

## ESTUDO DE COPRÓLITO DA BACIA SEDIMENTAR DO ARARIPE POR MEIOS DE ESPECTROSCOPIA FT-IR E DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

**Ricardo Jorge Cruz Lima**

Centro de Ciências Sociais, Saúde e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão, Rua Urbano Santos, s/n, 65900-410 Imperatriz – MA, Brasil

**Paulo de Tarso Cavalcante Freire\*** e **José Marcos Sasaki**

Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, CP 6030, 60455-760 Fortaleza – CE, Brasil

**Antonio Álamo Feitosa Saraiva**

Departamento de Ciências Físicas e Biológicas, Universidade Regional do Cariri, Rua Cel. Antônio Luiz, 1161, 63105-000 Crato – CE, Brasil

**Silvania Lanfredi e Marcos Augusto de Lima Nobre**

Departamento de Física, Química e Biologia, Faculdade de Ciências e Tecnologia Universidade Estadual Paulista, CP 467, 19060-080 Presidente Prudente – SP, Brasil

Recebido em 12/2/07; aceito em 18/5/07; publicado na web em 25/10/07

STUDY OF COPROLITES FROM THE ARARIPE SEDIMENTARY BASIN THROUGH FT-IR SPECTROSCOPY AND X-RAY DIFFRACTION. Coprolites are fossilized faeces that constitute an important source of palaeobiological informations. This paper describes the characterization of some coprolite materials originated from the Romualdo Member of the Santana Formation (Araripe Basin, south of Ceará State in Brazil) by means of two techniques: X-ray powder diffraction and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). This characterization allowed us to determine the main composition of the coprolites, of the nodulus (where the coprolites were extracted) and of the sediment (where the nodulus was found) suggesting that the material was produced by a carnivorous fish of the Lower Cretaceous.

Keywords: coprolites; X-ray diffraction; Fourier transform infrared spectroscopy.

### INTRODUÇÃO

O período Cretáceo, entre 140 e 65 milhões de anos atrás, foi bastante expressivo em termos de eventos geológicos e ecológicos de grande envergadura, destacando-se a separação definitiva da África e da América do Sul (ocorrida a aproximadamente 100 milhões de anos atrás) e a extinção dos grandes répteis<sup>1</sup>. Como consequência da atividade de formação dos continentes, no interior do Nordeste brasileiro formaram-se fossas tectônicas que deram origem a algumas bacias sedimentares isoladas, das quais a maior é a do Araripe, localizada na região limítrofe dos estados do Ceará, Pernambuco e Piauí (Figura 1)<sup>2</sup>. Esta bacia sedimentar é famosa internacionalmente, sobretudo a formação geológica Santana, onde são encontrados abundantes peixes fossilizados dentro de concreções calcárias<sup>3</sup>.

A fauna de peixes que originou os fósseis hoje encontrados na Formação Santana, vivia em mares epicontinentais, isto é, mares rasos formados pelo avanço da água do mar sobre o continente ocorrida em maior intensidade a 100 milhões de anos atrás (Cretáceo Inferior). Esses peixes, em sua grande maioria, eram Teleosteos, e pertenciam à classe de vertebrados aquáticos mandibulados<sup>4,5</sup>.

Além de concreções calcárias contendo peixes fossilizados, também são encontrados na Formação Santana fezes fossilizadas (coprólitos) que estão associadas a esses animais. Esses coprólitos são encontrados no interior de nódulos calcários<sup>6</sup>, semelhantemente ao que ocorre com os peixes fossilizados. Embora desde o século XIX os coprólitos venham sendo estudados como uma curiosidade científica foi apenas na década de 90 que se começou a utilizar



Figura 1. Mapa de parte do Nordeste do Brasil destacando-se a Bacia Sedimentar do Araripe

estes espécimes como importantes fontes de informação paleobiológica<sup>7</sup>. Entre estes estudos está o trabalho de Chin *et al.*<sup>8</sup> que através da investigação da composição de coprólitos foi capaz de fazer comentários acerca do tipo e da eficiência da digestão de certos dinossauros herbívoros.

