\mu_{mn}$  pode ser considerada como a medida do dipolo elétrico

relativo ao movimento de elétrons durante a transição entre dois estados vibracionais. Os valores dessas integrais estabelecem a intensidade no infravermelho, que é proporcional a densidade de probabilidade, ou seja, a intensidade da medida das bandas ou picos no infravermelho é proporcional ao quadrado da variação do momento de dipolo [80,81]. Para que exista uma transição permitida é preciso que pelo menos uma das integrais acima sejam não nulas, assim teremos infravermelho ativo. Para exemplificar casos de moléculas com infravermelhos ativos (vibrações assimétricas), temos: H<sub>2</sub>O, HCl; e casos em que as moléculas têm infravermelho inativo (vibrações simétricas): O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> [81].

O momento de dipolo de transição ocorre através de uma perturbação do campo de radiação incidente, ou seja, um campo elétrico  $E$  atua no momento de dipolo  $\mu$ . Se substituirmos a expressão (B.2) em (B.3), teremos:

$$\mu_{mn} = \int \Psi_m \left[ \mu_0 + \left( \frac{d\mu}{dq} \right)_0 q + \dots \right] \Psi_n d\tau$$

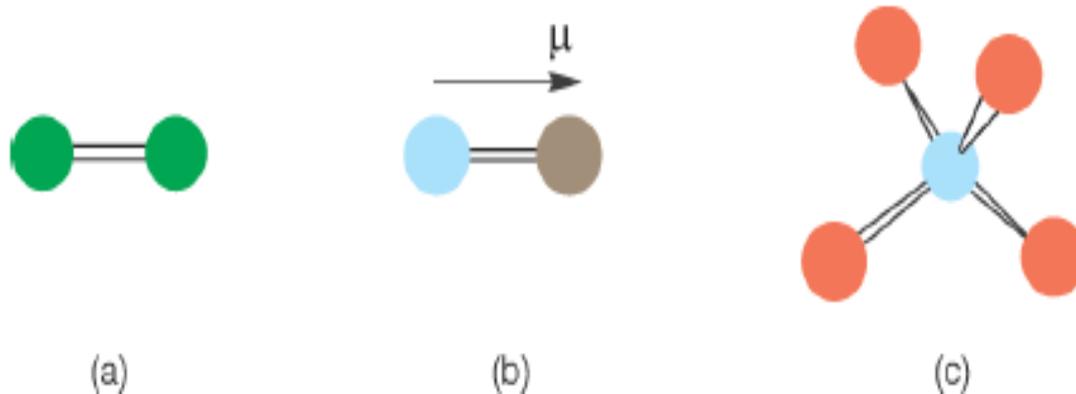
$$\mu_{mn} = \mu_0 \int \Psi_m \Psi_n d\tau + \left( \frac{d\mu}{dq} \right)_0 q \int \Psi_m q \Psi_n d\tau \quad (\text{B.4})$$

lembrando que desprezamos os termos de mais alta ordem que vale para pequenos deslocamentos em torno da posição de equilíbrio.

Observamos que a primeira integral é igual a zero devido a ortogonalidade, a não ser para  $m = n$  que neste caso não ocorre transição entre os níveis vibracionais. Para o segundo termo ser não nulo é necessário atender as seguintes condições: (I)  $\left( \frac{d\mu}{dq} \right)_0 \neq 0$  para que ocorra variação do momento dipolar elétrico com uma pequena vibração em torno da posição de equilíbrio. Portanto, podemos concluir desta primeira condição que uma molécula diatômica homonuclear terá intensidade de absorção nula no espectro de infravermelho, visto que tem momento de dipolo intrínseco igual a zero. Já para moléculas diatômicas heteronucleares apresenta infravermelho ativo, momento de dipolo não nulo, uma vez que acontece variação do momento de dipolo com a vibração. Na figura 11, exibimos uma molécula diatômica homonuclear através do tetracloreto de carbono, cujas ligações químicas são polares, mas devido a sua geometria anula as contribuições, originando um momento de dipolo nulo [124].

(II)  $\int \Psi_m q \Psi_n d\tau \neq 0$ , neste caso para esta integral ser realmente diferente de zero o produto  $\Psi_m q \Psi_n d\tau$  deve ser uma função par.

Figura 40 - (a) Molécula diatômica homonuclear. (b) Molécula diatômica heteronuclear. (c) Tetracloreto de carbono



Fonte: Reproduzido de [124].

No que diz respeito a técnica de espectroscopia no infravermelho é importante destacar que tal técnica tem como finalidade estudar a composição química dos grupos funcionais de um certo material por meio de seus espectros de infravermelho. As vantagens desta técnica é que diversos tipos de amostras podem ser analisados de diversas formas, tais como: líquidos, pastas, soluções, pós, filmes, fibras, gases e superfícies, o que por si só mostra o quão a espectroscopia no infravermelho é uma relevante ferramenta para a identificação de compostos [81,125].

O espectro no infravermelho por ser classificado em três regiões: infravermelho distante ( $200$  a  $10\text{ cm}^{-1}$ ), que corresponde a uma região envolvendo materiais inorgânicos, infravermelho médio ( $4000$  a  $200\text{ cm}^{-1}$ ), onde apresenta bandas fundamentais e infravermelho próximo ( $12800$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ ) que possui bandas de combinações [126].

## ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma poderosa técnica no estudo das propriedades vibracionais de íons, átomos ou moléculas de um dado material. Através desta técnica podemos estudar os modos vibracionais através das bandas ou picos que são característicos de cada material. Uma das grandes vantagens da mesma é que uma técnica não destrutiva da amostra, necessitando de pouco material para se fazer medidas.

Essencialmente a espectroscopia Raman trata – se do estudo do espalhamento de fótons de forma inelástica, após ocorrer a interação de um certo material com um feixe de luz monocromática [127]. Quando uma radiação monocromática interage com a matéria a maioria

não se altera, ou seja, sofre processo elástico na qual frequência incidente no material não muda. No entanto uma parte espalha fótons com frequência diferente da frequência incidente no material dando origem ao efeito Raman. Tal efeito corresponde ao espalhamento inelástico da luz, quando um laser ou feixe de luz monocromática incide no material. O espalhamento inelástico da luz foi previsto teoricamente em 1923 por Smekal e somente em 1928 foi comprovado experimentalmente por C.V. Raman, recebendo o Prêmio Nobel em 1932 [128].

É importante destacar que a espectroscopia Raman e no infravermelho tem o mesmo objeto de estudo. No entanto do ponto de vista físico a espectroscopia no infravermelho refere – se a absorção ou emissão quando uma molécula interage com a luz, enquanto na espectroscopia Raman temos espalhamento inelástico da luz. Além disso enquanto a espectroscopia no infravermelho a característica básica é a variação do momento de dipolo elétrico intrínseco com a vibração, na espectroscopia Raman ocorre variação do momento de dipolo induzido pelo campo elétrico da radiação incidente, o que mais tarde veremos que tem relação direta com a variação da polarizabilidade. Além disso a espectroscopia Raman é mais sensível a sistemas pertencentes a grupos apolares (vibrações simétricas), como por exemplo, o oxigênio e o nitrogênio. Já a espectroscopia no infravermelho é mais eficaz no estudo de grupos polares, tais quais como a molécula de água e hidrogênio que possuem vibrações assimétricas [129].

## ESPALHAMENTO RAMAN

O espalhamento Raman ocorre devido ao espalhamento inelástico da luz, especificamente quando uma radiação monocromática como o laser que incide numa dada amostra e espalha com frequência ligeiramente alterada, como resultado obtemos um gráfico, denominado espectro Raman, formado por um conjunto de picos com número de onda característicos da molécula em estudo, propiciando a obtenção dos modos vibracionais do material através da diferença entre a frequências de radiação espalhada e de radiação incidente,

Partindo de uma abordagem clássica, a interação da radiação eletromagnética  $\mathbf{E}$  com a matéria induz um momento de dipolo elétrico, expresso matematicamente por:

$$\mathbf{P} = \alpha\mathbf{E} \quad (\text{B.5})$$

Onde  $\alpha$  corresponde a polarizabilidade da molécula e  $\mathbf{E}$  o vetor campo elétrico da radiação incidente. A polarizabilidade pode ser considerada como a deformabilidade da nuvem de elétrons da molécula pelo campo elétrico. Para que uma vibração molecular seja Raman ativo,

a vibração deve ser acompanhada por uma mudança na polarizabilidade da molécula [126]. Matematicamente a polarizabilidade pode ser escrita, através de uma expansão em série de Taylor da coordenada interna  $q$ :

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q + \dots \quad (\text{B.6})$$

Vamos supor que a coordenada  $q$  e o campo elétrico  $\mathbf{E}$  sejam descritos por:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu t) \quad (\text{B.7})$$

$$\mathbf{E} = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (\text{B.8})$$

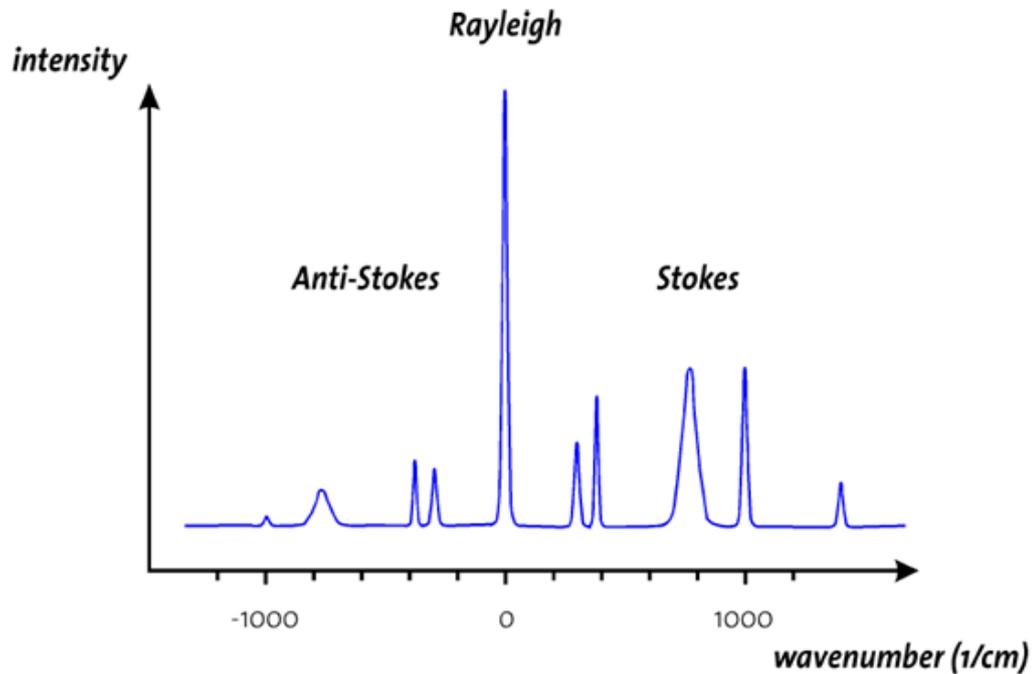
$\nu$  e  $\nu_0$  correspondem respectivamente, a frequência vibracional e a frequência da radiação incidente, o momento de dipolo induzido torna-se:

$$\mathbf{P} = \alpha_0 \mathbf{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q_0 \mathbf{E}_0 \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu)t] \} \quad (\text{B.9})$$

O primeiro termo refere-se ao **espalhamento Rayleigh**, ou seja, observa-se um espalhamento elástico. Em relação ao segundo e terceiro termo da equação (B.9) temos radiações espalhadas inelasticamente com frequências diferentes em relação a radiação incidente, o termo  $(\nu_0 - \nu)$  corresponde ao **espalhamento Raman Stokes** e  $(\nu_0 + \nu)$  que é o **espalhamento Raman Anti-Stokes** respectivamente [80,81]. A existência dos dois últimos termos da equação (B.9) é possível quando  $\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 \neq 0$ , ou seja, que haja variação da polarizabilidade em função de um pequeno deslocamento da coordenada  $q$  em torno da posição de equilíbrio.

A atividade no efeito Raman existe tanto em moléculas diatômicas heteronucleares como homonucleares, devido à variação da polarizabilidade com a excitação [80]. No espectro Raman temos simetricamente em relação à linha Rayleigh (em escala de  $\text{cm}^{-1}$ ) uma banda do lado com frequências mais baixas, a Stokes e uma do lado de frequências mais altas, a anti-stokes como apresentado na Figura 40.

Figura 41 – Espectro Raman típico de um material hipotético apresentando os modos Stokes e anti-Stokes.



Fonte: Reproduzido de [130].

Destaca – se que do ponto de vista clássico que as intensidades do Stokes e anti-Stokes deveriam ser iguais, mas o que é observado é que a Stokes apresenta intensidade maior do que a anti-Stokes. Para explicar isto é fundamental levar em consideração a abordagem quântica do problema.

Para a abordagem quântica do espalhamento Raman, o momento de transição induzido pode ser escrito como:

$$\mathbf{P}_{mn} = \mathbf{E} \cdot (\alpha_{ij})_{mn} \quad (\text{B.10})$$

$(\alpha_{ij})$  corresponde aos componentes do tensor polarizabilidade. O tensor polarizabilidade é dado por:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (\text{B.11})$$

Pela qual usando operações matriciais encontramos as seguintes equações:

$$P_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \quad (\text{B.11a})$$

$$P_y = \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \quad (\text{B.11b})$$

$$P_z = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \quad (\text{B.11c})$$

que relacionam os componentes do momento de dipolo induzido com os componentes do campo elétrico.

A polarizabilidade pode ser escrita matematicamente pela seguinte expressão,

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \int \Psi_m \alpha_{ij} \Psi_n d\tau \quad (\text{B.12})$$

Expandindo em série de Taylor a expressão (B.6) e aplicando na expressão (B.12), obtemos:

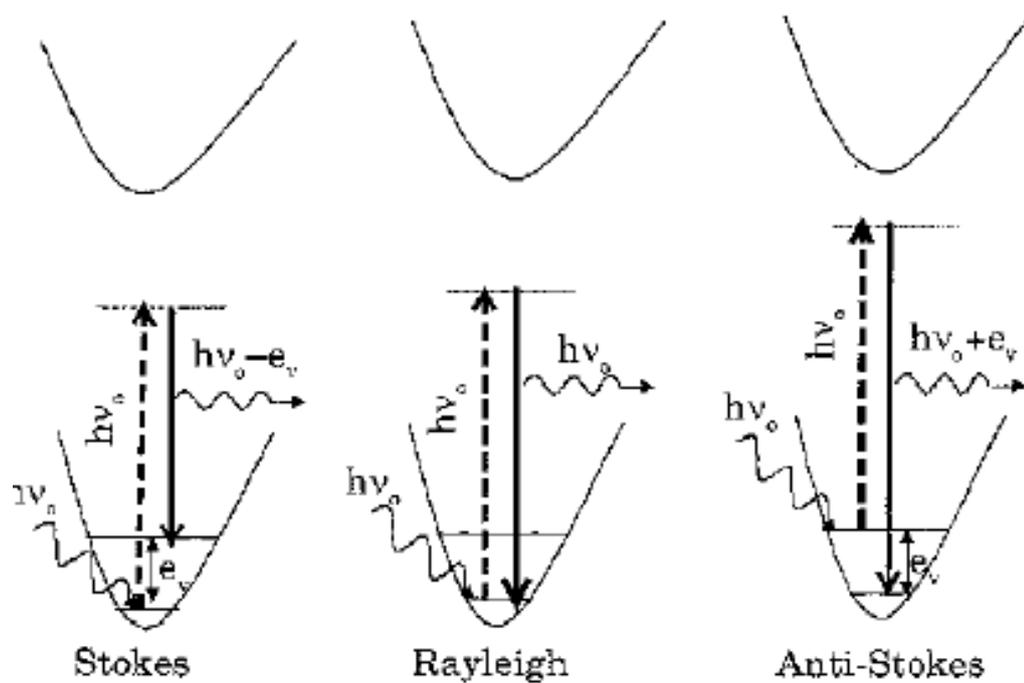
$$(\alpha_{ij})_{mn} = (\alpha_{ij})_0 \int \Psi_m \Psi_n d\tau + \left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq}\right)_0 \int \Psi_m q \Psi_n d\tau \quad (\text{B.13})$$

Através da expressão (B.13), podemos verificar dois casos fundamentais:

- 1) Para  $m = n$ , temos espalhamento Rayleigh.
- 2) Para  $m \neq n$ , observamos que o primeiro termo da equação será nulo devido a ortogonalidade das funções de onda. Portanto para que exista espalhamento Raman  $\left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq}\right)_0 \neq 0$ , ou seja pelo menos um dos termos do tensor polarizabilidade deve ser não nulo.

Ressaltamos que o processo de espalhamento Raman Stokes dá - se quando à molécula no estado fundamental colide com o fóton de frequência  $\nu_0$ , vai para um estado intermediário ou virtual, e decai em seguida para um estado vibracional excitado com frequência  $\nu$ , neste caso o fóton espalhado,  $h\nu_0 - h\nu$  terá energia menor do que o incidente. Já no espalhamento Rayleigh, após o fóton interagir com a molécula ele retorna ao mesmo nível de energia inicial e o fóton é espalhado sem mudar sua frequência. Para o espalhamento Raman Anti-Stokes, o fóton colide com a molécula em um estado excitado e depois da colisão a molécula decai para o estado fundamental, sendo que esta diferença é cedida ao fóton, que se espalha com energia  $h\nu_0 + h\nu$ . A seguir exibimos o mecanismo de espalhamento Raman, mostrando as três configurações dos modos de transições dos fônons.

