

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE FILOSOFIA E CIÊNCIAS HUMANAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA

João Pedro Saldanha

**Paleometria dos Casulos de Trichoptera do Intervalo Fossilífero
do Folhelho Lontras, Fm. Campo Mourão, Bacia do Paraná**

Florianópolis

2021

João Pedro Saldanha

**Paleometria dos Casulos de Trichoptera do Intervalo Fossilífero
do Folhelho Lontras, Fm. Campo Mourão, Bacia do Paraná**

Trabalho Conclusão do Curso de Graduação em
Geologia do Centro de Filosofia e Ciências Humanas da
Universidade Federal de Santa Catarina como requisito
para a obtenção do título de Bacharel em Geologia

Orientador: Prof. Dr. Breno Leitão Waichel

Coorientadores: Dr. Lucas Del Mouro e
Prof^ª. Dr^ª. Mírian Liza Alves Forancelli Pacheco

Florianópolis

2021

Ficha de identificação da obra

Saldanha, João Pedro

Paleometria dos Casulos de Trichoptera do Intervalo Fossilífero do Folhelho Lontras, Fm. Campo Mourão, Bacia do Paraná / João Pedro Saldanha ; orientador, Breno Leitão Waichel, coorientador, Lucas Del Mouro, coorientadora, Mírian Liza Alves Forancelli Pacheco, 2021.

118 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Filosofia e Ciências Humanas, Graduação em Geologia, Florianópolis, 2021.

Inclui referências.

1. Geologia. 2. Paleontologia. 3. Fossildiagênese. 4. Insecta. 5. Paleozoico. I. Waichel, Breno Leitão. II. Del Mouro, Lucas. III. Pacheco, Mírian Liza Alves Forancelli. IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Geologia. V. Título.

João Pedro Saldanha

**Paleometria dos Casulos de Trichoptera do Intervalo Fossilífero
do Folhelho Lontras, Fm. Campo Mourão, Bacia do Paraná**

Este Trabalho Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de Bacharel em Geologia e aprovado em sua forma final pelo Curso de Graduação em Geologia

Florianópolis, 09 de fevereiro de 2020.



Documento assinado digitalmente
Neivaldo Araujo de Castro
Data: 26/02/2021 22:18:32-0300
CPF: 733.324.459-87

Prof. Dr. Neivaldo Araújo Castro
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:



Documento assinado digitalmente
Breno Leitao Waichel
Data: 27/02/2021 09:04:26-0300
CPF: 675.202.350-68

Prof. Dr. Breno Leitão Waichel
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina



Documento assinado digitalmente
Manoela Bettarel Ballico
Data: 25/02/2021 14:33:16-0300
CPF: 008.441.650-50

Prof^ª. Dr^ª. Manoela Bettarel Bállico
Avaliadora
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Mestre João Henrique Zahdi Ricetti
Avaliador
Universidade do Contestado

Às três bruxas

Àquela que é a mais resiliente mesmo nos dias mais frios,

Àquela que se sacrificou por todos nós,

E àquela que me ensinou exatamente tudo.

AGRADECIMENTOS

Sou grato a todos e todas que participaram dessa jornada, aqueles que foram imprescindíveis nessa aventura e aqueles que mesmo sem saber compuseram esse sonho. Logo, agradeço meus aos mestres Lucas, Mírian, Patrícia, Luana, Manoela e Breno e na figura deles e delas todos os professores(as) que cruzaram meu caminho para ajudar a construí-lo. Além disso agradeço ao Astrolab – Instituto de Química da USP e ao Professor Fabio Rodrigues, chefe do Astrolab, por disponibilizar o uso do equipamento de espectroscopia Raman.

Agradeço também aos meus companheiros e companheiras de aventura que ao meu lado viveram os piores e os melhores momentos da graduação: Daniel, Douglas, Giovana, Luiza, Mateus e Stefany, que me fizeram rir nos desafios mais difíceis e chorar nas maiores conquistas. Agradeço também aos meus conselheiros Aldnei, Jéferson, Luiz e Thiago, por me ensinarem que amizade é feita de risadas, jogos, boas histórias, pierogue e longas noites em claro. Restando me agradecer aos meus amores Julia, Kelly, Júlia e Natali por sermos tão iguais e me darem a certeza de que sempre estarão lá. Sou grato também por todas as amizades mesmo que passageiras que me ajudaram a cumprir meu destino.

Agora reconheço ainda mais o valor do meu lar. A origem é tudo e por isso agradeço à minha vó Djanira, que mostrou resiliência sempre e à minha vó Maria de Lourdes, que se sacrificou por todo o seu sangue. Agradeço meu pai pela abnegação irreduzível e aos meus irmãos João Felipe e João Vitor pelas jornadas extraordinárias que trilham e que só fazem a minha ser mais incrível, tendo nossas histórias começado no mesmo ponto. O último agradecimento é para minha mãe, Marcela, que me ensinou exatamente tudo e que me deu três coisas que no final são a mesma: sangue, terra e tinta.

Qualquer pessoa que me conhece sabe que esse trabalho é a realização de um sonho e o fim dessa jornada é só o começo de uma grande aventura. Por isso dedico esse trabalho a quem ele pertence: ao povo brasileiro, aos cientistas e professores e às crianças que tem o mesmo sonho que eu.

“[...] Ele se deixou cair até o chão, sentou-se com as costas apoiada na pedra, entregando-se à experiência. A percepção passou àquela camada intemporal onde ele enxergava o tempo, detectava os caminhos disponíveis, os ventos do futuro... os ventos do passado: a visão monocular do passado, a visão monocular do presente e a visão monocular do futuro – todas combinadas numa visão trinocular, que lhe permitia enxergar o tempo feito espaço.

Sentiu que existia o perigo de derrubar a si mesmo, e ele teve de se agarrar a sua percepção do presente, sentindo a deflexão embaçada da experiência, o momento fluido, a solidificação contínua daquilo que é no perpétuo foi.

Ao segurar o presente, ele sentiu, pela primeira vez, a consciência maciça do movimento do tempo, complicado em toda parte pelas correntes, ondas, marés e contramarés imutáveis, como a arrebentação contra as falésias. Isso o levou a uma nova compreensão de sua presciência, e ele viu a fonte do tempo cego, a fonte do erro, com uma sensação imediata de medo.” (HERBERT, 1965, p. 382-383)

RESUMO

Uma das principais características dos insetos da Classe Trichoptera é a capacidade de construção de casulos para o desenvolvimento larval dentro d'água, cuja variedade de morfologias e materiais construtivos permitiram o sucesso do grupo e a ocupação de diferentes nichos ecológicos. Esses casulos são construídos com alto nível de organização a partir de fragmentos detríticos e biológicos unidos por seda. Por conta da delicadeza desse material e a dificuldade ainda maior de preservação de fósseis corpóreos a história evolutiva desse grupo é cheia de lacunas. Por isso, os fósseis de casulos de Trichoptera do Folhelho Lontras, Carbonífero da Bacia do Paraná, possuem grande relevância por três motivos: idade, abundância e preservação. Esse registro é o mais antigo do grupo, rebaixando as idades moleculares e fóssil até então comprovadas em mais 60 Ma; Como um dos três tipos mais abundantes de fósseis, cerca de 700 amostras, do famoso sítio CAMPALEO (Intervalo Macrofossilífero Folhelho Lontras), esse acervo pode trazer grandes informações e é passível de vários tipos de análises; e por último, esses casulos têm boa preservação da substância esbranquiçada que possivelmente é seda orgânica, material extremamente raro no registro fóssil. Além disso, o sítio fossilífero CAMPALEO possui um excelente detalhamento estratigráfico, paleoambiental, paleoecológico e fossildiagenético que aprimora o cenário no qual esses casulos estão inseridos. Nesse trabalho é apresentado uma análise integradora dos resultados já publicados com novas análises descritiva e paleométrica com o objetivo de caracterizar a paleobiologia desses casulos. Para isso, primeiramente, realizou-se uma análise quantitativa para inferir a preservação de seda e/ou matéria orgânica através da espectroscopia Raman auxiliada pela avaliação descritiva e medição das texturas esbranquiçadas e dados paleométricos anteriores. Dessa maneira, foi possível diagnosticar material orgânico diferente da rocha matriz, bem como caracterizar incarbonização ajudada por autigênese mineral de pirita e possivelmente gipsita como processo fossildiagenético principal para a preservação da seda. Foi possível também confirmar que esse material foi secretado por insetos Trichoptera que viviam em ambiente marinho, possivelmente próximo ou no fundo do Fiorde do Lontras. Essa biota rica serviu muitas vezes como material para reforçar os casulos, sendo plausível também a utilização de esponjas como abrigo. Essa descoberta revela um padrão construtivo e um hábito ecológico primitivos do grupo, hoje composto principalmente por organismos de água doce com casulos de fragmentos de folha extremamente selecionados. Por tanto, esse trabalho traz novas informações sobre preservação de seda orgânica e dados importantes da origem e comportamento dos Trichoptera.

Palavras-chave: Seda. Insecta. Espectroscopia Raman. Fossildiagênese.

ABSTRACT

One of the main characteristics of insects of the Trichoptera Class is the ability to build cocoons for larval development in water, whose variety of morphologies and constructive materials allowed the group's success and the occupation of different ecological niches. These cocoons are built with a high level of organization from detritic and biological fragments joined by silk. Due to the fragility of this material and the even greater difficulty in preserving body fossils, the evolutionary history of this group is full of gaps. For this reason, the Lontras Shale's Trichoptera cocoon fossils, Carboniferous in the Paraná Basin, have great relevance for three reasons: age, abundance, and preservation. This record is the oldest in the group, lowering the molecular and fossil ages hitherto proven by over 60 Ma; As one of the three most abundant types of fossils, about 700 samples, from the famous site CAMPALEO (Lontras Shale Macrofossiliferous Interval), this collection can bring great information and is capable of several types of analysis; and finally, these cocoons have good preservation of the whitish substance that is possibly organic silk, an extremely rare material in the fossil record. In addition, the CAMPALEO fossiliferous site has excellent stratigraphic, paleoenvironmental, paleoecological and fossildiagenetic details that enhance the scenario in which these cocoons are inserted. This work presents an integrative analysis of the results already published with new descriptive and paleometric analyzes in order to characterize the paleobiology of these cocoons. For this, first, a quantitative analysis was carried out to infer the preservation of silk and / or organic matter through Raman spectroscopy supported by the descriptive evaluation and measurement of whitish textures and previous paleometric data. In this way, it was possible to diagnose organic material different from the matrix rock, as well as to characterize incarbonization aided by authigenic mineralization of pyrite and possibly gypsum as the main fossildiagenetic process for silk preservation. It was also possible to confirm that this material was secreted by Trichoptera insects that lived in a marine environment, possibly near or at the bottom of the Lontras Fjord. This rich biota often served as material to reinforce the cocoons, and the use of sponges as a shelter is also plausible. This discovery reveals primitive constructive pattern and primary ecological habit of the group, today composed mainly of freshwater organisms with cocoons of extremely selected leaf fragments. Therefore, this work brings new information on the preservation of organic silk and important data on the origin and behavior of the Trichoptera.

Keywords: Silk. Insecta. Raman spectroscopy. Fossildiagenesis.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Localização do afloramento CAMPALEO, no sul do Brasil (B), Município de Mafra (A), Baixo Faxinal (C). 17
- Figura 2 – Fluxograma dos métodos aplicados nesse trabalho. Descrição, revisão bibliográfica e paleometria para obter dados integrados e resultados aplicados na discussão sobre paleobiologia, paleoecologia, paleoambiente e fossildiagênese. 20
- Figura 3 - A) Seção geológica do Grupo Itararé comparando as classificações de Schneider et al. (1974) e França & Potter (1988) e as sequências definidas por Vesely (2006); B) Seção estratigráfica descrita e definida por Vesely (2006), representando as sequências deglaciais nos ciclos granodécrescentes de 3ª ordem; C) figura de localização dos poços utilizados para correlação em a) e faixa aflorante, em cinza, do Grupo Itararé. 23
- Figura 4 - A) Reconstrução do Gondwana Oeste e bacias sedimentares durante o Paleozoico superior. B) Reconstrução paleogeográfica da Bacia do Paraná durante a LPIA com a interpretação das frentes glaciais relacionadas à topografia. 26
- Figura 5 - Carta estratigráfica do Grupo Itararé com o posicionamento geocronológico, litoestratigráfico, palinoestratigráfico e bioestratigráfico dos principais sítios fossilíferos dos estados de Santa Catarina, Paraná e São Paulo. MAH: Subzona *Myonia argentinensis-Atomodesma orbicurata-Heteropecten paranaensis*, de Taboada et al. (2016). 27
- Figura 6 - Coluna estratigráfica do Horizonte Macrofossilífero Folhelho Lontras, com foco na distribuição de fósseis segundo a divisão de subníveis de Weinschütz (2010). .. 30
- Figura 7 – Evolução e histórico de pesquisas sobre o fóssil enigmático do Folhelho Lontras. 34
- Figura 8 – estágios de vida dos Tricópteros: Larva *Halesochila taylori* (Limnephilidae); Pupa *Ceraclea* sp. (Leptoceridae); Adulto *Hesperophylax designatus* (Limnephilidae). 35
- Figura 9 – Representação de algumas variedades de casulos larvais de Trichoptera. 36
- Figura 10 - Exemplos de casulos fósseis: A) *Terrindusia* (material terrígeno); B) *Pelindusia* (micas); C) *Indusia* (fragmentos de plantas com conchas de moluscos e ostracodes); D, E e G) *Folindusia* (fragmentos de plantas); F) *Scyphindusia* (material secretado); H) *Secrindusia* (material secretado com grãos de areia adicionados). 38

Figura 11 – exemplos de casulos larvais do Folhelho Lontras. Setas indicam espículas de esponjas associadas. Escala 5 mm.	39
Figura 12 – Estrutura e composição das tiras de seda dos casulos do LSMI; A, C, D) fotomicrografia em ESEM; B) espectro de EDS, acima composição externa do casulo, abaixo composição da seda. Escala 10 µm.	40
Figura 13 – Esquema do ciclo diagenético com os três principais campos: eogênese, mesogênese e telogênese e principais os principais processos físico-químicos associados.....	43
Figura 14 – Modelo unificado dos principais processos fossildiagenéticos: aluminossilicificação, silicificação, fosfatização, piritização, calcificação e polimerização orgânica segundo o perfil geoquímico de soterramento geral e os zoneamentos microbianos.	46
Figura 15 – Modelo tafonômico relacionando o tempo de soterramento e pós soterramento com zonas microbianas sedimentares e a profundidade. Zona aeróbica, zona de bactérias redutoras de sulfato (BSR) onde ocorre a piritização e zona metanogênica que ocorre a maturação orgânica. A) Longo tempo de soterramento e maior permanência na BSR resulta em piritização; B) modelo intermediário com tempo de soterramento médio que proporciona a piritização limitada e maturação; C) soterramento rápido não permite a piritização e gera uma intensa maturação orgânica.	50
Figura 16 - Modelo de espectrometria Raman. A) Representação dos efeitos da energia incidente sobre moléculas genéricas produzindo espelhamento elástico, inelástico (Raman captadas pelo aparelho) e fluorescência; B) esquema genérico de espectrômetro Raman.....	54
Figura 17 – Exemplos dos produtos gerados por espectroscopia Raman: A) Linhas espectrais de FeS ₂ os diferentes picos de intensidade diferenciam os polimorfos marcassita e pirita; B) Mapa composicional de lâmina com microfóssil e resíduos inorgânicos, distribuição do querogênio e dos minerais apatita, quartzo, opala e pirita.....	56
Figura 18 – Exemplos de fluorescência e luminescência. A) efeito da luminescência que eleva e inclina o sinal Raman, correção pelo RCF e sinal corrigido; B) efeito sinuoso da fluorescência, correção polinomial e sinal corrigido; C) efeito da luminescência após a correção, bandas largas que oscilam foram assinaladas como resposta Raman erroneamente no artigo.....	57
Figura 19 – Características espectrais do querogênio em um sinal genérico. A) espectro não deconvoluido identificando as duas bandas principais D e G e as respectivas medidas de pico, largura da metade da altura (FWHM) e distância entre os picos (RBS); B)	

deconvolução das bandas do querogênio e efeito das bandas adicionais (D2-D5) sobre as principais. 59

Figura 20 – Comparação entre os três graus de preservação: A) baixo (CPI537); B) médio (CPI5039); C) alto (CPI394), representação de como foram extraídas as medidas de altura e larguras maior e menor, escalas 1 cm. 64

Figura 21 - A-B) Exemplos das medições de espessura das tiras, A) nos casulos inteiros (CPI5038) e em B) tiras soltas (CPI5805); C-D) Exemplos de preservação diferencial de tiras: C) aumento do grau de preservação da extremidade menor para a maior (CPE3099); D) aumento do grau de preservação do meio para as bordas, próximo à abertura maior (CPE6313,) escalas 1 cm. 67

Figura 22 – Exemplos de casulos larvais de Trichoptera do LSMI. A) exemplar muito bem preservado e detalhe da rugosidade lateral (CPI5798); B) exemplo de extremidade inferior com fechamento arredondado (CPI3141); C) afilamento progressivo da extremidade menor do casulo (CPI1762); D-F) Exemplos de extremidade maior: D) reta (CPI530); E) convexa (CPE6153) e F) côncava (CPE3163). Escalas 1cm. 68

Figura 23 - Características internas dos casulos, A) padrão das tiras em 1 tiras paralelas orientadas ortogonalmente a elongação principal do casulo (linhas tracejadas) distinto do padrão semicircular em 2 voltado para a extremidade maior (linhas tracejadas), em 3 fragmento detrítico de planta (CPI5798), escala 1cm; B-E) outros detritos encontrados nos casulos, extraído de Mouro et al. (2016), B) dente de peixe (seta), C) escama de peixe, D) espícula de esponja (seta) e E) escolocodonte (seta), escala B-E 10 µm. 70

Figura 24 - Dados de distribuição dos casulos inteiros e fragmentados extraídos de Mouro (2017), representados no gráfico de quantidade por subnível do LSMI. 71

Figura 25 - Associação de casulos e esponjas. A) casulo ao lado de um corpo de esponja Hexactinellida do LSMI, seta (CPI1670); B) dois casulos quase inteiros (CPE3141); C) três casulos fragmentados associados paralelamente, corpo de esponja também associado, seta, (CPI903); D) dois casulos inteiros emparelhados (CPE5919). Escalas 1 cm. 72

Figura 26 – Espectros Raman. A) teste de lasers executado, entre 532, 633 e 785 nm apresenta as melhores bandas do querogênio; B) Todos os espectros medidos usando o laser 633 nm sobrepostos, revelando a variação dos dados e diferentes intensidades de interferência de fluorescência; C-D) Exemplo das três classes de qualidade de espectro ruim, médio e bom; C dados brutos e D dados tratados pela subtração da linha de base. 73

Figura 27 - Totalidade dos espectros medidos pelo laser 633 nm, tratados e com picos e bandas reconhecidos. A) espectros dos casulos; B) espectros da matriz. Bandas D e G e pico do quartzo (467cm^{-1}) somente na rocha. 74

Figura 28 - Identificação de bandas e medidas dos espectros, porção de interesse (1110 a 1700 cm^{-1}) usando a sobreposição de todos os sinais da rocha. A) Representação de como foram medidos dos picos e larguras da metade da altura (FWHM) das bandas do querogênio; B) reconhecimento das bandas adicionais D2-D5 e sua influência nas bandas principais. 75

Figura 29 – Gráficos comparativo dos parâmetros numéricos Raman das bandas D e G nos fósseis e na matriz, relacionando o número de onda com a largura da metade da altura de cada banda e o desvio com de número de onda em relação ao normal. Valores extraídos das Tabela 5 e 6. 78

Figura 30 – Análise visual das fotomicrografias de MEV-EDS, realizada por Mouro et al. (2016). A-D) fragmentos detríticos incluídos nos casulos. E, G e H) micrografias de detalhe da seda; F) EDS de detalhes do fóssil: exterior da seda (acima), mineralização na seda (abaixo). Setas interpretação do MEV, amarela (framboide de pirita); vermelha (argilomineral); laranja (mineral autigênico provável gipsita). Escalas A-B $100\ \mu\text{m}$; C – $50\ \mu\text{m}$; D – $20\ \mu\text{m}$; E, G e H - $10\ \mu\text{m}$ 80

Figura 31 – Análise visual das fotomicrografias de MEV-EDS realizadas por Sidoski (2019). A) fragmento vegetal envolvido em seda; B) EDS de detalhe do fóssil em A; C) EDS de detalhe do fragmento vegetal em A; D e E) fragmento de espícula envolvido em seda; F e H) EDS de detalhe do fragmento de espícula em E; G) EDS de detalhe da fóssil em E; Escalas A – $100\ \mu\text{m}$; D – $50\ \mu\text{m}$; E – $20\ \mu\text{m}$ 81

Figura 32 - Modelo fossildiagnéticos dos casulos de Trichoptera do LSMI; A) Amostra representando os casulos no fundo do fiorde Lontras; B) Representação da evolução dos processos diagenéticos ocorrendo no fóssil e matriz durante o soterramento, conforme o a progressão do perfil geoquímico e zoneamento microbiano, 1- representação inicial da seda do casulo; 2 – representação inicial da composição da matriz; C) representação do processo fossildiagnético final do fóssil, casulo incarbonizado com minerais autigênicos de pirita e gipsita. 91

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Resumo das publicações anteriores sobre os casulos de inseto do LSMI, compilando as descrições, medições, dados paleométricos e inferências taxonômicas, paleoecológicas, paleoambientais, e tafonômicas obtidas..... 61

Quadro 2 – Classificação pela integralidade das amostras, definição, quantidade, grau geral de preservação e exemplos das classes de Inteiros (T1), Fragmentados (T2), Fragmentos (T3) e Tiras Soltas (T4). Exemplos: A) CPI1621; B) CPE8117; C) CPI4984; D) CPI5805, escalas 1 cm. 63

Quadro 3 - Resumo das medidas gerais das maiores e menores alturas e larguras e respectivas médias dos casulos do LSMI, por Mouro (2013), Mouro et al. (2016), Sidoski (2019) e este trabalho (T1). 69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação dos grupos fósseis do LSMH com forma de preservação e tipo de fossilização. * objetivo de estudo desse trabalho.	32
Tabela 2 - Medidas da população total do grupo T1, com a altura, larguras maior e menor, em cm e a classificação por tamanho utilizando a mediana da altura.	64
Tabela 3 - Medidas de altura, larguras maior e menor gerais da população do grupo T2.....	65
Tabela 4 – Medidas de espessura de tiras soltas e em casulos de variados estados de preservação, medidas gerais totais, em comparação com os casulos e tiras soltas.	66
Tabela 5 - Medidas de número de onda das bandas D e G, largura da meia altura (FWHM) das bandas D e G, razão D FWHM /G FWHM dos espectros Raman dos casulos.	75
Tabela 6 - Medidas de número de onda das bandas D e G, largura da meia altura (FWHM) das bandas D e G, razão D-FWHM /G-FWHM dos espectros Raman das matrizes dos casulos.....	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- CENPALEO Centro Paleontológico da Universidade do Contestado
- CM-I Sequência Campo Mourão I de Weinschütz (2006)
- CM-II Sequência Campo Mourão II de Weinschütz (2006)
- D FWHM *D Full Width at Half Maximum* – Largura/Meia Altura da Banda D
- EDS *Energy Dispersive Spectroscopy* – Espectroscopia de Energia Dispersiva
- FWHM *Full Width at Half Maximum* – Largura/Meia Altura
- G FWHM *G Full Width at Half Maximum* – Largura/Meia Altura da Banda G
- HST *Highstand System Tract* – Trato de Sistema de Mar Alto
- ICP *Index of Constructive Perfection* – Índice de Perfeição Construtiva
- LABPALEO UFPR Laboratório de Paleontologia da Universidade Federal do Paraná
- LabPaleo UFSC Laboratório de Paleontologia da Universidade Federal de Santa Catarina
- LPIA *Late Paleozoic Ice Age* - Era Glacial do Paleozoico Superior
- LSMI *Lontras Shale Macrofossiliferous Interval* – Intervalo Macrofossilífero Folhelho Lontras
- MAH Subzona *Myonia argentinensis-Atomodesma orbicurata-Heteropecten paranaenses*
- MEV Microscópio Eletrônico de Varredura
- RBS *Raman Band Separation* – Separação das Bandas Raman
- RCF Filtro *Rolling-Circle*
- TC-I Sequência Taciba I de Weinschütz (2006)
- TC-III Sequência Taciba II de Weinschütz (2006)
- TOC *Total Organic Carbon* – Carbono Orgânico Total
- TS *Total Sulfur* – Enxofre Total
- TST *Transgressive System Tract* – Trato de Sistema Transgressivo
- UNC Universidade do Contestado

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	LOCAL DE COLETA.....	16
1.2	MATERIAL.....	17
1.3	OBJETIVOS	18
1.3.1	Objetivos específicos	18
1.3.2	Justificativa	18
1.4	MÉTODOS	19
2	REVISÃO CONCEITUAL	20
2.1	CONTEXTO GEOLÓGICO	20
2.1.1	Bacia do Paraná	21
2.1.2	Grupo Itararé.....	21
2.1.2.1	<i>Geologia</i>	21
2.1.2.2	<i>Paleontologia.....</i>	26
2.1.3	Folhelho Lontras.....	28
2.1.3.1	<i>Paleoambiente</i>	30
2.1.3.2	<i>Paleoecologia</i>	31
2.1.3.3	<i>Fossildiagênese.....</i>	31
2.2	O FÓSSIL	32
2.2.1	Trichoptera.....	34
2.2.2	Casulos dos Folhelho Lontras.....	39
2.3	DIAGÊNESE.....	40
2.3.1	Fossildiagênese	44
2.3.2	Minerais associados	45
2.3.2.1	<i>Sílica</i>	46
2.3.2.2	<i>Carbonatos</i>	47
2.3.2.3	<i>Argilominerais</i>	47

2.3.2.4	<i>Minerais de ferro</i>	48
2.3.2.5	<i>Fosfatos</i>	50
2.3.2.6	<i>Carbono</i>	51
2.4	PALEOMETRIA	52
2.4.1	Espectroscopia de espalhamento Raman	54
2.4.1.1	<i>Espectroscopia Raman em moléculas orgânicas</i>	58
3	RESULTADOS	60
3.1	RESULTADOS DESCRITIVOS	62
3.2	RESULTADOS PALEOMÉTRICOS	72
4	DISCUSSÃO	82
4.1	PALEOBIOLOGIA	83
4.1.1	Seda Orgânica	83
4.1.2	Trichoptera do Folhelho Lontras	85
4.2	PALEOECOLOGIA E PALEOAMBIENTE	88
4.3	FOSSILDIAGÊNESE	89
4.3.1	Maturação orgânica	93
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	94
	REFERÊNCIAS	96

1 INTRODUÇÃO

Desde 1908, um “problemático” fóssil triangular e esbranquiçado tem intrigado gerações de pesquisadores. Esse fóssil é abundante no Intervalo Macrofossilífero Folhelho Lontras, Fm. Campo Mourão, Carbonífero da Bacia do Paraná, juntamente com esponjas, insetos, peixes, coprólitos, escolecodontes, folhas etc. (MOURO et al. 2018). Anteriormente descrito como coprólito de peixe e pele de esponja, atualmente, esse material é interpretado como casulos lavais de Trichoptera (MOURO, 2013). Contudo, as formas de preservação desses organismos ainda não são muito claras (MOURO et al., 2020), assim como suas relações ecológicas de vida.

