



O ESTABELECIMENTO DA PALEOMETRIA NO BRASIL: PERSPECTIVAS E DESAFIOS NO ESTUDO DE INVERTEBRADOS FÓSSEIS

THE ESTABLISHMENT OF PALEOMETRY IN BRAZIL: PROSPECTS AND CHALLENGES IN THE STUDY OF FOSSIL INVERTEBRATES

BRUNO BECKER KERBER¹; GABRIEL L. OSÉS¹; RAPHAELLA R.R.C. MASSINI²; JESSICA F. CURADO¹; ADRIANA O. DELGADO²; DOUGLAS GALANTE³; FÁBIO RODRIGUES¹; MÁRCIA A. RIZZUTTO¹; SETEMBRINO PETRI¹; JULIANA M. LEME¹ & MÍRIAN L.A.F. PACHECO²

¹Universidade de São Paulo; ²Universidade Federal de São Carlos; ³Laboratório Nacional de Luz Síncrontron

bruno.becker92@gmail.com, gabriel.ladeiraoses@gmail.com, rapha_ellynha@yahoo.com.br, jcurado@if.usp.br, adelgado.ufscar@gmail.com, douglas.galante@lnls.br, soufabio@gmail.com, rizzutto@if.usp.br, spetri@usp.br, leme@usp.br, forancelli.ufscar@gmail.com

RESUMO

Em âmbito mundial, o uso de técnicas analíticas quantitativas e/ou qualitativas tem se revelado importante para o estudo de fósseis raros. Técnicas como espectroscopia Raman, FT-IR e XRF são utilizadas com o objetivo de revelar dados químicos e mineralógicos de relevância paleobiológica e paleoambiental. De forma combinada e encerrando o escopo da Paleometria, esses métodos são amplamente utilizados no exterior. No Brasil, essas mesmas tecnologias estão se consagrando. Isto posto, este trabalho encerra uma série de desafios e resultados, com distintas implicações para a Paleobiologia de Invertebrados, em dois contextos temporais, que começaram a ser elucidados com o auxílio das técnicas paleométricas.

Palavras-chave: Paleometria. Paleobiologia. Invertebrados fósseis. Técnicas espectroscópicas.

ABSTRACT

Worldwide, the use of quantitative and/or qualitative analytical techniques has proved important for the study of rare fossils. Techniques such as Raman spectroscopy, FT-IR and XRF are used with the aim of revealing chemical and mineralogical of paleobiological and paleoenvironmental relevance. Taking together, these methods are widely used abroad. In Brazil, these same technologies are already been established. Hence, this work contains a series of challenges and results, with different implications for the Paleobiology of Invertebrates in two temporal contexts, which began to be elucidated with the aid of paleometrical techniques.

Keywords: Paleometry. Paleobiology. Invertebrate fossils. Spectroscopic techniques.

Clementia (Clementia) dariena



INTRODUÇÃO

Mundialmente, em apenas poucos anos, o uso de uma série de técnicas analíticas quantitativas e/ou qualitativas e não destrutivas (ou pouco destrutivas) tem se revelado importante para o estudo dos fósseis muito antigos e raros (Schopf *et al.*, 2005; Fairchild *et al.*, 2012). Várias técnicas espectroscópicas, como Espectroscopia Raman (Schopf & Kudryavtsev, 2009), espectroscopia micro-FTIR (Igisu *et al.*, 2009) e espectroscopias de raios-X, elevaram as pesquisas em Paleobiologia a um novo patamar de conhecimento e sofisticação (Fairchild *et al.*, 2012).

No Brasil, o uso de técnicas pouco destrutivas para o estudo do registro fossilífero é um esforço interdisciplinar entre áreas como a Física e a Paleontologia (Pacheco *et al.*, 2011; Pidassa, 2013), inspirado na bem estabelecida Arqueometria, que utiliza técnicas analíticas para investigar materiais arqueológicos e objetos de arte (*e.g.* Rizzuto *et al.*, 2007; Lima *et al.*, 2011).

Neste sentido, a abordagem integrada entre a Física e a Paleobiologia culminam em um novo campo de pesquisa: a Paleometria. No exterior, o termo "Paleometria" já é empregado para definir a utilização de técnicas analíticas avançadas para caracterização de fósseis (Riquelme *et al.*, 2009). No Brasil, esses novos métodos de investigação do registro fóssil ainda estão em fase inicial. O emprego de técnicas paleométricas começou a se expandir no Brasil por meio de análises sobre fósseis Pré-cambrianos (*e.g.* Pidassa, 2013) e do Cretáceo (*e.g.* Lima *et al.*, 2007; Osés, 2013; Buck, 2013). Devido à natureza geralmente não destrutiva e não invasiva de algumas técnicas analíticas, suas aplicações tornam-se ideais para estudos de fósseis raros, possibilitando que outras análises possam ser realizadas posteriormente.