Figura 42 – Esquema dos mecanismos de espalhamento Raman



Fonte: Reproduzido de [80].

## APÊNDICE C – PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA DURANTE O PERÍODO DE DOUTORADO

### C.1 Artigos Publicados em periódicos

- **ALENCAR, W.J.**; DA SILVA, J.H.; DE OLIVEIRA, F.I.B.; GHOSH, A.; VASCONCELOS, D.L.M.; DA SILVA, J.A.S.; DE FREITAS, C.R.D.; DE MOURA, T.A.; RUFINO, F.M.; FREIRE, P.T.C. Vibrational spectroscopy, X-ray diffraction and EDS applied to reveal the fossilization pathways of fossil shells from the Jandaíra Formation, Upper Cretaceous Northeast Brazil. *VIBRATIONAL SPECTROSCOPY*, v. 123, p. 103430, 2022.

### C.2 Trabalhos apresentados em eventos

1. **ALENCAR, W. J.**; Silva, J.H; Oliveira, F.I.B; Freire, P.T.C. Caracterização Espectroscópica de Conchas Fósseis do Período Cretáceo da Bacia Potiguar, Nordeste – Brasil. In: XXXV Encontro de Física do Norte e Nordeste, 2021, On-line.
2. **ALENCAR, W. J.**; Silva, J.H; BANTIM, R. A. M.; Weinchultz, Luiz C.; KELLNER, A. W. A.; RICETTI, J. H. Z.; DA SILVA, J.A.S.; GHOSH, A.; DE MOURA, T.A.; FREIRE, P.T.C. Raman spectroscopy applied to the study of Pterosaur bone from the Cretaceous of Bauru Basin, South Brazil. 2022. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

**APÊNDICE D – TRABALHOS EM FASE DE CONSTRUÇÃO****Spectroscopic and chemical analysis of 300-million-year-old brachiopod fossils from the Amazonas Basin, northern Brazil**

Wemerson José Alencar<sup>1\*</sup>, João Hermínio da Silva<sup>2</sup>, Geize Carolinne Correia Andrade Oliveira<sup>3</sup>, Francisco Irineudo Bezerra<sup>4</sup>, Anupama Ghosh<sup>5</sup>, Carlos Henrique Nascimento Cordeiro<sup>1</sup>, Joel Pedrosa Sousa<sup>4</sup>, Daniel Linhares Militão Vasconcelos<sup>1</sup>, Thiago Alves de Moura<sup>1</sup>, José Avelar Sousa da Silva<sup>1</sup>, Paulo de Tarso Cavalcante Freire<sup>1</sup>

*1 Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, 60455-970, Fortaleza, Ceará, Brazil*

*2 Universidade Federal do Cariri, 63000-000, Juazeiro do Norte, Ceará, Brazil*

*3 Universidade Federal do Oeste do Pará, Instituto de Engenharia e Geociências, 68040255, Santarém, Pará, Brazil*

*4 Departamento de Geologia, Universidade Federal do Ceará, 64049-550 Fortaleza, Ceará, Brazil*

*5 Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 22451-900, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil*

\*Corresponding author: Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, 60455-970, Fortaleza, Ceará, Brazil.

E-mail address: [wemerson@fisica.ufc.br](mailto:wemerson@fisica.ufc.br) (Wemerson José Alencar).

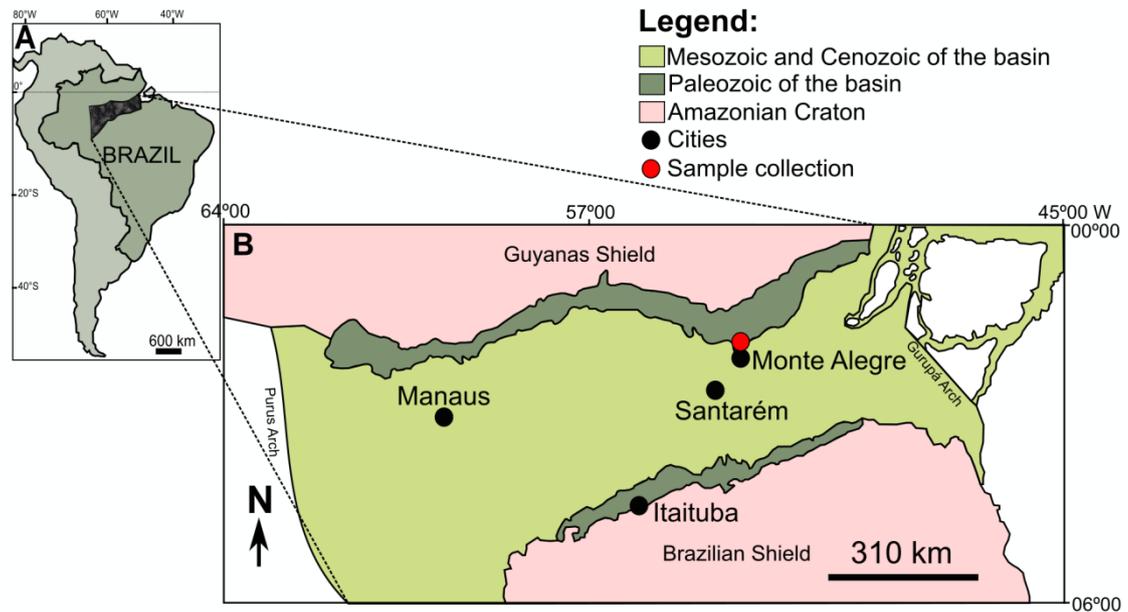
## Abstract

The Itaituba Formation of the Amazonas Basin, northern Brazil, is recognized for its abundant fossil content of marine invertebrates. In this study, we investigated a pavement of brachiopod fossils collected from a calcareous quarry, Caltarém quarry, Pará state. We applied Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), X-ray Diffraction (XRD), X-ray Fluorescence (XRF) and Raman spectroscopy techniques to characterize their chemical composition and mineralogy. We recorded quartz as the main phase in the brachiopod fossils and calcite as secondary minerals. Brachiopod fossils are characterized by a monotonous texture composed of an irregular surface covered by isolated patches of silicate grains forming a granular texture. This texture forms a non-pervasive fine scale replacement formed by quartz crystals associated with carbonates and other silicates. The combination of different high-resolution techniques allowed us to verify that brachiopod fossils were partially replaced by silica. Taken together, our results strongly suggest that the fossil samples studied here experienced partial silicification over geological time.

Keywords: brachiopod fossils, spectroscopy, X-ray, mineralogy, silicification, fossilization

## 1. Introduction

In recent years, our knowledge of the Brazilian basins has increased considerably in terms of geological and geophysical data acquisition. The driving force behind all this progress is the interest in new sources of fossil fuels, where Petroleo Brasileiro SA (PETROBRAS) has carried out key studies. In this context, the Amazonas Basin has been the target of geological interest, mainly for petroleum-focused research. The Amazonas Basin occupies an area of about 500.000 km<sup>2</sup> in the states of Amazonas and Pará, northern Brazil (Fig. 1). The Carboniferous interval of the Amazonas Basin (323-299 Ma) was subdivided into four formations, according to Ref. [1]. From bottom to top, the stratigraphic order is the Monte Alegre, Itaituba, Nova Olinda, and Andirá formations. The Itaituba Formation is a relatively thick rock unit with known maximum thickness of 420 m in the central part of the basin [2]. This geological formation comprises an extensive sequence of limestones, dolostones, evaporites (principally anhydrite) and stands out for the greatest fossiliferous richness in the Amazonas Basin. One of the most recorded organisms in the Itaituba assemblage are the brachiopods, which are the focus of this work.



**Fig. 1.** Location of the studied area. A, Map of South America showing the location of the Amazonas Basin. B, Simplified geological map of the Amazonas Basin with location of the studied area.

Brachiopods are marine animals belonging to the phylum Brachiopoda. Living brachiopods usually occupy a variety of seabed habitats, from the tropics to the Arctic and, especially, the Antarctic [3]. Although relatively rare today, brachiopods have an extensive fossil record, being particularly abundant during the Palaeozoic times (248–545 millionyearsago) [4]. Most brachiopods are unable to actively forage for food, they are permanently attached by a fleshy stalk (the pedicle) to the sea-floor surface, with few species remaining unattached. According to Ref. [5], the majority of the brachiopod fossils identified in Itaituba Formation are endemic to the Amazonas Basin. However, many genera are also very common in the Carboniferous of North America. Ref. [6] proposed a continuity of the Amazonian brachiopod fauna to the southwestern United States. Interestingly, the Amazonian brachiopod fauna does not share any species with other South American fauna.

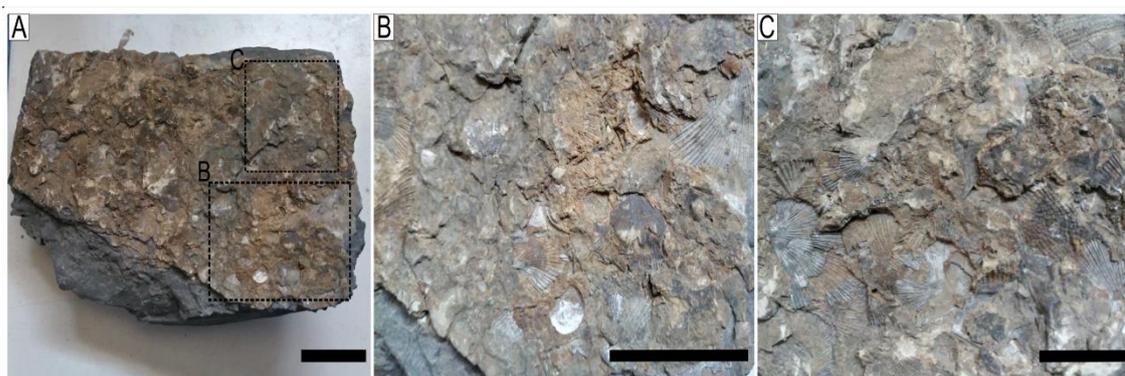
The Itaituba Formation deposits have been intensively studied in terms of their sedimentary framework and fossil constituents [7-17]. However, scientific investigations related to the diagenetic aspects involved in the preservation of these abundant fossils are still scarce. In this paper, we characterize the style of preservation of brachiopod fossils from the Itaituba Formation. Specifically, our work uses data collected with scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), X-

ray fluorescence (XRF) and Raman spectroscopy to describe the composition, mineralogy, and ultrastructures of the fossils.

## 2. Material and Methods

### 2.1 Sample

Brachiopod fossils were collected in a calcareous quarry, Caltarém quarry, located about 31 km from the city of Monte Alegre, Pará state, Amazonas Basin, northern Brazil. The brachiopod fossils studied here form a fossiliferous layer on top of a rock plate dominated by carbonates intercalated with siltstones rich in organic matter. The pavement of the brachiopods received the code number 17/UFOPA/ITA/MA, the sample is deposited in the paleontological collection of the Laboratório de Paleontologia, Universidade do Oeste do Pará, Santarém, Pará state.



**Fig. 2.** Brachiopod fossils from the Itaituba Formation, Amazonas Basin. A, Pavement of the brachiopods from the Caltarém quarry, Monte Alegre, Pará state, Brazil. B, Details of label B in A, scale bar = 2 cm. Details of the label C in A, scale bar = 1 cm.

### 2.2 Raman spectroscopy

The Confocal Raman spectra were acquired using an Alpha 300 system from Witec (Ulm, Germany) equipped with a highly linear (0.02%) piezo-driven stage, a 20x/NA= 0.40 Nikon objective, and as excitation, a Nd:YAG laser operating at 532 nm. The Raman signal was detected by a high - sensitivity back illuminated CCD located behind a 600 l/mm grating. The spectrometer used was an ultra-high throughput Witec UHS 300 with up to 70% throughput.

### 2.3 X-ray diffraction

X-ray diffraction patterns were obtained using a Bruker diffractometer D8 Advance model with Bragg–Brentano geometry, where  $2\theta$  scan was performed ranging from 5 to  $85^\circ$ .

Cu–K $\alpha$  ( $\lambda = 0,154$  nm) radiation was used and operated at 40 kV and 40 mA. X-ray diffraction patterns were refined using the Rietveld method with the GSAS II software, using structural parameters reported in the literature [18-24].

#### 2.4 X-ray fluorescence spectroscopy

X-ray fluorescence spectroscopy was performed with Shimadzu EDX 7000 equipment, operating with a rhodium source, using a power of  $50 \text{ kV} \times 7 \mu\text{A}$ . The homogenization of the material consisted of adding the sample to an agate mortar, and then crushing it with the help of a pestle. The sample was ground in circular and repetitive movements, applying moderate pressure, for ten minutes. Once homogenized, the sample was irradiated with high-energy X-rays, which excite the atoms of the sample to a higher energy state.

#### 2.5 Scanning electron microscopy and Energy dispersive spectroscopy

The SEM–EDS analyses were performed in the Central Analítica at the Universidade Federal do Ceará (UFC). Micrographs were taken in a Quanta-450 electron microscope (FEI) with a field-emission gun (FEG) equipped with an analytical gaseous detector (GAD), working distance of 10 mm and an X-ray detector (model 150, Oxford) for energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Secondary electron images were acquired at a beam acceleration voltage of 20 kV, using a resolution of 1024x884 pixels per image. Fossil shells were inserted into the microscope chamber without previous preparation. The analyses were performed under low vacuum to avoid sample charging.

### 3. Results

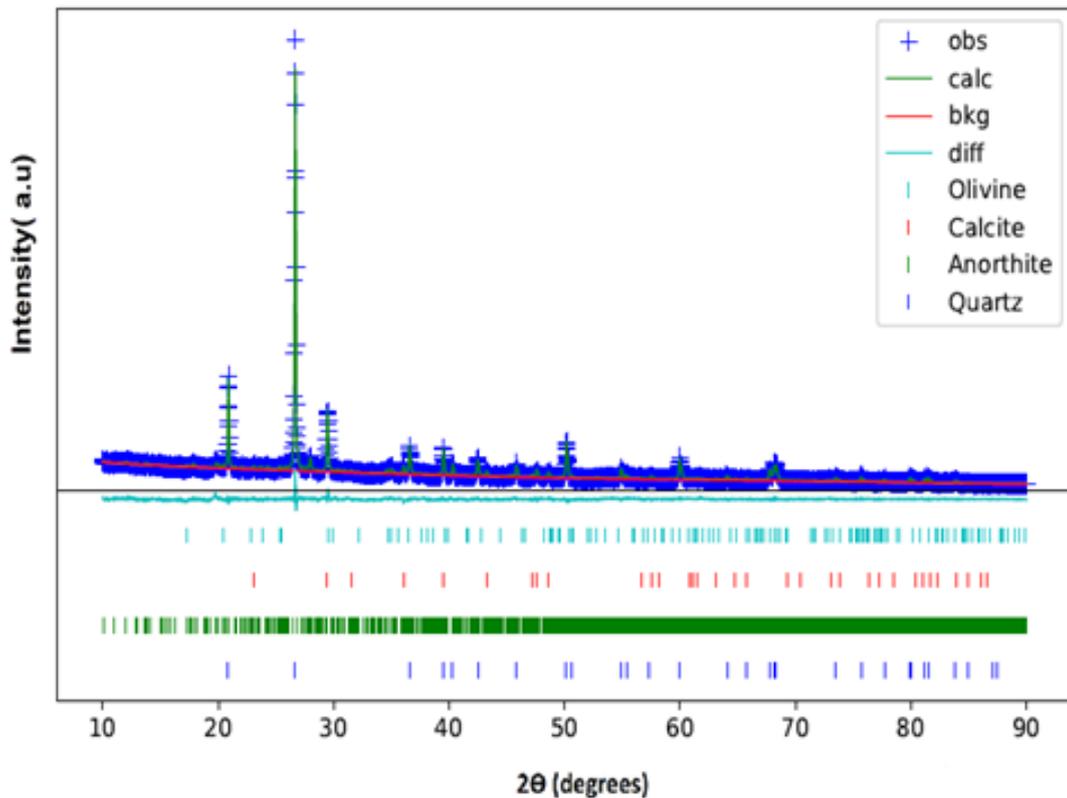
#### 3.1 X – ray diffraction

Figs. 3 and 4 show the X-ray diffractograms of brachiopod fossils and the rock matrix from the Itaituba Formation, respectively. The X-ray diffractogram of the brachiopod fossils shows four compounds: calcite, quartz, anorthite and olivine. The X-ray diffractogram of the rock matrix consists of quartz, calcite, albite and sodium aluminosilicate.