A Ordem Trichoptera (Insecta) é considerada o segundo maior táxon monofilético de animais de água doce (MALM; JOHANSON; WAHLBERG, 2013). Como insetos holometábolos, as larvas aquáticas constroem casulos para proteção, alimentação e para completar a metamorfose, contando com uma fase adulta muito curta que se estabelece próxima a corpos d’água (MORSE, 2004). Esse comportamento construtivo favoreceu o grupo, pois, por meio da variedade de morfologias o táxon se irradiou e se adaptou a diversos nichos ecológicos, principalmente os de água doce. Contudo, do ponto de vista paleontológico, a história evolutiva desse grupo é registrada por poucos casulos, dada a raridade extrema da preservação de adultos alados, ovos e larvas aquáticas. A maioria desses registros icnológicos é de fragmentos detríticos e orgânicos que só puderam ser reconhecidos pelo padrão muito seletivo das construções. Em casos excepcionais a seda orgânica, secretada para a construção de casulos, é preservada (PONOMARENKO; SUKATSHEVA; VASSILENKO, 2009).

Formada por cadeias proteicas, a seda de insetos e aracnídeos (STEWART; WANG, 2010), tal qual as partes moles dos organismos, tende a ser decomposta rapidamente, sendo necessárias condições muito específicas do ambiente para sua manutenção. A baixa ocorrência no registro geológico, levou a pouca investigação sobre esses mecanismos fossildiagnósticos relacionadas à preservação de seda (PONOMARENKO; SUKATSHEVA; VASSILENKO, 2009).

Portanto, o casulo de Trichoptera do Folhelho Lontras pode ser a chave para a compreensão desse processo, uma vez que estão preservadas abundantemente estruturas icnológicas construídas majoritariamente por seda contendo alguns fragmentos de plantas e restos animais. Além disso, o Intervalo Macrofossilífero Folhelho Lontras conta com um alto

nível de detalhamento estratigráfico, paleoecológico, paleoambiental e geoquímico (WEINSCHÜTZ, 2010; MOURO, 2017; MOURO et al, 2017; 2020) que oferecem um gama de dados balizadores do contexto que esses fósseis estão inseridos. É intrigante o fato desses casulos estarem inseridos em contexto marinho que é cerca de 60 Ma mais antigo do que a datação vigente da origem desse grupo (MALM; JOHANSON; WAHLBERG, 2013; MOURO et al., 2016).

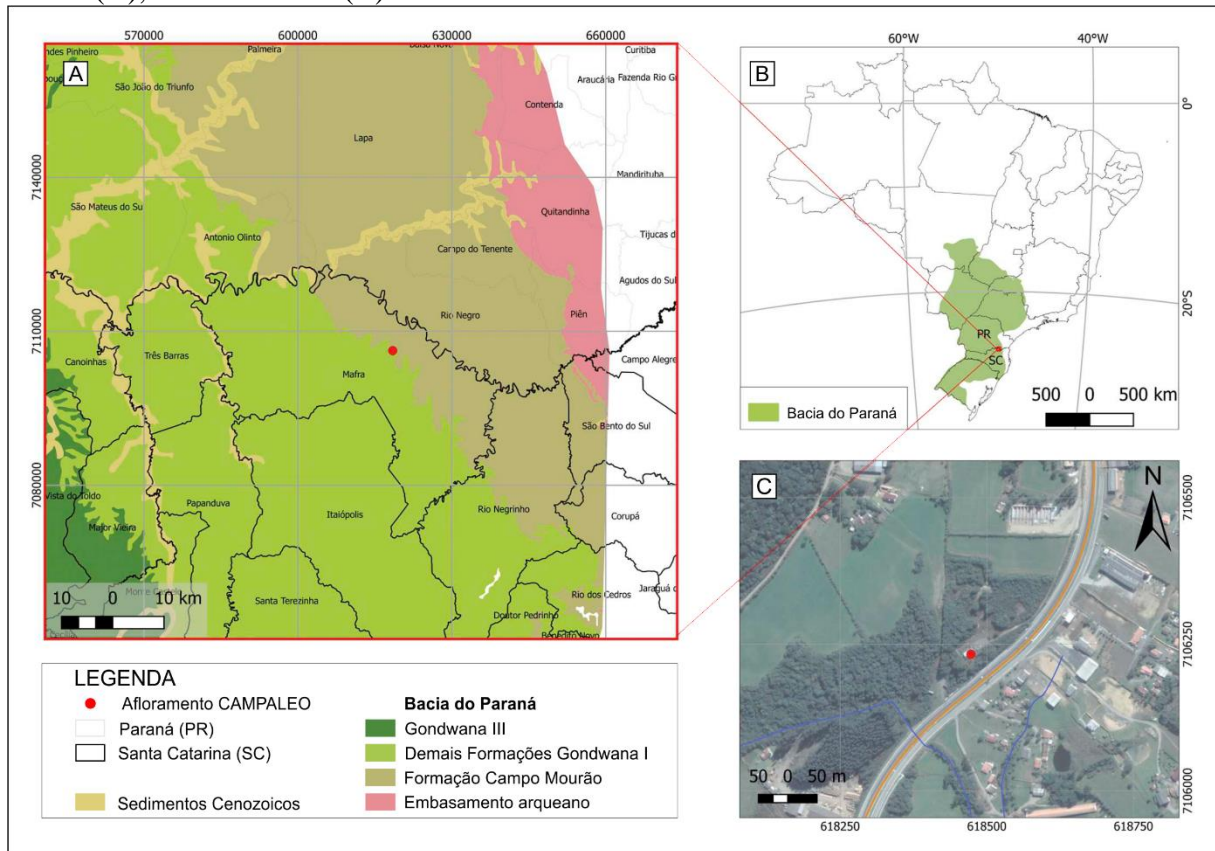
Logo, este trabalho tem por objetivos: (1) investigar alguns aspectos que podem estar relacionados à preservação de sedas sintetizadas por esses fósseis (composição elementar, caracterização mineralógica e de matéria orgânica); e (2) caracterizar taxonomicamente os fósseis de Trichoptera. Essa contribuição tem implicações em maiores detalhamentos sobre a formação dos casulos e secreção de seda, sobre os hábitos de vida e paleobiologia desses organismos e os processos fossildiagnéticos que culminaram nessa preservação.

1.1 LOCAL DE COLETA

O material foi coletado em um único afloramento que se situa no Estado de Santa Catarina, na região do Planalto Norte, município de Mafra. Localiza-se no Bairro Faxinal às margens da rodovia BR-280, Km 154, (26°09'30,22" S x 49°48'52,82" W), **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

O local de coleta é o famoso sítio paleontológico CAMPALEO, afloramento que desde o início do século XX e especialmente a partir dos anos 1990 figura no cenário da paleontologia nacional como um dos locais com grande abundância de fósseis de idade Carbonífero-Permiana, hoje administrado pela Universidade do Contestado (UNC) e reconhecido como Intervalo Macrofossilífero Folhelho Lontras.

Figura 1 - Localização do afloramento CAMPALEO, no sul do Brasil (B), Município de Mafra (A), Baixo Faxinal (C).



Fonte – modificado de Mouro et al. (2020).

1.2 MATERIAL

Por figurarem entre os fósseis mais abundantes encontrados no CAMPALEO, há um grande volume de espécimes de casulos larvais, dentre os quais vale ressaltar os espécimes coletados por Mouro em 2010, 2011 e 2016 e por Lopes em 2016 que tiveram um bom controle estratigráfico e tafonômico (MOURO, 2017). Esses espécimes acabaram por ser distribuídos e alocados nos acervos do Centro Paleontológico da Universidade do Contestado (CENPALEO – UNC), Laboratório de Paleontologia da Universidade Federal do Paraná (LABPALEO – UFPR) e Laboratório de Paleontologia da Universidade Federal de Santa Catarina (LabPaleo – UFSC).

Além disso, esses fósseis foram alvo de pesquisas específicas como Disaró, Sedor e Wittig (2003), Mouro et al. (2011; 2016; 2020) e Sidoski (2019) que resultaram em descrições, medições e algumas inferências. O trabalho que se segue se vale da base de dados já existente somado a novas medições analógicas e algumas caracterizações composicionais via espectroscopia Raman, totalizando 704 amostras.

1.3 OBJETIVOS

Esta pesquisa tem como objetivo identificar componentes orgânicos e inferir sobre preservação de seda orgânica. E então caracterizar os fósseis de casulos larvais de Trichoptera por meio da integração de dados quantitativos descritivos e paleométricos.

1.3.1 Objetivos específicos

- Compilar descrições e medidas já realizadas;
- Descrever e medir os casulos ainda não analisados;
- Extrair dados mineralógicos e de fases orgânicas por meio da espectroscopia Raman;
- Obter dados quantitativos e fazer tratamento estatístico dos espectros Raman;
- Integrar as caracterizações descritiva analógica e paleométrica;
- Realizar avaliação descritiva do material levantando dados morfológicos, taxonômicos e paleobiológicos;
- Fazer avaliação paleométrica do material levantando dados composicionais;
- Propor hipóteses e/ou explicações a preservação de seda orgânica;
- Caracterizar a paleobiologia e paleoecologia do fóssil;
- Aventar inferências paleoambientais e fossildiagnéticas.

1.3.2 Justificativa

É importante antes de inferir informações paleobiológicas sempre buscar entender as alterações tafonômicas que o fóssil pode ter sofrido e que numa análise descuidada pode incorrer em erros taxonômicos e paleoambientais (LUCAS, 2001; BRIGGS & MCMAHON, 2016). Dessa forma é interessante fazer uma análise mais cuidadosa sobre a fossildiagnese, a fim de tentar diferenciar o que é alteração do que pertencia ao organismo em vida (MEDEIROS, 2010).

Os casulos estão entre os três tipos de fósseis mais abundantes do CAMPALEO, sendo encontrados paralelamente ao acamamento na forma de estruturas triangulares esbranquiçadas completas ou fragmentadas e ainda como tiras soltas, espalhadas por todos os estratos, por vezes arranjas em aglomerados de nuvens randômicas (MOURO et al., 2016). Dessa forma, é necessário entender como se preservou esse frágil e abundante material.

Nesse caso, antes de inferir sobre os insetos Trichoptera, busca-se entender e diagnosticar a seda fossilizada. Dada a delicadeza desse material, muito pouco se sabe sobre os processos de fossilização (PONOMARENKO; SUKATSHEVA; VASSILENKO, 2009). Justifica-se então uma abordagem paleométrica¹ para investigação e caracterização do material orgânico. Para isso, uma das melhores ferramentas é a espectroscopia Raman, uma técnica fotônica de alta resolução capaz de identificar minerais e compostos orgânicos (BEYESSAC; LAZZERI, 2012; FOUCHER, 2018).

Aliado a isso, busca-se realizar a descrição e medição de mais espécimes para melhor compreender sua preservação e características morfológicas. E por fim, reunir todos os dados descritivos e paleométricos publicados, numa integração dos resultados a fim de traçar um quadro mais completo sobre a paleobiologia, paleoecologia e fossildiagênese do organismo. Sendo necessário discutir esses dados com o extenso conhecimento já obtido sobre paleoecologia, paleoambiente e diagênese do CAMPALEO (MOURO, 2017; MOURO et al. 2018; 2020).

1.4 MÉTODOS

Devido a abrangência dos objetivos geral e específicos, esse trabalho buscou realizar uma ampla revisão conceitual sobre a geologia e paleontologia do local, sobre os casulos de Trichoptera viventes e fósseis, assim como diagênese e fossildiagênese e sobre paleometria, mais especificamente a técnica de espectroscopia Raman. Essa revisão também resultou no compilado dos dados descritivos já publicados (Figura 2)

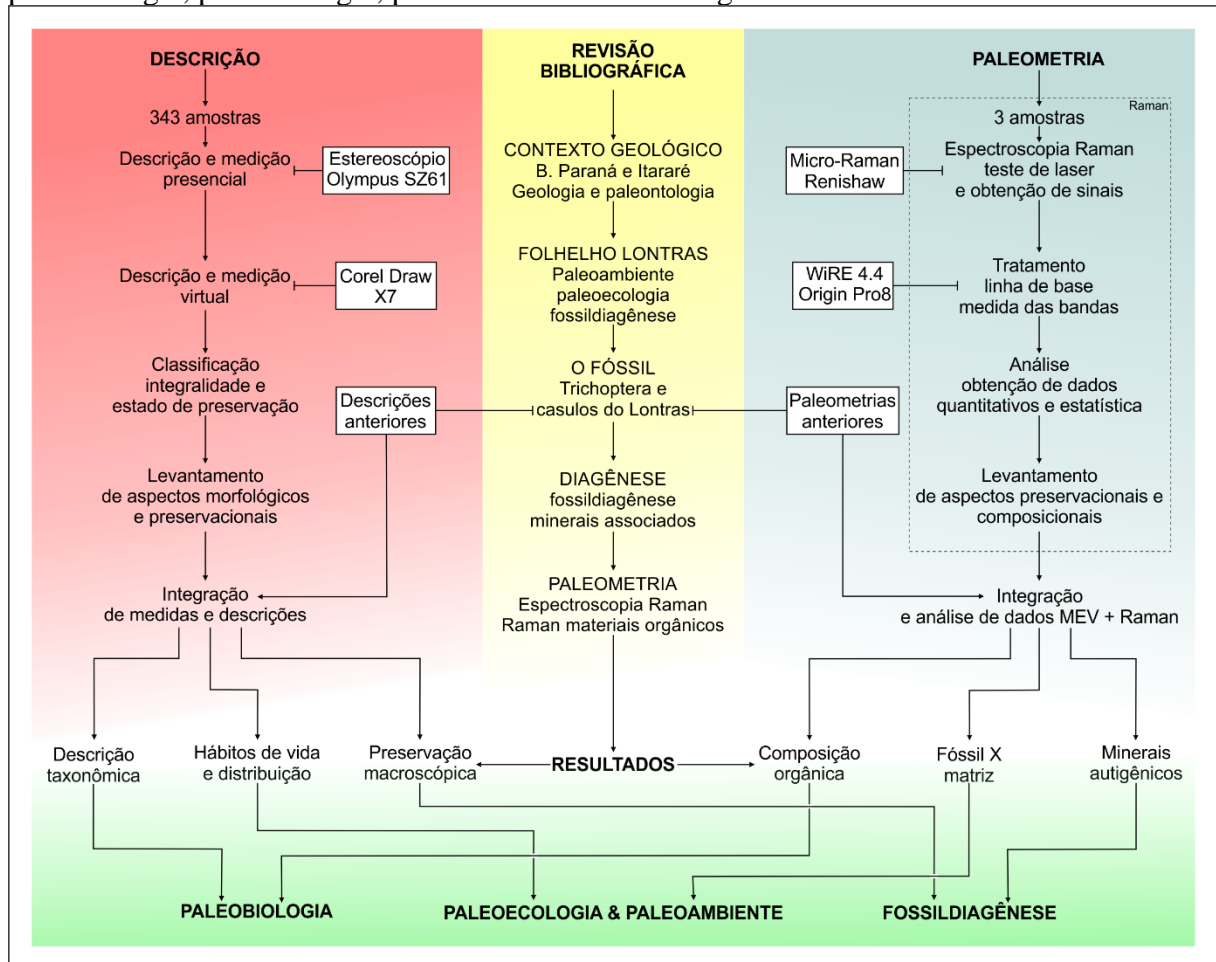
Em seguida, a caracterização analógica foi realizada por meio da observação em estereoscópio, continuada remotamente pela medição por fotografias do material usando o software Corel Draw (Figura 2). Nessa etapa foram descritas 343 amostras classificadas quanto sua integralidade e grau de preservação, sendo extraídas as medidas de altura, larguras maior e menor, algumas amostras foram selecionadas para a descrição de padrão e medição de espessura das tiras, realizada selecionando randomicamente as faixas esbranquiçadas ao longo do corpo do fóssil.

Para a caracterização paleométrica três amostras de casulos foram selecionadas e medidas por espectroscopia Raman usando um equipamento Micro-Raman da marca

¹ Paleometria é um esforço transdisciplinar que tem por objetivo desenvolver e combinar técnicas mais eficazes e eficientes para o resgate de informações do registro fóssil (RIQUELME; RUVALCABA-SIL; ALVARADO-ORTEGA, 2009; DELGADO et al., 2014; GOMES et al., 2019).

Renishaw, sob lentes objetivas de 5x e 50x e lasers 532, 633 e 785 nm, com potências de 5 e 10%. Usando o software WiRE 4.4 foi realizada a subtração da linha de base pelo cálculo matemático não linear. Por meio do software OriginPro8 foram extraídos dos espectros dados sobre largura e altura das bandas (para cálculos de largura/meia altura) e identificação dos picos de compostos característicos (Figura 2). Mais informações sobre a técnica e as medidas realizadas estão descritas na seção 2.4 Paleometria, desse trabalho.

Figura 2 – Fluxograma dos métodos aplicados nesse trabalho. Descrição, revisão bibliográfica e paleometria para obter dados integrados e resultados aplicados na discussão sobre paleobiologia, paleoecologia, paleoambiente e fossildiagênese.



Fonte – Do autor (2021).

2 REVISÃO CONCEITUAL

2.1 CONTEXTO GEOLÓGICO

2.1.1 Bacia do Paraná

A Bacia vulcanossedimentar do Paraná tem idade Paleozoica-mesozoica abrangendo uma área de cerca de 1,5 milhão de quilômetros quadrados, se estendendo pelo sul do Brasil, leste paraguaio, nordeste da Argentina e norte do Uruguai (MILANI et al, 2007). Sua origem se deu em alongadas depressões direcionadas NE-SO geradas no substrato Pré-Cambriano reativadas pela orogenia Oclóyica no Neo-Ordoviciano (RAMOS et al., 1986; MILANI, 1997). É uma bacia intracratônica que registra nas Supersequências Rio Ivaí, Paraná e Gondwana I (MILANI 1997) os grandes ciclos transgressivo-regressivos do Paleozoico cuja evolução está intimamente ligada à estabilização do Gondwana Oeste, à margem ativa andina e à atividade do paleo-oceano Panthalassa. Já as Supersequências Gondwana II e III (MILANI, 1997) foram depositadas durante o Mesozoico cujos sedimentos continentais estão associados a eventos distensivos e rochas vulcânicas ligadas à fragmentação do supercontinente Gondwana. O formato atual da bacia é reflexo da formação do Arco de Assunção na borda oeste e do soerguimento gerado pelo rifte sul-atlântico que esculpiu a borda leste (MILANI, 2004).

A Supersequência Gondwana I contém algumas das principais unidades da bacia e representa grande parte do volume sedimentar aflorante. Do Moscoviano (Neocarbonífero) ao Scythiano (Eotriássico) há um ciclo transgressivo-regressivo completo que inicia com o declínio da Era Glacial do Paleozoico Superior (*Late Paleozoic Ice Age - LPIA*, ISBEL et al., 2003; ROSA; FRANÇA; VESELY, 2016) que recobriu o supercontinente (MILANI et al., 2007). Logo, as unidades inaugurais da Supersequência, Grupo Itararé e Formação Aquidauna, têm forte influência glacial e periglacial. O degelo acarreta subida relativa do nível do mar que é registrada nos estratos costeiros e marinhos do Grupo Guatá, encerrada no máximo transgressivo da Formação Palermo (MILANI, 1997). A supersequência encerra no Grupo Passa Dois com a regressão marinha e a instalação de sistemas continentais lacustres, fluviais e eólicos (MILANI et al., 2007).

2.1.2 Grupo Itararé

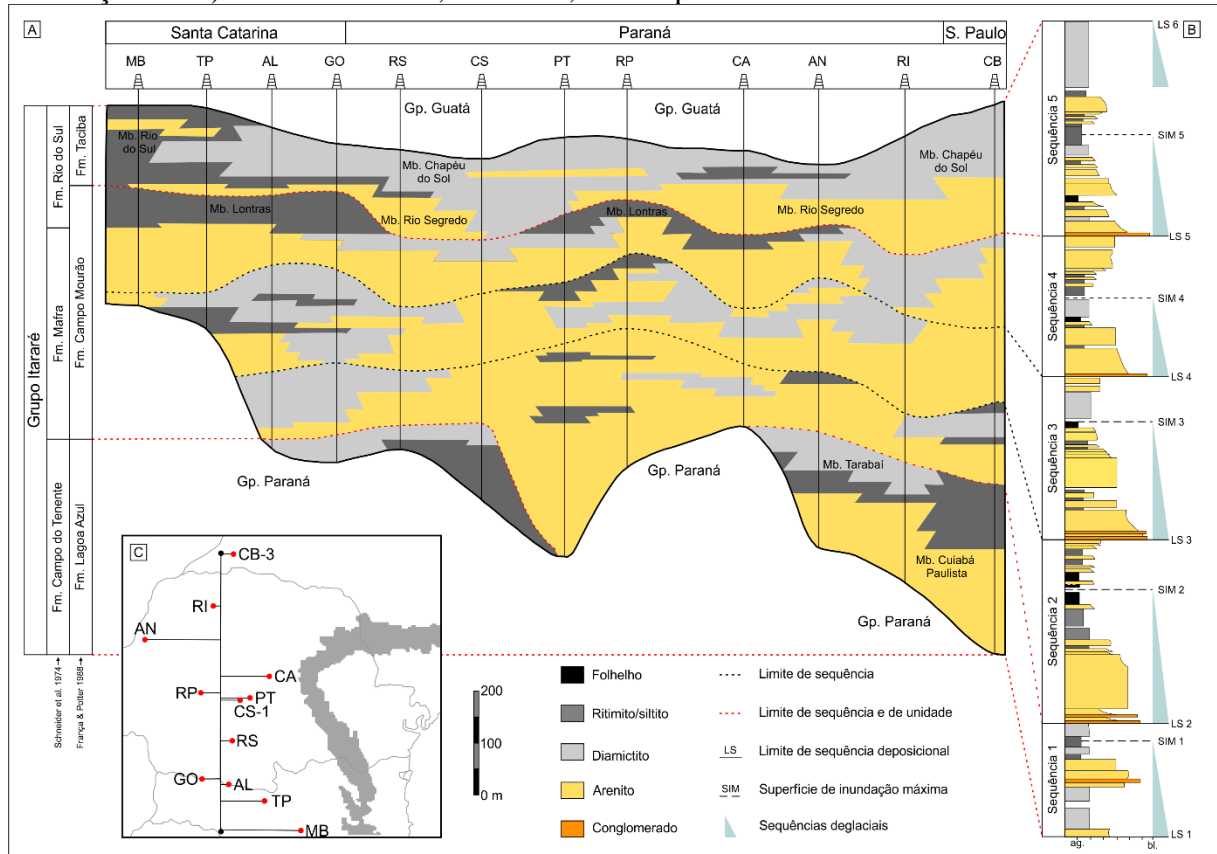
2.1.2.1 Geologia

Devido à sua extensão horizontal (do Mato Grosso ao Uruguai) e vertical (mais de 1300 metros de espessura; FRANÇA & POTTER, 1988), o Grupo Itararé é uma das unidades estratigráficas mais importantes para a Bacia do Paraná, compreendendo a base do ciclo

transgressivo-regressivo completo da Supersequência Gondwana I (MILANI, 1997) e sendo alvo de inúmeros estudos desde as expedições pioneiras de White em 1906 e de Woodworth & Oliveira em 1908. O primeiro descreveu e definiu a Série Tubarão e os respectivos Conglomerados de Orleans (WHITE, 1908) e o segundo verificou a existência de camadas glaciais pré-pleistocênicas e registrou a primeira ocorrência de fósseis nas mesmas (WOODWORTH, 1912; OLIVEIRA, 1930; MOURO et al., 2018). Esse grupo é classicamente definido por suas sucessões glaciomarinhas de diamictitos, arenitos, varvitos e folhelhos, que se depositaram sobre discordância erosiva no embasamento cristalino e sobre os arenitos da Formação Furnas (Supersequência Paraná) e que gradam no topo para unidades costeiras da Formação Rio Bonito (Grupo Guatá; Milani et al., 2007).

Desde 1908, foram propostas várias classificações para Grupo Itararé regionalmente e em escala bacinal, dentre elas, vale citar a classificação de Schneider et al. (1974) em afloramento e de França & Potter (1988) com dados de superfície e subsuperfície. Ambos diferenciaram três formações distintas relacionadas a ciclos transgressivos glaciomarinhas, contudo divergem no posicionamento do Folhelho Lontras como mostra a Figura 3A. Vesely (2006) defende a correlação entre as duas classificações principalmente nos estados de São Paulo, Paraná e Santa Catarina, que apresentam em suas formações, ciclos 2ª Ordem com ciclos deglaciais internos diácronos de 3ª Ordem (Figura 3B). Por utilizar o padrão de empilhamento de ciclos com argilosidade crescente para o topo optou-se, neste trabalho, pela nomenclatura – Formação Lagoa Azul, Fm. Campo Mourão e Fm. Taciba e seus respectivos membros – de França e Potter (1988) que se encaixa com a estratigrafia de sequências amplamente utilizada e defendida em trabalhos mais recentes (CANUTO; DOS SANTOS; ROCHA-CAMPOS, 2001; VESELY, 2006; VESELY; ASSINE, 2006; BUSO et al., 2019; 2020; FALLGATTER; PAIM, 2019; MOURO et al., 2020).

Figura 3 - A) Seção geológica do Grupo Itararé comparando as classificações de Schneider et al. (1974) e França & Potter (1988) e as sequências definidas por Vesely (2006); B) Seção estratigráfica descrita e definida por Vesely (2006), representando as sequências deglaciais nos ciclos granodécrescentes de 3ª ordem; C) figura de localização dos poços utilizados para correlação em a) e faixa aflorante, em cinza, do Grupo Itararé.



Fonte – Modificado de Vesely (2006).

No Carbonífero superior uma série de alinhamentos tectônicos L-O, na porção centro norte da Bacia do Paraná, levaram à sedimentação do primeiro ciclo glacial que corresponde à Formação Lagoa Azul definida por França e Potter (1988), composta por arenitos acinzentados (rios entrelaçados do Mb. Cuiabá Paulista), siltitos e lamitos seixosos (tilitos continentais do Mb. Tarabai) e folhelhos (folhelho lacustre da Camada Roncador).

O segundo ciclo glacial de França e Potter (1988), Formação Campo Mourão, se estende por grande parte da bacia gradando de camadas mais arenosas na porção norte e mais lamosas ao sul, compostas por arenitos conglomeráticos com granodécrescência ascendente (Arenitos Lapa, Vila Velha, Barreiro e Ventania) até siltitos glaciomarinhos, sobreposto a eles, principalmente na borda leste em Santa Catarina e no Paraná assenta-se os folhelhos do Membro Lontras, importante marco estratigráfico de máximo transgressivo da unidade (VESELY, 2006).

A maior parte aflorante do Grupo Itararé corresponde a Formação Taciba, Vesely & Assine (2006) a descrevem como de maior complexidade dentro do Grupo. A sequência *finning-upward* define o Membro Rio Segredo, inferior, como arenitos cinza maciços ou turbidíticos; em seguida, Membro Chapéu do Sol como diamictitos e Rio do Sul como membro superior caracterizado por arenitos finos, ritmitos, argilitos e folhelhos com estratificações tangenciais e planares, com horizontes fossilíferos locais como as camadas Passinho e Guaraúna, compreendendo uma sequência glaciomarinha transgressiva, com turbiditos profundos na porção sul e mais rasos a norte. Vesely e Assine (2006) afirmam que a escassez de arenitos e a amplitude do diamictito, bem como as respectivas estruturas sedimentares marcam um padrão distinto de “*deglaciation*”, em que as correntes de turbidez de degelo tiveram um papel menos importante do que as chuvas e a ressedimentação. O contexto formacional é complexo visto que na porção sul da Bacia é tipicamente marinho transgressivo quanto que na porção norte é de ambiente continental, marcando a rápida retração das geleiras e lento avanço do nível do mar (CANUTO; DOS SANTOS; ROCHA-CAMPOS, 2001).