Diante do exposto, este trabalho encerra uma série de desafios, questões e resultados, com distintas implicações paleobiológicas para o estudo de invertebrados fósseis, em dois contextos temporais (Ediacarano e Cretáceo), que começaram a ser elucidados com o auxílio das técnicas paleométricas.

MATERIAL E MÉTODOS

Breve caracterização das técnicas paleométricas utilizadas

Espectroscopia vibracional: Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) e Raman

As técnicas de espectroscopia de transformada de Fourier por absorção no infravermelho (FTIR) e espectroscopia Raman se baseiam na análise das transições vibracionais das moléculas de um material com o intuito de obter informações sobre a natureza das ligações químicas presentes nesse material. Ao incidir radiação (fótons) ao objeto de estudo, cada ligação química da amostra irá responder diferentemente, criando assim assinaturas próprias que são usadas na identificação dos compostos presentes na amostra (Sala, 2009).

Espectroscopia de raios-X: Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS) e Energia Dispersiva de Fluorescência de Raios-X (EDXRF)

A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e a energia dispersiva por fluorescência de raios X (EDXRF) servem para caracterizar elementos químicos. Ambas as técnicas consistem na detecção de raios-X característicos emitidos pela amostra analisada. Por meio dessas técnicas é possível realizar análises em diferentes pontos sobre pequenas áreas, permitindo a comparação entre os elementos químicos dos vários locais de uma mesma amostra.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudos de caso

Metazoários ediacaranos

A ocorrência de *Corumbella weneri*, juntamente com conchas cônico-tubulares de *Cloudina* são usadas para correlacionar os fósseis da Formação Tamengo (Grupo Corumbá) com os últimos momentos evolutivos e ecológicos da biota de Ediacara (e.g. Pacheco *et al.*, 2011; Warren *et al.*, 2012).

Algumas pesquisas já avançaram o conhecimento a respeito desses táxons (Pacheco *et al.*, 2011; Kerber *et al.*, 2013). Contudo, algumas questões importantes



ainda merecem maiores detalhamentos. Dentre estas, encontra-se a composição química dos tegumentos de *C. weneri* e *Cloudina* (Wood, 2011; Penny *et al.*, 2014). Essas análises podem revelar novos dados e interpretações sobre tendências evolutivas na esqueletogênese de Eumetazoa (e.g. a relação entre biomineralização e química oceânica, estabelecimento de relações ecológicas e pressões seletivas), além de aspectos importantes sobre o processos de fossilização (Pidassa, 2013; Van Iken *et al.*, 2014).

No caso específico de *Corumbella weneri* (Grupo Corumbá, Brasil) ainda não é possível afirmar se os tegumentos eram completamente orgânicos (tal como a periderme dos coronados atuais e alguns conulários ediacaranos) (Dunn, 1982; Ivantsov & Fedonkin, 2002), ou, ao menos, fracamente biomineralizada (tal como as tecas quitino-fosfatizadas de conulários paleozoicos) (Marques & Collins, 2004; Leme *et al.* 2008).

Artrópodes do Cretáceo

O Membro Crato (Bacia do Araripe) é mundialmente conhecido pelos fósseis de artrópodes e paleoflora em excepcional estado de preservação que refletem, em seu registro singular, um sistema deposicional continental do Eocretáceo do Gondwana Ocidental. Esta unidade geológica é uma conhecida *Konservat Lagerstätte*, que reflete um ecossistema lacustre em que vários grupos de insetos tiveram sua micro e ultraestrutura (externa e interna) excepcionalmente preservados (Barling *et al.*, 2014). Neste sentido, o Membro Crato encerra questões geológicas e biológicas que se revestem de importância, viabilizando estudos paleoambientais, paleoecológicos, taxonômicos e evolutivos.