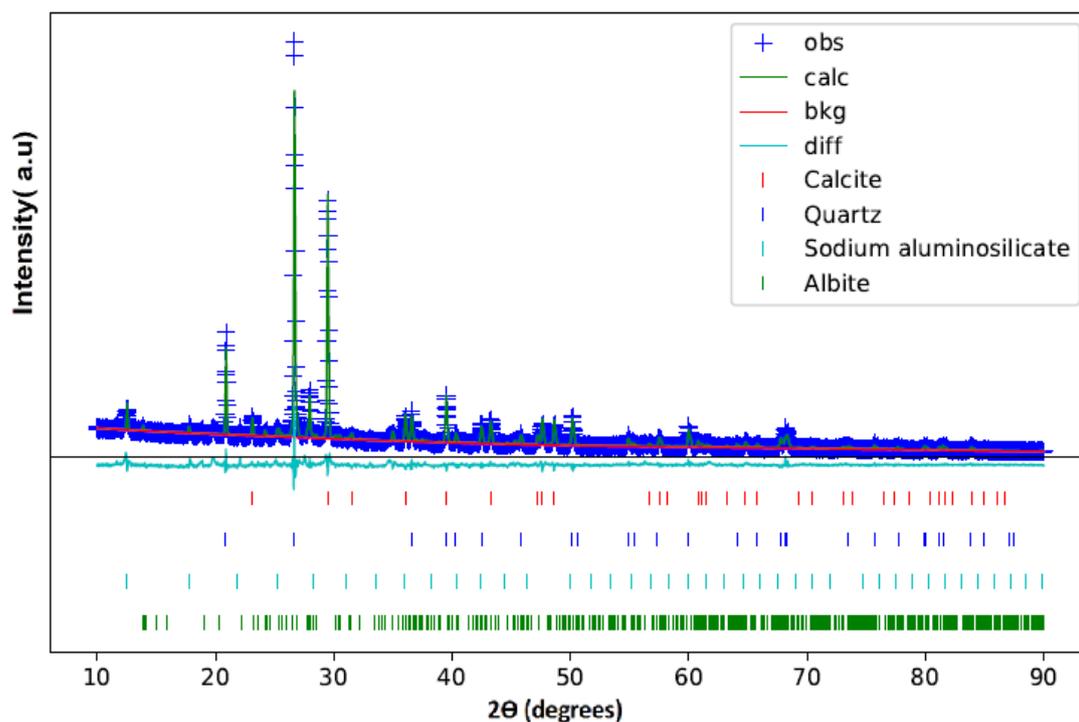
With the Rietveld refinement, we compared the X-ray diffraction measurements of the fossil samples and the rock matrix with the diffraction patterns of the mineral crystallographic information files: calcite, quartz, olivine, anorthite, albite and sodium aluminosilicate. The mineral network parameters and unit cell volume obtained through Rietveld refinement for fossils sample are:  $a = 4.91337 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.91337 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.40503 \text{ \AA}$ ,  $v = 113.002 \text{ \AA}^3$  for quartz;  $a =$

6.36636 Å,  $b = 6.36636$  Å,  $c = 6.36636$  Å,  $v = 113.100$  Å<sup>3</sup> for calcite;  $a = 4.97925$  Å,  $b = 10.26474$  Å,  $c = 5.98152$  Å,  $v = 294.004$  Å<sup>3</sup> for mineral olivine;  $a = 8.17695$  Å,  $b = 12.89273$  Å,  $c = 14.18362$  Å,  $v = 1343.996$  Å<sup>3</sup> for anorthite. On the other hand, a matrix rock sample has the following network parameters:  $a = 4.91329$  Å,  $b = 4.91329$  Å,  $c = 5.40469$  Å,  $v = 112.992$  Å<sup>3</sup> for quartz;  $a = 6.36279$  Å,  $b = 6.36279$  Å,  $c = 6.36279$  Å;  $v = 121.984$  Å<sup>3</sup> for calcite;  $a = 8.10478$  Å,  $b = 12.79363$  Å,  $c = 7.16771$  Å,  $v = 661.382$  Å<sup>3</sup> for mineral albite;  $a = 9.99564$  Å,  $b = 9.99564$  Å,  $c = 9.99564$  Å,  $v = 998.692$  Å<sup>3</sup> for sodium aluminosilicate.

According to the refinement of the fossil samples and the rock matrix, the main phase for the brachiopod fossils is quartz, followed by a secondary phase of calcite, anorthite and olivine. As for the rock matrix, the main phases are quartz and calcite with a secondary phase of albite and sodium aluminosilicate. Table 1 displays the phase quantification for the four fossil shell samples as well as for the host rock sample. Calcite has a trigonal structure of the  $R\bar{3}c$  type [25] and quartz belongs to the trigonal structure  $P3_21$  [18]. In addition, we calculated the percentage of crystallinity of the fossil sample, obtaining 85% of crystalline phase and 15% of amorphous phase.



**Fig. 3.** X-ray diffractogram of brachiopod fossils.



**Fig. 4.** X-ray diffractogram of matrix rock.

**Table 1**

Phase quantification for samples of brachiopod fossil and rock matrix.

| Sample            | Quartz | Calcite | Anorthite | Olivine | Albite | Sodium aluminosilicate |
|-------------------|--------|---------|-----------|---------|--------|------------------------|
| Brachiopod Fossil | 74,2 % | 11 %    | 13,4 %    | 1,4 %   | —      | —                      |
| Rock matrix       | 38,3 % | 38,4 %  | —         | —       | 21,1 % | 1,7 %                  |

### 3.2 Raman spectroscopy

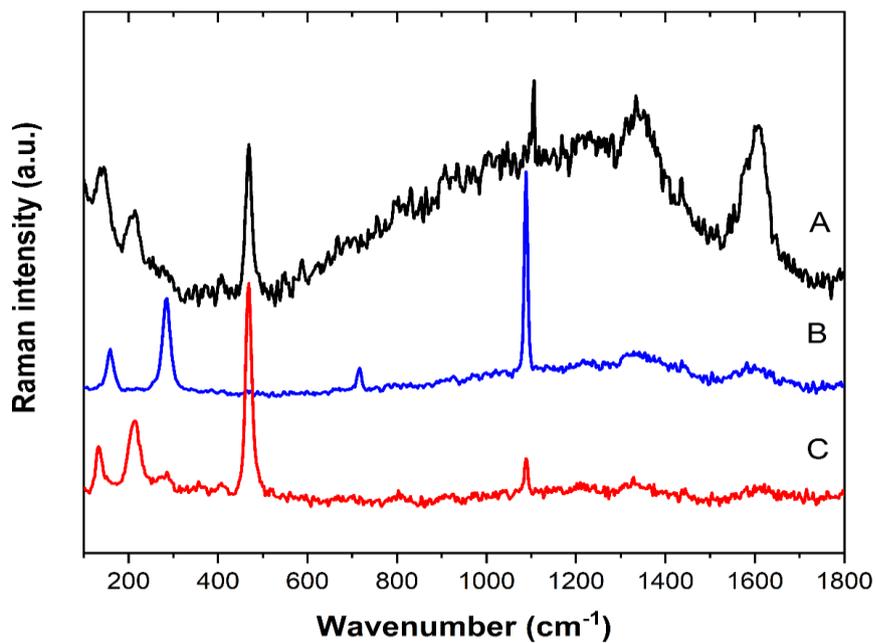
Fig. 5 shows the Raman spectra of brachiopod fossils from the Itaituba Formation in three different points of a fossil sample. Spectrum A presents bands related to the mineral quartz, specifically around  $135\text{ cm}^{-1}$ ,  $207\text{ cm}^{-1}$ ,  $405\text{ cm}^{-1}$ ,  $468\text{ cm}^{-1}$  and  $1105\text{ cm}^{-1}$  [26-29]. The intense band around  $468\text{ cm}^{-1}$  can be associated with Si – O stretching mode, while the band around  $207\text{ cm}^{-1}$  can be attributed to Si – O – Si bending modes. Spectrum B exhibits characteristic bands related to the mineral calcite at  $158\text{ cm}^{-1}$ ,  $284\text{ cm}^{-1}$ ,  $715\text{ cm}^{-1}$  and a more intense one at  $1088\text{ cm}^{-1}$ , the latter being associated with the C – O stretching modes [30-33]. Spectrum C displays bands that can be attributed to quartz at  $133\text{ cm}^{-1}$ ,  $212\text{ cm}^{-1}$ ,  $263\text{ cm}^{-1}$ ,  $359\text{ cm}^{-1}$ ,  $405\text{ cm}^{-1}$  and  $468\text{ cm}^{-1}$ . Furthermore, the spectra record modes associated with amorphous carbon at around  $1340\text{ cm}^{-1}$  and  $1590\text{ cm}^{-1}$ , respectively, those well known D and G bands.

Fig. 6 shows the Raman spectra of the rock matrix collected at different points in the sample (D, E and F). Spectrum D shows bands around  $120\text{ cm}^{-1}$  and  $155\text{ cm}^{-1}$  that may be associated with the lattice modes of calcite [30]. The presence of bands around  $280\text{ cm}^{-1}$ ,  $712\text{ cm}^{-1}$  and at  $1090\text{ cm}^{-1}$  was expected, but they may be superimposed on the background due to the high fluorescence of the sample. Bands at  $359\text{ cm}^{-1}$ ,  $400\text{ cm}^{-1}$  and  $464\text{ cm}^{-1}$  can be attributed to the mineral quartz. Spectrum E shows an intense band around  $150\text{ cm}^{-1}$  and weak bands around  $280\text{ cm}^{-1}$  and  $1088\text{ cm}^{-1}$ , which can be attributed to the mineral calcite. Spectrum F exhibits bands around  $150\text{ cm}^{-1}$ ,  $281\text{ cm}^{-1}$ ,  $712\text{ cm}^{-1}$  and  $1088\text{ cm}^{-1}$ , which are associated with calcite. We also identified amorphous carbon in the rock matrix, attested by the D and G bands near  $1340\text{ cm}^{-1}$  and  $1600\text{ cm}^{-1}$ . The D band exhibits a broadened profile that is characteristic of amorphous carbonaceous with  $sp^2$  hybridization; such a band can be attributed to a stretching vibration of the C – C bond. The G band, which can be attributed to C – C vibration, also presents a broad profile characteristic of structural disorder [34-37]. The main assignments of the Raman vibrational modes and their respective phases of brachiopod fossils can be seen in Table 2.

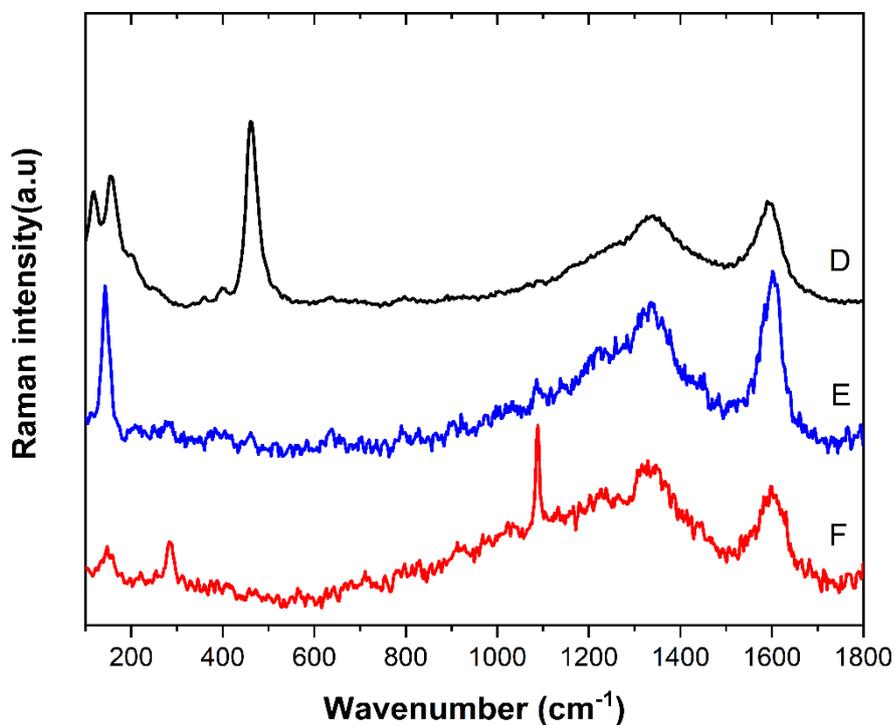
**Table 2**

The characteristic bands appearing in the Raman spectra of brachiopod fossils from the Itaituba Formation. The assignments of the bands were extracted from Refs. [26-28,31,34-37].

| Wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Chemical phase | Assignments                             |
|---------------------------------|----------------|---|
| 156                             | Calcite        | Translational mode                      |
| 207                             | Quartz         | Si – O – Si bending                     |
| 282                             | Calcite        | C – O deformation                       |
| 359                             | Quartz         | O – Si – O bending                      |
| 468                             | Quartz         | Si – O stretching                       |
| 713                             | Calcite        | CO <sub>3</sub> symmetrical deformation |
| 1087                            | Calcite        | C – O stretching                        |
| 1340                            | Carbon         | C – C stretching                        |
| 1600                            | Carbon         | C – C vibration                         |



**Fig. 5.** Raman spectra of the brachiopod fossil. The letters A, B, and C indicate different spots in the sample where measurements were taken.



**Fig.6.** Raman spectra of the rock matrix. The letters D, E and F indicate different spots in the sample where measurements were taken.

### 3.3 X-ray fluorescence

Table 3 shows the percentage of chemical elements found in brachiopod fossils and in their respective rock matrix, duly measured by XRF. Our measurement revealed that silicon and aluminum are predominant in the brachiopod fossils, followed by other elements such as calcium and iron. On the other hand, we observe silicon and calcium as predominant elements in the matrix rock, with smaller percentages of iron and potassium also occurring (Table 3). Oxygen and carbon detection is not possible in the XRF system used in our measurements.

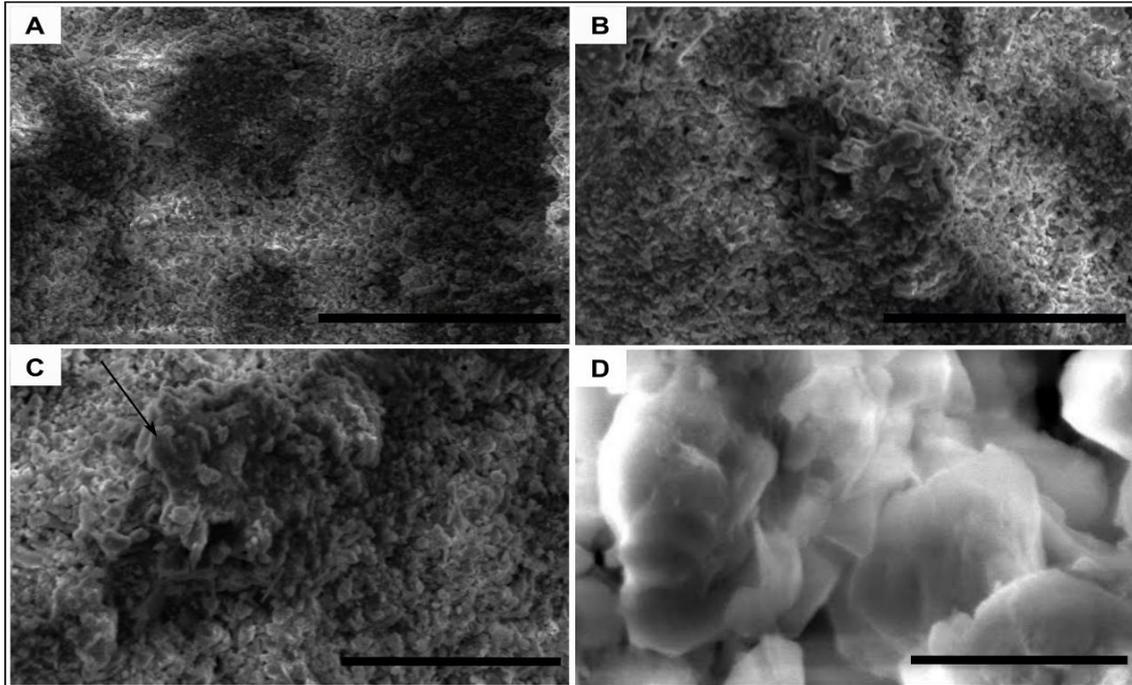
**Table 3**

Elemental percentage in the brachiopod fossil and their rock matrix measured by XRF.

| Chemical elements | Brachiopod fossil | Matrix rock |
|-------------------|-------------------|-------------|
| Si                | 63, 58 %          | 51, 88 %    |
| Al                | 14, 46 %          | —           |
| Ca                | 9, 04 %           | 34, 24 %    |
| Fe                | 8, 33 %           | 6, 99 %     |
| K                 | 3, 53 %           | 4, 28 %     |
| Ti                | 0, 81 %           | 1, 16 %     |
| Mn                | 0, 25 %           | —           |
| S                 | —                 | 1, 45 %     |

### 4.4 Scanning Electron Microscope and Energy dispersive spectroscopy

The brachiopod fossils from the Itaituba Formation investigated here are mainly preserved as internal molds. In many cases, their calcium carbonate has been dissolved, leaving behind only impressions that do not differ from the matrix in terms of texture or mineralogy. Micrographs of brachiopod shells are relatively monotonous, typically consisting of an irregular surface covered with isolated patches of siliciclastic minerals forming a powdery texture (Fig. 7). The crystals exhibit a very irregular shape and vary in size. Our analyses reveal a granular texture resulting from a non-pervasive fine scale replacement, where the crystals on the surface are mainly quartz associated with carbonates and other silicates. The EDS analysis shows silicon and oxygen as the main elements in the brachiopod fossil, while calcium, aluminum, carbon, potassium, magnesium, sodium and iron appear with smaller values in wt% (Table 4). Here, we recognize that the EDS technique is not very suitable for measuring carbon, but the results obtained from other techniques support the unequivocal presence of carbonaceous materials.



**Fig.7.** Scanning electron micrographs of brachiopod fossil from the Itaituba Formation. A, Granular texture of fossils, scale bar = 200  $\mu\text{m}$ . B, Overall view of the irregular-shaped grains covering the brachiopod fossil, scale bar = 150  $\mu\text{m}$ . C, Micrograph showing authigenic quartz in the brachiopod fossil, scale bar = 100  $\mu\text{m}$ . D, Detail of the quartz crystals, scale bar = 10  $\mu\text{m}$ .