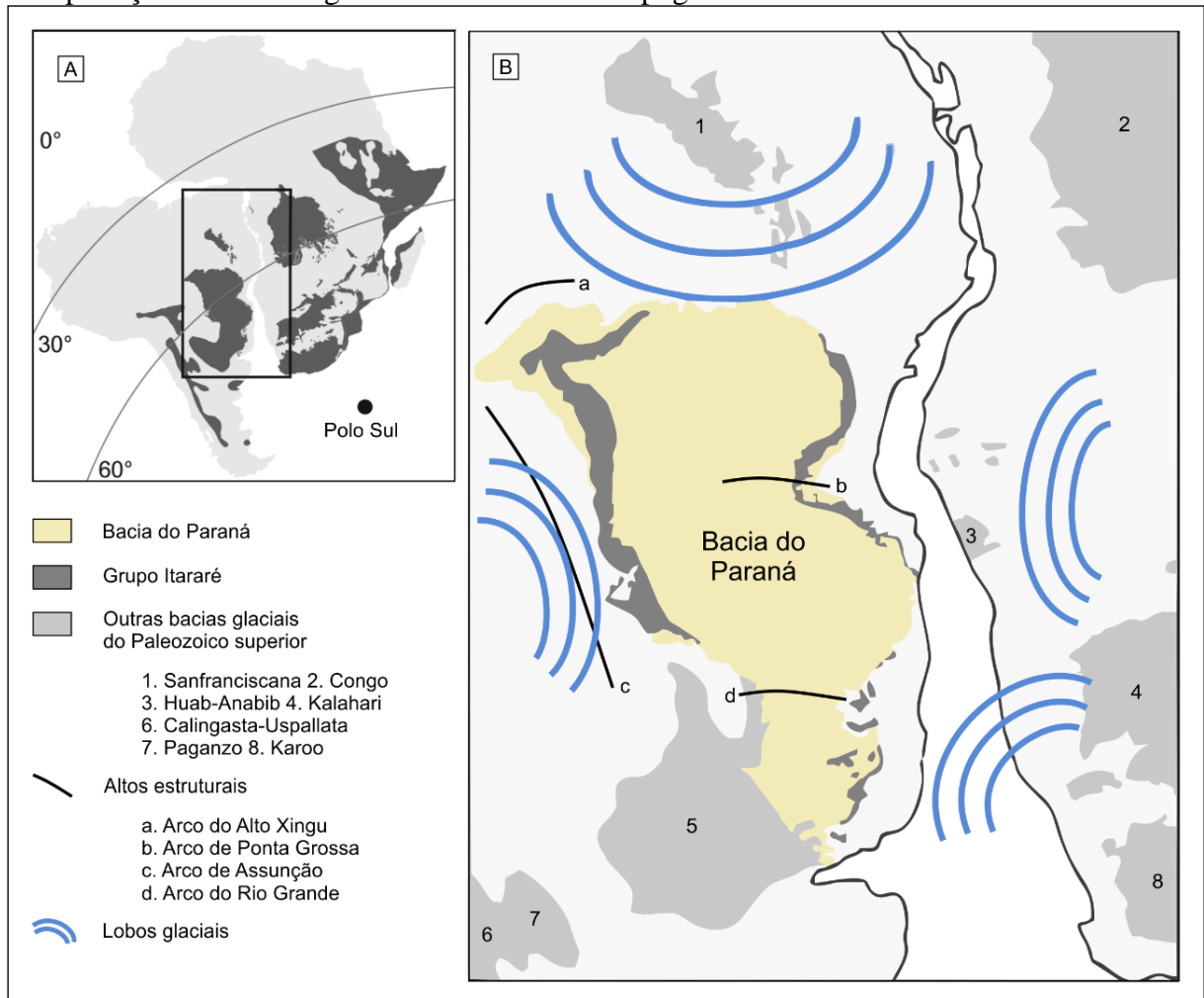
Estudos mais recentes interpretam o Grupo Itararé como registro progressivo da ação de geleiras marinhas que apresenta uma dinâmica complexa controlada pelo avanço e retração do gelo, mudanças no nível do mar e pela glacioisostasia (CANUTO; DOS SANTOS; ROCHA-CAMPOS, 2001; VESELY; ASSINE, 2006). As fácies associadas geram padrões retrogradacionais (sequências de 2ª ordem) que compreendem as formações definidas por França & Potter (1988) e são relacionadas à estratigrafia de sequências por Castro, (1999), Vesely (2006) e Weinschütz (2006) cujos resultados apontam pelo menos 5 sequências de 3ª Ordem (Figura 3B).

Para Vesely (2006) cada sequência de menor grau progride de Trato de Máximo Glacial para Trato de Deglaciação e Trato de Mar Alto/de Queda, contudo essa associação raramente se apresenta completa, pois são sobrepostas pelas discordâncias erosivas da sequência seguinte. O Trato de Sistema inicial é marcado por tilitos de alojamento e depósitos areno-conglomeráticos de tração ou gravitacionais, depositados pela frente glacial; o Trato de Deglaciação evolui de depósitos granocrescentes areno-conglomeráticos de *outwash*, diamictitos de fluxos gravitacionais, para arenitos turbidíticos e folhelhos/ritmitos encerrados por uma superfície de máximo transgressivo; a sequência termina no Trato de Mar Alto/de Queda com depósitos granocrescentes de folhelhos, ritmitos, arenitos e diamictitos glácio-

marinhos, turbiditos hiperpicnais e depósitos costeiros. O autor relaciona cada ciclo com as formações de França e Potter (1988) como mostra a Figura 3.

Cada ciclo de 3ª Ordem representa diferentes eventos de avanço e retração de múltiplos lobos glaciais controlados pela topografia provenientes das porções norte, sul e sudeste do Brasil, da Namíbia e do Arco de Assunção (Figura 4; ROSA; FRANÇA; VESELY, 2016; MOTTIN et al., 2018; FALGATTER; PAIM; 2019). Esse episódio glacial durou cerca de 16 Ma (BUSO et al., 2019), entre o Bashkiriano (Pennsylvaniano inferior) ao Cisuraliano inferior (Permiano inferior) (DAEMON; QUADROS, 1970; SOUZA, 2006; CAGLIARI et al., 2016, BUSO et al., 2020), período que coincide com vários depósitos glaciais, periglaciais e glaciomarinhos dos continentes do hemisfério sul. Assim, o Grupo Itararé registra na Bacia do Paraná uma parte da Era Glacial do Paleozoico Superior (*Late Paleozoic Ice Age* (LPIA)), composta por um conjunto de pequenas capas de gelo continentais e alpinas assíncronas (de 1 a 10 Ma) que se distribuíram sobre o supercontinente Gondwana entre o Viséano e o Sakmariiano (Paleozoico superior) (ISBEL et al. 2003; FIELDING et al., 2008; ROSA; FRANÇA; VESELY, 2016; BUSO et al., 2019; 2020; FALGATTER; PAIM, 2019).

Figura 4 - A) Reconstrução do Gondwana Oeste e bacias sedimentares durante o Paleozoico superior. B) Reconstrução paleogeográfica da Bacia do Paraná durante a LPIA com a interpretação das frentes glaciais relacionadas à topografia.

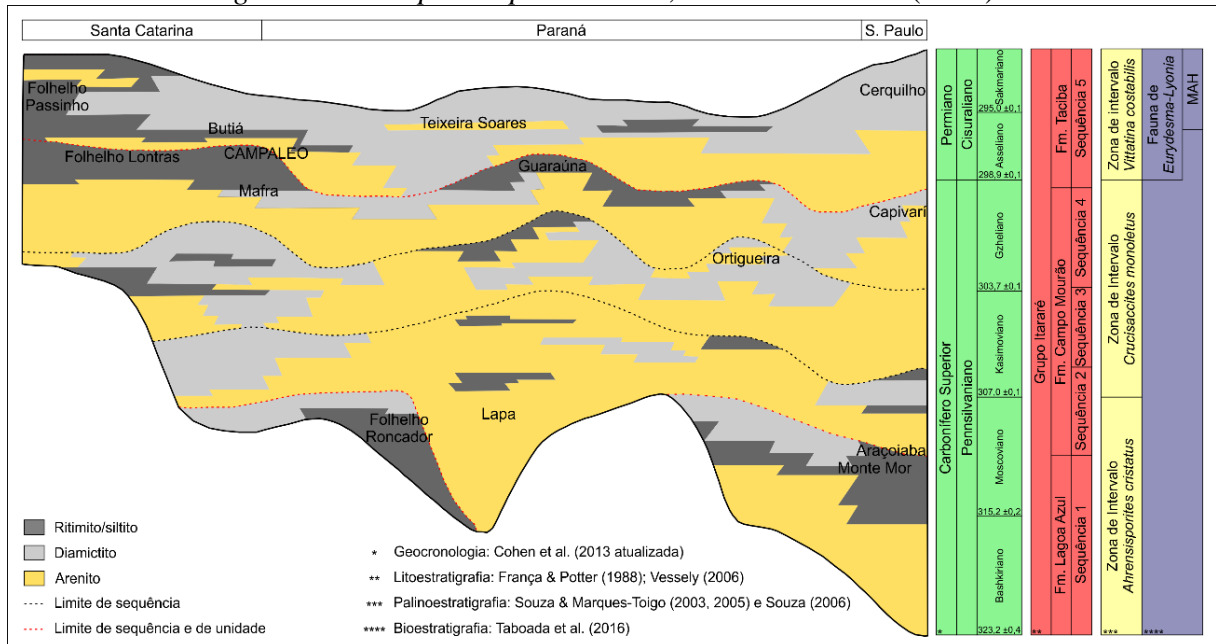


Fonte - compilado e modificado de Rosa, França & Vesely (2016) e Mottin et al. (2018).

2.1.2.2 Paleontologia

O variado registro fóssil no Grupo Itararé tem sido usado para compreender as mudanças climáticas que ocorreram no Paleozoico superior, uma vez que a grande parte do registro fóssil está vinculado a depósitos deglaciais e interglaciais. Também tem auxiliado na correlação paleoambiental e distribuição da fauna e da flora entre os continentes que formavam o Gondwana. A Figura 5 apresenta a distribuição espacial e temporal de alguns sítios fossilíferos importantes, dentre os quais cabe destacar os folhelhos de inundação máxima que encerram cada uma das Formações do Grupo: Roncador (Fm. Lagoa Azul), Lontras (Campo Mourão) e Passinho (Taciba).

Figura 5 - Carta estratigráfica do Grupo Itararé com o posicionamento geocronológico, litoestratigráfico, palinoestratigráfico e bioestratigráfico dos principais sítios fossilíferos dos estados de Santa Catarina, Paraná e São Paulo. MAH: Subzona *Myonia argentinensis-Atomodesma orbicurata-Heteropecten paranaensis*, de Taboada et al. (2016).



Fonte – Compilado e modificado de Petri & Souza (1993), Vesely (2006), Simões et al. (2020).

Licófitas e briófitas de tundra e gimnospermas de florestas de coníferas estão presentes representadas por sementes e folhas (PETRI; SOUZA, 1993; SOUZA et al., 2010; MUNE, 2012; 2016; ROESLER; IANNUZZI, 2012; RICARDI-BRANCO et al., 2013) e indicam uma flora pré *Glossopteris*, cujo registro concorda com o biozoneamento palinológico organizado por Daemon & Quadros (1970), Souza & Marques-Toigo (2003, 2005) e Souza (2006), situando o Grupo Itararé nas zonas de Intervalo *Arenissporites cristatus*, *Crucisaccites monoletus* e *Vitattina costabilis*, Bashkiriano superior ao Sakmariano (Figura 5).

O registro de fauna é representado por assembleias de gastrópodes e braquiópodes (PETRI; SOUZA, 1993; SIMÕES et al., 2012, 2020; TABOADA et al., 2016), crinoides (SIMÕES et al. 2020), insetos (PETRI; SOUZA, 1993; RICETTI et al., 2016), peixes ganóides e paleoniscídeos (PETRI; SOUZA, 1993; HAMEL, 2005), aparelhos conodontes (WILNER et al., 2016) e esponjas (MOURO, 2013; MOURO et al., 2014). Os fósseis de peixes e insetos geralmente estão preservados em folhelhos de máximo de inundação e as conchas bivalves estão relacionadas a arenitos e siltitos transgressivos (marcando por vezes zonas de *shoreface* e o nível de ondas) e marcam na Formação Taciba a Zona *Eurydesma*

lyonia (Argentina, África do Sul, Oeste Australiano e Índia) e a Subzona MAH (Assembleia *Myonia argentinensis-Atomodesma orbicurata-Heteropecten paranaensis*, da Bacia de Sauce Grande-Colorado, Argentina, TABOADA et al., 2016) geradas pela transgressão sakmariana do final da LPIA (ISBEL et al., 2003; LIMARINO et al., 2014).

Uma forte contribuição para o entendimento do paleoambiente do Grupo Itararé provém das assembleias icnológicas, cujos traços e impressões de repouso de artrópodes, marcas de pastoreio de bivalves, escavações rasas e esteiras microbianas tem suscitado discussões sobre profundidade, salinidade e tempo de exposição das camadas do Itararé. Para Balistieri et al. (2003), Gandini et al. (2007), Netto et al. (2009) e Lima et al. (2015) esses icnofósseis, encontrados principalmente em siltitos e ritmitos, ocorreram em lagos rasos ou terras úmidas geradas por degelo em áreas próximas ao mar, que devido ao tempo de exposição poderiam chegar a secar e ter proliferação de esteiras microbianas.

O afloramento CAMPALEO, situado na cidade de Mafra-SC, é um dos pontos de maior relevância para a paleontologia nacional abrigando abundantemente e sob várias formas de preservação, em uma camada de 1,1 m do Folhelho Lontras, fósseis de peixes condrictes e paleoniscídeos, conodontes, escolocodontes, crustáceos malacostracos, enteróspira de tubarão, amonoides, ostracodes, foraminíferos, poríferos, insetos blatídeos, casulos de insetos Trichoptera e icnofósseis (WILNER et al., 2016; MOURO, 2013; MOURO et al., 2016). O Intervalo Macrofossilífero Folhelho Lontras (LSMI, em inglês) além de ter organismos terrestres e aquáticos também possui várias formas de preservação fóssil, enquadrando-se em descrições semelhantes a outros *Fossil-Lagerstätten* do Paleozoico Superior (SCOMAZZON et al., 2013; IANUZZI et al., 2014; RICETTI et al., 2014; 2016; MOURO et al., 2016; 2017; 2020).

2.1.3 Folhelho Lontras

No Planalto Norte de Santa Catarina, região em que se situa a área de estudo, o Grupo Itararé é bem conhecido e estudado tanto em afloramento quanto em subsuperfície por Weinschütz e Castro (2004, 2005, 2006), Castro, Weinschütz e Castro (2005), Weinschütz (2006), e principalmente por causa da importância do geossítio CAMPALEO – LSMI, Formação Campo Mourão, Paleozoico Superior (MOURO et al. 2018 e as citações nesse trabalho). A Formação Campo Mourão de França e Potter (1988) corresponde a um grande ciclo glacial-deglacial iniciando com o Arenito Lapa e finalizando com o Folhelho Lontras (ambos são marcos estratigráficos regionais), dentro da Formação ciclos menores foram

distinguidos como CM-I e CM-II por Weinschütz (2006) e Sequências 2, 3 e 4 por Vesely (2006).

Weinschütz (2006) reconhece 5 sequências de 3ª ordem na região, sendo que a primeira sequência (LA), Formação Lagoa Azul (de FRANÇA; POTTER, 1988) não aflora na região de Mafra. As duas sequências seguintes (CM-I e CM-II), que compreendem a Formação Campo Mourão, afloram na porção leste da região, diretamente sobre o embasamento do escudo Catarinense, compondo duas sequências de arenito, varvito, sistema de deglaciação (conglomerado, arenito, diamictito, varvito e folhelho) superposto por siltitos e folhelhos, com o Folhelho Lontras no topo da CM-II. As duas últimas sequências (TC-I e TC-II, Formação Taciba) afloram na porção oeste de Mafra e na cidade de Itaiópolis. Em ambas, as fácies mais proximais estão a leste e as distais a oeste, refletindo o formato da bacia. O Arenito Rio Segredo (Fm. Taciba) não aflora no estado, por isso, o diamictito do Chapéu do Sol se deposita diretamente sobre a camada Lontras (WEINSCHÜTZ, 2006; WEINSCHÜTZ; CASTRO, 2006).

Para Weinschütz (2006) a base da Formação Campo Mourão, CM-I, corresponde ao entalhamento expressivo do relevo (do embasamento e das unidades antecessoras da Bacia do Paraná) e instalação de um sistema de fluvial depositando o Arenito Lapa, relacionado ao sistema subglacial de nível baixo. Que é sucedido por um trato glacio-proximal transgressivo, composto por varvitos e diamictitos e um sistema de deglaciação (arenitos finos caóticos com intraclastos associados a ritmitos delgados de siltitos e folhelhos). O topo dessa sequência é encerrado pela primeira ingressão marinha marcada pelo siltito Mafra (Weinschütz & Castro, 2004). A sequência seguinte CM-II se deposita sobre uma superfície gerada pela erosão de frente de geleira com a deposição de novos arenitos fluviais de nível baixo, sobrepostos por sistemas de deglaciação em trato transgressivo cujo máximo de inundaçãõ deposita o Folhelho Lontras (WEINSCHÜTZ, 2006).

A camada Lontras, em Mafra, tem cerca de 50 m de espessura e é composta por uma série de estratos de folhelhos várvidos alternados com pacotes de siltitos e argilitos (WEINSCHÜTZ, 2010), sobrepostos por um folhelho negro de fácil reconhecimento que serve como marco estratigráfico do Grupo Itararé (Marco L de VESELY, 2006). Essa sucessão tem um afinamento textural e redução de clastos caídos para o topo, marcando a transgressão ligada à deglaciação que culmina na inundaçãõ da bacia (WEINSCHÜTZ; CASTRO, 2005). O CAMPALÉO, local de amostragem desse trabalho, é uma camada de 110 cm do Folhelho Lontras sobreposto por um ritmito afossilífero de 7 m de espessura. Dada a

micromarés poderiam ter atuado em HST ajudando a misturar a água em certos momentos. Havia baixo aporte terrestre de matéria orgânica e conseqüentemente maior contribuição marinha. Mesmo assim o aporte terrígeno poderia ter levado ao aumento de produtividade gerando anoxia bentônica. As condições de fundo eram redutoras, com flutuações redox entre anoxia, disoxia e euxinia, mesmo assim a presença de esponjas sugere que deveria haver períodos fracos de intrusão de oxigênio. Por tanto, o LSMI tinha um fundo predominantemente anóxico-euxínico e a coluna d'água com euxinia intermitente, correntes de turbidez frequentes poderiam ter induzido a liberação H_2S do fundo e causado eventos de mortandade.

2.1.3.2 *Paleoecologia*

Mouro (2017), compilando as coletas realizadas no CAMPALEO, descreveu a paleoecologia do LSMI, analisando a distribuição e condições tafonômicas de cada subnível. De modo geral todos os estratos apresentam muito mais fósseis fragmentados do que inteiros e há um incremento de riqueza e abundância, da base para o topo, com o ápice no subnível 3B, que é o estrato com melhores condições de preservação. Os fósseis fragmentados são espículas isoladas de esponja, dentes e escamas de peixes actinoptérígios, cutículas vegetais, tiras de casulo de Trichoptera e fragmentos de insetos, enquanto o conteúdo de fósseis inteiros é composto por corpos inteiros e parciais de esponjas, insetos, casulos, peixes, lingulídeos e coprólitos, frequentes em todas as camadas (Figura 6; RICHTER, 1991; HAMEL, 2005; RICETTI, 2012; MOURO, 2013; MOURO et al., 2014; 2016; LOPES, 2016; TABOADA et al., 2016). Há fósseis que só foram encontrados em alguns subníveis como aparelhos conodontes e escolecodontes, orbiculoides, dentes de peixes condrictes, gastrópodes, amonoide e ostracode, foraminíferos e lenhos fósseis (figura 6; RICETTI & WEINSCHÜTZ, 2010; RICETTI et al. 2011; GNAEDINGER et al., 2012; SCOMAZZON et al., 2013; LOPES, 2016; TABOADA et al., 2016; WILNER et al., 2016).

2.1.3.3 *Fossildiagênese*

O LSMI tem uma combinação de diferentes tipos de preservação e um grande espectro tafonômico, incluindo partes duras e moles de organismos aquáticos e terrestres paralelos ao acamamento ou em concreção. A maioria dos fósseis está preservada em formas fosfatizadas e piritizadas, responsáveis por reter maior informação do fóssil, ou em compressões de carbono (MOURO et al., 2020). A fossildiagênese se mostra específica a cada

espécie, sumarizada na Tabela 1. Para Mouro et al. (2020) o ambiente euxínico/anóxico rico em matéria orgânica na zona de soterramento teria dado condições de mineralização de fosfato e piritita, mas apesar de não haver evidências de microorganismos vinculados a decomposição ou preservação, os biofilmes poderiam estar relacionados a estratificação química e aumento da anoxia que culminariam na preservação excepcional.

Tabela 1 - Relação dos grupos fósseis do LSMH com forma de preservação e tipo de fossilização. * objetivo de estudo desse trabalho.

GRUPO FÓSSIL	PRESERVAÇÃO	TIPO DE FOSSILIZAÇÃO
Poríferos	paralelo ao acamamento	fosfatizado/piritizado
Peixes	paralelo ao acamamento/em concreção	fosfatizado
Conodontes	paralelo ao acamamento	fosfatizado
Braquiópode	paralelo ao acamamento	querogenizado/fosfatizado/piritizado
Crustáceos	paralelo ao acamamento	fosfatizado
Moluscos	paralelo ao acamamento	desconhecido
Escolecodontes	paralelo ao acamamento/em concreção	fosfatizado
Foraminíferos	paralelo ao acamamento	desconhecido
Coprólitos	paralelo ao acamamento	desconhecido
Plantas	paralelo ao acamamento	querogenizado
Insetos	paralelo ao acamamento/em concreção	fosfatizado/piritizado
Casulos	paralelo ao acamamento	*

Fonte – modificado de Mouro et al. (2020).

2.2 O FÓSSIL

Os ricos dados e recentes análises apresentados acima decorrem da longa história do LSMI cujo interesse foi fomentado desde o início pela descoberta de um abundante fóssil problemático, objeto desse estudo. Logo, a história do fóssil problemático é também a história do próprio folhelho (Figura 7).

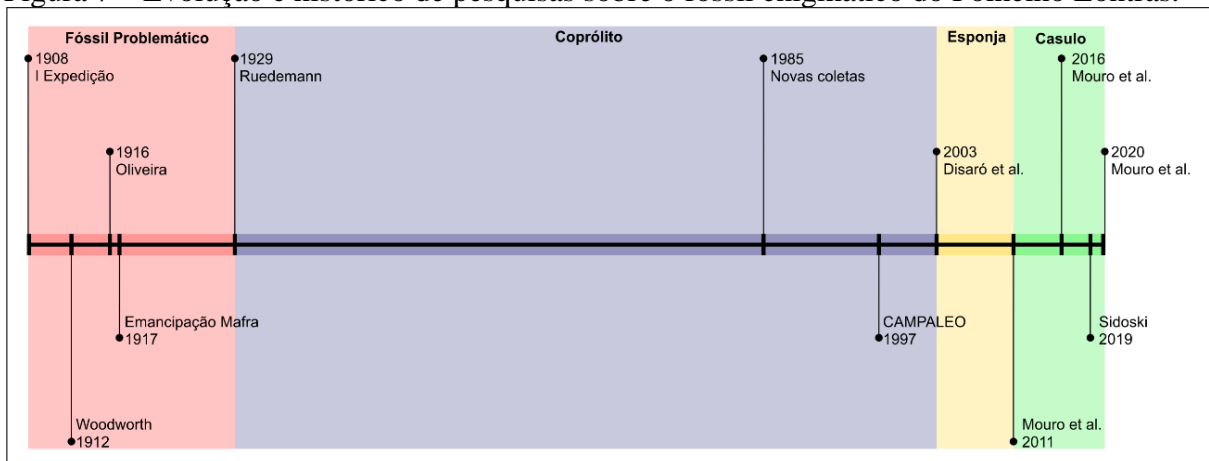
No ano de 1908, o geólogo brasileiro Euzébio de Oliveira encontrou uma camada de 2 m de folhelho betuminoso rico em fósseis, na região de Bela Vista (pertencente até então a cidade de Rio Negro, Paraná) quando participava da expedição do pesquisador Jay Backus Woodworth. Encontrando peixes, Lingulas, Discina e restos de esponjas, assim como “em grande abundância um fóssil problemático” (MOURO et al., 2018). Woodworth, em 1912, e Oliveira, em 1916, publicam suas descobertas corroborando a existência de depósitos glaciais pré pleistocênicos no sul e sudeste do Brasil que se consagraria como Grupo Itararé, incluindo esse como o primeiro registro fóssil extraído da unidade (WOODWORTH, 1912; OLIVEIRA, 1916).

Em 1917 a cidade de Mafra, SC, se emancipou de Rio Negro incluindo a região do achado em Bela Vista (hoje bairro Vila Nova). Os fósseis coletados lá foram enviados ao Serviço Geológico e Mineralógico no Rio de Janeiro e posteriormente enviados para os Estados Unidos por Derby para serem estudados (MOURO et al., 2018). O fóssil problemático, passou 20 anos engavetado no Museu do Estado de Nova Iorque, até ser visitado em 1929 por Rudolf Ruedemann que o descreveu como corpo achatado triangular composto de fibras transversais brancas, assinalando ser coprólito de peixe (RUEDEMANN, 1929), semelhante a achados em Oklahoma (EUA). Em nota, no mesmo trabalho, William Bryant aponta que encontrou escamas de peixes paleoniscídeos entre a estrutura fibrosa atestando a descrição de Ruedemann.

O fóssil volta a ganhar importância com a fundação do CAMPALEO, em 1997 (Figura 7), criado para conservação e estudo dos fósseis do LSMI. Assim, a década seguinte foi marcada pelo aumento do volume de pesquisa no Folhelho e consequentemente aumento da necessidade de estudar um dos fósseis mais comuns. Logo, Disaró, Sedor e Wittig (2003) apresentam o fóssil como porífero, sugerindo que a estrutura branca pudesse ser a pinacoderme (camada externa do animal) preservada. A hipótese de esponja permaneceu por quase uma década nas coletas do CAMPALEO até Mourou et al. (2011), devido à falta de estruturas características do Filo Porifera como espículas e poros, sugeriram tratar-se de casulos larvais de insetos Trichoptera.

Os trabalhos mais recentes trazem contribuições paleoecológicas e tafonômicas desse fóssil. Mourou et al. (2016) discutem outros possíveis organismos que essa estrutura poderia ser, como tubo de poliqueta, cnidário e priapulídeo, concluindo que podem se tratar de casulo larvais de insetos transportados e depositado no Fiorde do LSMI. Sidoski (2019) faz algumas inferências bioestratinômicas sobre o transporte, deposição e achatamento desses fósseis. Por último, Mourou et al. (2020) trazem a análise fossildiagnética preliminar com dados paleométrico em MEV-EDS (Microscópio eletrônico de Varredura – Espectroscopia de Energia Dispersiva).

Figura 7 – Evolução e histórico de pesquisas sobre o fóssil enigmático do Folhelho Lontras.