A arqueologia é um campo de estudo onde os espécimes investigados remontam a uma escala de tempo de milhares de anos. Técnicas espectroscópicas têm sido utilizadas em investigações arqueológicas com certa frequência, existindo já diversos trabalhos na literatura, incluindo de pesquisadores brasileiros<sup>9</sup>. Por outro lado, as pesquisas realizadas utilizando técnicas espectroscopias aplicadas a materiais paleontológicos (com amostras com idades da ordem de milhões de anos) são bastante incipientes. A proposta des-

\*e-mail: tarso@fisica.ufc.br

se trabalho foi determinar a composição de um coprólito da Bacia Sedimentar do Araripe por meio de duas técnicas experimentais, difração de raios-X em policristais e espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier, bem como discutir, com base nessa composição, aspectos relacionados aos hábitos alimentares dos peixes produtores do coprólito que viviam na referida região durante o período Cretáceo.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Material

O nódulo calcário dentro do qual foi encontrado o coprólito (Figura 2), objeto do presente estudo, foi obtido a partir de uma escavação controlada realizada em novembro de 2004 no Sítio Romualdo, localizado no município de Crato-CE na Bacia Sedimentar do Araripe. As coordenadas geográficas da escavação são: S 07° 17' 28,8'' e W 039° 23' 28,5''. Este nódulo foi caracterizado como pertencente à assembléia fossilífera do Membro Romualdo da formação geológica Santana que remonta o Cretáceo inferior Aptiano-albiano (aproximadamente 100 milhões de anos atrás)<sup>3,6</sup>, catalogado com código N7Q1, foi depositado no Laboratório de Paleontologia da Universidade Regional do Cariri (URCA). O processo de abertura do nódulo foi realizado com martelo geológico. Foi também coletado para análise o material sedimentar que envolvia os nódulos e os agregados cristalinos contidos nesse sedimento.

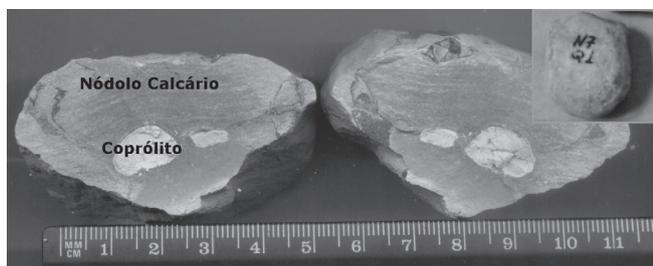


Figura 2. Coprólito no interior do nódulo calcário aberto. Foto superior à direita, nódulo ainda fechado

### Difração de raios-x

As medidas de difração de raios-X em policristais foram efetuadas utilizando-se um equipamento Rigaku modelo DMAXB, o qual utiliza a geometria focalizante Bragg-Brentano. A interpretação do difratograma foi realizada qualitativamente pelo processo denominado de identificação. Nessa etapa foi utilizado o programa "X'Pert High Score"<sup>10</sup> para identificar as possíveis fases cristalinas constituintes da amostra. As fases identificadas estão catalogadas no banco de dados da "International Centre For Diffraction Data (ICDD)".

### Espectroscopia na região do infravermelho

As medidas de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas utilizando-se um espectrômetro Digilab modelo Excalibur FTS 3100 HE série FTIR. O intervalo espectral analisado compreendeu a região entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram diluídas em KBr na razão 1:100. Como padrões para a análise espectroscópica foi utilizado o carbonato de cálcio,  $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ , da marca Ecibra, e o fosfato de cálcio hidróxido (hidroxiapatita),  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  da Merck.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os padrões de difração de raios-X dos materiais analisados são mostrados na Figura 3. Pode-se observar que o material fossilífero (coprólito), o nódulo calcário e o material sedimentar que envolve o nódulo (sedimento) têm composições bastante diferentes, uma vez que os respectivos padrões de difração apresentam diferenças significativas.

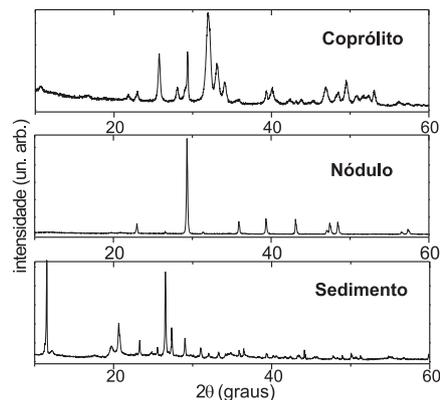


Figura 3. Padrões de difração dos materiais analisados

Submetendo-se os padrões de difração do coprólito e do nódulo a uma análise qualitativa dentro do banco de dados da ICDD concluiu-se que o coprólito é constituído de fosfato de cálcio hidróxido (hidroxiapatita),  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  (código de referência 86-0740), e o nódulo é constituído de carbonato de cálcio,  $\text{CaCO}_3$  (código de referência 86-2334). Em relação ao sedimento verificou-se que sua constituição envolve várias fases, entre elas o quartzo (código de referência 85-1780), não sendo possível a determinação de todas elas. Entretanto, pode-se descartar que no seu conteúdo esteja presente a hidroxiapatita.

