

CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE PEIXE DO PERÍODO CRETÁCEO (BACIA DO ARARIPE)

Ricardo Jorge Cruz Lima*

Departamento de Física, Universidade Regional do Cariri, Av. Leão Sampaio, s/n, 63010-970 Juazeiro do Norte – CE, Brasil

Antonio Alamo 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

Paulo de Tarso Cavalcante Freire e José Marcos Sasaki

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

Recebido em 16/8/05; aceito em 20/4/06; publicado na web em 26/9/06

SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF A FISH OF THE CRETACEOUS PERIOD (ARARIPE BASIN). The study of fossils has made considerable progress over the last years as a result of the use of new experimental techniques. This paper describes the chemical composition of a fossilized fish of the Cretaceous period, from a 100 million-year-old, material originated from the Araripe Basin (northeastern Brazil). The chemical composition of the fossilized fish was analyzed by means of X-ray powder diffraction and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The spectroscopic study has proven that the main substances found in the fossilized fish are CaCO_3 and $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. A tentative mechanism to explain the fossilization process is also given.

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

INTRODUÇÃO

Após a morte, em geral, um organismo fica sujeito à atuação de uma grande variedade de processos enzimáticos e microbiológicos. Tais processos propiciam sua decomposição em um curto instante temporal relativamente à sua escala de vida. Entretanto, em condições excepcionais, como aquelas observadas em ambientes com ausência de fungos e bactérias, podem ocorrer outros processos. Estes processos, quando associados com o acúmulo gradual de sedimentos, desencadeiam mecanismos que culminam com a substituição de substâncias orgânicas do resto do ser vivo por minerais disponíveis no meio, mantendo a forma do corpo quando em vida; isto, em suma, é o processo de fossilização tratado aqui.

Na região nordeste do Brasil, a Bacia Sedimentar do Araripe, localizada no extremo sul do estado do Ceará (Figura 1), destaca-se entre aquelas regiões nas quais as condições ambientais favoreceram o desenvolvimento de mecanismos de fossilização. Tais condições levam-na a ser reconhecida como um dos principais depósitos fossilíferos do país. Nesta Bacia, as rochas sedimentares do Membro Romualdo, oriundas da parte superior da formação geológica Santana, são particularmente importantes. Tendo sido formadas durante o período Cretáceo¹, elas podem apresentar a forma de nódulos (concreções). No interior dos mesmos pode ser observada uma grande quantidade de fósseis pertencentes a diversos grupos de organismos, principalmente peixes. O grau de preservação destes fósseis é excepcional em sua maioria, o que torna este material paleontológico reconhecido internacionalmente. Exemplos destes fósseis podem ser encontrados em instituições como o “British Museum” (Inglaterra) e o “Muséum national d’Histoire naturelle” (França)².

As pesquisas científicas envolvendo os fósseis da Bacia Sedimentar do Araripe, apesar de relativamente intensas têm-se restringido basicamente à prospecção e identificação dos fósseis



Figura 1. Mapa que localiza a Bacia Sedimentar do Araripe (sul do estado do Ceará)

dentro do contexto da paleontologia clássica. Tais estudos têm, inclusive, fornecido importantes contribuições à compreensão da evolução, extinção e diversidade biológica da região³. Neste ponto deve-se destacar a atuação do Centro de Pesquisas Paleontológicas da Chapada do Araripe e do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), localizados no município de Crato-CE, e do Museu de Paleontologia de Santana do Cariri, localizado no município de Santana do Cariri-CE, este último administrado pela Universidade Regional do Cariri (URCA). Entretanto, técnicas analíticas como a difração de raios-X e a espectroscopia, adequadas à caracterização de materiais, não compõem ainda parte efetiva da rotina das pesquisas. Portanto, a iniciativa de desenvolver pesquisas de caráter multidisciplinar, envolvendo a análise paleontológica clássica aliada às técnicas de caracterização de materiais, justifica-se, uma vez que os trabalhos envolvendo fósseis se inserem em um cenário complexo e abrangente, onde a cooperação de pesquisadores de distin-

*e-mail: jorge@fisica.ufc.br

tas áreas do conhecimento pode fornecer resultados inovadores a curto e médio prazos, fomentando o desenvolvimento científico nessa área⁴.