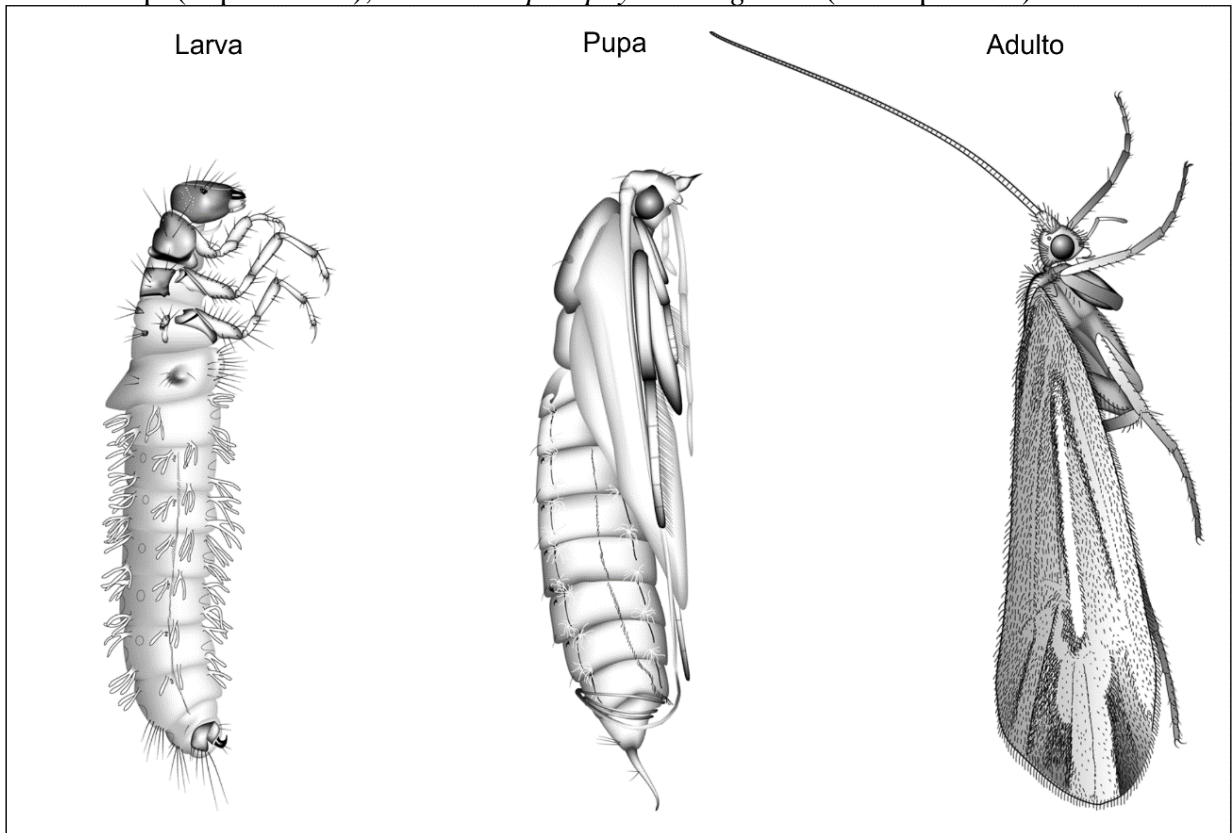


Fonte – do autor (2021), baseado em Mouro et al. (2018).

2.2.1 Trichoptera

Grupo irmão de Lepidoptera (borboletas e mariposas), a ordem Trichoptera é composta por insetos com metamorfose completa cujos ovos e larvas tem seu desenvolvimento em meio aquoso rico em oxigênio e grande maioria produz casulos. Os adultos têm vida curta, hábitos aéreos e as asas são recobertas por pelos, (Figura 8), diferente de Lepidoptera que são recobertas por escamas (MORSE, 2004). Compreende cerca de 1600 espécies viventes espalhadas no mundo todo (exceto Antártica) divididas nas subordens Annulipalpia, Spicipalpia e Integripalpia.

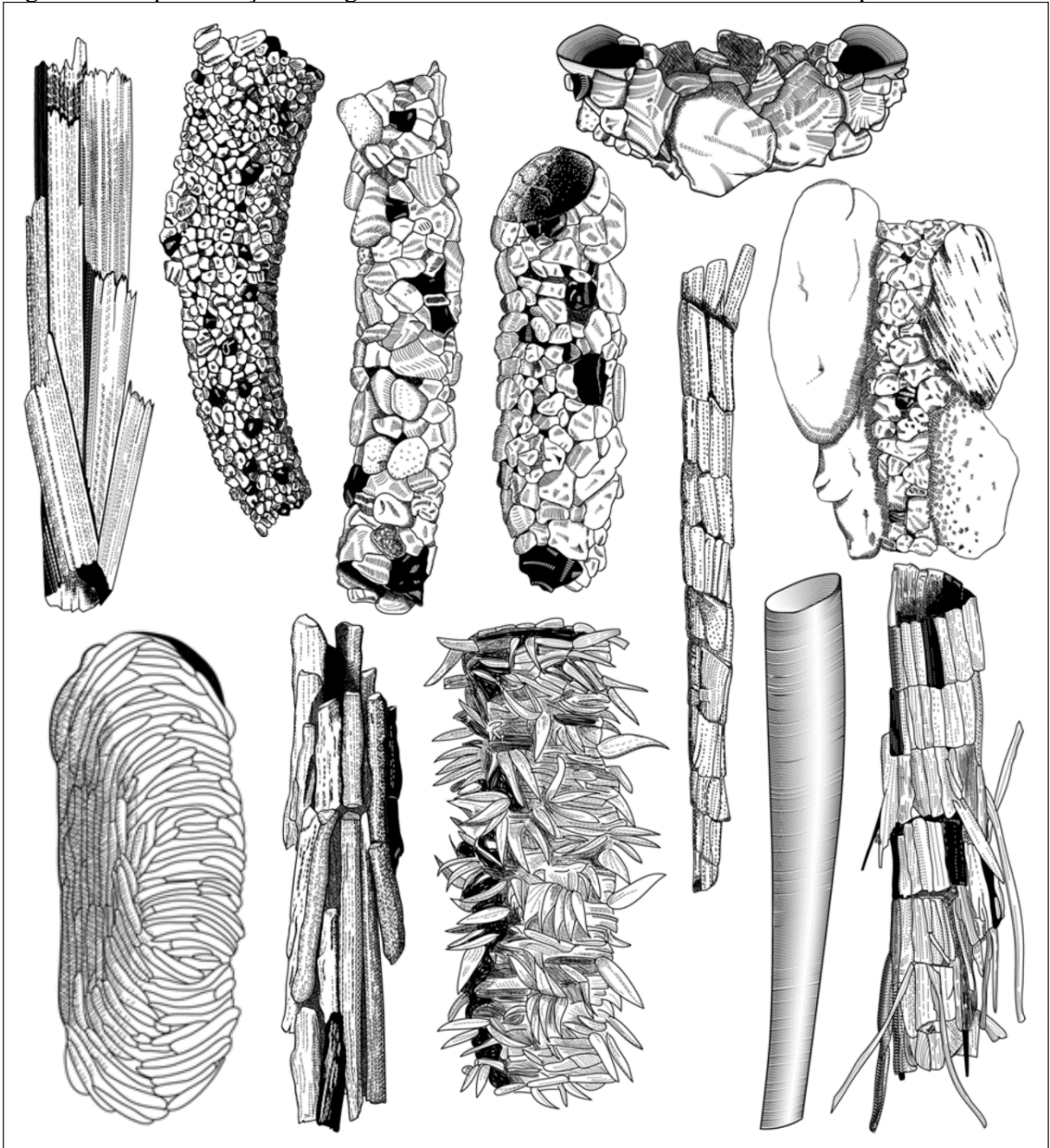
Figura 8 – estágios de vida dos Tricópteros: Larva *Halesochila taylori* (Limnephilidae); Pupa *Ceraclea* sp. (Leptoceridae); Adulto *Hesperophylax designatus* (Limnephilidae).



Fonte – modificado de Holzenthal et al. (2007).

A variedade e sucesso do grupo estão ligados às muitas formas inventivas de construção de casulos pelas larvas, que podem ser fixos ao substrato, presos em rochas e plantas ou portáteis e construídos por materiais detríticos ou inteiramente de seda (Figura 9; JARZEMBOWSKI, 1995; MORSE, 2004; PONOMARENKO; SUKATSHEVA; VASSILENKO, 2009). A larva é capaz de escolher os elementos para construção dependendo da disponibilidade no ambiente aquoso, desde grãos de areia, silte, argila, fragmentos de plantas, conchas de bivalves, ostracodes a ossos e escamas de peixe etc. Por tanto, esses casulos são extremamente sofisticados, com seleção de tipo, tamanho e arranjo de material que resultam em estruturas elaboradas para proteção e alimentação (MORSE, 2004). Por isso, Vyalov e Sukatsheva (1976) propõem, para comparação entre casulos de diferentes locais, o uso do Índice de Perfeição Construtiva (ICP).

Figura 9 – Representação de algumas variedades de casulos larvais de Trichoptera.



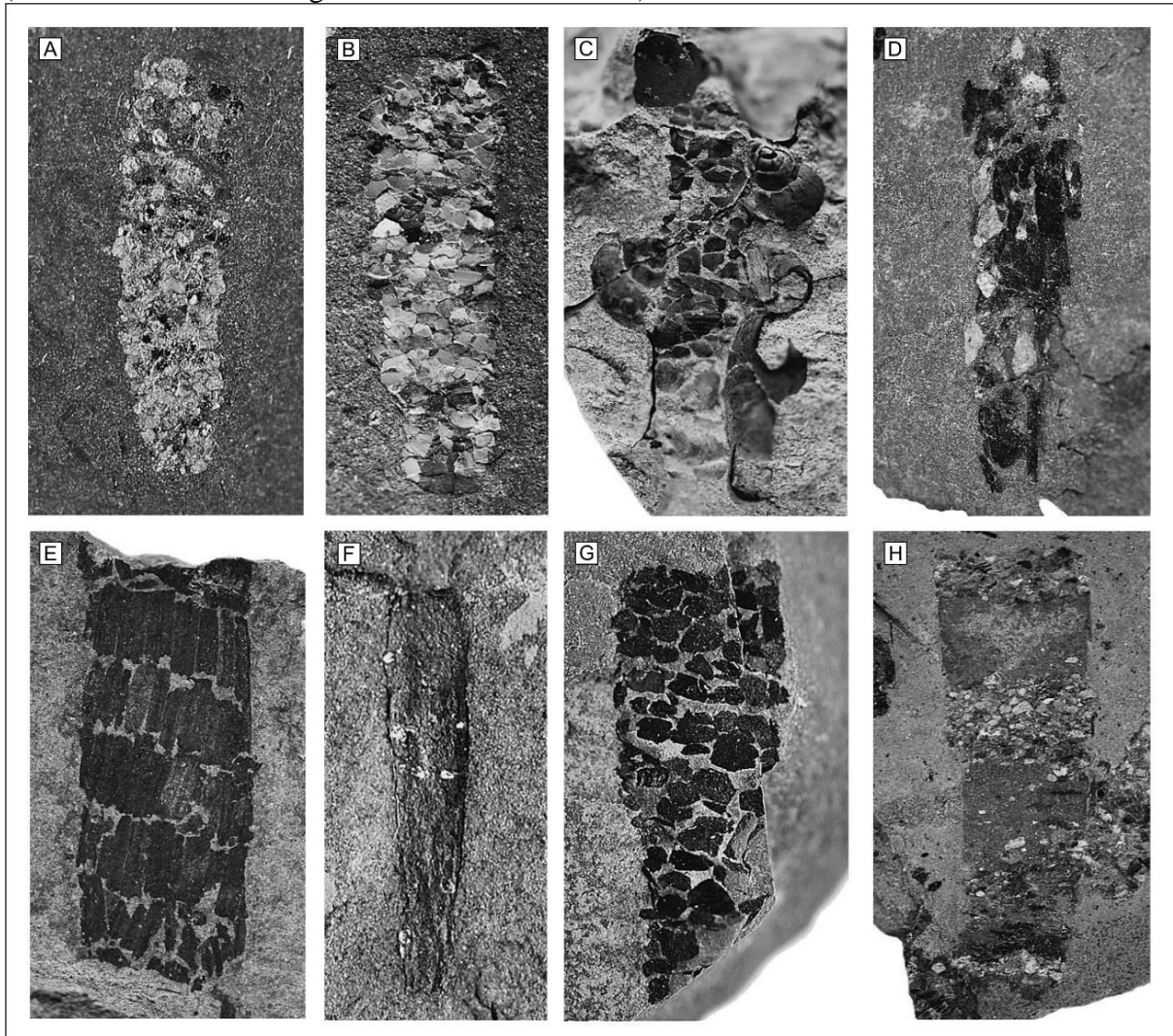
Fonte – modificado de Holzenthal et al. (2007).

Stewart & Wang (2010) analisaram a seda de Trichoptera viventes, homóloga a seda de mariposas e bichos da seda, formada por cadeias proteicas de fibroína, onde ocorre também um enriquecimento de fosfato e Ca^{2+} e Mg^{2+} que favorece insolubilidade do material. O fosfato também pode explicar a solidificação da seda ao ser liberado líquido da glândula a um pH ~5 para a o pH menos ácido da água. A seda hidrofóbica é resultado da intercalação de camadas solúveis carregadas positivamente e negativamente e pode ser a causa da adaptação ao meio aquático (STEWART; WANG, 2010).

O mais antigo organismo adulto data de 230 Ma, mas a grande maioria do registro fóssil do grupo é composta por casulos larvais, uma vez que insetos adultos e larvas são de preservação raríssima (JARZEMBOWSKI, 1995). O ápice de diversidade do grupo é do Jurássico médio ao Cretáceo, atestado pela grande variedade de casulos. É possível que o grupo não construísse casulos antes do final do Jurássico médio (PONOMARENKO, SUKATSHEVA; VASILENKO, 2009). Pelos hábitos de vida atual se sabe que as larvas necessitavam de ambientes ricos em oxigênio, contudo a preservação da maioria dos casulos fósseis ocorreu em zonas profundas e anóxicas de lagos, sem qualquer indício de transporte por flutuação ou corrente de fundo (PONOMARENKO, SUKATSHEVA; VASSILENKO, 2009).

Devido à grande dificuldade de correlacionar os fósseis de adultos, larvas e casulos foi criada uma parataxonomia para esses icnofósseis dessa ordem (PONOMARENKO, SUKATSHEVA; VASSILENKO, 2009). Os icnogêneros são definidos pela composição e as icnoespécies são dadas pelo arranjo e tamanho dos grãos do casulo. Assim os gêneros *Terrindusia* e *Pelindusia* são compostos primordialmente por grãos terrígenos e por micas, respectivamente; o gênero *Folindusia* de fragmentos de plantas; *Piscindusia* de ossos e escamas de peixes; *Conchindusia* de fragmentos de conchas; *Ostracindusia* de pellets de ostracode e *Scyphindusia* de material secretado (Figura 10). Cerca de 200 icnotáxons foram descritos baseados na classificação de Vyalov e Sukatsheva (1976) e Sukatsheva (1982).

Figura 10 - Exemplos de casulos fósseis: A) *Terrindusia* (material terrígeno); B) *Pelindusia* (micas); C) *Indusia* (fragmentos de plantas com conchas de moluscos e ostracodes); D, E e G) *Folindusia* (fragmentos de plantas); F) *Scyphindusia* (material secretado); H) *Secrindusia* (material secretado com grãos de areia adicionados).



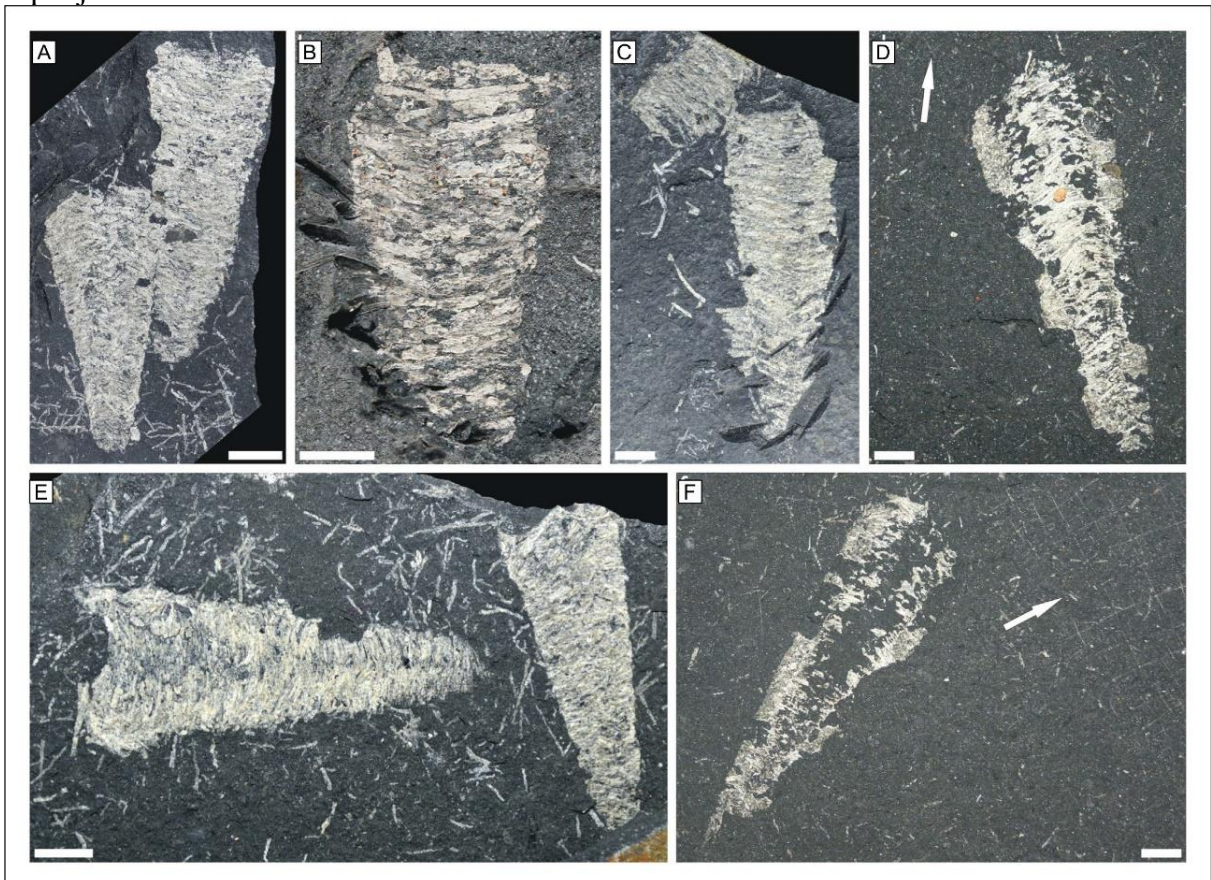
Fonte – Modificado de Ponomarenko, Sukatsheva e Vasilenko (2009).

Além das condições tafonômicas e ambientais que afetam a distribuição desses casulos no registro fóssil pode ter havido uma grande perda de informação, pois por anos paleontólogos e geólogos não reconheciam e não realizavam a coleta, assim o acervo existente não necessariamente reflete a verdadeira assembleia (PONOMARENKO, SUKATSHEVA; VASSILENKO, 2009). Isso intensifica a importância da descoberta desses casulos no LSMI que rebaixa quase 150 Ma o registro mais antigo (MOURO et al., 2016) e adiciona novas informações sobre a origem e evolução do comportamento construtivo do grupo.

2.2.2 Casulos dos Folhelho Lontras

Centenas de casulos inteiros e fragmentados, assim como tiras isoladas de seda, foram encontrados em todos os níveis do CAMPALEO, Figura 11. Esses icnofósseis são preservados paralelamente ao acamamento como cutículas carbonosas e tiras esbranquiçadas em formas triangulares provavelmente resultado do achatamento eogenético de túbulos cônicos (SIDOSKI, 2019; MOURO et al. 2020). Internamente as tiras de seda são transversais à elongação principal, com alguns fragmentos de plantas de variados tamanhos e formas aderidos aleatoriamente às tiras, o que difere bastante dos casulos atuais elaborados com vegetais. Outras partículas, como escamas e dentes de peixe, escolecodontes (elementos anelídeos da mandíbula), espículas de esponja e restos de insetos são encontradas mais raramente (MOURO et al., 2016; SIDOSKI, 2019). Sidoski (2019) aponta a possibilidade que esses fragmentos tenham grudado coincidentemente na seda ou mesmo após sua construção o que poderia ser uma condição mais primitiva do método de construção.

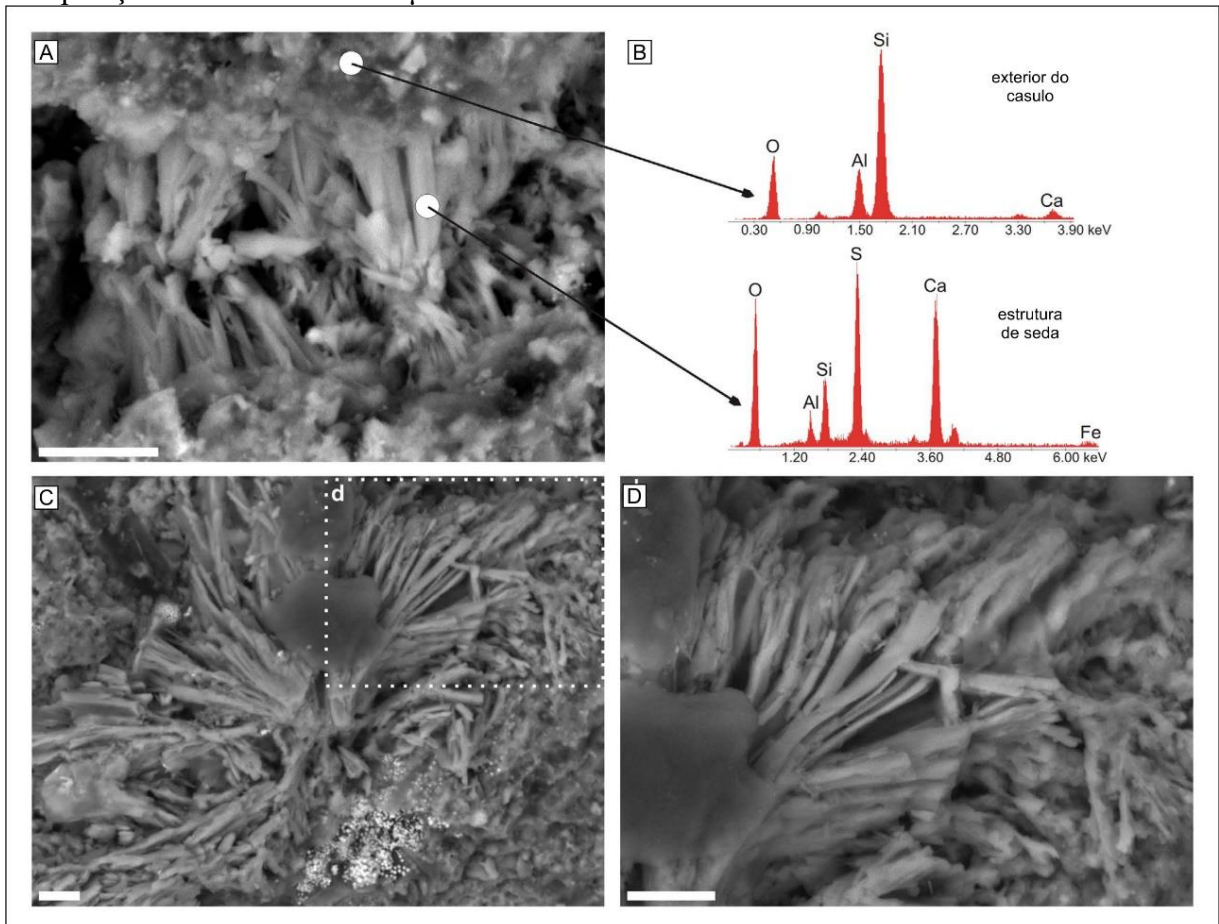
Figura 11 – exemplos de casulos larvais do Folhelho Lontras. Setas indicam espículas de esponjas associadas. Escala 5 mm.



Fonte – Extraído de Mouro et al. (2016).

A análise descritiva permitiu a diferenciação do casulo de outros tubos de invertebrados, coprólitos e esponjas (MOURO et al., 2016). Enquanto as análises paleométricas preliminares realizadas por Mouro (2013), Mouro et al., (2016; 2020) e Sidoski (2019) em MEV-EDS estabeleceram o fóssil são recobertos por uma cutícula de aluminossilicatos e as sedas têm enriquecimento em enxofre e cálcio (Figura 11). O sinal do Espectrômetro Raman de Mouro et al. (2020) foi fortemente influenciado por fluorescência de fundo em que só foi possível identificar sobreposição de óxidos e matéria orgânica e não houve qualquer resposta de gipsita.

Figura 12 – Estrutura e composição das tiras de seda dos casulos do LSMI; A, C, D) fotomicrografia em ESEM; B) espectro de EDS, acima composição externa do casulo, abaixo composição da seda. Escala 10 μm .



Fonte - Traduzido de Mouro et al. (2016).

2.3 DIAGÊNESE

A transformação de sedimentos em rocha e de organismos vivos em fósseis, denominada diagênese, ocorre por uma gama de processos físicos e químicos durante a deposição e soterramento sedimentares, cujos fatores mais determinantes são a profundidade,

pressão de dissolução e compactação (TUCKER, 2001). Como ocorrem diferentes processos ligados às mudanças nas condições de temperatura e pressão, a diagênese é dividida em três campos: eogênese, mesogênese e telogênese (Figura 13).

Durante todos os campos diagenéticos ocorrem processos físico-químicos (Figura 13) que evoluem com a história da litificação da rocha sendo o principal a cimentação, que descreve a precipitação de minerais autigênicos (cristalização *in situ* após eventos deposicionais) nos poros do sedimento (BURLEY; WORDEN, 2003). Outros processos podem ocorrer conjuntamente a cimentação como dissolução e precipitação, que explicam a destruição e cristalização mineral através da interação com a água intersticial. Recristalização, ocorre quando há mudanças no tamanho ou hábito mineral. Já a inversão quando um polimorfo se reordena em outro, sem alterar a composição química original. O processo de substituição, é marcado pelo crescimento de um mineral autigênico (hóspede) em um mineral preexistente de composição química distinta (hospedeiro), que pode ocorrer em um lento processo quando a água intersticial é supersaturada no mineral hóspede e insaturada no hospedeiro (BOGGS, 2009). Abaixo serão descritos os minerais autigênicos mais comumente encontrados nos fósseis.