**Table 4**

EDS analysis showing the qualitative distribution of chemical elements (wt.%) in brachiopod fossils.

| Element   | Weight % | Formula                        |
|-----------|----------|--------------------------------|
| Sodium    | 0,85     | Na <sub>2</sub> O              |
| Magnesium | 1,10     | MgO                            |
| Aluminum  | 6,47     | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Silicon   | 31,95    | SiO <sub>2</sub>               |
| Potassium | 1,57     | K <sub>2</sub> O               |
| Calcium   | 6,95     | CaO                            |
| Iron      | 3,86     | FeO                            |
| Oxygen    | 47.25    | O                              |

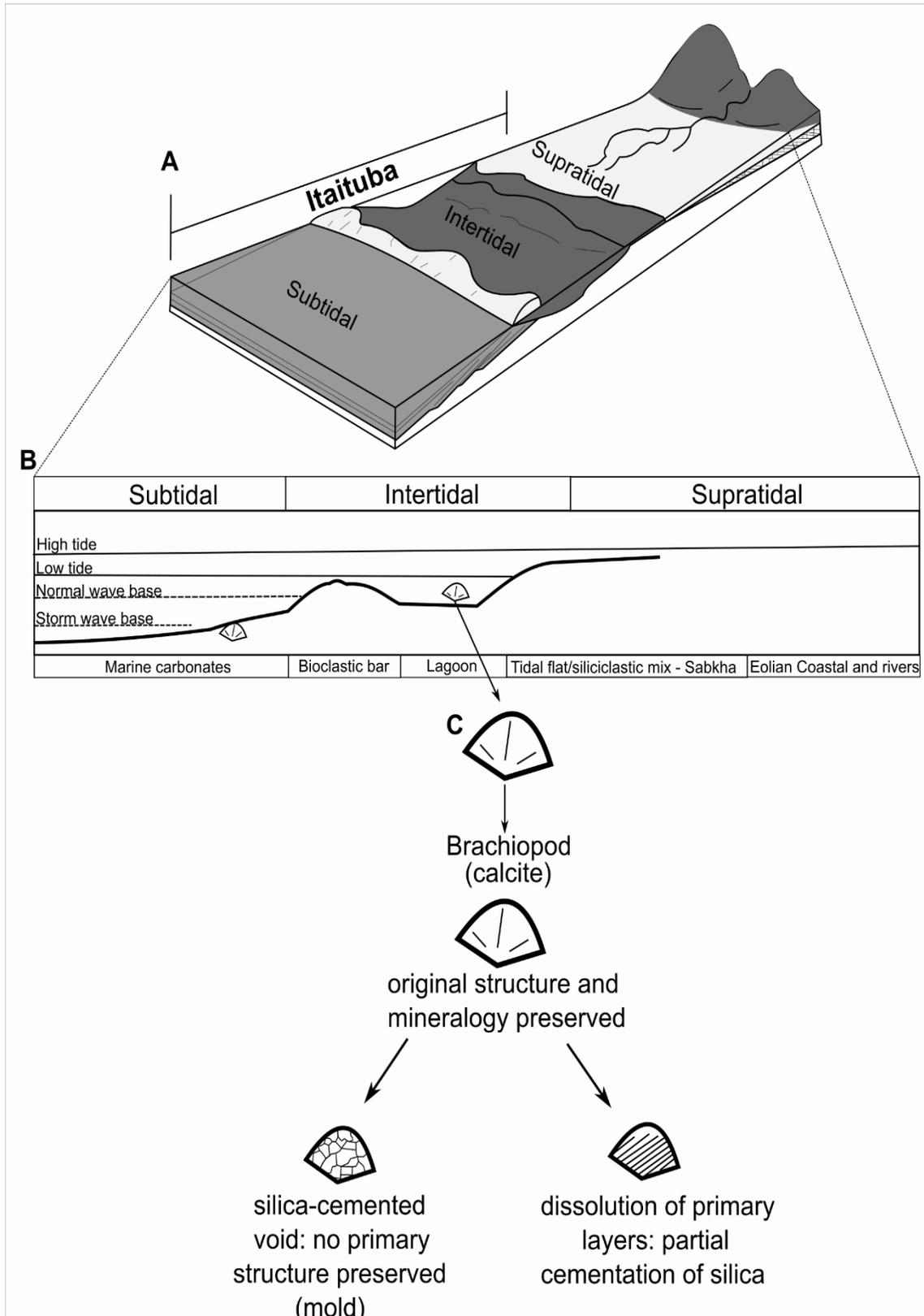
#### 4. Discussion

The combined application of material characterization techniques showed that the chemical composition of the fossils studied here is similar to their matrix rock, where quartz, calcite, aluminosilicates and amorphous carbon make up the samples. This suggests that the preservation of brachiopod fossil from the Itaituba Formation was strongly influenced by the matrix rock. A primary hypothesis that explains our results is that the brachiopod hard parts are commonly composed of calcium carbonate [38] and the brachiopods may have their carapaces dissolved away during the fossilization process. In these cases, the fossil itself is an impression of the outside of the shell (external mold) or an impression of the inside of the shell (internal mold). Molding via dissolution of shelled organisms is one of the most recognized modes of preservation in the literature [33,39,40]. The dissolution and replacement of shelly invertebrates, particularly in silica, requires the concurrent dissolution of calcium carbonate. When silica precipitates, it undergoes a series of transformations that can culminate in the formation of quartz [41]. However, this process does not always involve this transformation. According to Refs. [42,43] replication of skeletal remains by siliceous constituents is enhanced in open-marine sediments. In contrast, in shallow water environments, silicification is poor and often incomplete.

The regular granular texture observed in the brachiopod fossils, composed of irregular shaped crystals of quartz and calcite, reflects the degree of dissolution experienced by the samples. Calcium carbonate dissolution and silica precipitation occur under conditions where the pH declines from an initial state of  $\text{pH} > 9$  [44]. The  $\text{Ca}^{2+}$  released during calcite solubilization favors silica precipitation because it decreases silica solubility [41,42]. Decomposition of organic matter by sulfate-reducing bacteria also creates low pH conditions, favoring carbonate dissolution and silica precipitation [45]. Thus, the production of siliceous material is influenced by chemical conditions and matrix composition. In this context, our samples do not represent complete silicification with fine-scale textural replacement of the entire shell. In contrast, the brachiopod fossils studied here exhibit non-pervasive fine scale replacement, irregular surface without replacing the entire shell.

The chemical conditions required for the dissolution and precipitation of calcium carbonate are mainly affected by the thermodynamic stability of the calcite phase and the reactive surface area of the shell [41]. The granular texture and irregular surface associated with authigenic quartz in brachiopod fossils strongly indicate partial silicification (Fig. 7C). The mixture of quartz and calcitic material identified in the samples also attests to partial

replacement. The mineral quartz significantly contributed to the percentage of crystallinity recorded in this work, which indicates that the formation of authigenic quartz occurred concomitantly with the dissolution of calcite during the fossilization process. According to Ref. [46], incomplete or poor silicification can occur in shallow water carbonate rocks associated with fine-grained siliciclastic sediments. Here, the rock matrix consists of limestones and shales. Taking all this information together, we hypothesized that the paleoenvironment of the brachiopod fossils was a lagoon separated from the open sea (Fig. 8).



**Fig.8.** Overview of the taphonomic aspects interpreted in this study. A, Schematic block diagram showing the main sedimentary environments of the Itaituba Formation, modified from Scorzozza (2016)[16]. B, Idealized depositional profile for the Itaituba Formation after Moutinho (2006)[47]. C, Probable diagenetic pathways of brachiopod fossil investigated here.

## 5. Conclusion

In this work we demonstrated that the brachiopod fossils from the Itaituba Formation consist of siliceous and carbonaceous materials associated with a variety of auxiliary minerals, including anorthite and olivine. Microscopically, the fossil samples have a granular texture with an irregular surface covered by isolated patches of quartz and calcite crystals. These crystals are mainly composed of irregular shapes characterized by a very monotonous overall appearance. Our chemical data show that brachiopod fossils are mainly composed of silicon and calcium. Raman spectra show bands attributed to the mineral quartz associated with other minerals and amorphous carbon. The X-ray diffractograms show quartz as the main phase and calcite, anorthite and olivine as secondary phases. Analysis of the rock matrix produced similar results, suggesting that the preservation of brachiopod fossils was highly influenced by matrix composition. The results suggest that the carapaces were dissolved leaving behind an impression of the outside of the shell (external mold) or an impression of the inside of the shell (internal mold). The presence of scattered authigenic quartz indicates that the samples were partially replaced by silica. Taken together, these results account for a shallow water carbonate paleoenvironment that did not favor complete silicification of the shells, resulting in non-pervasive replacement.

### Acknowledgments:

W.J. Alencar thanks FUNCAP for the financial support, Process n°: BMD-0008-00128.01.26/21 and also IFPI for granting the license to develop research at the PhD level in Physics. The authors would like to thank the Physics Department of the Federal University of Ceará for making available the Vibrational Spectroscopy and Microscopy Laboratory (LEVM) and the Analytical Center. PTCF thanks PRONEX/ FUNCAP (N° PR2-0101-00006.01.00/15) for partial support.

## References

- [1] Caputo MV. Stratigraphy, Tectonics, Paleoclimatology and Paleogeography of Northern Basins of Brazil. Ph.D thesis 1984: University of California.
- [2] Scomazzon AK, Moutinho LP, Nascimento S, Lemos VB, Matsuda NS. Conodont biostratigraphy and paleoecology of the marine sequence of the Tapajós Group, Early-Middle Pennsylvanian of Amazonas Basin, Brazil. *J S Am Earth Sci* 2016;65: 25–42. doi:10.1016/j.jsames.2015.11.004.
- [3] Baumgarten S, Laudien J, Jantzen C, Haussermann V, Forsterra G. 2014. Population structure, growth and reproduction of a recent brachiopod from the Chilean fjord region. *Mar Ecol* 2014; 35: 401–13. doi:10.1111/maec.12097.
- [4] Brunton CHC, Cocks RM, Long SL. Brachiopods past and present. London: Taylor & Francis; 2001. p. 441.
- [5] Chen ZQ, Tazawa JI, Shi GR, Matsuda NS. Upper most Mississippian brachiopods from the basal Itaituba Formation of the Amazon Basin, Brazil. *J Paleontol* 2005; 79: 907–26. doi:10.1666/0022-3360(2005)079[0907:UMBFTB]2.0.CO;2.
- [6] Langenheim Jr RL. Paleogeographic significance of Late Carboniferous Amazonian and Arctic brachiopods on the southwestern continental margin of North America. In: MacKinnon DI, Lee DE, Campbell JD, editors. *Brachiopods through time*. Dunedin: CRC Press; 1991. p. 341–45.
- [7] Nascimento S, Scomazzon AK, Moutinho LP, Lemos VB, Matsuda NS. Conodont biostratigraphy of the Lower Itaituba Formation (Atokan, Pennsylvanian), Amazonas Basin, Brazil. *Rev Bras Paleontol* 2005; 8: 193–202.
- [8] Nascimento S, Paludo LS, Souza PA, Lemos VB, Scomazzon AK. Biostratigraphy (conodonts and palynology) from a selected strata of the Itaituba Formation (Pennsylvanian of the Amazonas Basin) at Itaituba locality, Para State, Brazil. *Pesqui Geocienc* 2009; 36: 37–47. doi:10.22456/1807-9806.17873.
- [9] Nascimento S, Lemos VB, Scomazzon AK, Matsuda NS, Silva CP. First occurrence of *Ellisonia*, *Gondolella* and *Ubinates* (Conodonts) in Itaituba Formation, Pennsylvanian of Amazonas Basin, Brazil. *Gaea* 2010; 2: 56–62. doi:10.4013/gaea.2010.62.01.
- [10] Nascimento S, Scomazzon AK, Lemos VB, Moutinho LP, Matsuda NS. Bioestratigrafia e Paleocologia com base em conodontes em uma seção de carbonatos marinhos do Pensilvaniano inferior, Formação Itaituba, borda sul da Bacia do Amazonas, Brasil. *Pesqui em Geocienc* 2010; 3: 243–256. doi:10.22456/1807-9806.22663.
- [11] Nascimento S., 2004. Análise bioestratigráfica baseada em conodontes de duas pedreiras de calcário, base da Formação Itaituba, Atokano, Bacia do Amazonas, Brasil. Master's dissertation, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [12] Nascimento S. 2008. Conodontes e a Cronoestratigrafia da Base da Seção Pensilvaniana, na Região de Itaituba, Porção Sul da Bacia do Amazonas, Brasil. Ph.D. thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

- [13] Scomazzon AK. 2004. Estudo de conodontes em carbonatos marinhos do Grupo Tapajós, Pensilvaniano inferior a médio da Bacia do Amazonas com aplicação de isótopos de Sr e Nd neste intervalo. Ph.D. thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [14] Scomazzon AK, Lemos VB. *Diplognathodus* occurrence in the Itaituba Formation, Amazonas Basin, Brazil. *Ver Bras Paleontol* 2005; 8: 203–8.
- [15] Cardoso CN, Sanz-López J, Blanco-Ferrera S, Lemos VB, Scomazzon AK. Frasnian conodonts at high palaeolatitude (Amazonas Basin, north Brazil). *PalaeogeogrPalaeoclimatolPalaeoecol* 2015;418: 57–64.doi:10.1016/j.palaeo.2014.11.007.
- [16] Moutinho LP, Scomazzon AK, Nascimento S, Lemos VB. Taphofacies of Lower-Middle Pennsylvanian marine invertebrates from the Monte Alegre and Itaituba formations, part of the outcropped marine sequence of the Tapajós Group (Southern Amazonas Basin, Brazil) – regional palaeoecological models. *J S Am Earth Sci* 2016; 70: 83–114.doi:10.1016/j.jsames.2016.05.003.
- [17] Koester E, Scomazzon AK, Kawashita K, Macambira MJB, Moutinho LP, Nascimento S, Lemos VB, Nogueira ACR, Silva PAS, Mantilla AFR. Sr–N isotopic constraints on carbonates, conodonts, and brachiopods of Early-Middle Pennsylvanian Itaituba and Nova Olinda formations, Amazonas Basin, Brazil. *J S Am Earth Sci* 2021;112: 103532.doi:10.1016/j.jsames.2021.103532.
- [18] Norby P. Synchrotron Powder Diffraction using Imaging Plates: Crystal Structure Determination and Rietveld Refinement. *J Appl Cryst* 1997; 30: 21–30.doi:10.1107/S0021889896009995.
- [19] Wyckoff RWG. The crystal structures of some carbonates of the calcite group. *Am J Sci* 1920; 299: 317–60.doi:10.2475/AJS.S4-50.299.317.
- [20] Wenk HR, Joswig W, Tagai T, Korekawa M, Smith BK. 1980. The average structure of An 62-66 labradorite. *Am Mineral* 1980; 65: 81–95.
- [21] Miyake M, Nakamura H, Kojima H, Marumo F. 1987. Cation ordering in Co-Mg olivine solid-solution series. *Am Mineral* 1987; 72: 594–98.
- [22] Ferguson RB, Trail RJ, Taylor WH. The Crystal Structures of Low-Temperature and High-Temperature Albites. *Acta Cryst* 1958; 11: 331–48.
- [23] Barrer RM, Bultitude FW, Kerr IS. 1959. Some Properties of, and a Structural Scheme for, the harmotome zeolites. *J Chem Soc* 1959; 1959: 1521–28.
- [24] Grey IE, Hill RJ, Hewat AW. A neutron powder diffraction study of the  $\beta$  to  $\gamma$  phase transformation in NaFeO<sub>2</sub>. *Z Kristallogr* 1990; 93: 51–69.doi:10.1524/zkri.1990.193.1-2.51.
- [25] Markgraf SA, Reeder RJ. High-temperature structure refinements of calcite and magnesite. *Am Mineral* 1985; 70: 590–600.
- [26] Da Silva JH, Saraiva GD, Campelo SCM, Cisneros JC, Viana BC, Bezerra FI, Abagaro BTO, Freire PTC. Raman and infrared spectroscopy investigation of the root fossil (rhizoliths) from the Carboniferous period, Piauí Formation, Parnaíba Sedimentary Basin, Northeast Brazil. *Vib Spectrosc* 2019; 100: 117–22.doi:10.1016/j.vibspec.2018.11.007.