Na literatura um pequeno número de trabalhos aborda estudos sobre a composição de peixes fossilizados do período Cretáceo, por meio de difração de raios-X e espectroscopia⁵. No que se refere aos peixes fossilizados da Bacia Sedimentar do Araripe, foi realizado um estudo da composição de isótopos de oxigênio constituinte dos fosfatos de cálcio dos ossos, escamas e dentes, com o objetivo de obter indicações sobre o grau de salinidade e temperatura das águas onde viviam os organismos fossilizados⁶.

A proposta do presente trabalho é apresentar um estudo de caracterização da composição das escamas de um fóssil de peixe originado de rocha sedimentar do Membro Romualdo (formação geológica Santana), do período Cretáceo, utilizando as técnicas de difração de raios-X em policristais e espectroscopia na região do infravermelho.

PARTE EXPERIMENTAL

Material

O nódulo do qual foi extraído o material fóssil foi obtido a partir de escavação controlada, realizada em novembro de 2004 no Sítio Romualdo (Figura 2), localizado na Bacia Sedimentar do Araripe (Figura 1). Este nódulo foi caracterizado como pertencente à assembléia fossilífera do Membro Romualdo da formação geológica Santana, que remonta ao Cretáceo inferior Aptiano-albiano (aproximadamente 100 milhões de anos atrás) e catalogado com número Q2N4-0,85, depositado no Laboratório de Paleontologia da URCA. O processo de abertura do nódulo foi realizado com martelo geológico, de onde foi possível obter parte de um peixe fossilizado (Figura 3).



Figura 2. Nódulo Q2N4-0,85 obtido a partir de escavação controlada realizada no município do Crato-CE na Bacia Sedimentar do Araripe

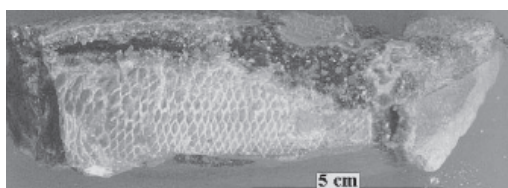


Figura 3. Parte de um peixe fossilizado extraído do nódulo mostrado na Figura 2

Difração de raios-X

As medidas de difração de raios-X em policristais foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará (UFC). O equipamento utilizado é da marca Rigaku modelo DMAXB, o qual utiliza a geometria focalizante Bragg-Brentano. A interpretação do difratograma foi realizada qualitativamente, processo chamado normalmente de identificação. Nessa etapa foi utilizado o programa X'Pert High Score⁷ 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 no Departamento de Física, Química e Biologia da Faculdade de Ciências e Tecnologia da UNESP, em Presidente Prudente-SP. O espectrômetro utilizado é da marca Digilab modelo Excalibur FTS 3100 HE série FTIR. O intervalo espectral analisado se limitou à região de 4000-400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram diluídas em KBr na razão 1:100. Como padrão para a análise espectroscópica foi utilizado carbonato de cálcio, $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ sintético da marca Ecibra.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A parte do peixe fossilizado mostrado na Figura 3 é formada pela região anterior, a partir da abertura opercular, até a parte posterior do pedúnculo caudal. A espécie foi identificada como *Rhacolepis bucalis*, por apresentar escamas imbricadas pequenas com padrão losangular, maiores na região dorsal e menores na parte abdominal, com séries de 9-10 formando o padrão. Na Formação Santana são comumente encontrados¹ fósseis dessa espécie de peixe.