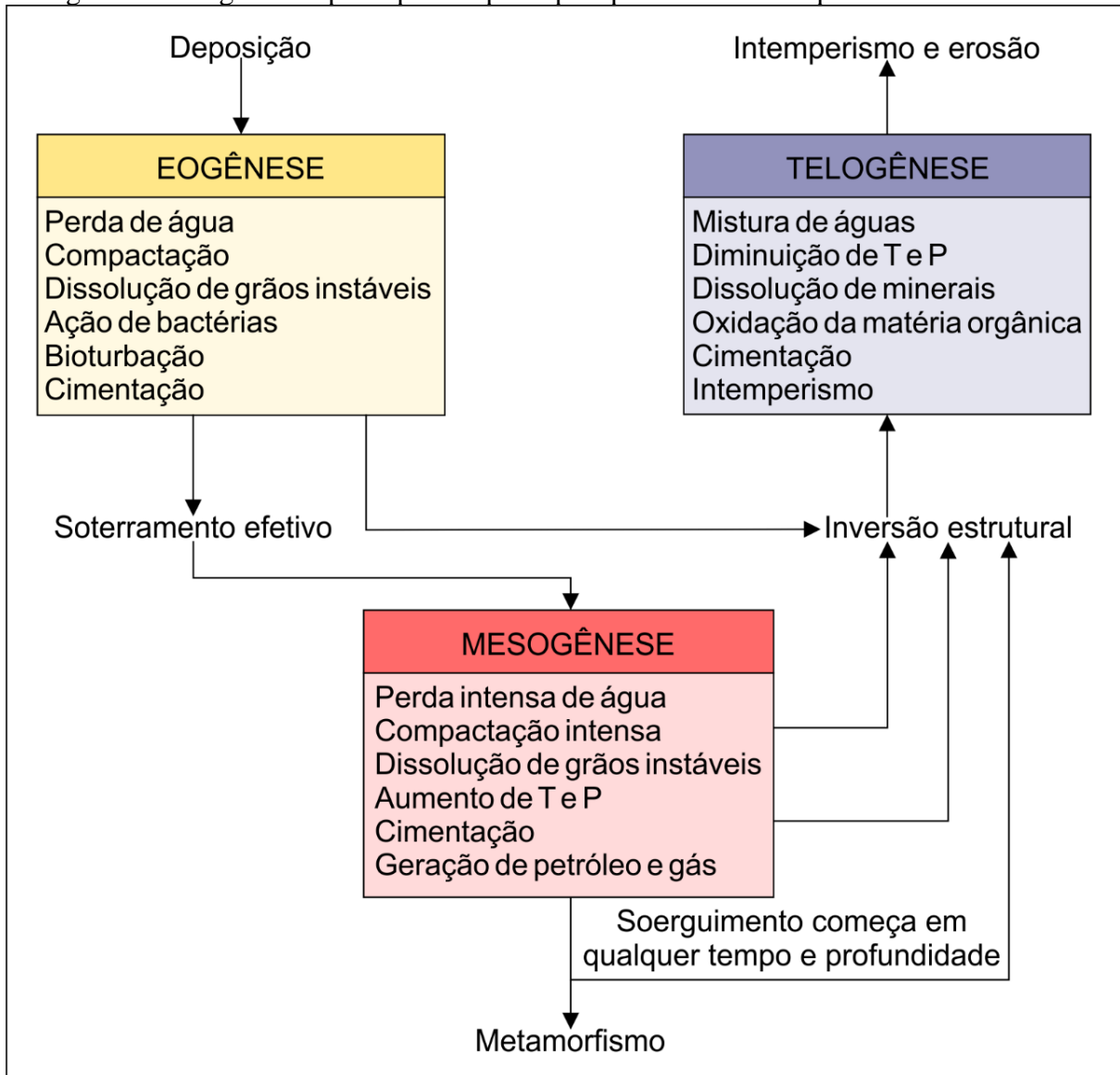
Segundo Burley e Worden (2003) a eogênese (Figura 13) compreende desde as etapas iniciais de deposição até o soterramento raso, em que dominam processos de compactação física dos grãos e perda de água, concomitante a isso, há a dissolução de grãos menos estáveis e alguns tipos de cimentação, que interferem na porosidade e permeabilidade. Esses processos químicos estão intimamente ligados às características da água deposicional (ambiente seco-úmido, marinho-continental) como pH (concentração de íons de Hidrogênio), Eh (potencial redox) e à capacidade de migração da água no sedimento (TUCKER, 2001). Nesse campo geralmente ocorre bioturbação (frequentemente ambiente óxico), cimentação de pirita (ambiente anóxico) e argilominerais (cloritas, glauconitas, ilititas/esmectitas), além de precipitação de k-feldspatos, quartzos sobrecrescidos e cimento carbonático. A atividade bacteriana tem papel relevante, principalmente em folhelhos e argilitos: em ambientes oxidantes, a matéria orgânica consumida gera íons bicarbonato, amônia e fosfatos; em ambientes depletados em oxigênio, ocorre a redução bacteriana de sulfato e a formação de bicarbonato e sulfeto de hidrogênio que reduzem o pH (TUCKER, 2001; BOGGS, 2009).

Para Tucker (2001) a mesogênese (Figura 13) compreende o soterramento profundo, até cerca de 10000 m e a temperaturas até 250°C, após esse limiar o metamorfismo assume. A taxa das reações químicas cresce exponencialmente com o aumento de temperatura, assim,

ocorrem mudanças na composição da água intersticial por reações de argilominerais, dissolução de grãos instáveis, aumento do stress no contato entre os grãos e perda de água. O ganho de calor gera aumento na solubilidade da maioria dos minerais, inclusive sílica. A exceção dentre os minerais comuns, são os carbonatos que geralmente se depositam em grandes profundidades sem a queda do pH.

A telogênese (Figura 13) ocorre durante o soerguimento e envolve tipicamente águas subterrâneas e meteóricas com baixo Eh e pH ácido, cujas reações dependem muito da porosidade e permeabilidade resultantes dos processos anteriores, podendo, muitas das vezes, gerar perda das informações sobre a composição detrítica e autigênica eo-mesogenética (BURLEY; WORDEN, 2003). Esse campo é caracterizado pela diminuição da temperatura e pressão, no qual, minerais formados na mesogênese se tornam menos estáveis e a água intersticial é substituída por água meteórica com baixa salinidade, oxidante e ácida. Comumente há oxidação e destruição da matéria orgânica, oxidação de carbonatos ferrosos em óxidos de ferro e de sulfetos em sulfatos, assim como, há dissolução de carbonatos, anfíbolios, piroxênios e outros minerais pesados (TUCKER, 2001; BOGGS, 2009).

Figura 13 – Esquema do ciclo diagenético com os três principais campos: eogênese, mesogênese e telogênese e principais os principais processos físico-químicos associados.



Fonte – Modificado de Burley e Worden (2003).

Através da análise petrográfica é possível observar a história diagenética da rocha através do grau de faturamento e dissolução dos grãos, estiramento/dobramento de argilominerais, do contato entre grãos (que evolui com a compactação, de pontual, longo, côncavo-convexo, reto a estilolizado), e das mudanças mineralógicas da formação de cimentos (TUCKER, 2001). Desde os anos 60, essa técnica tem sido amplamente suplementada por microscópios eletrônicos, catodoluminescência, espectrometria de raio-X, estudos isotópicos e entre outras ferramentas de maior resolução e alta tecnologia (BOGGS, 2009).

2.3.1 Fossildiagênese

O efeito do processo diagenético sobre bioclastos inseridos em rochas sedimentares é denominado de fossildiagênese, ou seja, é o conjunto de reações químicas e físicas que transformam organismos mortos soterrados em fósseis (MEDEIROS, 2010). Apesar da história de fossilização estar intimamente ligada a diagênese da rocha, o resultado pode ser diferente devido a interações químicas específicas com os restos orgânicos, portanto, varia conforme o tamanho, o tipo e composição do organismo. Os resíduos da decomposição orgânica podem interferir na saturação de substâncias minerais e no pH da água percolante, propiciando microambientes únicos no perímetro do organismo. Esses processos são mais intensos principalmente em superfície e em soterramento raso por estar associado a ação bacteriana. Portanto, a preservação de vestígios, restos moles e partes duras está ligada aos fatores de pressão, temperatura, composição da água intersticial e ação de bactérias como resultado da decomposição, mineralização e maturação (CASSAB, 2010; MEDEIROS, 2010, BRIGGS; McMAHON, 2016).

Bactérias atuam nas carcaças sob diferentes condições ambientais e levam à decomposição e à precipitação de minerais autigênicos, assim, a fossilização comumente é controlada ou induzida pela ação bacteriana, pois, filmes microbianos e seus produtos metabólicos favorecem alterações fossildiagenéticas. Uma vez que, a estrutura e atividade da comunidade de bactérias é reflexo de características ambientais como temperatura, nutrientes, Eh, pH, tipo de sedimento e profundidade de soterramento (BRIGGS; McMAHON, 2016). Por tanto, o grau de preservação de detalhes da carcaça depende da balança entre degradação e precipitação. (BRIGGS, 2003).

A decomposição ocorre de maneira distinta em cada espécie e cada tipo de tecido, assim, porções mais facilmente metabolizáveis são mais difíceis de preservar o que pode mascarar erroneamente morfologias e dificultar a classificação, fenômeno que ocorre amplamente em organismos e tecidos moles (BRIGGS, 2003; BRIGGS; McMAHON, 2016). Toda carcaça sofre algum grau de decomposição, sendo um fator necessário para a mineralização de autigênicos. Por exemplo, a rápida decomposição associada a uma queda do pH microambiental favorece a replicação de partes moles em fosfato de cálcio (BRIGGS; McMAHON, 2016).

Por outro lado, mineralizações longas requerem uma taxa de decomposição baixa, o que dificulta estudos experimentais de silicificação, por exemplo (BRIGGS & McMAHON, 2016). Cimentação, precipitação, substituição e permineralização (preenchimento dos poros,

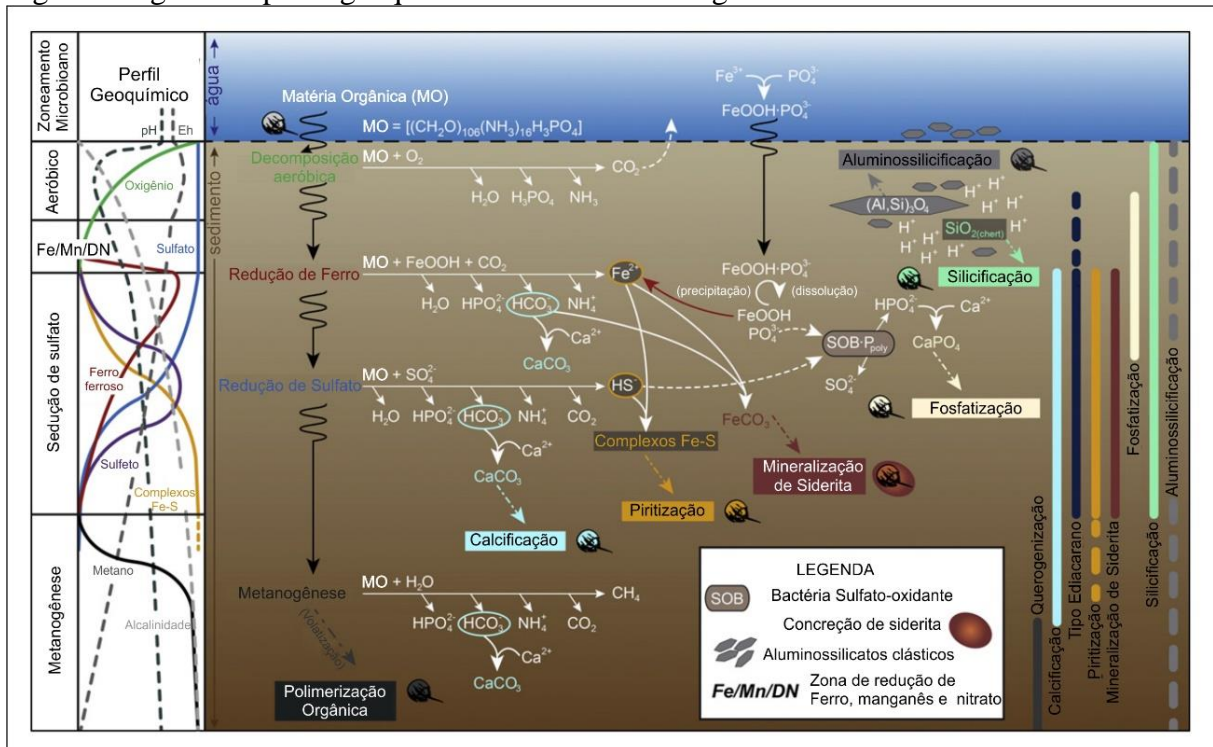
canalículos ou cavidades existentes) são processos de mineralização que ocorrem tanto em partes moles como duras. A recristalização mineral é comum em partes duras, enquanto a replicação, auxiliada ou controlada por bactérias, proporciona a preservação de partes moles, incluindo detalhes celulares e subcelulares em condições excepcionais (SCHOPF, 1975; MEDEIROS, 2010; BRIGGS; McMAHON, 2016). Minerais autigênicos ainda podem levar a preservação excepcional ao se agregarem em concreção ao redor da carcaça, devido ao microambiente promovido pela decomposição que reduz a permeabilidade e facilita a precipitação (MEDEIROS, 2010; BRIGGS; McMAHON, 2016).

Já a incarbonização ou maturação orgânica é o processo de fossilização por perda de voláteis como oxigênio, hidrogênio e nitrogênio e manutenção da matéria orgânica através de película de carbono restante. Assim, cutículas originais são reordenadas em compostos alifáticos e aromáticos, que acarreta algum grau de perda de informação. Essa alteração química ocorre ao longo do tempo, cerca de milhões de anos, e leva à convergência de materiais orgânicos distintos, reduzindo progressivamente a utilidade de química para distinguir táxons (MEDEIROS, 2010; BRIGGS; McMAHON, 2016).

2.3.2 Minerais associados

As transformações diagenéticas e fossildiagenéticas são reconhecidas nas mudanças na mineralogia da rocha e do fóssil. Abaixo são discutidos os principais minerais fossildiagenéticos, compilados e esquematizados na figura 14.

Figura 14 – Modelo unificado dos principais processos fossildiagenéticos: aluminossilificação, silicificação, fosfatização, piritização, calcificação e polimerização orgânica segundo o perfil geoquímico de soterramento geral e os zoneamentos microbianos.



Fonte – Modificado de Muscente et al.(2017).

2.3.2.1 Sílica

Segundo Medeiros (2010) a silicificação de fósseis é muito comum devido à sua fácil remobilização e precipitação na deposição e início da diagênese. A sílica solúvel tem afinidade com radicais químicos na matéria orgânica em decomposição, o que facilita a permineralização logo no início da diagênese. Sucessivas recristalizações no sentido da estabilidade mineral (Opala-A, Opala-CT, Quartzo), logo, quanto mais antigo o fóssil silicificado, menor a probabilidade de ele ocorrer de forma amorfa ou cristalina instável, acarretando maior perda de detalhes do organismo original. Essas transformações são dadas pelas diferenças de solubilidade de sílica, a 25° C sob pH da água do mar a Opala-A tem solubilidade de 120 a 150 ppm, cristobalita-tridimita entre 25-25 ppm e qz de 6 a 10 ppm, por isso a estabilidade se altera conforme a profundidade (POMEROL et al., 2013).

É comum a silicificação de conchas de carbonato de cálcio em um processo rápido, uma vez que a decomposição de proteínas da carapaça recém morta acidifica a água que dissolve o carbonato e precipita a sílica simultaneamente, esse microchert muito fino é capaz de preservar detalhes da concha incluindo impurezas reliquias (SWETT, 1965; MEDEIROS, 2010). Pode haver também substituição tardia com o preenchimento de um

molde oco da concha em que há perda de detalhes da estrutura interna, esse processo mais lento gera cimento fino a médio (SWETT, 1965). Alguns táxons são mais suscetíveis à silicificação (braquiópodes) e outros dificilmente são afetados (crinóides) (MEDEIROS, 2010).

Vários autores observam sucessivos processos de silicificação associados a calcitização, dolomitização, fosfatização e piritização, atribuindo causa às interações químicas da matéria orgânica e a bactérias degradadoras ao longo da diagênese inicial (Figura 14). Esqueletos aragoníticos ou calcíticos substituídos por sílica concentram líquidos que acabam precipitando carbonatos posteriores, auxiliados por flutuações no pH resultantes da matéria orgânica degradada, e levando à precipitação de apatitas ou novas silicificações (SWETT, 1965; WILSON, 1966; COOK, 1970). A redução de sulfato da ação bacteriana também pode gerar a silicificação de argilitos e siltitos em concreção ao redor de fósseis, devido ao aumento de alcalinidade, piritização, produção de H⁺ e aumento o pH (ZABINI et al., 2012). Assim como a silicificação parcial, pode causar a exclusão de ferro, precipitando carbonato ou hematita (SWETT, 1965).

2.3.2.2 *Carbonatos*

Esqueletos e conchas aragoníticos e calcíticos são facilmente recristalizados e invertidos para calcitas mais estáveis ao longo da diagênese, muitas vezes associadas a ação bacteriana e pH (MEDEIROS, 2010). Segundo Briggs (2003) a oxidação da matéria orgânica por bactérias sulfatadoras pode levar a precipitação de vários minerais como pirita, calcita, aragonita e apatita. Ele e demais autores discutem as condições e fatores que favorecem a precipitação desses minerais (Figura 14). Como o pH, definido pela quantidade de CO₂ e ácidos graxos liberado de carcaça, quando ácido leva à precipitação de carbonatos e inibe a fosfatização e o inverso ocorre quando o ambiente é mais alcalino (BRIGGS et al. 1993; 1996; POULTON et al., 1998).

2.3.2.3 *Argilominerais*

Argilominerais são importantes na preservação de partes duras e moles principalmente em folhelhos. Geralmente sob pH neutro a ácido, esses minerais se depositam ao redor dos organismos permineralizando e substituindo a matéria orgânica que sofre a ação de bactérias e enzimas digestivas. A ação bacteriana facilita a adsorção de argilominerais coloidais, podendo até gerar núcleos metálicos para o crescimento de caulinitas e illitas,

atingindo níveis subcelulares de preservação (BUTTERFIELD, 1990; GABBOTT et al. 2001; MARTIN; BRIGGS; PARKES 2004). Argilominerais autigênicos ainda podem auxiliar na formação de concreções carbonáticas ao redor dos fósseis (ANDERSON; SCHIFFBAUER; XIAO, 2011).

Butterfield (1990) afirma que esse é o papel principal de argilominerais na preservação de partes moles do Folhelho Burgess, pois a inibição das bactérias leva a estabilização de polímeros estruturais e queda no decaimento orgânico. Experimentalmente, Bower et al. (2015) conseguiram mostrar que há três tipos de argilominerais autigênicos, os que crescem em ambientes inertes (sem ação de bactérias, por exemplo geikielita), os que necessitam da presença microbiana para se formarem (como a natrojarosita) e os que são precipitados em meios bióticos e abióticos (como a esmectita). Também através de experimentos, Martin, Briggs & Parkes (2004), observaram o crescimento de argilominerais auxiliado por bactérias em ovos de invertebrados que ocorreram somente após 30 dias de soterramento, ou seja, não são as primeiras reações que ocorrem na matéria orgânica podendo afetar a qualidade da preservação fóssil.

Para a identificação e classificação autigênica de argilominerais em fósseis se utilizam técnicas paleométricas de mapeamento de elementos como Si, Ca, Na, O e Al (ORR et al., 1998; GABBOTT et al, 2001; MARTIN; BRIGGS; PARKES 2004; ANDERSON; SCHIFFBAUER; XIAO, 2011). Esse mapeamento elementar, como afirmam Orr et al. (1998), demonstra que a abundância relativa de elementos varia entre as diferentes formas anatômicas dos espécimes, sendo resultantes das distintas composições das estruturas e tecidos e seu decaimento diferencial. Isso, controla a precipitação, diretamente, na aglutinação mineral, ou indiretamente, pelos cátions reativos que são liberados da carcaça que possibilitam a autigênese.

2.3.2.4 *Minerais de ferro*

Em condições oxidantes os íons ferrosos provenientes de minerais ricos em ferro como biotita podem se associar ao oxigênio possibilitando a cimentação de óxidos de ferro (hematita e goethita) na forma de películas ou aréolas ao redor dos grãos detríticos (BOGGS, 2009) assim como permineralizando fósseis, processos que geralmente ocorrem na superfície ou em baixa profundidade (MEDEIROS, 2010).

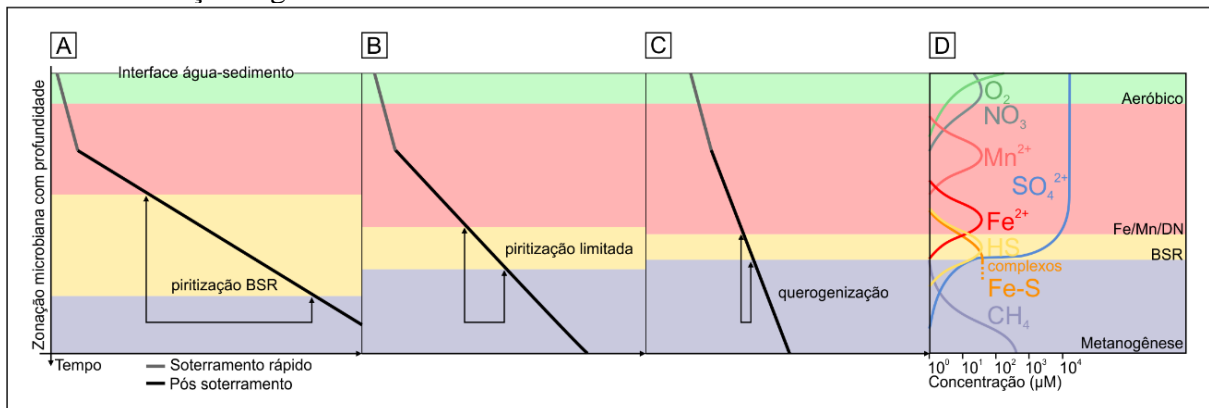
A decomposição da matéria orgânica cria um ambiente redutor e ácido que disponibiliza íons de Fe^{+2} (Figura 14) e quando há deficiência de íons silicato, carbonato ou

sulfeto na solução aquosa, o ferro pode se precipitar como pirita, geralmente permineralizando e recristalizando organismos (MEDEIROS, 2010). A piritização de fósseis e de níveis ricos em matéria orgânica em folhelhos ocorre geralmente devido à ação de bactérias anaeróbicas associando íons ferrosos ao enxofre liberado dos restos orgânicos, possibilitando a substituição por pirita, essa reação libera H_2 que serve como fonte adicional para as bactérias, formando uma base autocatalítica (GRIMES et al., 2001).

Grimes et al. (2001) observaram por tafonomia experimental esse processo e definiram essa reação como rápida, já que a piritização completa de uma planta levou cerca de 80 dias, necessitando de um soterramento rápido, apesar de não ser necessário anoxia ou euxinia de coluna de água ou de fundo, pois o decaimento da matéria gera o microambiente para a precipitação (GRIMES et al., 2001; FARREL et al., 2013). Mesmo a piritização dependendo da redução sulfática bacteriana (Figura 14), este processo de decomposição é destrutivo que se for muito intenso pode levar à perda total da matéria, assim, há um limite de resolução preservacional, dependendo da delicada balança entre redução de sulfato e mineralização (BRIGGS; BOTTREL; RAISWELL 1991; CAI et al., 2012).

A taxa soterramento e de pós soterramento também influenciam nesse processo, pois as condições de piritização são semelhantes às de maturação e dependendo da velocidade a pirita não ocorre (Figura 15). Schiffbauer et al., (2014) modelaram essa relação dos processos de preservação dependendo do tempo de permanência do fóssil em cada estrato que se forma após o soterramento da carcaça. Conforme o sedimento é recoberto há perda progressiva de substâncias como oxigênio, nitrato, manganês e ferro, formando um estrato sulfídico bom para ação de bactérias redutoras e favorecendo a piritização. Após essa zona é mais propício haver a maturação da matéria orgânica, na zona metanogênica (Figura 15). Assim, baixas taxas de deposição pós soterramento permitem fósseis bem piritizados e altas velocidades uma intensa maturação, dependendo do caso os fósseis podem estar piritizados e maturados parcialmente como mostra o modelo.

Figura 15 – Modelo tafonômico relacionando o tempo de soterramento e pós soterramento com zonações microbianas sedimentares e a profundidade. Zona aeróbica, zona de bactérias redutoras de sulfato (BSR) onde ocorre a piritização e zona metanogênica que ocorre a maturação orgânica. A) Longo tempo de soterramento e maior permanência na BSR resulta em piritização; B) modelo intermediário com tempo de soterramento médio que proporciona a piritização limitada e maturação; C) soterramento rápido não permite a piritização e gera uma intensa maturação orgânica.



Fonte - Modificado de Schiffbauer et al. (2014).

2.3.2.5 Fosfatos

A preservação de organismos por fosfatização é um processo com alto potencial de preservação, geralmente associado a bactérias e degradação da matéria (WILBY; BRIGGS, 1997). A fonte de íons fosfato geralmente é externa, como água marinha aprisionada nos poros dos sedimentos, mas também provém de algumas carcaças e tecidos. A fosfatização se dá por permineralização, replicação por bactérias e substituição de carapaças e demais estruturas orgânicas, como é um processo rápido consegue preservar estruturas moles e delicadas com grande riqueza de detalhes celulares e subcelulares. Sendo controlado fortemente pelo tipo e estrutura dos organismos e dos tecidos (BRIGGS, et al., 1996; MEDEIROS, 2010).

Wilby e Briggs (1997) distinguiram três tipos de microfábricas que levam à fosfatização de organismos: microbiana, intermediária e de substrato. A primeira ocorre por intensa infestação bacteriana sobre a carcaça, essas bactérias substituem a parte mole do organismo, tendo suas paredes microbiais recobertas e substituídas parcial ou inteiramente por fosfato. A microfábrica intermediária é caracterizada pela nucleação fosfática induzida por bactérias, que geralmente não acabam mineralizadas. Muito do organismo se perde por decomposição, sendo rara a preservação de células e muito rara de feições subcelulares, marcada por grandes cristais de apatita que preservam somente partes maiores da carcaça. Na microfábrica de substrato não há evidências diretas de bactérias, geralmente caracterizada por

crystalitos pequenos de apatita (< 30 nm). Processo ocorre pela precipitação de soluções supersaturadas em um ambiente favorável gerado pela carcaça por decomposição autolítica, assim preserva-se bordas de células, fibras musculares e alguns detalhes subcelulares. A fidelidade fóssil depende da baixa decomposição e alta quantidade de fosfato disponível, resultado de uma rápida mineralização post-mortem.

A matéria orgânica quando degradada libera íons fosfato juntamente com H₂S e HS⁻ que em um ambiente fechado rebaixam o pH e possibilitam a precipitação de apatita ou fosfato férrico (FIGURA 14; BRIGGS et al., 1993). A fosfatização ocorre próximo a superfície (fase inicial da diagênese) em lugares de baixa taxa de sedimentação e sob diferentes condições redox, incluindo ambientes óxicos e subóxicos (Figura 14). A forte estratificação redox pode favorecer o enriquecimento de PO₄ abaixo do limite subóxico-anóxico. Esteiras microbianas com reações estratificadas e heterotróficas criam gradientes condutivos de pH que contribuem para a precipitação de apatita (MUSCENTE; HAWKING; XIAO, 2014; GUERIAU et al., 2020).

Geralmente esse processo está associado a cimentos carbonáticos, por causa da afinidade com os íons cálcio. Esse equilíbrio é controlado pela degradação induzida pelo pH que afeta a concentração dissolvida de carbonato e fosfato, apesar dos fatores cinéticos geralmente favorecerem a precipitação de calcita. Em ambiente aberto produtos microbianos, CO₂ e H₂S, escapam e o pH fica alcalino favorecendo o CaCO₃. Em ambiente fechado e anóxico a queda pronunciada de Ph (abaixo de 7) resulta na precipitação de apatita, mas esse é um processo geralmente localizado que depende da carcaça. Sendo comum também a intercalação de eventos fosfáticos e calcíticos nos fósseis (BRIGGS et al., 1993; BRIGGS; WILBY, 1996; POULTON et al., 1998).

2.3.2.6 *Carbono*

Diferente dos demais minerais que cimentam e preservam os fósseis. Geralmente ligado a sedimento fino, o carbono orgânico original (lignina, celulose, quitina e queratina) permanece, formando compressões carbonosas, enquanto há perda gradual dos elementos voláteis como o oxigênio, hidrogênio e nitrogênio. Nesse processo há mudança na composição original e o que se preserva, em cutículas bidimensionais no acamamento ou em concreção, são microestruturas do conteúdo extracelular de partes moles (BUTTERFIELD, 1990; MEDEIROS, 2010).