- [27] Olivares M, Zuluaga MC, Ortega LA, Murelaga X, Alonso-Olazabal A, Urteaga M, Amundaray L, Alonso-Martina I, Etxebarria N. Characterisation of fine wall and eggshell Roman pottery by Raman spectroscopy. *J Raman Spectrosc* 2010; 41: 1253–59. doi:10.1002/jrs.2748.
- [28] Etchepare J, Merian M, Smetankine L. 2003. Vibrational normal modes of SiO<sub>2</sub>. I.  $\alpha$  and  $\beta$  quartz. *J Chem Phys* 2003; 60: 1873 (1974). doi:10.1063/1.1681287.
- [29] Palmeri R, Frezzotti ML, Godard G, Davies RJ. Pressure-induced incipient amorphization of  $\alpha$ -quartz and transition to coesite in an eclogite from Antarctica: a first record and some consequences. *J Metamorph Geol* 2009; 27: 685–705. doi:10.1111/j.1525-1314.2009.00843.x.
- [30] Sun, J., Wu, Z., Cheng, H., Zhang, Z., Frost, R. L., 2014. A Raman Spectroscopic comparison of calcite and dolomite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117, 158–62. doi:10.1016/j.saa.2013.08.014.
- [31] Freire PTC, Abagaro BT, Souza-Filho FE, da Silva JH, Saraiva AAF, Brito DD, Viana BC. Pyritization of fossils from *Lagerstätte* Araripe Basin, Northeast Brazil, from the Cretaceous Period. In: Whitley N, Vinsen PT, editors. *Pyrite: Synthesis, characterization and uses*. New York: Nova Science; 2014, p. 123–40.
- [32] DeCarlo TM. Characterizing coral skeleton mineralogy with Raman spectroscopy. *Nat Commun* 2018; 9: 5325. doi:10.1038/s41467-018-07601-3.
- [33] Alencar WJ, Silva JH, Bezerra FI, Ghosh A, Vasconcelos DLM, da Silva JAS, de Freitas CRD, de Moura TA, Rufino FM, Freire PTC. Vibrational spectroscopy, X-ray diffraction and EDS applied to reveal the fossilization pathways of fossil shells from the Jandaíra Formation, Upper Cretaceous Northeast Brazil. *Vib Spectrosc* 2022; 123: 103430. doi:10.1016/j.vibspec.2022.103430.
- [34] Faria DLA, Lopes FN. Análise de pinturas rupestres do abrigo do janelão (Minas Gerais) por microscopia Raman. *Quim Nova* 2011; 34: 1358–64. doi:10.1590/S0100-40422011000800012.
- [35] Bezerra FI, da Silva JH, Miguel EDC, Paschoal AR, Nascimento Jr DR, Freire PTC, Viana BC, Mendes M. Chemical and mineral comparison of fossil insect cuticles from Crato *Konservat Lagerstätte*, Lower Cretaceous of Brazil. *J Iber Geol* 2020; 46: 61–76. doi:10.1007/s41513-020-00119-y.
- [36] Alencar WJ, Santos EP, Cisneros JC, Silva JH, Freire PTC, Viana BC. Spectroscopic analysis and X-ray diffraction of trunk fossils from the Parnaíba Basin, Northeast Brazil. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 2015; 135: 1052–58. doi:10.1016/j.saa.2014.08.005.
- [37] Barthel HJ, Fougereuse D, Geisler T, Rust J. Fluoridation of a lizard bone embedded in Dominican amber suggests open-system behavior. *Plos one* 2020; 15(2): 1–14. doi:10.1371/journal.pone.0228843.
- [38] Williams A, Cusack M. Chemico-structural diversity of the brachiopod shell. In: Selden PA, editor. *Treatise on invertebrate paleontology, Part H*, Boulder: Geological Society of America; 2007, p. 2396–521.

- [39] Crampton JS. Shell composition, crypticostae, complex composite molds, and taphonomic chicanery in Mytiloides (Inoceramidae, Bivalvia). *J Paleontol* 2004; 78: 1091–96. doi:10.1017/S0022336000043900.
- [40] Tarhan LG, Droser ML, Gehling JG, Dzaugis MP. Taphonomy and morphology of the Ediacara form genus *Aspidella*. *Precambrian Res* 2015; 257: 124–36. doi:10.1016/j.precamres.2014.11.026.
- [41] Butts S, Briggs DEG. Silicification through time. In: Allison PA, Bottjer DJ, editors. *Taphonomy: Process and Bias through Time*, New York: Springer Science; 2011, p. 411–434. doi:10.1007/978-90-481-8643-3\_11.
- [42] Butts SH. Silicified carboniferous (Chesterian) brachiopoda of the Arco Hills Formation, Idaho. *J Paleontol* 2007; 81: 48–63. doi:10.1666/0022-3360(2007)81[48:SCCBOT]2.0.CO;2.
- [43] Butts S. Silicification. *The Paleontological Society Papers* 2014; 20: 15–34. doi:10.1017/S1089332600002783.
- [44] Correns CW. *Introduction to mineralogy*. New York: Springer; 1969.
- [45] Schubert JK, Kidder DL, Erwin DH. Silicia – replaced fossil through the Phanerozoic. *Geology* 1997; 25: 1031–1034. doi: 10.1130/0091-7613(1997)025<1031:SRFTTP>2.3.CO;2.
- [46] Erwin DH, Kidder DL. 2000. Depositional controls on selective silicification of Permian fossils, southwestern United States. In: Wardlaw BR, Grant RE, Rohr DM, editors. *Guadalupian symposium, Smithsonian contributions to earth science*. Washington: Smithsonian Institution Press; 2000, p. 407–15.
- [47] Moutinho LP. 2006. Assinaturas tafonômicas dos invertebrados da Formação Itaituba - Aplicação como ferramenta de análise estratigráfica e paleoecológica na seção pensilvaniana aflorante na porção sul da Bacia do Amazonas. Ph.D. thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

**APÊNDICE D – TRABALHOS EM FASE DE CONSTRUÇÃO****Physicochemical Characterization of the Pterosaur *Caiuajara Dobruskii*  
(Pterosauria, Archosauria), from the Early Cretaceous of Goio-Êre  
Formation, Caiuá Group, Bauru Basin**

Wemerson José Alencar<sup>1\*</sup>; Renan Alfredo Machado Bantim<sup>2</sup>; João Hermínio da Silva<sup>3</sup>; Naiara Cipriano Oliveira<sup>2</sup>; Luiz Carlos Weinchultz<sup>4</sup>; Alexander Wilhelm Armin Kellner<sup>5</sup>; João Henrique Zahdi Ricetti<sup>4</sup>; Anupama Ghosh<sup>7</sup>, Joel Pedrosa Sousa<sup>6</sup>, Thiago Alves de Moura<sup>1</sup>, Carlos Henrique Nascimento Cordeiro<sup>1</sup>, José Avelar Sousa da Silva<sup>1</sup>, Paulo de Tarso Cavalcante Freire<sup>1</sup>

1 *Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará - UFC, 60455-970 Fortaleza, CE, Brazil*

2 *Museu de Paleontologia Plácido Cidade Nuvens, Universidade Regional do Cariri – URCA, 63190-000, Santana do Cariri, CE, Brazil*

3 *Universidade Federal do Cariri, 63000-000 Juazeiro do Norte, CE, Brazil*

4 *Centro Paleontológico da Universidade do Contestado - CENPALEO, Avenida Presidente Nereu Ramos, 1071, bairro Jardim do Moinho, 89300-000, Mafra, SC, Brasil.*

5 *Laboratório de Sistemática e Tafonomia de Vertebrados Fósseis, Setor de Paleovertebrados, Departamento de Geologia e Paleontologia, Museu Nacional, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil*

6 *Departamento de Geologia, Universidade Federal do Ceará, 64049-550 Fortaleza, Ceará, Brazil*

7 *Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 22451-900, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil*

\*Corresponding author: Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, 60455-970, Fortaleza, Ceará, Brazil.

E-mail address: [wemerson@fisica.ufc.br](mailto:wemerson@fisica.ufc.br) (Wemerson José Alencar).

## ABSTRACT

The Goio Êre Formation dated from the early Cretaceous (approximately 160 Mya), belongs to the Bauru Basin, located in the south region of Brazil. It is recognized by their well-preserved vertebrate fossil contents and to have the first pterosaur bone bed in Brazil, and the third in the world. This study presents physical and chemical properties of the fossilized pterosaur bone of the *Caiuajara dobruskii* species, through Raman spectroscopic, SEM/EDS spectroscopy and X-ray diffraction techniques. The specimen comes from the "Cemitério dos pterossauros" outcrop, in Cruzeiro do Oeste city (Paraná, Brazil) and was selected for the purpose of identifying and characterizing compounds related to the fossilization process of this taxon. These different techniques allowed obtaining information from the molecular spectra in organic and inorganic substances, which are present in these stated fossils and in the atomic elements, as well as the crystalline phases. Based on the results duly obtained, we were able to identify the presence of silica main phase and confirm that the dominant process of the fossilized specimens investigated has occurred through quartz silicification with the contribution of persistence from amorphous carbon.

**Keywords** – Pterosaur; Spectroscopy, *Caiuajara*, Bauru basin, bone-bed

## INTRODUCTION

The study of fossils provides valuable information about the evolution of living beings as the emergence, development, and decline of ancient biological species, to understand the complex interactions verified between organisms and the physical environments in the past (DA CONCEIÇÃO et al., 2018). That way, the physicochemical characterization of fossil specimens is crucial to understanding the environmental history of the region where they are founded (Rodrigues et al., 2018).

A research field that has been gaining recognition in paleontological studies in Brazil and the world is paleometry (RENAN; BANTIM, 2015). The combining analytical techniques and the interdisciplinarity among different areas of knowledge, e.g., physics, chemistry, mathematics, and paleontology, is called paleometry (GOMES et al., 2019). Given the general chemical constitution of organisms, the fossils can be adequately studied by paleometric techniques such as scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Raman spectroscopy (RS) and X-ray diffraction (XRD) to identify and characterize the compounds that constitute the fossilized material (FREIRE et al., 2014; OLIVEIRA et al., 2015; SOUSA FILHO et al., 2016). With the application of paleometry, it is possible to elucidate the chemical composition of vertebrate and invertebrate skeletons, as well as of wood and fossilized plant fragments, enabling the understanding of fossilization processes, paleoenvironments, and climate changes. Besides makes it possible to draw additional evidence about the taphonomic conditions and processes of plants, invertebrates, and vertebrates (RENAN; BANTIM, 2015).

According to the Brazilian fossil record, pterosaurs are among the best-represented fossil archosaur groups (KELLNER; CAMPOS, 2002), with registered referring to three clades, *Anhangueridae* (CAMPOS; KELLNER, 1985), *Nyctosauridae* (NICHOLSON; LYDEKKER, 2015) and *Tapejaridae* (KELLNER, 2003, 1989; SAYÃO; NOVA; ROMANO, 2012; WANG et al., 2008). The main pterosaur fossils were found in the northeast region of Brazil, more specifically from the state of Ceará, in the Crato and Romualdo formations, Araripe basin. The fossils of these lithostratigraphic units are exceptionally well preserved and recognized worldwide (KELLNER et al., 2013; KELLNER; CAMPOS, 2002; PRICE, 1971; WELLNHOFER, 1991), with emphasis on the material from the Romualdo formation, which exhibits three-dimensional preservation of elements, without having suffered any distortion as a result of the taphonomic process (BANTIM et al., 2014; KELLNER, 2015; PINHEIRO; RODRIGUES, 2017; VILA NOVA et al., 2011).

More recently, the findings of pterosaurs have extended beyond the northeast Brazil region. Hundreds of fossils of the tapejarid pterosaur *Caiuajara dobruskii*, Figure 1, were found in the municipality of Cruzeiro do Oeste, Paraná State, Brazil (MANZIG et al., 2014), and a few years later, more specimens in this same deposit. In the most recent discovery, it stands out a new pterosaur taxon, *Keresdrakon wilsoni* (Kellner et al., 2019). Due to the large number of pterosaur fossils preserved in a bone bed, this outcrop was named “*Cemitério dos Pterossauros*” (Pterosaur Cemetery) and is located in the municipality of Cruzeiro do Oeste, Paraná, Goio-Erê formation, Bauru basin, Brazil. The Bauru basin is ranked as one of the best-documented geological records of the Cretaceous Brazilian superior (BATEZELLI, 2003), defined by numerous authors as of great fossiliferous potential of the continental Upper Cretaceous.



Figure 1 – Pterosaur specimen of *Caiuajara dobruskii*. (CP.V 8174)

## GEOLOGICAL SETTINGS

The Bauru Basin occupies approximately 370,000 km<sup>2</sup> and is located in the west of the São Paulo state, west of the Paraná state, northeastern of the Mato Grosso do Sul state, southern of the Mato Grosso state, southern of the Goiás state, and western of the Minas Gerais state in Brazil, Figure 2. Its sedimentary deposition reaches a maximum thickness of 300 m. The stratigraphic record of the Bauru Basin includes Lower Cretaceous (Caiuá group) to Upper

Cretaceous (Bauru group) rocks (BATEZELLI, 2017; MATTOS; BATEZELLI, 2020). The Caiuá group is a sedimentary sequence mainly composed of quartz-sandstone, which was deposited under arid conditions over most of the northern portions of the Serra Geral basalt flow (FERNANDES; MAGALHÃES RIBEIRO, 2015; LANGER et al., 2019). It is composed of three coeval stratigraphic units: the Rio Paraná, Goio Erê, and Santo Anastácio formations.

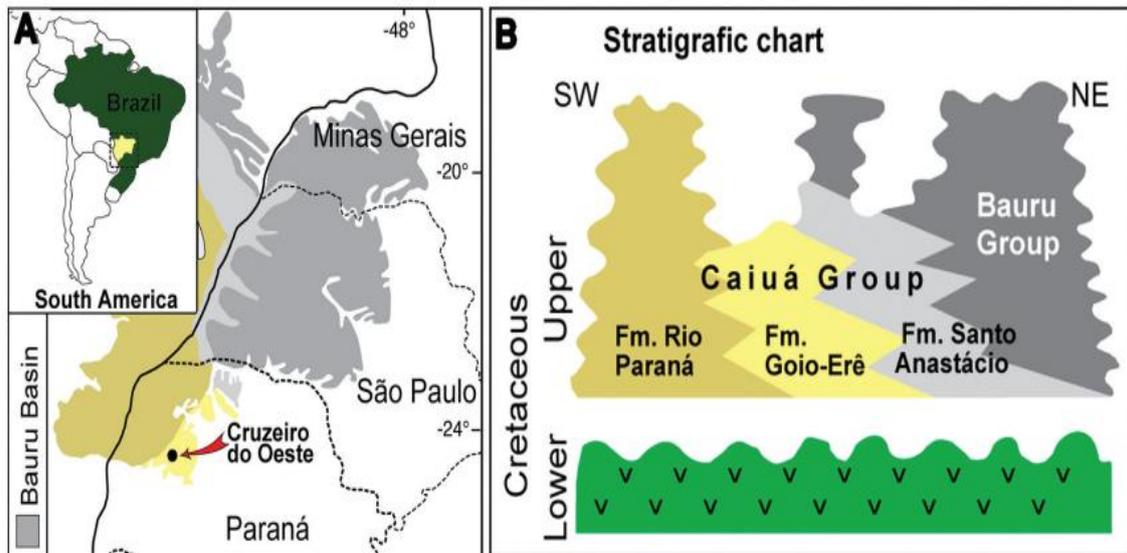


Figure 2 - Modified from (ARAÚJO et al, 2023). (A): Map of South America and the geographic position of Cruzeiro do Oeste in the South of Brazil; (B): Stratigraphic chart showing the relations of the Caiuia Group (Bauru Basin), including the underlying Serra Geral Formation (green) (A-B Modified of Mazing et al., 2014).

The age of the Bauru Basin is still a controversial subject. The chronostratigraphy of their sedimentary record showed a close association with Valanginian-Aptian basalts (LANGER et al., 2019) and depositional synchronicity with rocks of the recently dated Coniacian to Campanian, Adamantina Formation, inferring a younger age (Late Cretaceous) (FERNANDES; MAGALHÃES RIBEIRO, 2015). About the paleontological data, the occurrence of tapejarid pterosaurs assigned an Aptian-Albian age to the Bauru Basin. While the scarce record of pterosaurs, in general, casts doubts upon their utility for such correlations (BRUSATTE; CANDEIRO; SIMBRAS, 2017; LANGER et al., 2019). According to previous studies, the fossil-bearing deposits of Cruzeiro do Oeste are attributed to the Goio Erê Formation (KELLNER et al., 2019; MANZIG et al., 2014). However, these materials are situated in an area commonly mapped as covered by sediments of the Rio Paraná Formation. In this area, the outcrops occur at hilltops and are constituted by rocks mineralogically and texturally super mature, as well as fine and very fine sandstones (FERNANDES, 2004).

In this outcrop, the fossils are found in Cretaceous sandstones that outcrop in a bed exposed by the cut of a small rural road (MANZIG; WEINSCHÜTZ, 2011) see Figure 3. A characteristic of this outcrop is the abundance of disarticulated bones, mostly appendicular elements of the *Caiuajara dobruskii* species. To a lesser extent, this deposit also preserved the bones of representatives of other groups as dinosaurs and squamates (KELLNER et al., 2019). The bones were segregated and distributed along a stratigraphic sequence (Figure 16). On the lower level, they were predominantly disjointed and spaced out; at the intermediate level, fossils are less abundant, but there are some articulated portions; at the upper level, in turn, they are abundant, disarticulated, and some bones are filled with sediment or with calcite crystallization, although many have empty cavities (MANZIG et al., 2014).



Figure 3 - Fossil collection by CENPALEO paleontologists team at the outcrop “Cemitério dos Pterossauros”, Cruzeiro do Oeste municipality.

## MATERIAL AND METHODS

### Sample

The fossil of the *Caiuajara* specimen CP.V 8416 studied here is deposited in the Paleontological Center (CENPALEO) of the University of Contestado (UnC) in Mafra City, Santa Catarina State, Brazil. The bone sample was collected fragmented, disarticulated, and disassociated from other fossils. The CP.V 8416 has an extremely thin bone cortex, characteristic of pterosaurs (Reference). In addition, a sulcus in the medial portion of the diaphysis is observed, a very common structure in wing digits of pterosaurs (reference). This

sample has been collected with hundreds of other fossils by the CENPALEO paleontologists team in campaigns since 2012 (NIZER; WEINSCHÜTZ, 2014).



Figure 4 – Pterosaur bone

### **Raman spectroscopy**

Raman spectroscopy experiments were carried out in the spectral region  $100\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$  using a triple grating spectrometer Jobin Yvon T64000 equipped with an N<sub>2</sub>-cooled charge coupled device CCD detection system. A 647 nm beam of a red laser (Coherent) focused through a 20X Olympus microscope was used as the excitation source.