Os espectros de infravermelho das amostras analisadas são apresentados na Figura 4. Pode-se observar que existe uma boa concordância entre os espectros infravermelho do padrão de hidroxiapatita e do coprólito, confirmando assim a caracterização da constituição desse material fossilífero realizada por difração de raios-X. Por outro lado, comparando-se o espectro infravermelho do coprólito e do nódulo observam-se diferenças em algumas regiões espectrais, como por exemplo, em torno de 580  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas nessa região que aparecem no espectro do coprólito e encon-

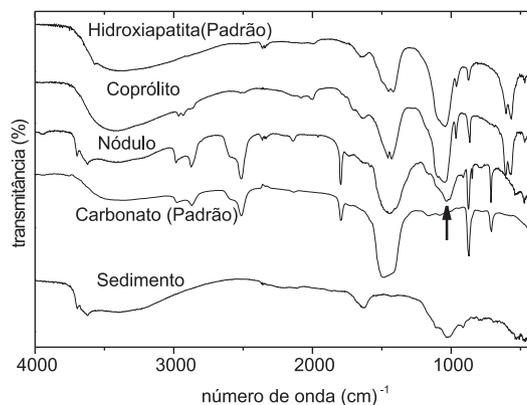


Figura 4. Espectros infravermelhos do padrão de hidroxiapatita, do coprólito, do nódulo, do padrão de carbonato de cálcio e do sedimento

tram-se ausentes no espectro do nódulo são associadas a vibrações do  $\text{PO}_4$ , grupo da hidroxiapatita<sup>11</sup>. De fato, o grupamento  $\text{PO}_4$  possui nesta região espectral vibrações do tipo dobramento (“bending”), conforme atestam estudos em diversos materiais onde estas unidades estão presentes<sup>12,13</sup>.

Comparando o espectro infravermelho do nódulo com aquele obtido a partir da amostra padrão de carbonato de cálcio observa-se uma boa semelhança entre ambos, exceto pela presença, no primeiro, de uma banda em torno de  $1020\text{ cm}^{-1}$  (indicada por uma seta). Isso sugere que a fase predominante na constituição do nódulo é o carbonato de cálcio, como foi determinado por medidas de difração de raios-X. Em relação à banda indicada pela seta, esta pode ser proveniente de uma segunda fase, em menor concentração, presente no nódulo. Possivelmente, é uma fase de hidroxiapatita, pois o número de onda da banda é semelhante à de uma vibração do grupo  $\text{PO}_4$  (um modo de estiramento  $\text{P} - \text{O}$ ) como pode ser observado pela comparação com o padrão de hidroxiapatita. A presença desse mineral pode ser explicada pela difusão da hidroxiapatita do coprólito para o nódulo.

A deposição mineral ao redor do coprólito foi um processo lento que levou à formação do nódulo calcário a partir do carbonato de cálcio (calcita) disponível do meio. De fato, durante a escavação, observou-se, ao longo do material sedimentar que envolve o nódulo, a formação de agregados cristalinos de carbonato de cálcio; o espectro infravermelho desses agregados é consistente com o padrão de carbonato de cálcio mostrado na Figura 4.

Ainda na Figura 4, comparando o espectro do sedimento que envolve o nódulo com os demais espectros, pode-se observar a ausência da banda intensa localizada em torno de  $1450\text{ cm}^{-1}$  no espectro do sedimento. Essa banda está associada a vibrações  $\text{C}-\text{O}$  de grupos comuns aos materiais hidroxiapatita e carbonato de cálcio<sup>11,14</sup>. Também pode ser observada nesse espectro a ausência das bandas localizadas em torno de  $580\text{ cm}^{-1}$  e que são associadas ao grupo  $\text{PO}_4$ . Isto significa que a hidroxiapatita encontrada no coprólito não tem origem no meio exterior ao nódulo, resultado que concorda com aquele obtido por meio de difração de raios-X. Ou seja, dos dados de espectroscopia no infravermelho e de difração de raios-X tem-se que o coprólito é formado de hidroxiapatita, o nódulo que o envolve é formado substancialmente de carbonato de cálcio e o sedimento onde o nódulo foi retirado possui uma série de materiais, mas nenhuma hidroxiapatita. A questão é fornecer a origem do  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  presente no coprólito. Uma vez que o conteúdo mineralógico do corpo dos animais, especialmente o osso, tem grandes quantidades de hidroxiapatita<sup>15,16</sup>, a presença desse mineral no conteúdo mineralógico dos coprólitos pode ser associada ao hábito carnívoro de seus produtores. De fato, é conhecido que um animal carnívoro ao se alimentar de outro animal, deverá digerir parcialmente o seu conteúdo ósseo e expelir o que não foi processado pelo organismo. Como consequência, as fezes do predador conterão grandes quantidades de hidroxiapatita<sup>17-20</sup>. A partir deste raciocínio pode-se sugerir que o coprólito de peixe extraído do Membro Romualdo da Chapada do Araripe pertenceu a um animal carnívoro.