A incarbonização é função da fragilidade química dependendo de vários fatores para preservação, visto que mais de 99,9% do carbono reduzido da matéria orgânica retorna imediatamente ao ciclo do carbono ativo. Diante disso, Butterfield (1990) define uma ordem preferencial de preservação das moléculas orgânicas, que depende diretamente do tipo do organismo e do tipo do tecido que se degrada, segundo ele, diferentes constituintes e ligações facilitam a degradação, por isso, a ordem de maior preservação é polímeros > compostos alifáticos (esporopoleína) ou poliaromáticos (lignina) > polímeros formados por diferentes monômeros (melaninas) ou diferentes ligações > complexos macromoleculares > complexos com ligações covalentes (queratina, colágeno, esclerotina, querogênio). Mesmo assim, o mesmo artigo, afirma que a maioria dos filos invertebrados desenvolvem cutículas recalcitrantes ou outros integumentos extracelulares com potencial preservacional.

Vários autores abordam os fatores necessários para esse tipo de preservação e semelhante à piritização – processo que pode ocorrer concomitante (Figura 15) – durante os primeiros estágios da eogênese é preciso ter uma combinação de anoxia, pouca ou nenhuma bioturbação, redução sulfatada bacteriana, isolamento e trocas estáveis entre carcaça e sedimento (Figura 14; BUTTERFIELD, 1990; BUTTERFIELD; HARVEY, 2012; CAI et al., 2012; SCHIFFBAUER et al., 2014). A morte do organismo libera uma série de enzimas digestivas e autolisinas, mas também taninos e ácidos húmicos com atividades antienzimáticas (BUTTERFIELD, 1990), ambos necessários na criação de microambiente que levará à preservação, segundo o equilíbrio decomposição-manutenção da matéria orgânica pode haver melhor ou pior preservação. Assim como atividades químicas de íons ferro e argilominerais são capazes de adsorver enzimas digestivas e de criar cutículas de proteção e isolamento do C orgânico (BUTTERFIELD, 1990; SCHIFFBAUER et al., 2014).

A volatilização dessas películas carbonosas continua com a evolução diagenética, a certas temperaturas pode haver a querogenização, produção de petróleo e gás e liberação de CO₂ (Figura 14). Pode haver transformação do carbono orgânico amorfo para grafita em compressões carbonosas preservadas em rochas metamórficas de baixo grau em fácies xisto azul e xisto verde (BUTTERFIELD; BALTHASAR; WILSON, 2007; CAI et al., 2012; GALVEZ et al., 2012).

2.4 PALEOMETRIA

Dada a gama de processos diagenéticos que podem alterar e mascarar um fóssil e conseqüentemente gerar equívocos nas interpretações paleoambientais, paleoecológicas e

evolutivas, as últimas décadas têm sido marcadas pelo constante aumento do uso de técnicas de alta resolução pouco ou não destrutivas na investigação paleontológica (GOMES et al., 2019). Essa revolução metodológica, conhecida por paleometria, consiste na aplicação de equipamentos de física e química no imageamento virtual e mapeamento composicional (fases minerais ou isotópicas) de organismos fossilizados e no modelamento de processos paleobiológicos. Essa metodologia, abarca várias escalas, desde o afloramento na prospecção geofísica de depósitos fossilíferos, até micro e nanoescala utilizando microtomógrafos, espectrômetros, microscópios eletrônicos etc. (RIQUELME; RUVALCABA-SIL; ALVARADO-ORTEGA, 2009; GOMES et al., 2019).

Assim, a paleometria elevou o nível de sofisticação ao gerar acurados dados qualitativos e quantitativos de morfologia e composição dos espécimes e da rocha. A partir da aplicação de um equipamento, ou da combinação deles, é possível diferenciar aspectos originais do organismo dos efeitos bioestratinômicos e diagenéticos, assim como diagnosticar pseudofósseis e atestar biogenicidade dentro e fora do planeta. De maneira semelhante, também tem revolucionado a sistemática de alguns grupos, principalmente aqueles relacionados com a origem da vida e ao Reino Metazoa, auxiliando a desvendar cada vez mais o processo de fossilização e as mudanças geoquímicas e ambientais do passado (DELGADO et al., 2014; GOMES et al., 2019).

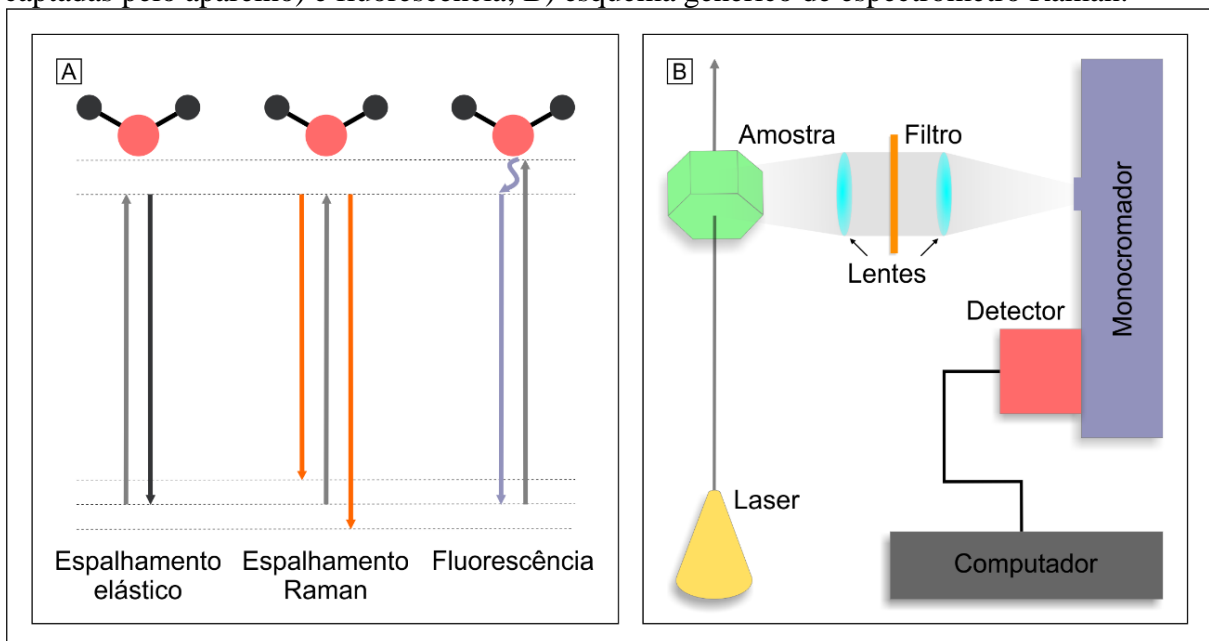
Além disso, essa área do conhecimento se preocupa com o desenvolvimento, inovação e melhoramento das técnicas e cada vez mais tem contribuído no aprimoramento de áreas como astrobiologia, paleobiologia, geobiologia, arqueometria, antropologia física e ciências forenses (RIQUELME; RUVALCABA-SIL; ALVARADO-ORTEGA, 2009). Logo, como ciência, a paleontologia não depende mais apenas de interpretações descritivas e comparativas básicas, já que envolve experimentação e métodos modernos, integra conhecimento de diversas áreas e conta com uma abordagem fortemente sistêmica (GOMES et al., 2019).

Em relação à fossildiagênese, várias técnicas complementares têm sido utilizadas para decifrar os processos diagenéticos, atestar biogenicidade de fósseis e criar modelos tafonômicos. Para resolver essas questões, a microtomografia, a microscopia eletrônica de varredura com espectrômetro de energia dispersiva acoplado, a espectroscopia Raman e a fluorescência de raio-X são amplamente utilizadas em conjunto devido às diferentes resoluções espaciais e espectrais (PAN; HU; ZHAO, 2018).

2.4.1 Espectroscopia de espalhamento Raman

Essa técnica fotônica de espectroscopia vibracional diferencia as moléculas pelo espalhamento específico de energia conhecido como espalhamento Raman. Ocorre quando as moléculas são excitadas por uma fonte externa que em parte é absorvida e o restante é refletido em energia elástica e inelástica (Figura 16A). Essa energia inelástica resultante da composição, vibração, rotação e trocas eletrônicas é específica ao arranjo molecular (MCCREERY, 2000; POPP; KIEFER, 2006; DIETZEK et al., 2010). Uma vez que a amostra é excitada por uma fonte laser monocromática (do Ultravioleta ao Infravermelho com várias intensidades) a energia do espalhamento resultante é captada e separada por lentes e filtros, distinguida com eficácia do espalhamento elástico por um monocromador e reconhecida pelo detector que mede a composição molecular qualitativa e quantitativa (Figura 16B; MCCREERY, 2000; POPP; KIEFER, 2006).

Figura 16 - Modelo de espectrometria Raman. A) Representação dos efeitos da energia incidente sobre moléculas genéricas produzindo espalhamento elástico, inelástico (Raman captadas pelo aparelho) e fluorescência; B) esquema genérico de espectrômetro Raman.



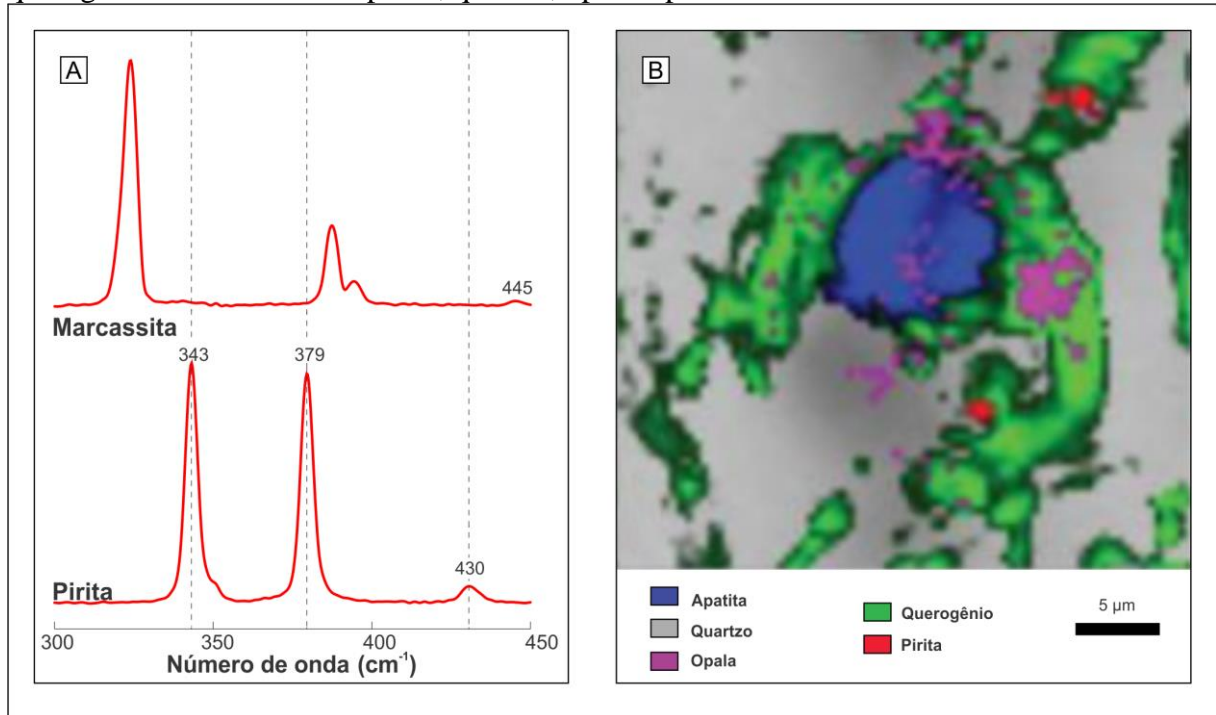
Fonte – A) modificado de Auner et al. (2018); B) modificado de McCreery (2000) e Popp e Kiefer (2006).

O princípio básico é a interação da energia incidente com as características elementares e moleculares específicas a cada tipo de matéria, resultando em energia absorvida, que pode ser medida usando um equipamento de FT-IR (*Fourier transformed-Infrared*) e em radiação espalhada, cuja intensidade é captada pela espectroscopia Raman

(MCCREERY, 2000; FARIA et al., 2002). Assim, cada molécula medida por essa espectroscopia resulta em um comprimento de onda com picos de intensidade específicos que refletem a interação entre os elementos ligados, as vibrações moleculares e variações eletrônicas (MCCREERY, 2000). Como a técnica é internacionalmente utilizada, os espectros específicos são armazenados no banco de dados do RRUFF e servem como comparativo para as análises.

Para exemplificar o potencial da espectroscopia Raman, pode-se citar o exemplo de moléculas de FeS_2 que através da resposta Raman é possível distinguir pirita de seu polimorfo marcassita (BRYANT; PASTERIS; FIKE, 2018), pois apesar de serem formadas pelos mesmos elementos, a coordenação e hábito (cúbico e ortorrômbico, respectivamente) refletem diferentes picos e intensidades (Figura 17A), das quais se pode extrair informações quantitativas e parâmetros comparativos. Além disso, quando aplicada a uma área, a espectroscopia Raman é capaz de avaliar a distribuição das moléculas na amostra, com grande potencial em estudos petrográficos e paleontológicos ao gerar mapas composicionais de fases minerais e orgânicas, como no exemplo B da figura 17 (FOUCHER et al., 2019).

Figura 17 – Exemplos dos produtos gerados por espectroscopia Raman: A) Linhas espectrais de FeS₂ os diferentes picos de intensidade diferenciam os polimorfos marcassita e pirita; B) Mapa composicional de lâmina com microfóssil e resíduos inorgânicos, distribuição do querogênio e dos minerais apatita, quartzo, opala e pirita.



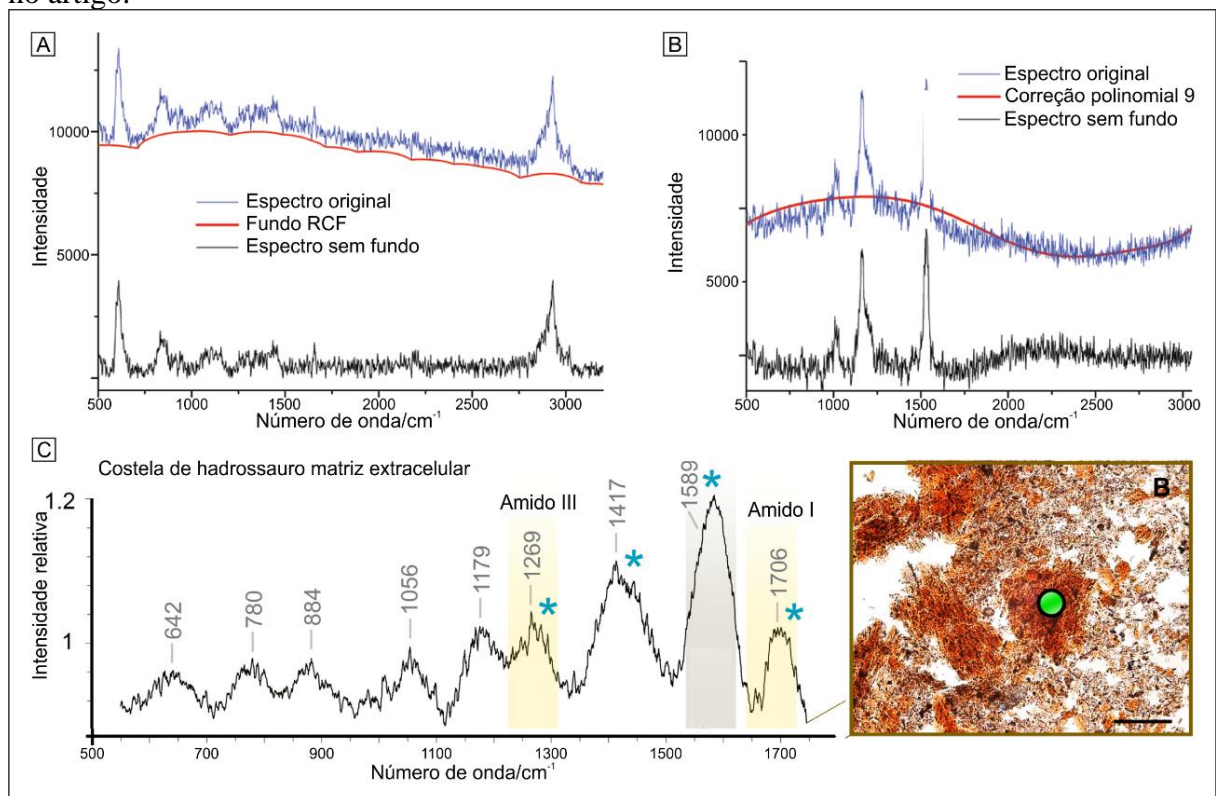
Fonte – A) Modificado de Bryant, Pasteris e Fike (2018); B) Modificado de Foucher et al. (2019).

Como o efeito Raman tem baixa intensidade e baixa probabilidade de reflexão há interferência do espalhamento elástico e de fluorescência (Figura 18A e B), uma das respostas da excitação de elétrons) que são mais intensos e reduz a detecção de componentes em poucas quantidades (MCCREERY, 2000). Assim uma série de dispositivos, técnicas secundárias e fontes são empregadas no aprimoramento da Espectroscopia Raman. Para se evitar a fluorescência, muito comum em amostras de tecido orgânico, é possível utilizar o do FT-Raman (*Fourier transformed-Raman scattering*) ou um laser oscilando no infravermelho proximal (POPP; KIEFER, 2006). Ainda assim, a espectroscopia Raman básica tem resolução de até 1 micrômetro, registrando frequências até mesmo a 400 cm⁻¹, cujos lasers com diferentes intensidades 632,8 nm (de He-Ne) 457,9 nm, 488 nm e 514,5 nm (de Ar), 780 (laser semiconductor) e 1064 nm (laser de Nd⁺ -YAG) podem ser trocados dependendo do objeto de pesquisa (FARIA; AFONSO; EDWARDS, 2002; POPP; KIEFER, 2006).

Por vezes, as amostras biológicas e paleontológicas requerem uma maior atenção na hora de extrair os dados ou mesmo tratá-los, já que, por exemplo folhas e matéria orgânica, ao

serem excitados liberam fluorescência que mascara o sinal Raman, elevando ou se sobrepondo aos picos de interesse ou mesmo inclinando parte ou todo o espectro medido (POPP; KIEFER, 2006). Outro efeito indesejado é o da luminescência, comum também em amostras orgânicas, que quando muito intensa afeta o filtro de interferência de borda e resulta em um artefato instrumental produzindo ondas quase-periódicas de alta frequência com bandas largas cuja oscilação pode interferir no espectro Raman (Figura 18C). Alleon et al. (2020) descrevem a dificuldade de se trabalhar com esse efeito e suscitam artigos que o desconsideram e utilizam esses picos de luminescência como sinais composicionais. Por causa desses efeitos é preciso ter muito cuidado com dados Raman e alguns dispositivos secundários e tratamentos manuais ou automatizados podem ajudar como a subtração da linha de base, o *Rolling-Circle filter* (RCF; Figura 18A) ou o algoritmo inteligente de correção de fundo (MATOUSEK; TOWERIE; PARKER, 2002; HUANG et al., 2009; ZHANG et al., 2009).

Figura 18 – Exemplos de fluorescência e luminescência. A) efeito da luminescência que eleva e inclina o sinal Raman, correção pelo RCF e sinal corrigido; B) efeito sinuoso da fluorescência, correção polinomial e sinal corrigido; C) efeito da luminescência após a correção, bandas largas que oscilam foram assinaladas como resposta Raman erroneamente no artigo.



Fonte - A e B) modificado Huang et al. (2009) e C) modificado de Fabbri et al. (2020).

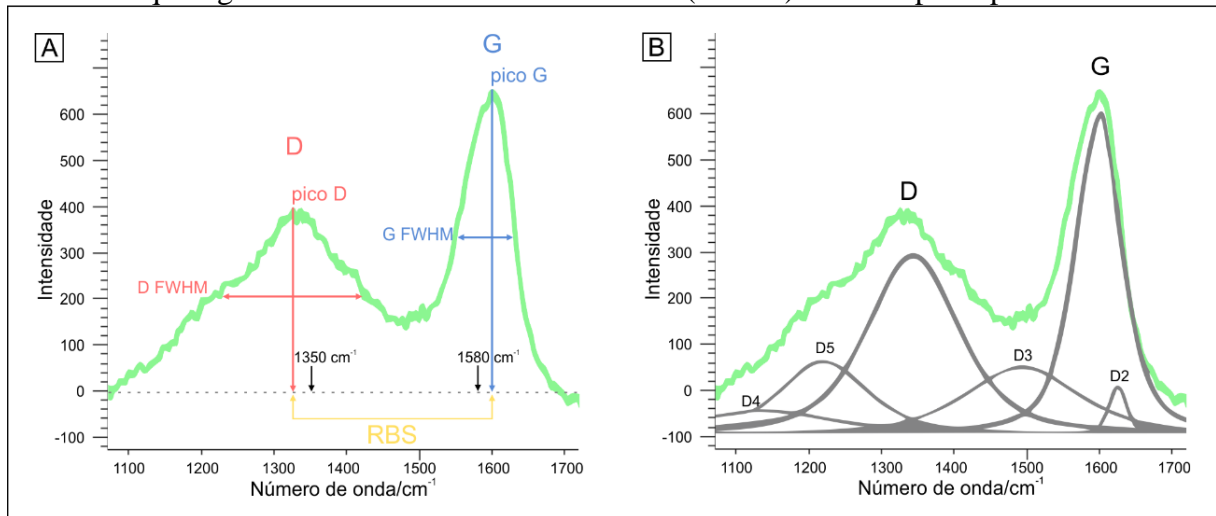
Por sua sensibilidade, facilidade de implementação, aplicação em sólidos, líquidos e gases sem necessidade de preparação ou destruição das amostras esta é uma técnica amplamente utilizada em pesquisa e na indústria em áreas da física, química orgânica e inorgânica, geologia, biologia, astronomia, medicina e arqueologia (FARIA; AFONSO; EDWARDS, 2002; DIETZEK et al., 2010). Na paleontologia, a espectroscopia Raman tem grande aplicação para verificar a biogenicidade, utilizada, por exemplo, por Schopf et al. (2005) para atestar a origem biológica de estruturas permineralizadas pré-cambrianas e por Cui et al. (2014) em esponjas cambrianas a fim conseguir distingui-las de material algálico. Tendo aplicações também na paleontologia de vertebrados para verificar a alteração diagenética em ossos (THOMAS et al., 2007).

2.4.1.1 *Espectroscopia Raman em moléculas orgânicas*

Nas geociências, a investigação Raman de materiais orgânicos é capaz de angariar relevantes dados qualitativos e quantitativos sobre maturação orgânica e de grau metamórfico através da análise das bandas de querogênio (GUEDES et al. 2010; BEYESSAC; LAZZERI, 2012; GHOSH, et al., 2018; KHATIBI et al. 2018), sendo considerada por Foucher (2019) a melhor técnica para investigar C em amostras geológicas.

Esses picos característicos de moléculas contendo C (Figura 19) refletem o nível de organização de compostos orgânicos e grafita e são reconhecidos como banda G (padrão $\sim 1580\text{cm}^{-1}$, banda da grafita, maior ordenamento das moléculas) e banda D (padrão $\sim 1350\text{cm}^{-1}$, banda desordenada, carbono amorfo), havendo também bandas D menores conforme o nível de desorganização (D2-D5, Figura 19 B). Logo quanto mais largas são a banda D e bandas D2-D5, maior é o grau de desorganização do composto orgânico, pois reflete a alta quantidade de heteroátomos (H, N, O) nas cadeias de C e baixa aromatização. De maneira inversa, quanto mais intensa e menos larga a banda G for maior é a organização da molécula que marca um alto grau de cristalização e perfeição mineral da grafita (MARSHALL et al., 2007; GUEDES et al. 2010; BEYESSAC; LAZZERI, 2012; GHOSH, et al., 2018; KHATIBI et al. 2018; ALLEON et al., 2020).

Figura 19 – Características espectrais do querogênio em um sinal genérico. A) espectro não deconvolvido identificando as duas bandas principais D e G e as respectivas medidas de pico, largura da metade da altura (FWHM) e distância entre os picos (RBS); B) deconvolução das bandas do querogênio e efeito das bandas adicionais (D2-D5) sobre as principais.



Fonte – Modificado de Henry et al. (2019b)

Por causa de interferências da fluorescência e luminescência e divergências nos procedimentos experimentais, Henry et al. (2018) propõem uma série metodologias para evitar erros e más interpretações. Esses autores apontam que a espectroscopia Raman deve ser executada utilizando o laser com a maior potência e o maior comprimento de onda possível que não danifique a amostra, tendo cuidado com o número e tempo de acumulações, quanto ao tratamento dos dados não se deve fazer a deconvolução (tratamento matemático que separa as bandas D adicionais, Figura 19 B), sendo preferível realizar o *smoothing* e a subtração da linha de base não linear. Somente após isso é possível extrair dados quantitativos para análise de compostos carbonáceos.

Portanto, a partir do tratamento, uma série de medições e comparações podem ser feitas com essas bandas como os parâmetros (Figura 19A; HENRY et al., 2019a): picos D e G; o desvio desses picos em relação ao valor normal; os valores de largura/meia altura das bandas D e G (*Full Width at Half Maximum* – FWHM); razão entre as largura/meia altura (Razão D/G); grau de separação das bandas (*Raman Bands Separation* – RBS) etc. (BEYESSAC & LAZZERI, 2012; MCNEIL et al. 2015; HENRY et al., 2018; 2019a; 2019b). Henry et al. (2019a) apontam G FWHM é o melhor parâmetro Raman para análise de maturação orgânica, enquanto McNeil et al. (2015) discutindo a evolução termal em testas aglutinantes de foraminíferos assinalam o uso da relação da fluorescência com as bandas, o desvio da G e D, a largura de D e a razão D/G para marcar a janela de maturação. Assim a

paleometria, através da espectroscopia Raman de fósseis e rochas, é capaz de obter dados quantitativos com enorme relevância para o entendimento da diagênese e evolução térmica.

3 RESULTADOS

As bibliografias anteriormente publicadas sobre os mesmos casulos se mostraram uma rica fonte de dados descritivos e paleométricos (compilados no Quadro 1) e por isso, as medidas, descrições e resultados composicionais e estruturais assim como as interpretações inéditas, integram esse trabalho.

Quadro 1 - Resumo das publicações anteriores sobre os casulos de inseto do LSMI, compilando as descrições, medições, dados paleométricos e inferências taxonômicas, paleoecológicas, paleoambientais, e tafonômicas obtidas.