Recentemente, uma série de trabalhos de descrição, revisão e correlação (e.g. Carvalho *et al.*, 2011; Leite *et al.*, 2013), e alguns outros que primaram pelo uso de técnicas não destrutivas e de alta resolução (e.g. Osés, 2013) para a análise dos fósseis do Membro Crato, colocaram as pesquisas sobre o Cretáceo brasileiro em um outro patamar de conhecimento e sofisticação, culminando em novos desafios.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por meio das técnicas espectroscópicas, em especial, Raman e FT-IR foi possível detectar componentes orgânicos e o mineral calcita nas carapaças de *Corumbella*. As análises de EDXRF e EDS evidenciaram elevadas concentrações de Ca na carapaça, em comparação à matriz rochosa. Desta forma, é possível que o esqueleto de *Corumbella* tenha sido, ao menos, fracamente biomineralizado, semelhante ao de cnidários cifozoários extintos, tais como os conulários (Pacheco *et al.*, 2011; Leme *et al.*, 2008). Isso revela a complementariedade das técnicas analíticas (qualitativas e quantitativas) aplicadas ao estudo de importantes processos biológicos e evolutivos, como a esqueletogênese dos primeiros metazoários.

No caso dos artrópodes do Membro Crato, as análises elementares de EDXRF dos fósseis de insetos e do calcário laminado revelou maiores concentrações de Fe, e em menores quantidades, Cu, Zn e Pb, do fóssil em relação à matriz (Osés, 2013). A presença de elementos, como Fe, K, S e P é associada à atividade de biofilmes microbianos, que teriam se desenvolvido ao redor da carcaça de organismos em decomposição (máscaras mortuárias), contribuindo para a fossilização (e.g. Laflamme *et al.*, 2011; Osés, 2013). Já os espectros Raman oriundos das análises dessa amostra demonstraram a presença de óxidos/hidróxidos de ferro e calcita, que podem ser relacionados, respectivamente, aos picos de Fe e Ca detectados por meio de EDXRF (Osés, 2013).

Sendo assim, as técnicas de EDXRF e espectroscopia Raman, se revelaram eficientes às questões referentes aos processos de fossilização e paleoambientais do Membro Crato. Os resultados dessas análises foram essenciais para a construção de um modelo de preservação de máscaras mortuárias em contextos cretáceos, uma vez que revelaram a presença de elementos relacionados à atividade de biofilmes (Osés, 2013).

CONCLUSÃO

Neste trabalho, de forma combinada e complementar, as técnicas espectroscópicas foram aplicadas para investigar questões envolvidas na composição



química da carapaça de *Corumbella* e ao processo relacionado ao excepcional estado de fossilização dos artrópodes do Membro Crato. Devido à natureza pouco destrutiva dessas técnicas e suas vantagens na análise de fósseis raros, suas aplicações em estudos futuros em Paleobiologia de Invertebrados são muito promissoras.

AGRADECIMENTOS

Este estudo foi financiado pelos órgãos de fomento: FAPESP (Proc. 2009/02312-4), NAP-Astrobio (PRP-USP), CNPq e CAPES.

REFERÊNCIAS

BARLING, N.; MARTILL, D. M.; HEADS, S. W.; GALLIEN, F. High fidelity preservation of fossil insects from the Crato Formation (Lower Cretaceous) of Brazil. *Cretaceous Research*, *in press*, 1-18, 2014.

BUCK, P. V. Paleometria aplicada ao estudo de fósseis brasileiros: implicações evolutivas e tafonômicas. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Ciências Biológicas) - Departamento de Biologia – UFSCar/Sorocaba, 2013.

DUNN, D. F. Cnidaria. In: PARKER, S. P. (Eds.). **Synopsis and classification of living things**. New York: McGraw-Hill, 1982, p. 669–706.

FAIRCHILD, T. R.; SANCHEZ, E. A. M.; PACHECO, M. L. A. F.; LEME, J. M. Evolution of Precambrian life in the Brazilian geological record. *International Journal of Astrobiology*, v. 11, n. 4, p. 309-323, 2012.

IVANTSOV, A. Y.; FEDONKIN, M. A. Conulariid-like fossil from the Vendian of Russia: a metazoan clade across the Proterozoic/Palaeozoic boundary. *Palaeontology*, v. 45, p. 1219-1229, 2002.

KERBER, B. B.; ROSA, A. L. Z.; GABAS, S. G.; LEME, J. M.; PACHECO, M. L. A. F. O registro fossilífero de metazoários ediacaranos na América do Sul e suas implicações nos estudos sobre origem e complexificação da vida animal. *Revista do Instituto de Geociências – USP*, v. 13, n. 3, p. 51-64, 2013.