Na Figura 4 é apresentado o padrão de difração das escamas extraídas do peixe fossilizado. As barras verticais que aparecem nessa figura representam o padrão de difração do carbonato de cálcio, CaCO_3 , que está catalogado no banco de dados da ICDD sob nº 86-2334. Como pode ser observado nesta figura, existe uma boa

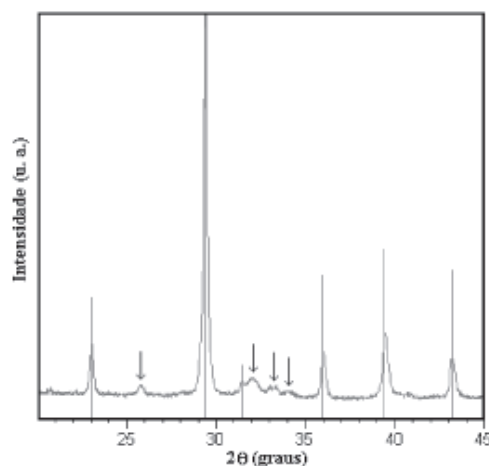


Figura 4. Padrão de difração das escamas extraídas do peixe fossilizado. As linhas verticais presentes na figura estão associadas à uma fase cristalina predominante de carbonato de cálcio, CaCO_3 , que está catalogado no banco de dados da ICDD com código nº 86-2334. Também é observada a presença (setas na figura), em menor concentração, de uma fase cristalina de fosfato de cálcio hidróxido, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, catalogado no banco de dados da ICDD com código nº 86-0740

concordância entre os picos de difração experimentais, especialmente aqueles mais intensos, com o padrão catalogado do carbonato de cálcio, indicando assim que esta é uma fase cristalina predominante na amostra. Nessa figura também pode ser observado que alguns picos de pouca intensidade relativa, indicados por setas, não fazem parte da fase cristalina do carbonato de cálcio. Estes estão associados a uma fase cristalina, em baixa concentração, do fosfato de cálcio hidróxido (*Hidroxiapatite*), $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, que está catalogado no banco de dados da ICDD sob o nº 86-0740.

Os espectros de infravermelho da amostra sintética de carbonato de cálcio e do material fóssil (escamas) são mostrados na Figura 5. Ambos exibem diversas semelhanças indicando que a composição das escamas fossilizadas é predominantemente carbonato de cálcio, resultado consistente com aquele obtido por meio de difração de raios-X (Figura 4). A comparação entre os espectros mostra ainda algumas bandas localizadas em torno de 600, 1050 e 3500 cm^{-1} , indicadas por setas na Figura 5, presentes apenas no espectro do material fóssil. Neste caso, tais bandas não são associadas a grupos atômicos do carbonato de cálcio, material predominante na constituição do fóssil. Consultando o "Spectral Data Base System" (SDBS)⁸ é possível obter o espectro infravermelho do fosfato de cálcio, $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_2$, utilizando o código 40340. Por comparação direta entre o espectro infravermelho do material fóssil e o do padrão de fosfato de cálcio do SDBS, foi possível concluir que as bandas localizadas em torno de 600 e 1050 cm^{-1} são associadas a grupos atômicos comuns aos dois materiais. Em particular, estas bandas podem ser atribuídas a vibrações do grupo fosfato^{9,10}. Já as bandas localizadas em torno de 3500 cm^{-1} no espectro do fóssil podem ser atribuídas a vibrações do grupo OH¹⁰, uma vez que o fosfato de cálcio hidróxido, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, foi identificado, através da técnica de difração de raios-X, como uma fase cristalina secundária.

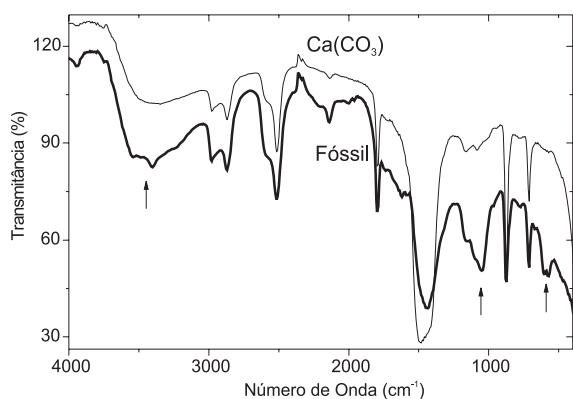


Figura 5. O espectro superior (linha fina) está associado à amostra de carbonato de cálcio, CaCO_3 , sintético. O espectro inferior (linha grossa) está associado à amostra de material fóssil (escamas do peixe apresentado na Figura 3)