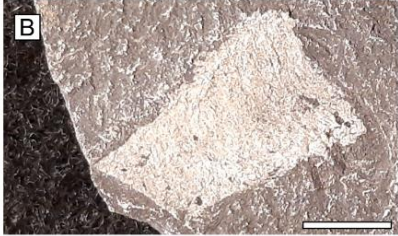

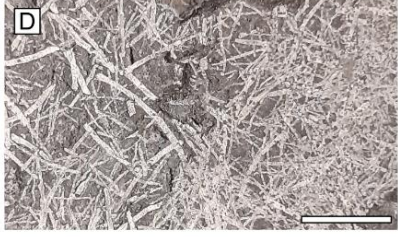
Publicação	Objetivos/ quantidade de amostras	ANÁLISE DESCRITIVA		ANÁLISE PALEOMÉTRICA		INFERÊNCIAS	
		Descrição	Altura (cm)/ média (cm)	Largura (cm)/ média (cm)	Equipamento	Resultados	
MOURO, 2013	Descrição 42 amostras	Estruturas triangulares formadas por pequenos fragmentos horizontais contendo fragmentos de vegetais, dentes e espinhos de peixes, escolecondontes, linguliformes	0,674-5,0	0,513-1,9	MEV-EDS	Si, Al, K, C, S e Na	Sem evidência de espículas ou poros não há como atestar como paleoporífero, provavelmente se trata de casulo de inseto
MOURO et al., 2016	Descrição e paleometria 160 amostras	Composto por tiras finas, esbranquiçadas firmemente unidas transversalmente contendo fragmentos vegetais de vários tamanhos e outros restos: dentes e espinhos de peixes, escolecondontes, espículas e insetos	1,3-5,2 2,95	0,7-2,5 1,41	ESEM-EDS	S e Ca Aluminossilicatos recobrem a seda	Casulo de Trichoptera mais antigo, pouca organização e seletividade construtiva baixa são características primitivas, origem do grupo em ambiente marinho subtidal
MOURO, 2017	Distribuição e paleoecologia 100 amostras	47 organismos inteiros e 53 fragmentados, são paraautóctones					As larvas podiam formar seus casulos em lagos e rios próximos ao fiorde, sendo transportados para o fundo, casulos ocupados se reordenariam e se abrigariam nas esponjas, os vazios se fragmentariam
SIDOSKI, 2019	Descrição e tafonomia 59 amostras	Túbulos cônicos com tiras transversais de borda lisa, abertura maior formada por uma dobra mais rígida que se mantém mesmo com o soterramento	1,1-6,9 3,88	maior 0,3-2,8 1,24 menor 0,1-0,8 0,46	EDS	Tiras de Si, Al e O fragmentos de folhas de C e O	O formato cônico poderia ajudar na circulação interna de água, habitava rios e acabaram sendo transportados, o material não era selecionado e poderia ter sido aderido depois. O fóssil sofreu achatamento pelo soterramento
MOURO et al., 2020	Diagênese						As condições de preservação são específicas cada espécie do Folhelho Lontras, contudo é preciso aprimorar os dados Raman dos casulos para definir a fossilização

Fonte – Do autor (2021)

3.1 RESULTADOS DESCRITIVOS

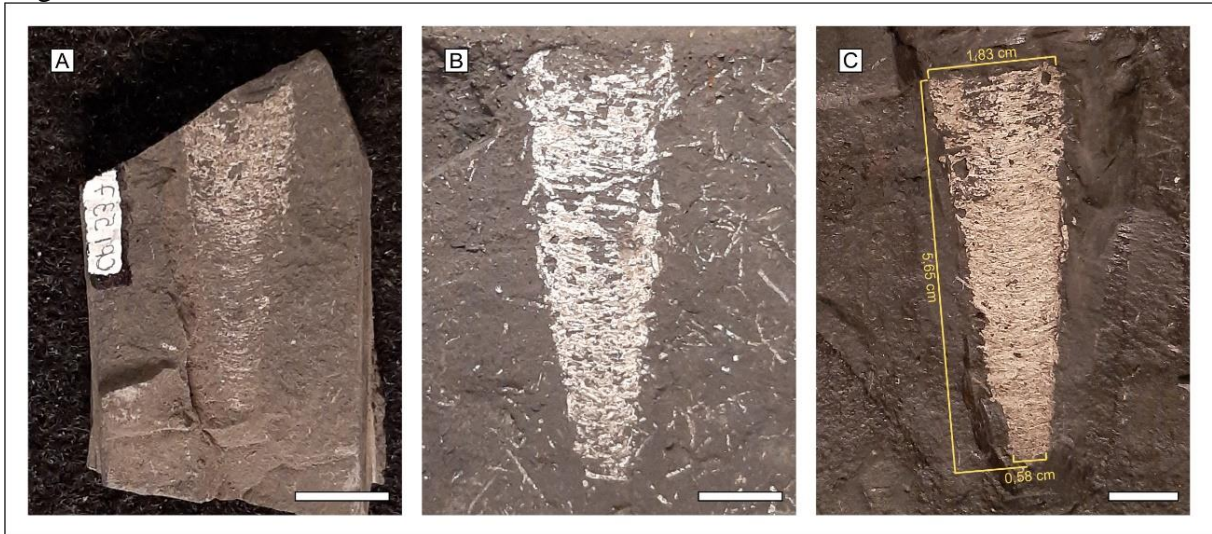
A análise descritiva levou em consideração os fatores tafonômicos e características taxonômicas. Considerando a integralidade das amostras foram definidas quatro classes tafonômicas T1 - Inteiros, T2 – Fragmentados delimitados, T3 – Fragmentos não delimitados e T4 – tiras soltas (Quadro 2). Visando entender possíveis mudanças bioestratinômicas fez-se uma análise sobre o grau de preservação das tiras (baixo, médio e alto, Figura 20) e seu arranjo nos fósseis. Critério esse dado pela qualidade visual do material sendo possível delimitar o fóssil e as tiras como alto; médio em que os limites são fracamente marcados ou as tiras parcialmente não aparecem e baixo quando o corpo ou grande parte das tiras são de difícil delimitação. Considerando o estado de preservação, foi utilizado T1 para a descrição e as demais classes auxiliaram para balizar as inferências paleoecológicas e tafonômicas.

Quadro 2 – Classificação pela integralidade das amostras, definição, quantidade, grau geral de preservação e exemplos das classes de Inteiros (T1), Fragmentados (T2), Fragmentos (T3) e Tiras Soltas (T4). Exemplos: A) CPI1621; B) CPE8117; C) CPI4984; D) CPI5805, escalas 1 cm.

Classe	Definição	Quantidade de amostras	Grau de preservação	Exemplo
INTEIROS T1	Espécimes inteiros, ambas as extremidades reconhecíveis	27	Alto a médio	
FRAGMENTADOS T2	Espécimes parciais, uma das extremidades reconhecível pouco ou médio fraturamento na coleta	102	Médio a alto	
FRAGMENTOS T3	Partes de espécimes difícil reconhecer qual porção representa fóssil alto fraturamento na coleta	211	Médio	
TIRAS SOLTAS T4	Estruturas filiformes soltas casulos abertos formando nuvens de tiras brancas	3	Alto a médio	

Fonte – Do autor (2021).

Figura 20 – Comparação entre os três graus de preservação: A) baixo (CPI537); B) médio (CPI5039); C) alto (CPI394), representação de como foram extraídas as medidas de altura e larguras maior e menor, escalas 1 cm.



Fonte – Do autor (2021).

Apenas 7,78% das amostras de casulo foram consideradas completas (T1), com as medidas apresentadas na (Tabela 2) cujas alturas variam entre 1,64 e 5,78 cm, média de 3,46 cm. Já a largura maior varia de 0,61 a 1,83 cm (média de 1,21 cm) e a largura menor com variação de 0,05 e 0,72 cm (média de 0,26 cm). Outros 29,73% das amostras compõem a classe T2, mensuradas em altura, largura maior e largura menor (Tabela 3). Os demais 61,51% das amostras foram consideradas fragmentos de casulos (T3) ou tiras soltas, sendo a T4 composta por apenas três (0,88%) exemplares de nuvens randômicas de tiras soltas para fins de comparação, uma vez que, essas estruturas associadas ou não aos espécimes de casulos são quase constantes em vários níveis do LSMI.

Tabela 2 - Medidas da população total do grupo T1, com a altura, larguras maior e menor, em cm e a classificação por tamanho utilizando a mediana da altura.

AMOSTRA	ALTURA	LARGURA MAIOR	LARGURA MENOR	TAMANHO
CPI523	2,2519	0,8923	0,4549	pequeno
CPE3096	3,1581	1,0596	0,3846	pequeno
CPE3121	4,3295	1,6316	0,3021	grande
CPE3147	1,7959	0,714	0,2414	pequeno
CPE3195	2,5151	1,197	0,0508	pequeno
CPE3205	2,6654	0,6153	0,2808	pequeno
CPE5917	2,9699	1,1881	0,1958	pequeno
CPE5917	2,4218	1,1498	0,262	pequeno
CPE5917	3,1486	1,263	0,3118	pequeno

CPE5919	2,9858	1,1975	0,1603	pequeno
CPE5919	2,4375	0,7316	0,108	pequeno
CPE6313	3,7842	0,8882	0,1074	grande
CPE7812	4,7925	1,1081	0,1307	grande
CPE8003	2,9241	1,2929	0,0732	pequeno
CPI1189	1,6443	0,6577	0,0918	pequeno
CPI1258	2,2049	0,8381	0,1363	pequeno
CPI1292	3,695	1,307	0,188	grande
CPI1299	1,9219	0,9013	0,2375	pequeno
CPI1621	4,8476	1,7989	0,7206	grande
CPI1762	3,6538	1,3946	0,1623	grande
CPI3828	4,1192	1,5883	0,2923	grande
CPI394	5,652	1,832	0,583	grande
CPI5038	4,7502	1,6032	0,4866	grande
CPI5039	5,2286	1,6756	0,5143	grande
CPI5228	5,785	1,737	0,411	grande
CPI537	3,2853	1,1637	0,2431	grande
CPI7457	4,4894	1,2878	0,1029	grande
MÉDIA	3,461	1,212	0,268	
MEDIANA	3,158	1,197	0,241	
DESVIO	1,197	0,360	0,170	TOTAL 27
MÍNIMO	1,644	0,615	0,051	Grandes 13
MÁXIMO	5,785	1,832	0,721	Pequenos 14

Fonte – Do autor (2021).

Tabela 3 - Medidas de altura, larguras maior e menor gerais da população do grupo T2.

CASULOS FRAGMENTADOS			TOTAL 102
T2	ALTURA	LARGURA MAIOR	LARGURA MENOR
MÉDIA	2,869	1,234	0,453
MEDIANA	2,749	1,211	0,274
DESVIO	0,867	0,334	0,385
MÍNIMO	1,341	0,500	0,060
MÁXIMO	6,985	2,156	1,738

Fonte – Do autor (2021).

Cerca de 91% das amostras descritas compreende casulos fragmentados ou fragmentos (T2 e T3, Quadro 2). Em ambos os casos predominam amostras fissuradas ou partidas devido à coleta (91,17 % de T2 e 95,2% de T3), sendo bem rara a comprovação de preservação de estruturas casulares fragmentadas antes ou durante o soterramento (19 amostras). A classe T2 é marcada por uma maior quantidade de extremidades menores do

que maiores. Por outro lado, tanto em T1 quanto em T2, foi percebido uma tendência crescente de melhor preservação da extremidade menor para a maior (Figura 21C).

Por causa disso, foram medidas as espessuras das tiras esbranquiçadas de alguns representantes das quatro classes, o que resultou em medidas que variam de 0,013 a 0,107 mm (média 0,048 mm; Tabela 4). Essas estruturas foram medidas em diferentes graus de preservação (baixo, médio e alto) e em diferentes porções dos casulos, sem haver uma tendência crescente, ou seja, tiras maiores e menores se integram firmemente em todas as regiões do casulo para manter sua integridade. De maneira geral os espécimes se encontram em um estado preservação alto (46%) a médio (40%), em que há uma tendência a se preservar como T1 ou como T4. Contudo, há um certo padrão de preservação baseado na densidade de tiras seja na extremidade menor ou na porção central próxima a extremidade maior, onde a larva de Trichoptera estaria alojada, há uma tendência de menor preservação (figura 21).

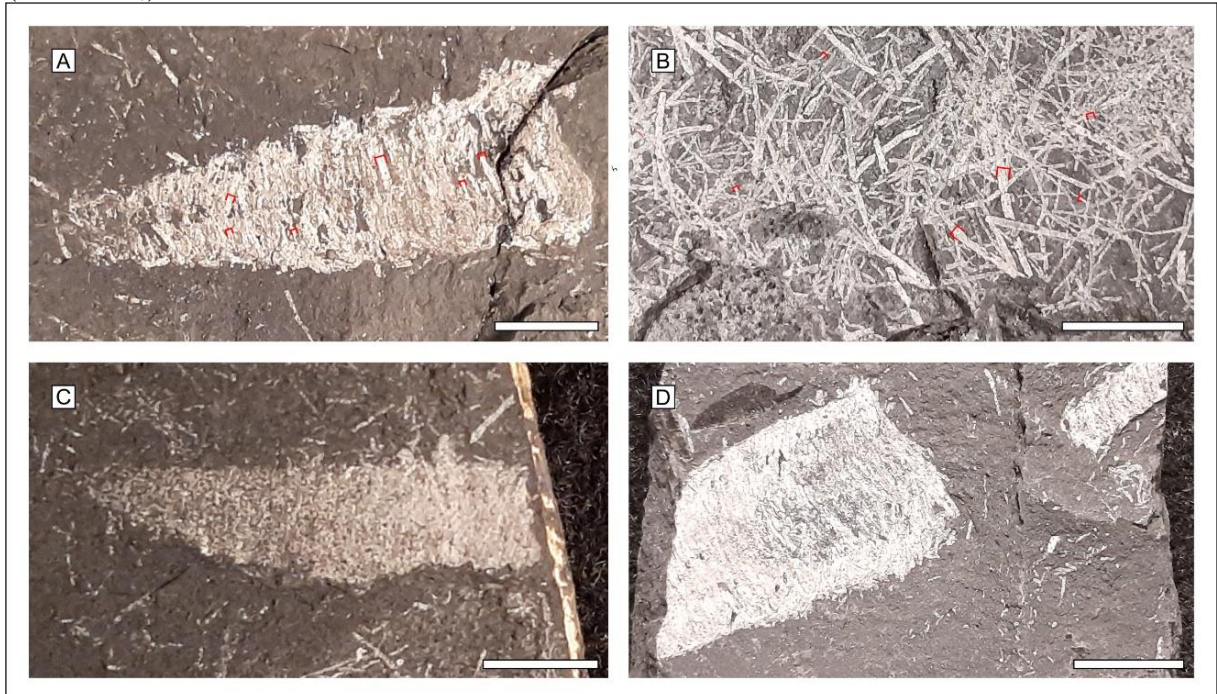
Tabela 4 – Medidas de espessura de tiras soltas e em casulos de variados estados de preservação, medidas gerais totais, em comparação com os casulos e tiras soltas.

CASULOS					TIRAS SOLTAS	
CPI5798	CPI5797		CPI 5038	CPI1621	CPI5805	CPI5268
0,0622	0,0234	0,0462	0,075	0,0535	0,0225	0,0588
0,0561	0,0351	0,0688	0,026	0,0228	0,027	0,0563
0,0604	0,0187	0,07191	0,0766	0,0414	0,0887	0,0354
0,0559	0,0278	0,0667	0,0304	0,0449	0,0173	0,1079
0,0624	0,0139	0,0566	0,0306	0,0443	0,0535	0,0357
0,0624	0,0711	0,0757	0,0567	0,0337	0,0317	0,0356

TOTAL		CASULOS		TIRAS SOLTAS	
MÉDIA	0,0486	MÉDIA	0,04904	MÉDIA	0,047533
MEDIANA	0,0499	MEDIANA	0,0547	MEDIANA	0,03565
DESVIO	0,214	DESVIO	0,018987	DESVIO	0,027338
MÍNIMO	0,0139	MÍNIMO	0,0139	MÍNIMO	0,0173
MÁXIMO	0,1079	MÁXIMO	0,0766	MÁXIMO	0,1079

Fonte – Do autor (2021).

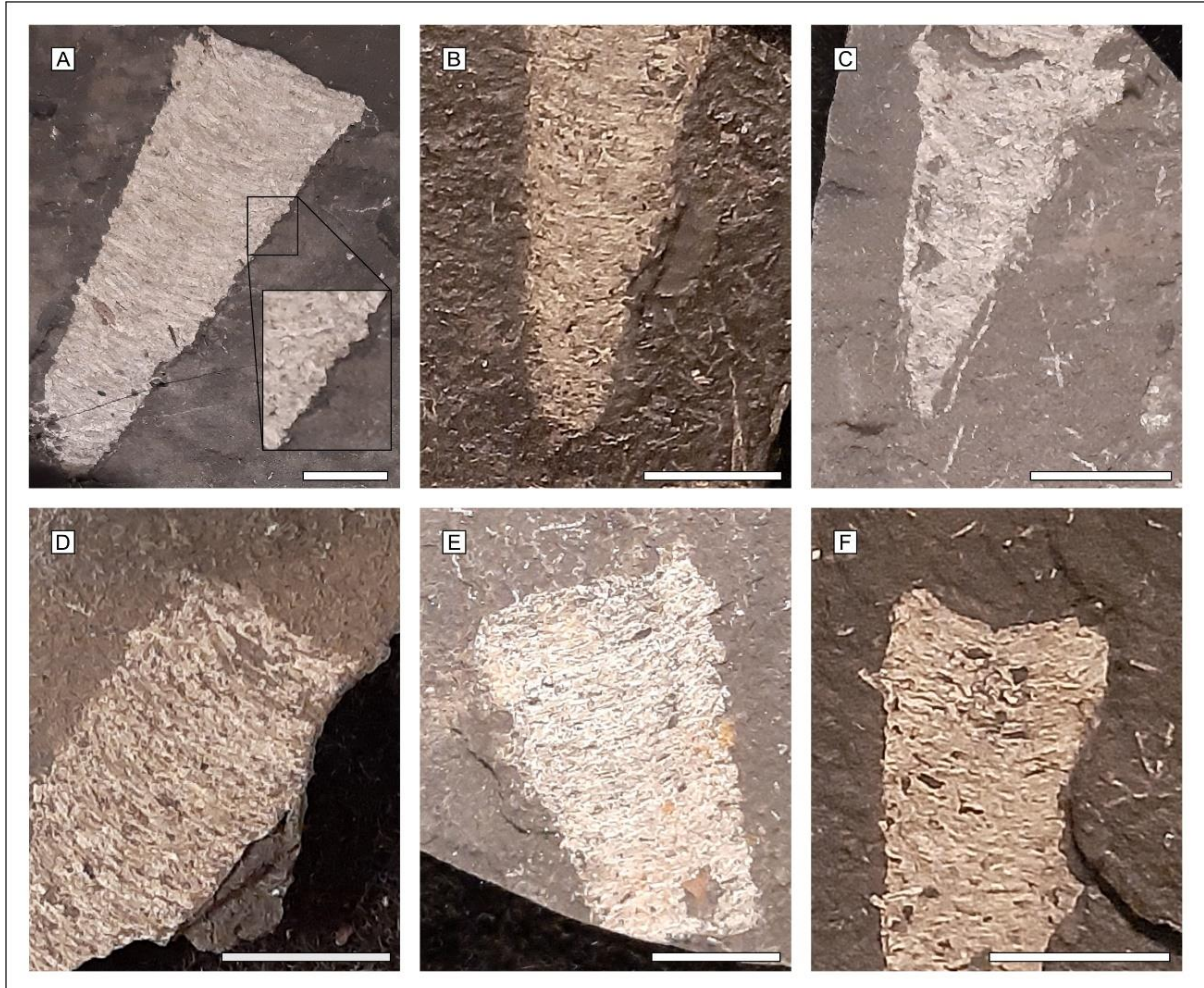
Figura 21 - A-B) Exemplos das medições de espessura das tiras, A) nos casulos inteiros (CPI5038) e em B) tiras soltas (CPI5805); C-D) Exemplos de preservação diferencial de tiras: C) aumento do grau de preservação da extremidade menor para a maior (CPE3099); D) aumento do grau de preservação do meio para as bordas, próximo à abertura maior (CPE6313,) escalas 1 cm.



Fonte – Do autor (2021)

Sabe-se que os casulos larvais de Trichoptera do LSMI são estruturas brancas triangulares paralelas ao acamamento (MOURO, 2013, MOURO et al., 2016), as laterais têm aparência rugosa mesmo quando bem preservadas (Figura 22A, SIDOSKI, 2019). A extremidade maior, (Figura 22D-F), se apresenta reta, levemente convexa ou ainda com uma depressão côncava no meio, já a extremidade menor, (Figura 22B-C), pode se encerrar em uma ponta arredondada ou se afilar progressivamente. Portanto, essas características remetem fortemente a um formato cônico que sofreu achatamento *post mortem* como descrito por Sidoski (2019).

Figura 22 – Exemplos de casulos larvais de Trichoptera do LSMI. A) exemplar muito bem preservado e detalhe da rugosidade lateral (CPI5798); B) exemplo de extremidade inferior com fechamento arredondado (CPI3141); C) afilamento progressivo da extremidade menor do casulo (CPI1762); D-F) Exemplos de extremidade maior: D) reta (CPI530); E) convexa (CPE6153) e F) côncava (CPE3163). Escalas 1cm.



Fonte – Do autor (2021).

Há uma distribuição igualitária de indivíduos grandes e pequenos (Tabela 2), dada pelos organismos observados na T1 com altura média de 3,46 cm, (Quadro 3), porém a literatura relata uma maior amplitude com o menor indivíduo apontado por Mouro (2013) com altura de 0,67 cm e o maior com 6,9 cm dado por Sidoski (2019). A altura pode ser considerada uma medida com menor distorção tafonômica do que as larguras que variam entre 0,3-2,8 cm (largura maior; SIDOSKI, 2019) e 0,05-0,8 cm (largura menor; este trabalho e SIDOSKI, 2019).

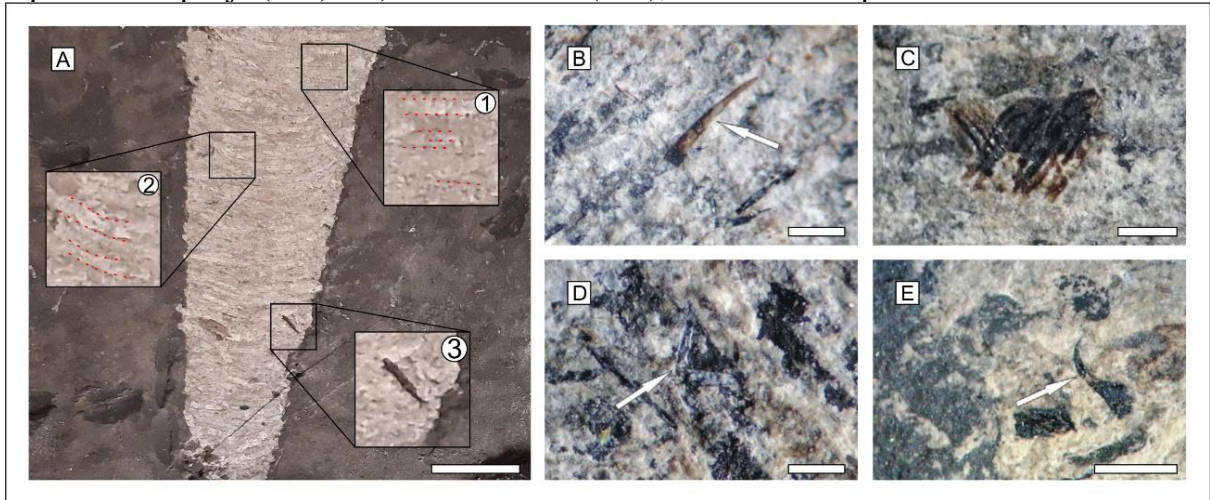
Quadro 3 - Resumo das medidas gerais das maiores e menores alturas e larguras e respectivas médias dos casulos do LSMI, por Mouro (2013), Mouro et al. (2016), Sidoski (2019) e este trabalho (T1).

Publicação	ALTURA		LARGURA			
	variação (cm)	média (cm)	variação (cm)		média (cm)	
MOURO, 2013	0,674-5,0		0,513-1,9			
MOURO et al., 2016	1,3-5,2	2,9	0,7-2,5		1,41	
SIDOSKI, 2019	1,1-6,9	3,88	maior 0,3-2,8	menor 0,1-0,8	maior 1,24	menor 0,46
Este trabalho	1,64-5,78	3,46	maior 0,61-1,83	menor 0,51-0,72	maior 1,21	menor 0,68

Fonte – Do autor (2021).

Internamente, são formadas por seda em tiras paralelas esbranquiçadas grandes e pequenas dispostas transversalmente à direção de maior alongação (MOURO et al. 2016), por vezes apresentam um padrão semicircular em direção à extremidade maior (Figura 22). Também são encontrados fragmentos detríticos de materiais biogênicos com vários formatos dispersos sem qualquer organização, são principalmente cutículas e restos vegetais, mas também há dentes e escamas de peixes, escolecodontes, espículas de esponjas e restos de insetos (Figura 23; MOURO, 2013; MOURO et al., 2016; SIDOSKI, 2019).

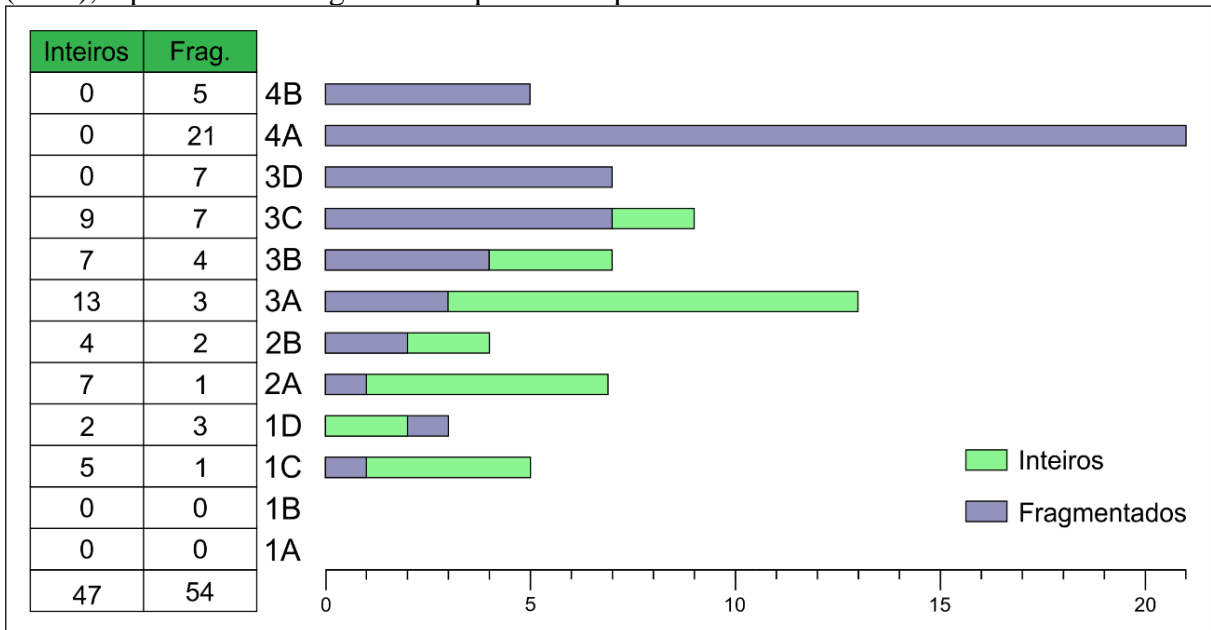
Figura 23 - Características internas dos casulos, A) padrão das tiras em 1 tiras paralelas orientadas ortogonalmente a elongação principal do casulo (linhas tracejadas) distinto do padrão semicircular em 2 voltado para a extremidade maior (linhas tracejadas), em 3 fragmento detrítico de planta (CPI5798), escala 1cm; B-E) outros detritos encontrados nos casulos, extraído de Mouro et al. (2016), B) dente de peixe (seta), C) escama de peixe, D) espícula de esponja (seta) e E) escolecodonte (seta), escala B-E 10 μ m.



Fonte – Do autor (2021).