### **X-ray diffraction**

X-ray diffraction patterns were obtained using a Bruker diffractometer D8 Advance model with Bragg–Brentano geometry, where  $2\theta$  scan was performed ranging from 5 to 85°. Cu–K $\alpha$  ( $\lambda = 0,154\text{ nm}$ ) radiation was used and operated at 40 kV and 40 mA. X-ray diffraction patterns were refined using the Rietveld method with the GSAS II software, using structural parameters reported in the literature (BALLIC – ZUNIC., 2013; Fleet et al., Markgraf., 1985; Norby., 1997; Pauling., 1925; 2004;)

### **Scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy**

Scanning electron microscopy and Energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS) analyses were carried out in a Quanta-450 electron microscope (FEI) with a field-emission gun (FEG) equipped with a solid state backscattering detector (vCD) and X-ray detector (model 150, Oxford) for EDS. The analyses were performed in high vacuum with beam acceleration voltages of 20 kV. The samples were pulverized on carbon tape attached to aluminum sample holders and coated with gold by sputtering using an ES Quorum QT150 to avoid excessive charging effect. Backscattered electron (BSE) images were recorded in order to get rid of charging effect EDS spectra were recorded in the spectral region from 0 to 20 keV.

## RESULTS

### Raman spectroscopy

Raman spectroscopy was used to analyze the chemical composition Pterosaur bone (*Caiuajara dobruskii*) fossil. For this, the bone sample was divided into pieces: inside light, inside red, outside light, outside dark and outside red. Figure 5 shows the Raman spectra of the inner piece (inside light and inside red). In the inside light part of fossilized bone were observed bands associated with the mineral quartz and an intense peak that can be attributed to the mineral feldspar. Furthermore, was identified the presence of hydroxyapatite. In the inside red piece, were observed the presence of minerals hematite, quartz, and hydroxyapatite.

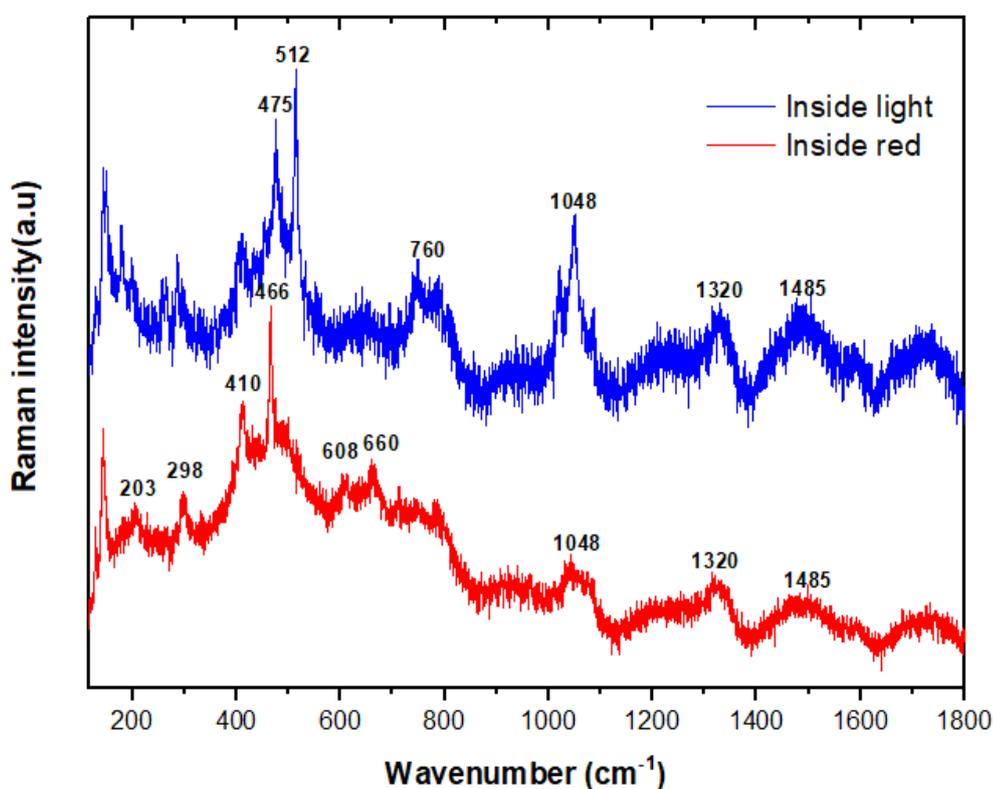


Figure 5 - Raman spectra of the fossil inside part.

Figure 6 shows the Raman spectra of the outside piece (outside light and outside red). In the inside light part, we observe two bands associated with the mineral quartz around  $129\text{ cm}^{-1}$ ,  $476\text{ cm}^{-1}$ , these are attributed to the O – Si – O deformation mode (Santos et al., 2019; Da Silva et al, 2019), and an intense peak around  $512\text{ cm}^{-1}$  that may be associated with the Al – O – Si folding mode of the mineral feldspar (Legodi., 2007). While bands around  $296\text{ cm}^{-1}$  (Rodrigues et al., 2018),  $410\text{ cm}^{-1}$  (Rodrigues et al., 2018; Legodi., 2007) and  $1320\text{ cm}^{-1}$  (Wysokowski et al., 2015) may be association with the Fe – O vibration modes of the mineral

hematite (Faria., 2011; Legodi., 2007). Furthermore, a band around  $760\text{ cm}^{-1}$  may be related to carbonated apatite (Silva et al., 2002),  $1048\text{ cm}^{-1}$  and  $1485\text{ cm}^{-1}$  may indicate the presence of hydroxyapatite. In the inside red part, we have bands at around  $298\text{ cm}^{-1}$ ,  $410\text{ cm}^{-1}$ ,  $608\text{ cm}^{-1}$  (Rodrigues et al., 2018),  $656\text{ cm}^{-1}$  and  $1320\text{ cm}^{-1}$  associated with the mineral hematite. We also have bands associated with quartz at  $128\text{ cm}^{-1}$ ,  $203\text{ cm}^{-1}$  and an intense peak at  $466\text{ cm}^{-1}$ , in addition we observe bands that may be associated with the  $\nu_3$  mode of asymmetric P – O stretching of the mineral hydroxyapatite around  $1048\text{ cm}^{-1}$  and  $1485\text{ cm}^{-1}$  (Silva et al., 2003).

Next we'll present the results involving the external part of the fossil (Fig.6). Regarding the outside light part, we can observe bands around  $434\text{ cm}^{-1}$  (Silva et al., 2003; Nosenko et al., 2016),  $746\text{ cm}^{-1}$  both attributed to the  $\nu_2$  O – P – O bending mode,  $966\text{ cm}^{-1}$  associated with the  $PO_4^{3-}$  ion with P – O symmetric stretching mode  $\nu_1$  (Silva et al., 2003, Freire et al., 2014; Rodrigues et al., 2018),  $1048\text{ cm}^{-1}$  (Silva et al., 2002-2003) and  $1484\text{ cm}^{-1}$  (Silva et al., 2003). All these bands must be related to hydroxyapatite. On the other hand, we can have the mineral quartz due to a band around  $480\text{ cm}^{-1}$  associated with the angular deformation modes O – Si – O (Santos et al., 2019; Da Silva et al., 2019) as well as we can have D and G bands around  $1335\text{ cm}^{-1}$  respectively and a shoulder at around  $1590\text{ cm}^{-1}$ , possibly amorphous carbon (Alencar et al, 2015 & Legodi., 2007). For the outside dark part we have characteristic peaks of the calcite mineral with translation modes around  $155\text{ cm}^{-1}$ , C – O deformation modes at  $282\text{ cm}^{-1}$ , at  $712\text{ cm}^{-1}$  ( $CO_3$  symmetric deformation) and an intense peak at around  $1085\text{ cm}^{-1}$  corresponding to the C – O stretching modes (Alencar et al., 2022; De Carlo., 2018). A band around  $470\text{ cm}^{-1}$  could be quartz, and a band around  $1481\text{ cm}^{-1}$  could be hydroxyapatite. We also have a weak band around  $1335\text{ cm}^{-1}$  (D band) and a weak band around  $1590\text{ cm}^{-1}$  (G band), likely amorphous carbon. While in the outside red part we observe bands of the mineral hematite around of:  $297\text{ cm}^{-1}$ ,  $410\text{ cm}^{-1}$ ,  $608\text{ cm}^{-1}$ ,  $660\text{ cm}^{-1}$ . Furthermore, we can have quartz with a band around  $478\text{ cm}^{-1}$  and hydroxyapatite with bands around  $746\text{ cm}^{-1}$  attributed to the O – P – O bending mode and  $1048\text{ cm}^{-1}$ ,  $1484\text{ cm}^{-1}$  attributed to the stretching mode asymmetric P – O, as well as D and G band around  $1335\text{ cm}^{-1}$  and  $1590\text{ cm}^{-1}$ , respectively (Alencar et al, 2015; Legodi., 2007).

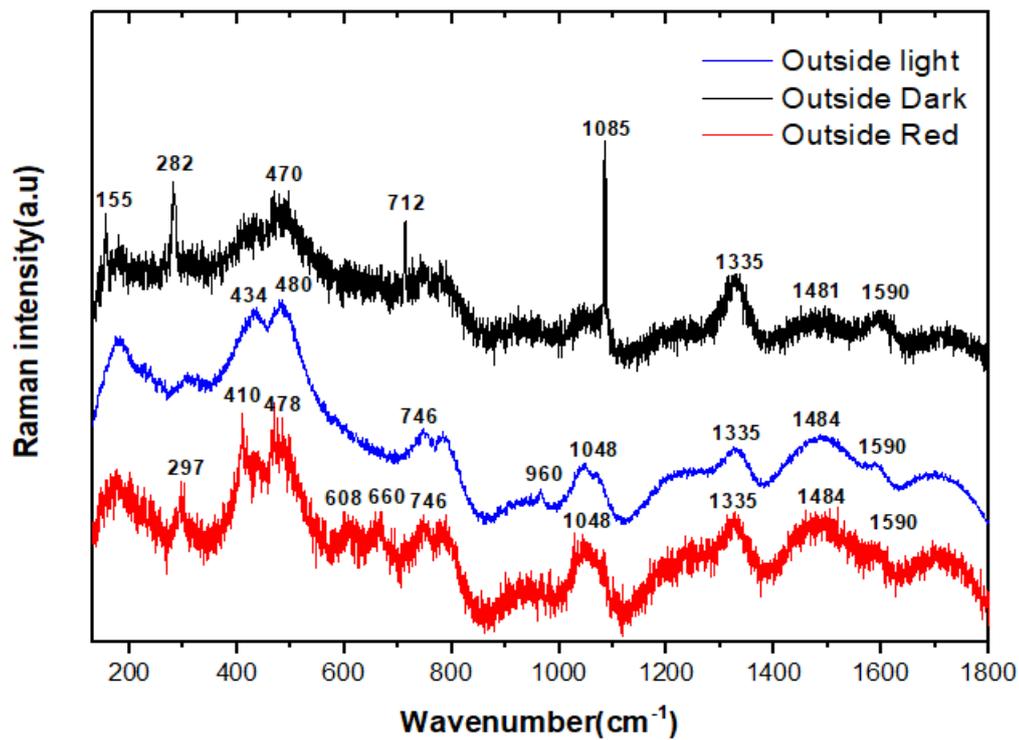


Figure 6 - Raman spectra of the fossil outside part.

Here we'll deal with the results involving the matrix rock that housed the referred fossil (Fig.7). To analyze the Raman spectra of the rock we divided it into three parts: light, dark and red. With regard to the light part, we verified the presence of peaks around  $156\text{ cm}^{-1}$ ,  $282\text{ cm}^{-1}$ ,  $712\text{ cm}^{-1}$  and  $1085\text{ cm}^{-1}$  characteristic of the mineral calcite, as well as a band around  $466\text{ cm}^{-1}$  which can be associated with the Si – O – Si deformation modes of the mineral quartz (Alencar et al., 2015; Freire et al., 2014), a band at  $1335\text{ cm}^{-1}$  and a shoulder at about  $1590\text{ cm}^{-1}$  (D and G bands respectively). Regarding the dark part of the rock, we observed characteristic hematite bands with Fe – O vibration modes around  $226\text{ cm}^{-1}$ ,  $293\text{ cm}^{-1}$ ,  $411\text{ cm}^{-1}$ ,  $610\text{ cm}^{-1}$ ,  $662\text{ cm}^{-1}$  (Rodrigues et al., 2018; Legodi., 2006) and  $1320\text{ cm}^{-1}$  (Wysokowski et al., 2015). Furthermore, we have a band around  $1335\text{ cm}^{-1}$  associated with the D band, here the G band may be hidden due to fluorescence and noise. While in the red part of the rock, we have bands around  $128\text{ cm}^{-1}$ ,  $204\text{ cm}^{-1}$ ,  $355\text{ cm}^{-1}$  and  $465\text{ cm}^{-1}$  that can be associated with the mineral quartz (Santos et al., 2019). At about  $293\text{ cm}^{-1}$ ,  $410\text{ cm}^{-1}$ ,  $610\text{ cm}^{-1}$ ,  $662\text{ cm}^{-1}$  we have characteristic bands of the hematite mineral and at  $1335\text{ cm}^{-1}$  (D band) the G band may have been masked by fluorescence. The main Raman bands and phases for bone Pterosaur and rock matrix, can be observed in Table 1.

**Table 1.** The characteristic bands appearing in the Raman spectra of Pterosaur bone from the Goio-Erê Formation. The band associations were extracted from Da Silva et al., 2019; Santos et al., 2019; Legodi., 2007; Faria., 2011; De Carlo., 2018; Freire et al., 2014; Faria et al., 2011; Alencar et al., 2015; Silva et al., 2003; Nosenko et al., 2016 Rodrigues et al., 2018; Wysokowski et al., 2015.

| Wavenumber (cm <sup>-1</sup> ) | Chemical phase | Assignment                              |
|--------------------------------|----------------|---|
| 129                            | Quartz         | O – Si – O deformation                  |
| 155                            | Calcite        | Translational mode                      |
| 203                            | Quartz         | O – Si – O deformation                  |
| 226                            | Hematite       | Fe – O vibration                        |
| 282                            | Calcite        | C – O deformation                       |
| 293                            | Hematite       | Fe – O vibration                        |
| 355                            | Quartz         | O – Si – O deformation                  |
| 411                            | Hematite       | Fe – O vibration                        |
| 434                            | Hydroxyapatite | Bending O – P – O                       |
| 475                            | Quartz         | O – Si – O deformation                  |
| 512                            | Feldspat       | Al – O – Si                             |
| 608                            | Hematite       | Fe – O vibration                        |
| 662                            | Hematite       | Fe – O vibration                        |
| 712                            | Calcite        | CO <sub>3</sub> symmetrical deformation |
| 746                            | Hydroxyapatite | Bending O – P – O                       |
| 966                            | Hydroxyapatite | P – O symmetric stretching              |
| 1048                           | Hydroxyapatite | P – O antisymmetric stretching          |
| 1085                           | Calcite        | C – O stretching                        |
| 1320                           | Hematite       | Fe – O vibration                        |
| 1335                           | Carbon         | C – C stretching                        |
| 1485                           | Hydroxyapatite | P – O antisymmetric stretching          |
| 1590                           | Carbon         | C – C stretching                        |

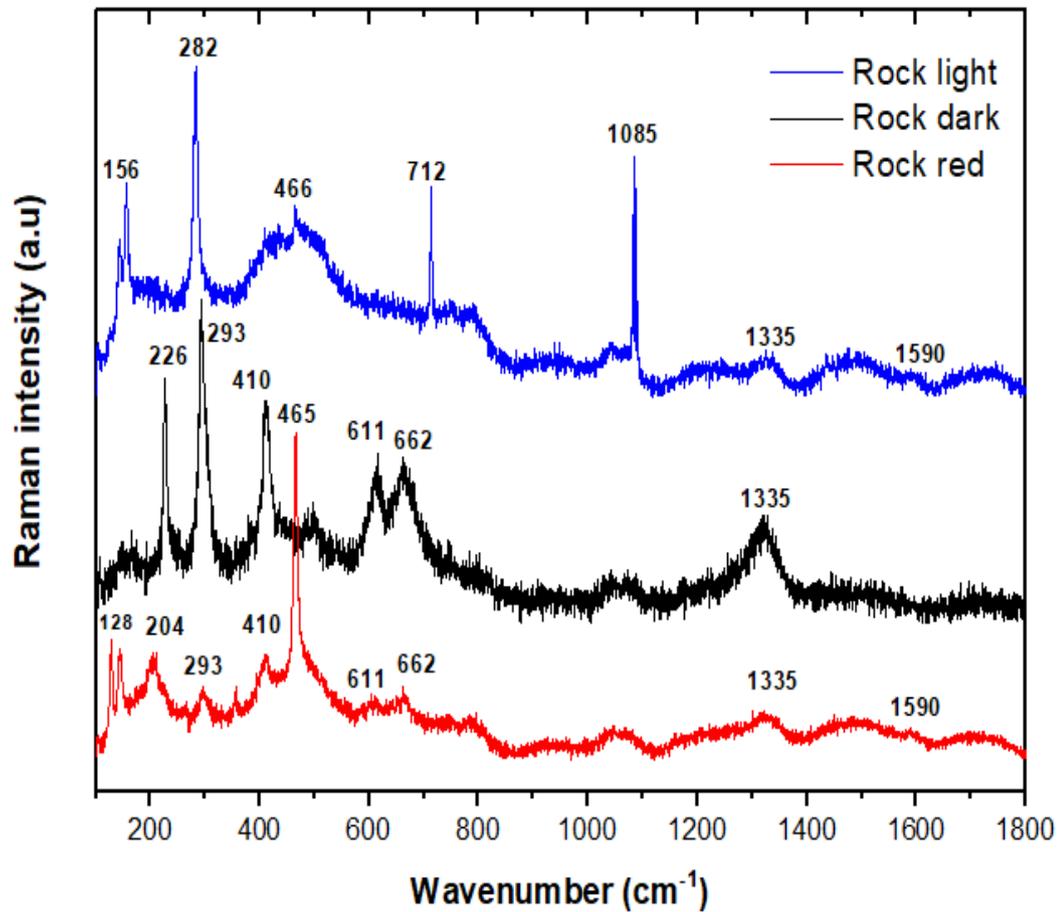


Figure 7 - Raman spectra of the matrix rock.