Considerando esse resultado referente à composição das escamas fossilizadas, temos que o mineral mais importante do processo de fossilização é o carbonato de cálcio. Portanto, os compostos orgânicos originais que constituíam o tecido da escama (proteínas, gorduras, etc) foram substituídos por material mineral, sobretudo, a calcita, processo de fossilização denominado calcificação. Dependendo de condições geológicas e geográficas locais os processos de fossilização também podem envolver substituição por sílica (SiO_2 , Silificação), por pirita (FeS_2 , piritização) e por limonita ($2(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, limonitização)¹¹.

A fossilização por calcificação através de nódulos, mecanismo que atuou na amostra estudada, possui a característica de produzir

fósseis com excepcional estado de conservação. A sua formação está relacionada com a rápida sedimentação de matéria orgânica, em horizontes onde se processa a redução de sulfatos e se dá a liberação de hidrogenocarbonato. Nos casos onde o ambiente exibe caráter alcalino, é induzida a precipitação precoce de carbonato de cálcio (substância mineralizadora) em torno das estruturas orgânicas¹². Esse processo é coadjuvado por eventos geológicos que ocorreram na região. No caso da Bacia Sedimentar do Araripe, entre os grandes eventos geológicos que influenciaram na formação dos depósitos fossilíferos destacam-se a ruptura do grande continente Gondwana, iniciada há aproximadamente 100 milhões de anos atrás (período cretáceo inferior), e a conseqüente formação do Oceano Atlântico¹³.

CONCLUSÃO

Trabalhos de caracterização da composição de materiais fósseis são de grande importância do ponto de vista paleontológico, uma vez que podem contribuir para compreensão dos vários mecanismos de fossilização e das condições e processos que propiciaram a preservação de restos de animais ou de vegetais pré-históricos em uma dada região. A partir deste estudo foi possível caracterizar a composição de escamas de um fóssil de peixe originado de rocha sedimentar do Membro Romualdo, do período Cretáceo (aproximadamente 100 milhões de anos atrás), coletado no município do Crato-CE na Bacia Sedimentar do Araripe. Estas escamas são constituídas predominantemente de carbonato de cálcio, CaCO_3 , junto com quantidades secundárias (em menor concentração) de fosfato de cálcio hidróxido, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. Estas substâncias substituíram o conteúdo orgânico original através de mecanismos fossilizantes de mineralização em nódulos.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

- Maisey, J. G.; *Santana Fossils: An Illustrated Atlas*, TFH: New York, 1991.
- Kellner, A. W. A. Em *Sítios geológicos e paleontológicos do Brasil: Membro Romualdo da Formação Santana, Chapada do Araripe*; Schobbenhaus, C.; Campos, D. A. C.; Queiroz, E. T.; Winge, M.; Berbert-Bron, M., orgs.; Departamento Nacional de Produção Mineral: Brasília, 2002.
- 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.
- Edwards, 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.
- Kesmez, M.; Lyon, J.; Cocke, D. L.; *Denver X-ray Conference*, Denver: EUA, 2003.
- Viana, M. S. V.; Richter, M.; *Anais da Academia Brasileira de Ciências Resumo das Comunicações* **1996**, *68*, 294.
- Programa X Pert HighScore*, PW3209, Koninklijke Philips Electronics N.V., 2001.
- http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/cgi-bin/cre_index.cgi, acessada em Junho 2005.
- Taylor, M. G.; Parker, S. F.; Simkiss, K.; Mitchell, C. H.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1514.
- Souza, A. O.; Rangel, M. C.; Alves, O. L.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 46.
- Mendes, J. C.; *Paleontologia Básica*, T. A. Queiroz Editora e Editora da USP: São Paulo, 1988.
- Cachão, M.; *Paleontologia: Curso Teórico*, Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 2004.
- Lima, M. R.; *Fósseis do Brasil*, EDUSP: São Paulo, 1989.