LAFLAMME, M.; SCHIFFBAUER, J. D.; NARBONNE, G. M.; BRIGGS, D. E. G. Microbial biofilms and the preservation of the Ediacara biota. *Lethaia*, v. 45, p. 203-213, 2011.

LEME, J. M.; SIMÕES, M.; RODRIGUES, S.; VAN ITEN, H.; MARQUES, A. Major developments in conulariid (Cnidaria) research: problems of interpretation and future perspectives. *Ameghiniana*, v. 45, p. 407-420. 2008.

LIMA, R. J. C.; SARAIVA, A. A. S.; LANFREDI, S.; NOBRE, M. A. L.; FREIRE, P. T. C.; SASAKI, J. M. Caracterização Espectroscópica de Peixe do Período Cretáceo (Bacia do Araripe). *Química Nova*, v. 30, n. 1, p. 22-24, 2007.

LIMA, S. C.; RIZZUTTO, M. A.; ADDED, N.; BARBOSA, M. D. L.; TRINDADE, G. F.; FLEMING, M. I. D. A. Pre-Hispanic ceramics analyzed using PIXE and radiographic techniques. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. Section B, Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 269, n. 24, p. 3025-3031, 2011.

PACHECO, M. L. A. F.; LEME, J. M.; MACHADO, A. Taphonomic analysis and geometric modelling for the reconstitution of the Ediacaran metazoan *Corumbella weneri* Hahn *et al.* 1982 (Tamengo Formation, Corumbá Basin, Brazil). *Journal of Taphonomy*, v. 9, n. 4, p. 269-283, 2011.

PENNY, A. M.; WOOD, R.; CURTIS, A.; BOWYER, F.; TOSTEVIN, R.; HOFFMAN, K. -H. Ediacaran metazoan reefs from the Nama Group, Namibia. *Science*, v. 344, p. 1504 – 1506, 2014.

PIDASSA, B. **High-resolution X-ray imaging of fossil samples**. 2013. Dissertação (Mestrado) – Munich, Technische Universität München, 2013.

RIQUELME, F.; RUVALCABA-SIL, J. L.; ALVARADO-ORTEGA, J. Palaeometry: Non-destructive analysis of fossil materials. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 61(2): 177-183. 2009

RIZZUTO, M. A.; TABACNIKS, M. H.; ADDED, N.; BARBOSA, M. D. L.; CURADO, J. F.; PASCHOLATI, P. R.; NEVES, G.; LIMA, S. C.; MELO, H. G.; NEIVA, A. C. Pixe externo para análises de objetos de arte e arqueologia. *Revista brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação*, v. 1, p. 309-312, 2007.



SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. São Paulo: Ed. Unesp. 2 ed. 2009.

SCHOPF, J. W.; KUDRYAVTSEV, A. B.; AGRESTI, D. G.; CZAJA, A. D.; WADOWIAK, T. J. 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.

SCHOPF, J. W.; KUDRYAVTSEV, A. B. Confocal laser scanning microscopy and Raman imagery of ancient microscopic fossils. *Precambrian Research*, v. 173, p. 39-49, 2009.

OSÉS, G. L. Artrópodes Fósseis do Membro Crato (Formação Santana, Bacia do Araripe, Eocretáceo, NE do Brasil): Levantamento Taxonômico, Tafonômico e Paleoecológico Utilizando Técnicas Não-destrutivas. Monografia do Trabalho de Formatura (Graduação em Geologia). São Paulo: Instituto de Geociências – USP. 2013.

VAN ITEN, H.; MARQUES, A. C.; LEME, J. M.; PACHECO, M. L. A. F.; SIMÕES, M. G. Origin and early diversification of the phylum Cnidaria Verrill: major developments in the analysis of the taxon's Proterozoic–Cambrian history. *Palaeontology. Frontiers in Palaeontology*, p. 1-14. 2014.

WARREN, L. V.; PACHECO, M. L. A. F.; FAIRCHILD, T. R.; SIMÕES, M. G.; RICCOMINI, C.; BOGGIANI, P. C.; CÁCERES, A. A. The Dawn of animal skeletogenesis: ultrastructural analysis of Ediacaran metazoan *Corumbella weneri*. *Geology*. V. 40, n. 8, p. 691-694, 2012.

WOOD, R. A. Paleoecology of the earliest skeletal metazoan communities: Implications for early biomineralization. *Earth Science Reviews*, v. 106, n. 1-2, p 184-190, 2011.