### X – ray diffraction

In this study, the X-ray diffraction analysis was performed in order to confirm the identification of the structural information about the Pterosaur specimen using. The XRD measurements corroborated with the Raman spectra since through the fossil diffractogram (Figure 8) were able to identify the following phases, quartz and feldspar, as major crystalline phases, and hydroxyapatite, calcite and hematite as secondary phases. The diffractogram of the matrix rock (Figure 9) also showed the minerals quartz and feldspar as the main phases, and other secondary phases presenting calcite and hematite. Furthermore, was applied the Rietveld Method for the refinement and quantification of the refinement phases (according to Table 2).

**Table 2.** Phase quantification for samples of Pterosaur bone and rock matrix.

| Sample         | Quartz | Feldspar | Calcite | Hydroxyapatite | Hematite |
|----------------|--------|----------|---------|----------------|----------|
| Pterosaur bone | 41.0 % | 30.9     | 11.4 %  | 15.2 %         | 1.5 %    |
| Rock matrix    | 50.7%  | 23.1%    | 25.0%   | —              | 1.2 %    |

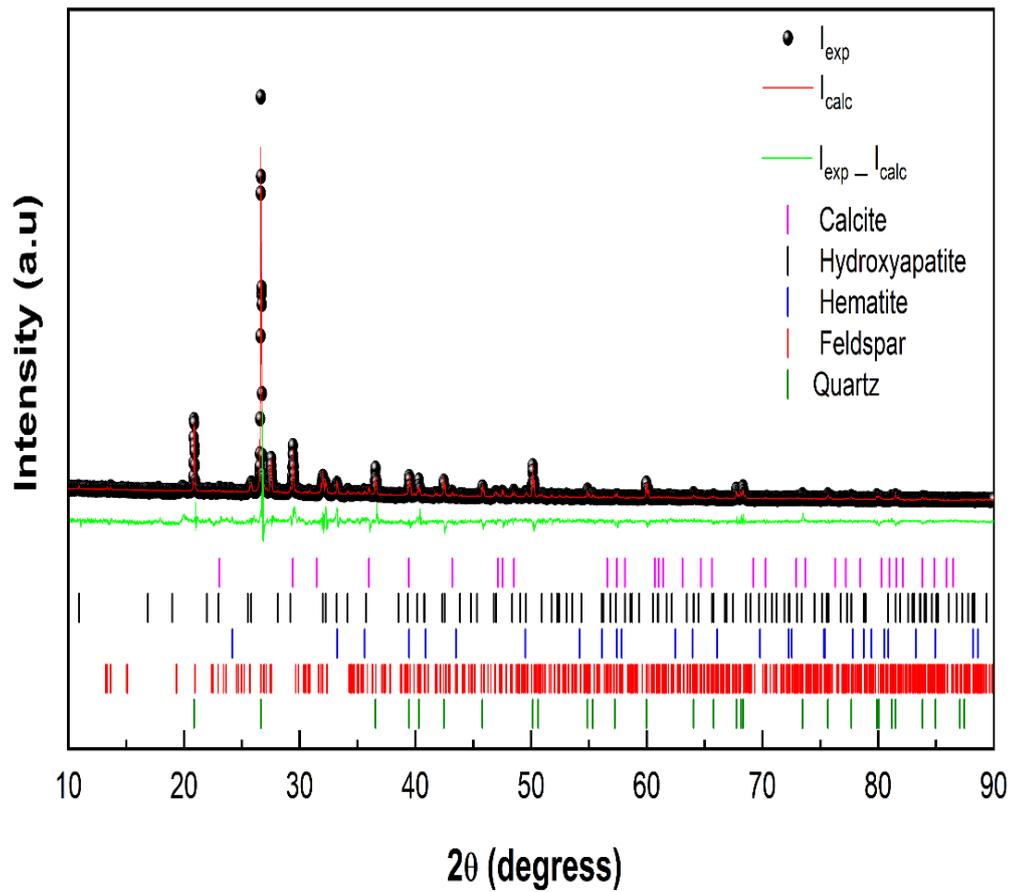


Figure 8 - X-ray diffractogram of the Pterosaur bone.

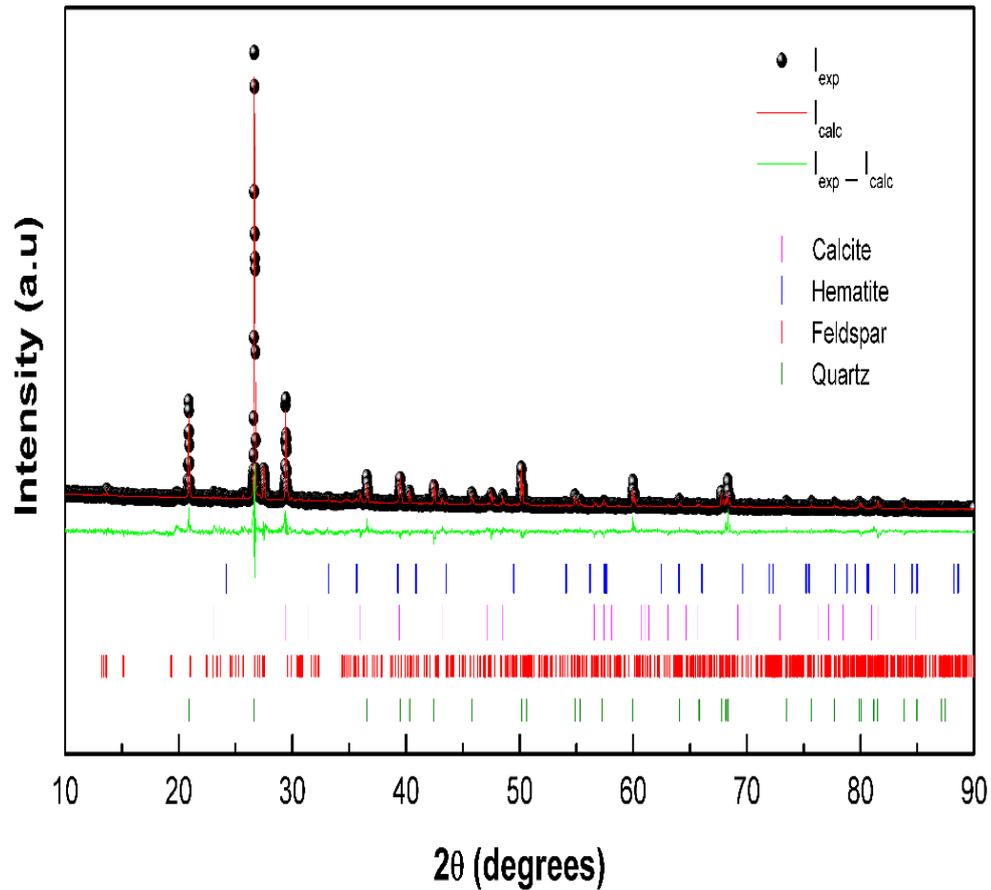


Figure 9 - X-ray diffractogram of the matrix rock.

In the Rietveld refinement, we compared the X-ray diffraction measurements of the fossil samples and the host rock with the diffraction patterns of the mineral crystallographic information files: quartz, feldspar, calcite, hydroxyapatite and hematite. The obtained mineral network parameters and unit cell volume after Rietveld refinement for CP. V 8416 sample are:  $a = b = 4.91289 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.40492 \text{ \AA}$ ,  $V = 112.978 \text{ \AA}^3$  for quartz;  $a = 8.61013 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.98249 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.19263 \text{ \AA}$ ,  $V = 723.419 \text{ \AA}^3$  for feldspar;  $a = b = 4.9872 \text{ \AA}$ ,  $c = 17.05129 \text{ \AA}$ ,  $V = 367.284 \text{ \AA}^3$  for calcite;  $a = b = 9.33704 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.89821 \text{ \AA}$ ,  $V = 520.818 \text{ \AA}^3$  for hydroxyapatite;  $a = b = c = 5.4107 \text{ \AA}$ ,  $V = 100.296 \text{ \AA}^3$  for hematite mineral. For matrix rock sample:  $a = b = 4.913 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.4048 \text{ \AA}$ ,  $V = 112.980 \text{ \AA}^3$  for quartz;  $a = 8.58693 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.01051 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.20073 \text{ \AA}$ ,  $V = 724.117 \text{ \AA}^3$  for feldspar;  $a = b = 4.98873 \text{ \AA}$ ,  $c = 17.05843 \text{ \AA}$ ,  $V = 367.662 \text{ \AA}^3$  for calcite;  $a = b = c = 5.42581 \text{ \AA}$ ,  $V = 100.549 \text{ \AA}^3$  for hematite mineral.

### Scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy

Figure 10 shows the qualitative chemical of the matrix rock and pterosaur bone analysis. The matrix rock exhibits the Si and O elements as the main ones. The abundance of Si comprehensive, as the rocks were deposited in an aeolian desert environment composed of quartz and sandstones. In addition, the rock has lower levels of Ca, Al, C, K, P, Mg and Fe, although we know that this technique is not the most appropriate for the study of carbon. For a fossil sample CP. V 8416 also abundantly displays Si and O as major elements and minor contents of Ca, Al, C, K, P, Mg, Na and Fe. The Raman and XRD spectroscopic measurements endorse the presence of silicon associated with oxygen molecules as dominant constituents in the samples. In addition, it is emphasized that the presence of the chemical elements: Si, Al, O, Ca, K and Na confirm the presence of the mineral feldspar, identified in XRD and Raman analyses. Table 3 shows the qualitative distribution of the chemical elements present in the fossil.

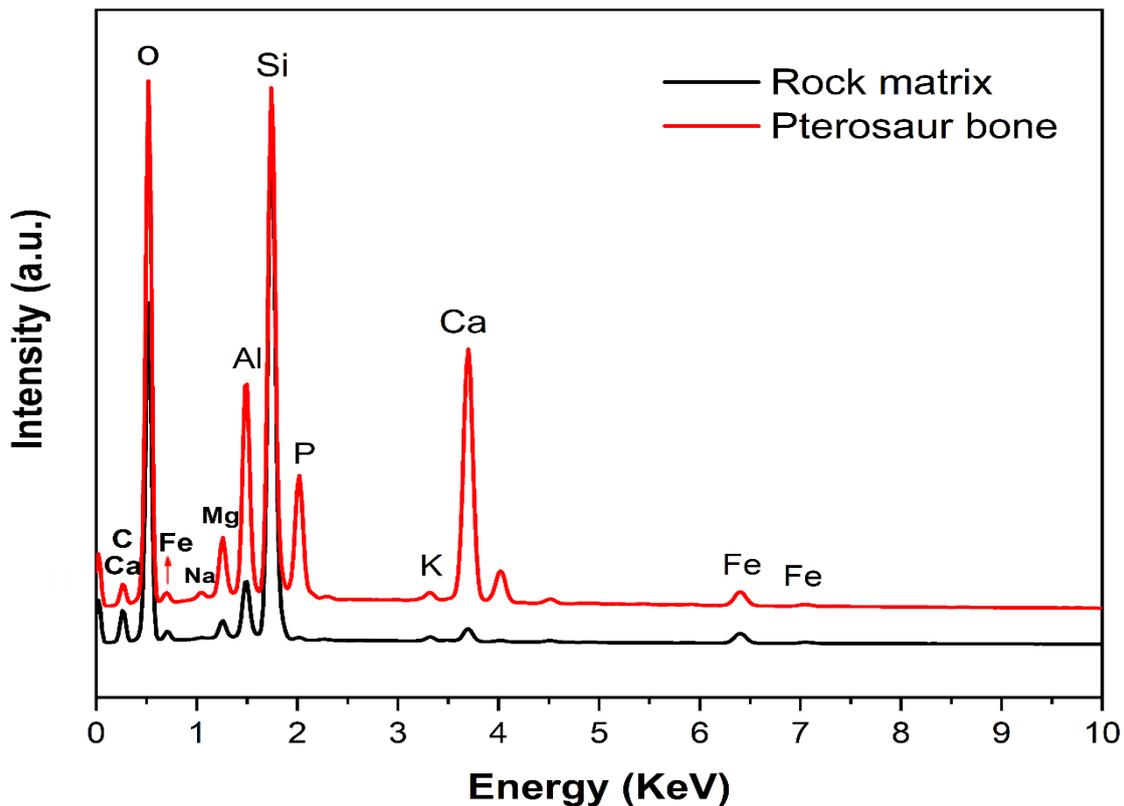


Figure 10 - EDS analysis of pterosaur bone and rock matrix from the Goio - Erê Formation.

**Table 3.** EDS analysis showing the qualitative distribution of chemical elements (wt.%) in Pterosaur bone.

| Element   | Weight % | Formula                        |
|-----------|----------|--------------------------------|
| Sodium    | 0,12%    | Na <sub>2</sub> O              |
| Magnesium | 1,88%    | MgO                            |
| Aluminum  | 6,05%    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| Silicon   | 13,99%   | SiO <sub>2</sub>               |
| Carbon    | 4,67%    | K <sub>2</sub> O               |
| Calcium   | 12,96%   | CaO                            |
| Iron      | 1,60%    | FeO                            |
| Oxygen    | 53,74%   | O                              |
| Phosphor  | 4,78%    | P                              |
| Potassium | 0,21%    | K                              |

Fig. 11 represents the elemental mapping of Si, O, Al, Ca, P, Mg, Fe, N and C for the Pterosaur bone, while Fig. 7 represents the elemental mapping of O, Si, C, Al, Fe, Ca, Mg, P and K for your rock matrix. For all fossils (Fig. 6), the elements Si, O, Al, C, Mg and Fe are well distributed. In general, results confirmed by XRD, Raman and infrared spectroscopy refer to the primary presence of quartz and calcite. Al mapping overlaps Si, which can support the presence of Al as aluminosilicate, while Si-rich (Al-free) parts are blocked, overlapping O-rich regions (intensity increased in O-map), which confirms the quartz phase. The sporadic presence of Fe can also be detected, which may be due to the iron oxide present in the bone, corroborating the results of Raman spectroscopy and XRD that point to hematite as one of the phases. Furthermore, we observed that the mapping of Ca overlaps that of phosphorus inferior to the presence of hydroxyapatite, as observed in the Raman and XRD analyses. In the case of the rocky matrix (Fig.12), the mapping of Si, O, Al, C, Mg and Fe is shown as continuous. The presence of Fe, K, P found low and sporadic.

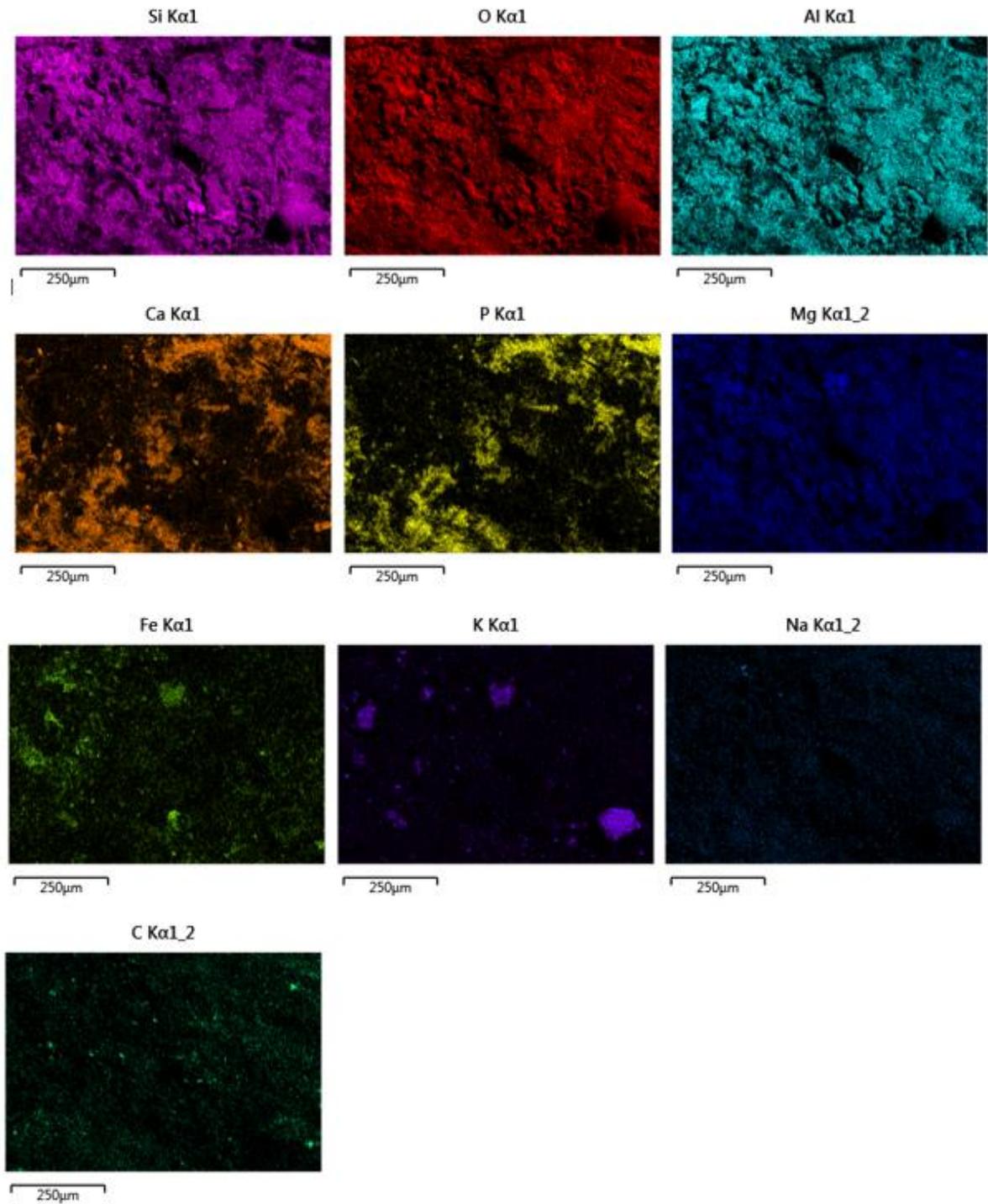


Figure 11 – Elementar map of Pterosaur bone.