## CONCLUSÃO

A partir da caracterização por difração de raios-X e espectroscopia no infravermelho realizada no presente trabalho, pode-se concluir que o coprólito do Membro Romualdo, coletado no município de Crato na Bacia Sedimentar do Araripe, é basicamente constituído de hidroxiapatita. O material mineral que envolve o fóssil (nódulo) é predominantemente constituído de calcita enquanto que o sedimento, do qual o nódulo foi retirado, é composto de diversas fases minerais, mas nenhuma hidroxiapatita. Portanto, com base neste resultado, sobretudo o conteúdo de hidroxiapatita no coprólito, sugere-se que o animal que o produziu, algum peixe do Cretáceo inferior, deveria ser carnívoro.

Assim, através do uso das técnicas de espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier e difração de raios-X foi possível identificar a constituição de coprólitos de peixes do Cretáceo inferior, que viviam no Nordeste do Brasil.

## AGRADECIMENTOS

À Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP) e ao CNPq.

## REFERÊNCIAS

- Lima, M. R.; *Fósseis do Brasil*, EDUSP: São Paulo, 1989.
- Petri, S.; Fúlfaro, V. J.; *Geologia do Brasil*, EDUSP: São Paulo, 1988.
- Maisey, J. G.; *Santana Fossils: An Illustrated Atlas*, TFH: New York, 1991.
- Carvalho, I. S.; *Paleontologia*, Interciência: Rio de Janeiro, 2000.
- Pough, F. H.; Heiser, J. B.; *A Vida dos Vertebrados*, 2ª ed.; Atheneu: São Paulo, 1999.
- Fará, E.; Saraiva, A. A. F.; Campos, D. A.; Moreira, J. K. R.; Siebra, D. C.; Kellner, A. W. A.; *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* **2005**, *218*, 145.
- Thulborn, R. A.; *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* **1991**, *83*, 341.
- Chin, K.; Brassell, S. C.; Harmon, R. J.; *J. Vertebrate Paleontology* **1991**, *11*, 22A.
- Edwardes, H. G. M.; Farwell, D. W.; de Faria, D. L. A.; Monteiro, A. M. F.; Afonso, M. C.; De Blasis, P.; Eggers, S.; *J. Raman Spectrosc.* **2001**, *32*, 17.
- Programa X'Pert HighScore*, PW3209, Koninklijke Philips Electronics: New York, 2001.
- Markovic, M.; Fowler, B. O.; Tung, M. S.; *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **2004**, *109*, 553.
- Kurazhkovskaya, V. S.; Bykov, D. M.; Orlova, A. I.; *J. Struct. Chem.* **2004**, *45*, 966.
- Remédios, C. M. R.; Paraguassu, W.; Freire, P. T. C.; Mendes, J.; Sasaki, J. M.; Melo, F. E. A.; *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 014121.
- Andersen, A. A.; Brecevic, L.; *Acta Chemica Scandinavica* **1991**, *45*, 1018.
- Cazalhou, S.; Eichert, D.; Drouet, C.; Combes, C.; Rey, C.; *Comptes. Rendus. Palevol.* **2004**, *3*, 563.
- Cazalhou, S.; Combes, C.; Eichert, D.; Rey, C.; *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2148.
- Allen, S. D. M.; Almond, M. J.; Bell, M. G.; Hollins, P.; Marks, S.; Mortimore, J. L.; *Spectrochim. Acta, Part A* **2002**, *58*, 959.
- Hollocher, K. T.; Alcober, O. A.; Colombi, C. E.; Hollocher, T. C.; *Palaios* **2005**, *20*, 51.
- Mancuso, A. C.; Marsicano, C.; Palma, R.; *Ameghiniana* **2004**, *41*, 347.
- Northwood, C.; *Palaeontology* **2005**, *48*, 49.