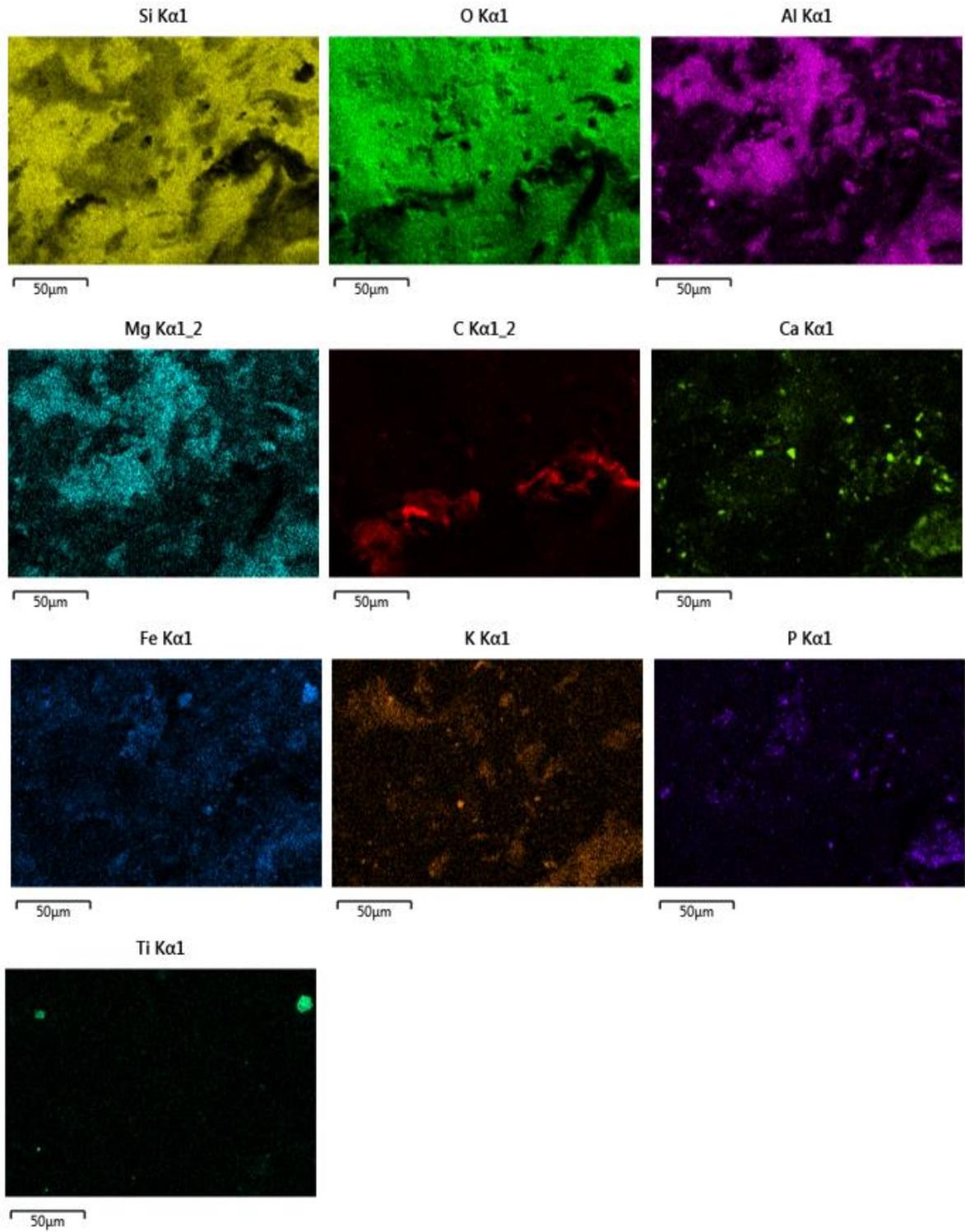


Figure 12 – Elemental map of rock matrix.

## CONCLUSIONS

In this work we study a pterosaur bone, specimen named *Caiuajara dobruskii*, this sample was obtained from the Goio Êre formation, as well as its respective matrix. These samples were characterized by Raman spectroscopy, X-ray diffraction, as well as X-ray energy dispersion spectroscopy (EDS) and scanning electron microscopy (SEM) measurements. The Raman spectra show the presence of bands attributed to quartz, feldspar, hematite, hydroxyapatite and calcite, as well as the presence of amorphous carbon in the fossil. X-ray diffractograms showed that quartz is the dominant phase followed by feldspar, according to the Rietveld refinement that shows the quantification of mineral phases. The matrix rock presents similar results, suggesting that the preservation of the Pterosaur bone was greatly influenced by its rock matrix. The SEM-EDS analysis corroborates the results of XRD and Raman spectroscopy, through the chemical elements and the superimposition of elemental maps. Therefore, the combined use of several spectroscopic techniques suggests that the main fossilization mechanism by which the Pterosaur bone suffered over geological time was silicification, with organic matter from the paleoenvironment.

## ACKNOWLEDGEMENTS

W.J. Alencar thanks FUNCAP for the financial support, Process n°: BMD-0008-00128.01.26/21 and also IFPI for granting the license to develop research at the PhD level in Physics. The authors would like to thank the Physics Department of the Federal University of Ceará for making available the Vibrational Spectroscopy and Microscopy Laboratory (LEVM) and the Analytical Center. PTCF thanks PRONEX/ FUNCAP (N° PR2-0101-00006.01.00/15) for partial support. Finally, the authors would like to thank the Centro de Pesquisa Paleontológica Universidade do Estado do Ceará – CENPALEO.

## REFERENCES

- ALENCAR, W. J. et al. Spectroscopic analysis and X-ray diffraction of trunk fossils from the Parnaíba Basin, Northeast Brazil. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 135, p. 1052–1058, 2015.
- ARAÚJO, E.V, BANTIM, R.A.M, HOLGADO, B, SAYÃO, J.M, WEINSCHÜTZ, L. C, KELLNER, ALEXANDER. Osteohistological characterization and ontogeny of *Caiuajara dobruskii* (Pterosauria, Pterodactyloidea, Tapejaridae). **Historical Biology**. v. 1, p. 1-16, 2023.
- BANTIM, R. A. M. et al. A new toothed pterosaur (Pterodactyloidea: Anhangueridae) from the Early Cretaceous Romualdo Formation, NE Brazil. **Zootaxa**, v. 3869, n. 3, p. 201–223, 2014.
- BALLIC - ZUNIC, T., PIAZOLO, S., KATERINOPOULOU, A., Johan Haagen SCHMITH., J.H. Full analysis of feldspar texture and crystal structure by combining X-ray and electron techniques, 98, 41-52, 2013.
- BATEZELLI, A. **Análise da sedimentação cretácea no Triângulo Mineiro e sua correlação com áreas adjacentes**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2003.
- BATEZELLI, A. Continental systems tracts of the Brazilian Cretaceous Bauru Basin and their relationship with the tectonic and climatic evolution of South America. **Basin Research**, v. 29, p. 1–25, 2017.
- BRUSATTE, S. L.; CANDEIRO, C. R. A.; SIMBRAS, F. M. The last dinosaurs of Brazil: The Bauru Group and its implications for the end-Cretaceous mass extinction. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 89, n. 3, p. 1465–1485, 2017.
- CAMPOS, D. DE A.; KELLNER, A. W. A. **Panorama of the flying reptiles study in Brazil and South America**. Anais da Academia Brasileira de Ciências. **Anais...**Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciências, 1985
- DeCarlo, T.M. (2018) Characterizing coral skeleton mineralogy with Raman spectroscopy. **Nat Commun**, v. 9, p. 1–3, 2018.
- DA CONCEIÇÃO, D. M. et al. Spectroscopic studies on Permian plant fossils in the Pedra de Fogo Formation from the Parnaíba Basin, Brazil. **Journal of King Saud University - Science**, v. 30, n. 4, p. 483–488, 2018.
- DA SILVA, J.H., G.D. Saraiva, S.C. Memória, J.C. Cisneros, B.C. Viana, F.I. Bezerra, B.T.O. Abagaro, P.T.C. Freire. Raman and infrared spectroscopy investigation of the root fossil (rhizoliths) from the Carboniferous period, Piauí Formation, Parnaíba Sedimentary Basin, Northeast Brazil, **Journal Vibrational Spectroscopy**, 100, 117-122 (2019).
- FARIA, D.L.A., Lopes, F.N. ANÁLISE DE PINTURAS RUPESTRES DO ABRIGO DO JANELÃO (MINAS GERAIS) POR MICROSCOPIA RAMAN, **Quim. Nova**, Vol. 34, No. 8, 1358-1364, 2011.
- FLEET, E.M., Accommodation of the carbonate ion in apatite: An FTIR and X-ray structure study of crystals synthesized at 2-4 GPa. **American Mineralogist**. 89, 1422-1432, 2004.
- FERNANDES, L. A. Mapa litoestratigráfico da parte oriental da Bacia Bauru (PR, SP, MG), escala 1:1.000.000. **Boletim Paranaense de Geociências**, n. 55, p. 53–66, 2004.
- FERNANDES, L. A.; MAGALHÃES RIBEIRO, C. M. Evolution and palaeoenvironment of the Bauru Basin (Upper Cretaceous, Brazil). **Journal of South American Earth Sciences**, v.

61, p. 71–90, 2015.

FREIRE, P. T. C. et al. Vibrational spectroscopy and X-ray diffraction applied to the study of Cretaceous fish fossils from Araripe Basin, Northeast of Brazil. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 45, n. 11–12, p. 1225–1229, nov. 2014.

GOMES, A. L. S. et al. Paleometry as a key tool to deal with paleobiological and astrobiological issues: Some contributions and reflections on the Brazilian fossil record. **International Journal of Astrobiology**, 2019.

KELLNER, A. W. A. Pterosaur phylogeny and comments on the evolutionary history of the group. **Geological Society, London, Special Publications**, v. 217, n. 1, p. 105–137, 7 jan. 2003.

KELLNER, A. W. A. et al. The largest flying reptile from Gondwana: a new specimen of *Tropeognathus* cf. *T. mesembrinus* Wellnhofer, 1987 (Pterodactyloidea, Anhangueridae) and other large pterosaurs from the Romualdo Formation, Lower Cretaceous, Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 85, n. 1, p. 113–135, mar. 2013.

KELLNER, A. W. A. Comments on Triassic pterosaurs with discussion about ontogeny and description of new taxa. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 87, n. 2, p. 669–689, jun. 2015.

KELLNER, A. W. A. et al. **A new toothless pterosaur (Pterodactyloidea) from southern Brazil with insights into the paleoecology of a cretaceous desert.** [s.l: s.n.]. v. 91

KELLNER, A. W. A.; CAMPOS, D. DE A. The Function of the Cranial Crest and Jaws of a Unique Pterosaur from the Early Cretaceous of Brazil. **Science**, v. 297, n. 5580, p. 389–392, 19 jul. 2002.

Kellner AWA, Rodrigues T, Costa FR, Weinschütz LC, Figueiredo RG, Souza GA, Brum AS, LHS E, Mueller CW, Sayão JM. 2019a. Pterodactyloid pterosaur bones from Cretaceous deposits of the Antarctic Peninsula. **An Acad Bras Ciênc.** 91(2):e20191300.

KELLNER, A. W. A. **A new edentate pterosaur of the Lower Cretaceous from the Araripe Basin, northeast Brazil** **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, 1989.

LANGER, M. C. et al. A new desert-dwelling dinosaur (Theropoda, Noasaurinae) from the Cretaceous of south Brazil. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 1–31, 2019.

LEGODI, M.A., D. de Waal. Raman spectroscopic study of ancient South African domestic clay pottery, **Spectrochim. Acta Part A**, 66, 2007.

MANZIG, P. C. et al. Discovery of a rare pterosaur bone bed in a cretaceous desert with insights on ontogeny and behavior of flying reptiles. **PLoS ONE**, v. 9, n. 8, 2014.

MANZIG, P. C.; WEINSCHÜTZ, L. C. **Museus & Fósseis da Região Sul do Brasil.** [s.l.] Germânica, 2011.

Markgraf, S.A, REEDER, R.J. High-temperature structure refinements of calcite and magnesite. **American mineralogist**, 70, 590-600, 1985.

MATTOS, N. H. S.; BATEZELLI, A. SOURCE - AREA, PALEOWEATHERING AND PROVENANCE OF THE LATE CRETACEOUS SEQUENCES OF THE BAURU BASIN (SE BRAZIL). **Geosciences = Geociências**, v. 38, n. 4, p. 943–960, 6 abr. 2020.

NICHOLSON, H. A.; LYDEKKER, R. **A manual of zoology for the use of students : with a**

**general introduction on the principles of zoology.** [s.l.] Palala Press, 2015.

NIZER, M. W.; WEINSCHÜTZ, L. C. COLETA E PREPARAÇÃO DE EXEMPLARES FÓSSEIS DE *Caiujara dobruskii* DO CRETÁCEO DA BACIA SEDIMENTAR DO PARANÁ. **Publicatio UEPG: Ciências Biológicas e da Saude**, v. 20, n. 2, p. 131–134, 2014.

NORBY, P. Synchrotron Powder Diffraction using Imaging Plates: Crystal Structure Determination and Rietveld Refinement. **J Appl Cryst**, v. 30, p. 31–42, 1997.

NOSENKO, V.V. et al. Nature of some features in Raman spectra of hydroxyapatite-containing materials. **Journal of Raman Spectroscopy**, 47,726-730, 2016.

OLIVEIRA, N. C. et al. Large-Field Electron Imaging and X-ray Elemental Mapping Unveil the Morphology, Structure, and Fractal Features of a Cretaceous Fossil at the Centimeter Scale. **Analytical Chemistry**, v. 87, n. 19, p. 10088–10095, 2015.

PAULING, L.; HENDRICKS, S. B. Crystal structures of hematite and corundum. **Am. Chem. Soc.** 1925, 47, 3, 781–790

PINHEIRO, F. L.; RODRIGUES, T. Ananguera taxonomy revisited: is our understanding of Santana Group pterosaur diversity biased by poor biological and stratigraphic control? **PeerJ**, v. 5, n. 5, p. e3285, 4 maio 2017.

PRICE, L. I. A presença de Pterosauria no Cretaceo Inferior da Chapada do Araripe, Brasil. **Anais Da Academia Brasileira De Ciencias**, v. 43, n. 3, p. 451–461, 1971.

RODRIGUES, M. I. C. et al. Physicochemical analysis of Permian coprolites from Brazil. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 189, p. 93–99, 2018.

SANTOS, A.R.,II; DENISE B. MENEZES, D.B., JAVIER ELLENA, J., MARCELO B. ANDRADE, M. B. Aplicação da espectroscopia raman na caracterização de minerais pertencentes a uma geocoleção. **Quim Nova**. v. 42, p. 489–496, 2019.

SILVA, C.C et al. Optical properties of hydroxyapatite obtained by mechanical alloying, **Journal of Physics and Chemistry of solids**, 63, 1745–1757, 2002.

SILVA, C.C et al. Structural properties of hydroxyapatite obtained by mechanosynthesis, **Solid State Sciences**, 5, 553–558, 2003.

WYSOKOWSKI, M., et al. Renewable chitin from marine sponge as a thermostable biological template for hydrothermal synthesis of hematite nanospheres using principles of extreme biomimetics, **Bioinspired Materials**, 1,12–22, 2015.

RENAN, J. M. S.; BANTIM, A. M. A paleontologia no século XXI: novas técnicas e interpretações. **Ciência e Cultura**, v. 67, n. 4, p. 45–49, 2015.

SAYÃO, J. M.; NOVA, B. C. V.; ROMANO, P. S. R. Considerações sobre os padrões de distribuição geográfica dos Pterodactyloidea (Archosauria, Pterosauria). In: **Paleontologia de Vertebrados: Relações entre América do Sul e África**. Rio de Janeiro: Interciência, 2012. p. 281–300.

SOUSA FILHO, F. E. et al. Spectroscopic studies of the fish fossils (*Cladocyclus gardneri* and

Vinctifer comptoni) from the Ipubi Formation of the Cretaceous Period. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 157, p. 124–128, 2016.

VILA NOVA, B. C. et al. Controlled excavations in the Romualdo Formation Lagerstätte (Araripe Basin, Brazil) and pterosaur diversity: remarks based on new findings. **PALAIOS**, v. 26, n. 3, p. 173–179, 1 mar. 2011.

WANG, X. et al. Discovery of a rare arboreal forest-dwelling flying reptile (Pterosauria, Pterodactyloidea) from China. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 105, n. 6, p. 1983–1987, 12 fev. 2008.

WELLNHOFER, P. **The Illustrated encyclopedia of pterosaurs**. [s.l.] Crescent, 1991.