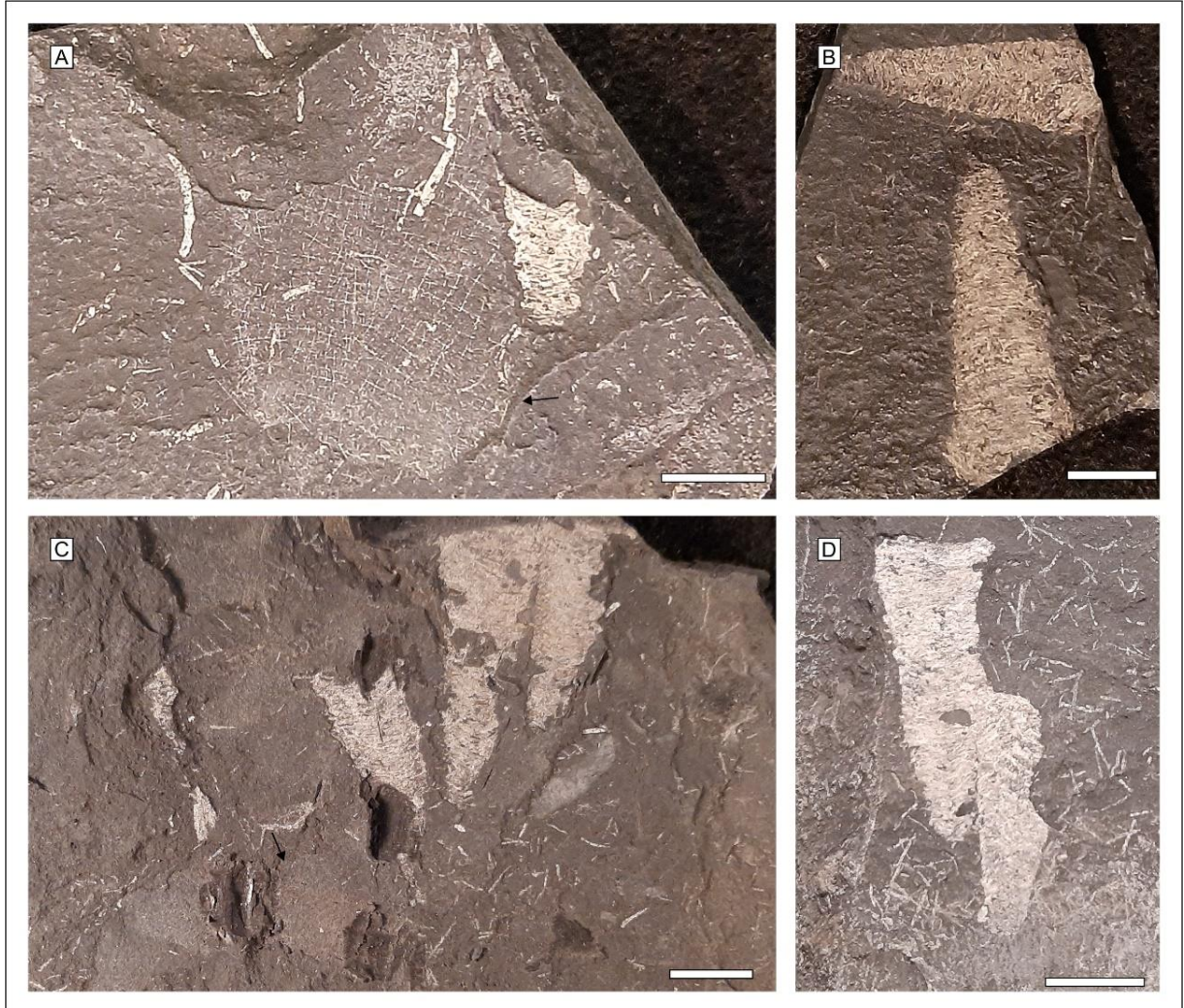
Há uma grande abundância de casulos registrados (Figura 24), segundo Mouro (2017), a partir do subnível 1C, que forma até o subnível 3D o intervalo de predominância de indivíduos inteiros, já o intervalo do nível 4 só são encontrados organismos fragmentados. Esses intervalos batem com a descrição paleoecológica geral de Mouro (2017), contudo o nível de maior abundância de casulos inteiros é o 3A, diferente do mais abundante geral do LSMI que é o 3B. Como Mouro (2017), essa pesquisa encontrou casulos relacionados a corpos de esponjas (Figura 25 A e C), além disso, foram vistos vários casulos associados entre si, incluindo alguns ordenados paralelamente (Figura 25).

Figura 24 - Dados de distribuição dos casulos inteiros e fragmentados extraídos de Mouro (2017), representados no gráfico de quantidade por subnível do LSMI.



Fonte – Do autor (2021).

Figura 25 - Associação de casulos e esponjas. A) casulo ao lado de um corpo de esponja Hexactinellida do LSMI, seta (CPI1670); B) dois casulos quase inteiros (CPE3141); C) três casulos fragmentados associados paralelamente, corpo de esponja também associado, seta, (CPI903); D) dois casulos inteiros emparelhados (CPE5919). Escalas 1 cm.

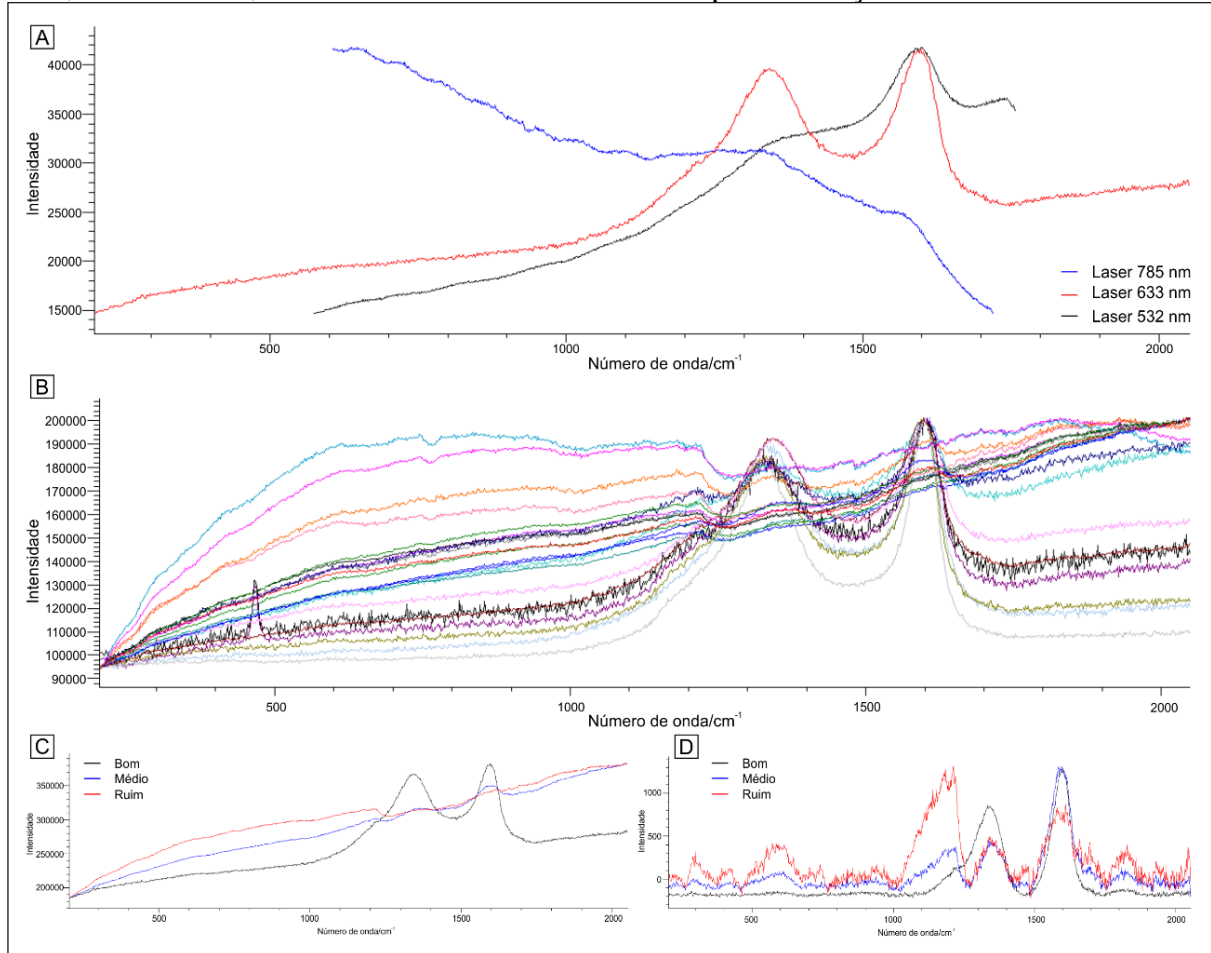


Fonte – Do autor (2021).

3.2 RESULTADOS PALEOMÉTRICOS

Utilizou-se para a espectroscopia exemplares da T1, dada a qualidade do material. Após o teste de parametrização de lasers, potência e tempos de exposição adequados, optou-se pelo uso do laser 633 nm (captação de melhor sinal/tempo; Figura 26A). Por isso foi executado em vários pontos de três fosséis e respectivas matrizes rochosas do LSMI, resultando em 18 espectros Raman de diferentes partes de cada casulo analisado, além de sete espectros de suas respectivas rochas (Figura 26B). Foram considerados tanto os espectros brutos (sem tratamento) quanto os tratados por subtração da linha de base (Figura 27).

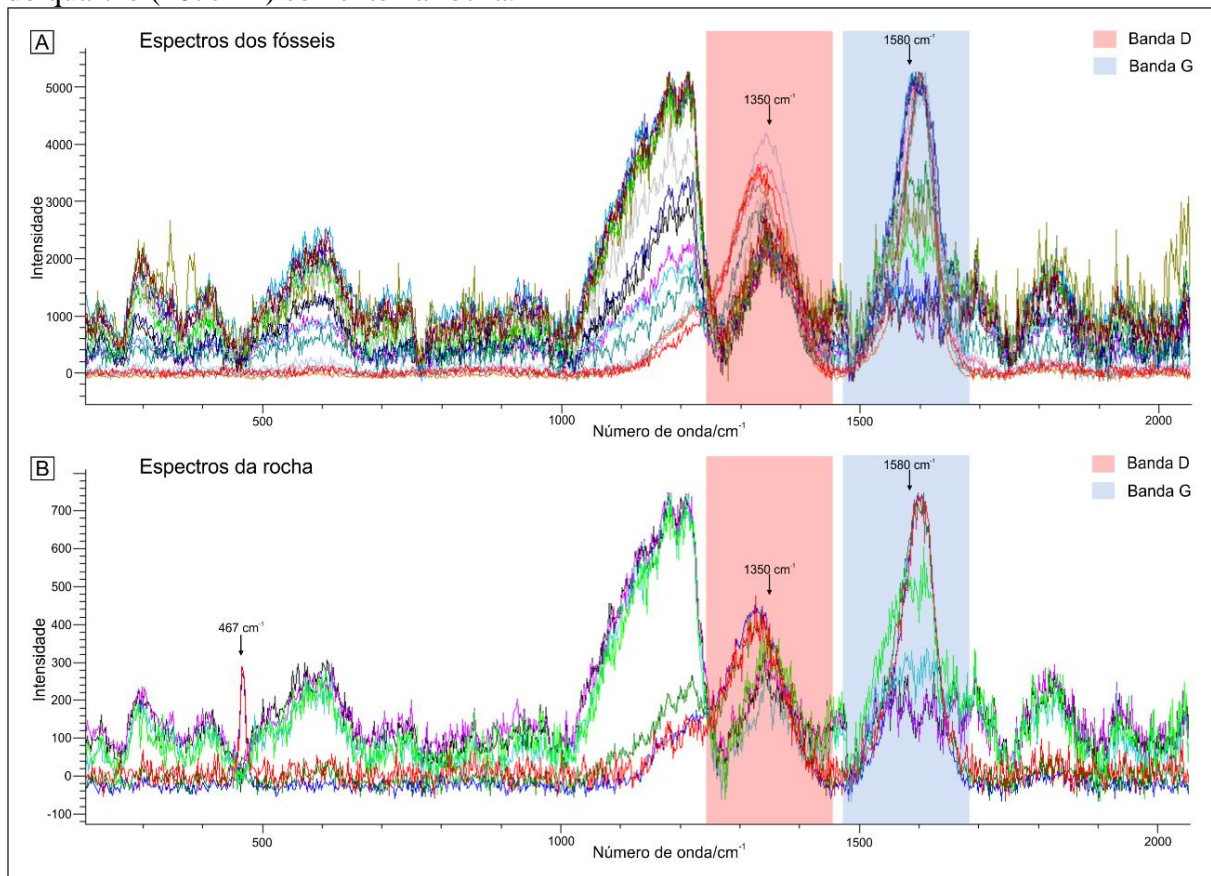
Figura 26 – Espectros Raman. A) teste de lasers executado na mesma amostra, entre 532, 633 e 785 nm apresenta as melhores bandas do querogênio; B) Todos os espectros medidos usando o laser 633 nm sobrepostos, revelando a variação dos dados e diferentes intensidades de interferência de fluorescência; C-D) Exemplo das três classes de qualidade de espectro ruim, médio e bom; C dados brutos e D dados tratados pela subtração da linha de base.



Fonte – Do autor (2021).

Tanto nos dados brutos quanto tratados foi possível verificar três padrões gerais dos sinais, (denominados como bom, médio e ruim, Figura 26 C e D) conforme melhor clareza na identificação das bandas, considerando as interferências da fluorescência da luminescência. Os sinais bons têm bandas de fácil detecção e identificação, com distorções mínimas de fluorescência e luminescência. A classe dos médios é definida com as bandas D e G pouco marcadas, e na classe ruim as mesmas bandas bem tênues. Em sinais médios e ruins, a fluorescência causa uma elevação linear e uma forte quebra em $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ e a luminescência causa uma oscilação quase-periódica de bandas largas (Figura 26C e D; Figura 27).

Figura 27 - Totalidade dos espectros medidos pelo laser 633 nm, tratados e com picos e bandas reconhecidos. A) espectros dos casulos; B) espectros da matriz. Bandas D e G e pico do quartzo (467cm^{-1}) somente na rocha.

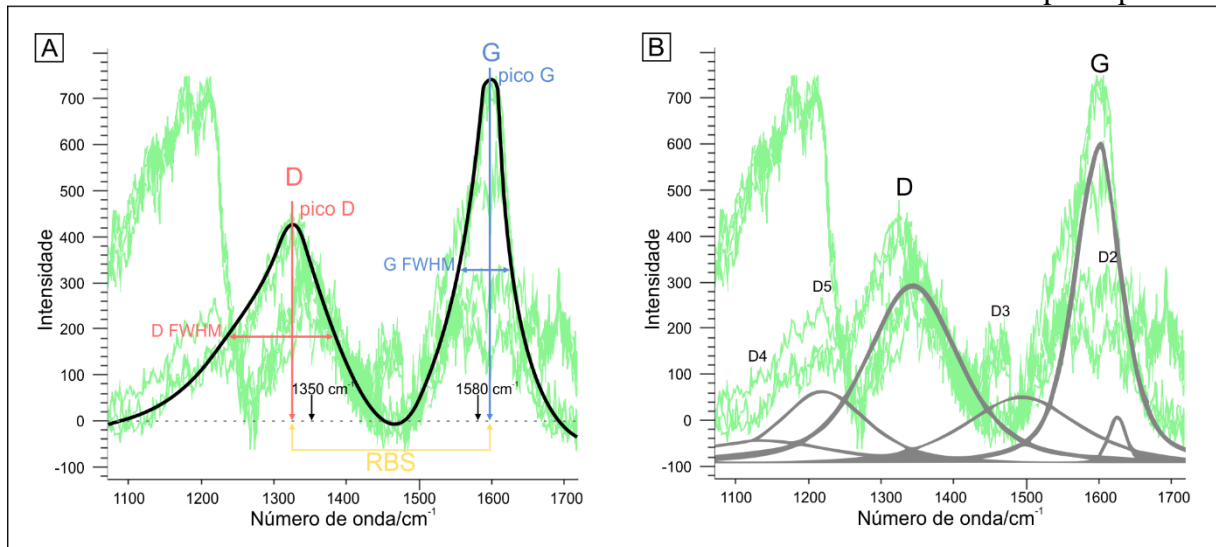


Fonte – Do autor (2021).

Utilizando a classe dos espectros bons foi possível reconhecer as duas principais bandas do querogênio D e G, nas outras duas classes foi possível reconhecer as demais bandas D2-D5 adicionais (Figuras 27 e 28). Ambas as bandas D e G são largas e podem estar sofrendo influência da soma de bandas adicionais. Em que D4 e D5 atuam em D, D2 em G e D3 influencia ambas, (Figura 28), definindo como material de carbono amorfo.

Comparando os espectros empilhados da rocha e do casulo (Figura 27) se percebe uma grande distinção entre as intensidades, chegando a 5000 no fóssil enquanto o máximo na matriz rochosa atinge até 800. Também é notável uma maior dispersão dos sinais do casulo, uma vez que nos espectros há vários graus intermediários entre os sinais de maior e menor interferência (Figura 27A). Relativamente os sinais resultantes da rocha apresentam menor dispersão, havendo também, em alguns casos picos em $\sim 467\text{cm}^{-1}$, (Figura 27B), identificado com o auxílio do database RRUFF como pico do quartzo (Figura 27B).

Figura 28 - Identificação de bandas e medidas dos espectros, porção de interesse (1110 a 1700 cm^{-1}) usando a sobreposição de todos os sinais da rocha. A) Representação de como foram medidos dos picos e larguras/meia altura (FWHM) das bandas do querogênio; B) reconhecimento visual das bandas adicionais D2-D5 e sua influência nas bandas principais.



Fonte – Do autor (2021), baseado em Henry et al. (2018; 2019b).

Abaixo estão resumidas as tabelas de medidas obtidas dos espectros (laser 633 nm) dos casulos e matriz (Tabela 5 e Tabela 6 respectivamente). As medidas da Banda D e G, foram dadas pelo número de onda em cm^{-1} dos respectivos picos; as medidas de D FWHM e G FWHM foram dadas pela largura da metade da altura de cada banda, também em cm^{-1} ; a RBS foi dado pela diferença da Banda G pela Banda D e a razão foi calculada entre D FWHM/G FWHM. Os valores médios de fóssil e rocha são semelhantes, a discussão abaixo e o tratamento estatístico buscam entender essa relação observando o distanciamento das bandas D e G em relação aos valores padrão dos picos (respectivamente ~ 1350 e ~ 1580 cm^{-1}), a relação de cada pico com suas alturas e entre as duas bandas.

Tabela 5 - Medidas das bandas D e G, largura/meia altura (FWHM) das bandas D e G, RBS e razão D FWHM /G FWHM dos espectros Raman dos casulos.

AMOSTRA	CLASSE	BANDA D	D FWHM	BANDA G	G FWHM	RBS	RAZÃO D/G
Casulo 1	médio	1343,42	70,69	1588,74	75,19	245,32	0,940
Casulo 1	ruim	1348,58	78,49	1588,74	82,13	240,16	0,956
Casulo 1	ruim	1343,25	75,45	1610,92	89,46	267,67	0,843
Casulo 1	ruim	1350,34	74,05	1598,87	78,66	248,53	0,941
Casulo 1	médio	1348,57	80,6	1588,75	81,87	240,18	0,984
Casulo 1	ruim	1348,64	51,45	1578,16	5,22	229,52	9,856
Casulo 1	ruim	1341,48	43,11	1547,56	7,6	206,08	5,672
Casulo 1 b	bom	1343,24	111,08	1604,11	66,51	260,87	1,670

Casulo 1 c	bom	1334,39	111,42	1598,99	72,43	264,6	1,538
Casulo 2	ruim	1343,24	35,39	1547,56	3,14	204,32	11,271
Casulo 2	médio	1341,48	71,14	1593,87	77,92	252,39	0,913
Casulo 2	ruim	1341,48	18,87	1578,48	26,12	237	0,722
Casulo 2	médio	1348,57	51,42	1578,46	94,64	229,89	0,543
Casulo 2	bom	1330,84	108,93	1600,7	52,13	269,86	2,090
Casulo 2	bom	1332,84	111,97	1598,99	58,39	266,15	1,918
Casulo 2	bom	1337,93	80,08	1598,99	56,62	261,06	1,414
Casulo 2	ruim	1341,48	55,03	1614,34	7,6	272,86	7,241
Casulo 3	bom	1329,05	103,39	1600,7	61,31	271,65	1,686

MÉDIA	1341,601	74,031	1589,829	55,386	248,228	2,844
MEDIANA	1342,36	74,75	1596,37	63,91	250,46	1,476
DESVIO	6,411	27,955	18,482	31,343	21,126	3,318
MÍNIMO	1329,050	18,870	1547,560	3,140	204,320	0,543
MÁXIMO	1350,340	111,970	1614,340	94,640	272,860	11,271

Fonte – Do autor (2021).

Os espectros do casulo apresentam grande variação dos picos referentes ao querogênio, apresentados na Tabela 5 e na Figura 27. A banda D, com picos variando de 1329,05 a 1350,34 cm^{-1} (média 1341,601 cm^{-1}) com valores próximos e distantes do pico atribuído à banda D padrão (Figura 29A). De maneira semelhante há uma grande variação nas larguras da banda D, com a maior de 111,97 cm^{-1} que pode corresponder a material carbonáceo muito desordenado, mas a maioria dos valores próximos à média, 74,031 cm^{-1} .

Da mesma forma a banda G oscila bastante em seus valores de pico (1547,56 a 1614,24 cm^{-1}) com média 1589,829 cm^{-1} . Porém a maior parte dos valores compilados se aproxima mais de 1600 cm^{-1} havendo menos valores próximos ao pico G padrão (Figura 28B). As larguras da banda G apresentam grande variação: de 3,14 a 94,64 cm^{-1} (Tabela 5). Esses mesmos resultados também são observados nas razões de largura/meia altura de D/G. A maioria permanece próxima ao intervalo 1 e 1,5, marcando uma correlação entre larguras, com geralmente D sendo menor que o dobro da largura de G, exceto quando G tem valores muito baixos. O RBS mostra uma grande variação da posição das bandas, com larguras variando de 204,32 a 272,86 cm^{-1} que revelam uma correlação muito baixa entre os picos, ou seja, há uma fraca relação entre a aproximação do pico G ao padrão conforme o pico D se aproxima de seu respectivo padrão.

Tabela 6 - Medidas das bandas D e G, largura/meia altura (FWHM) das bandas D e G, RBS e razão D FWHM /G FWHM dos espectros Raman das matrizes dos casulos.

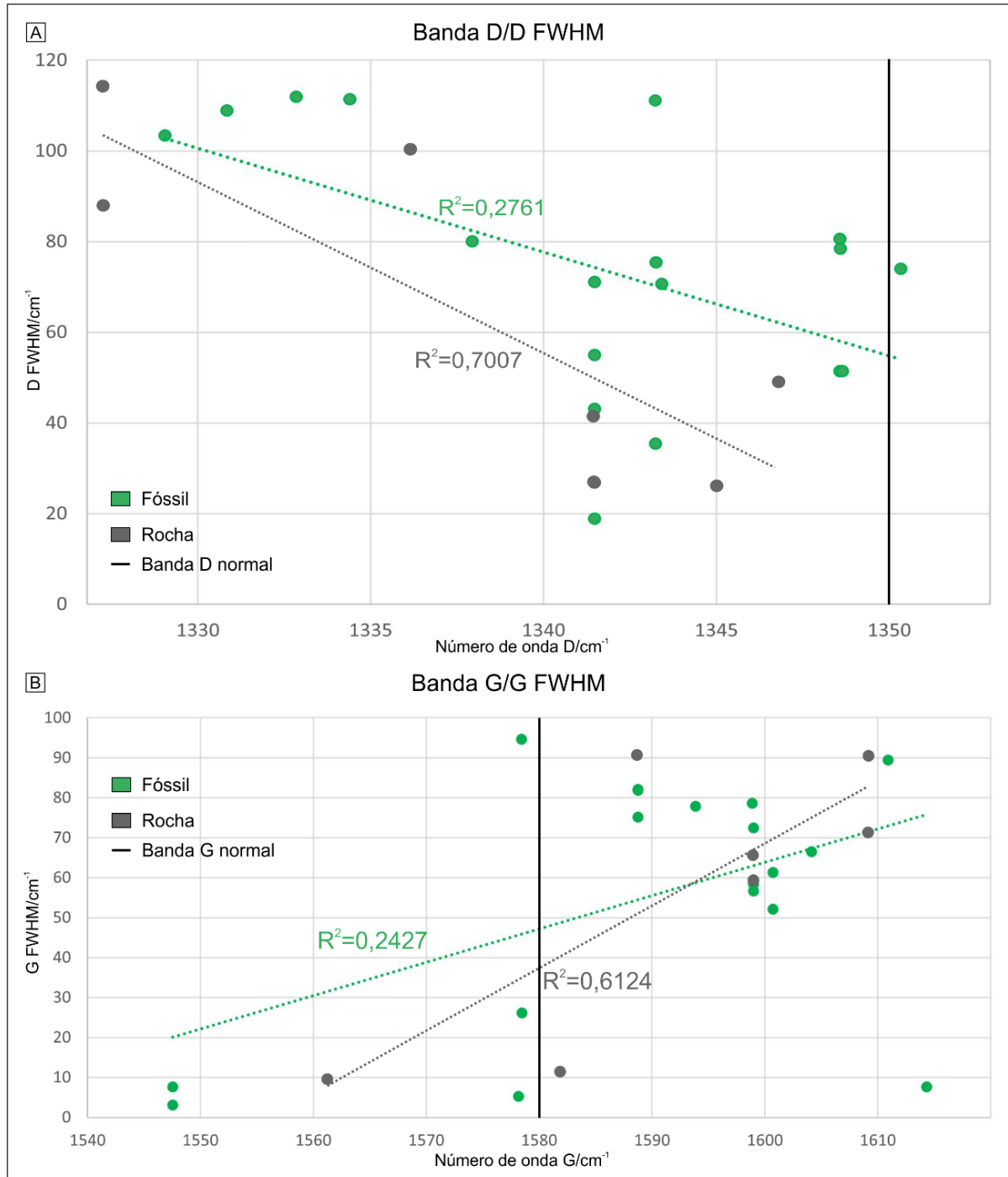
AMOSTRA	CLASSE	BANDA D	D FWHM	BANDA G	G FWHM	RBS	RAZÃO D/G
Rocha 1	ruim	1341,48	26,72	1581,89	11,51	240,41	2,321
Rocha 1 b	ruim	1345,03	25,82	1588,73	90,94	243,7	0,284
Rocha 1 c	ruim	1341,48	41,43	1561,32	9,47	219,84	4,375
Rocha 1 d	ruim	1346,8	48,46	1609,23	90,66	262,43	0,535
Rocha 2	bom	1327,29	113,67	1598,99	65,8	271,7	1,728
Rocha 2	bom	1336,16	100,87	1609,23	71,44	273,07	1,412
Rocha 2	bom	1327,28	87,44	1599	59,56	271,72	1,468

MÉDIA	1337,931	63,487	1592,627	57,054	254,696	1,732
MEDIANA	1341,48	48,46	1598,99	65,8	262,43	1,468
DESVIO	8,001	36,452	17,044	33,926	20,479	1,356
MÍNIMO	1327,280	25,820	1561,320	9,470	219,840	0,284
MÁXIMO	1346,800	113,670	1609,230	90,940	273,070	4,375

Fonte – Do autor (2021).

No caso dos espectros da matriz a quantidade menor de dados coletados pode ter sido a causa de uma menor variação (Tabela 6 e Figura 27). A banda D varia de 1327,28 a 1346,80 cm^{-1} (média de 1337,931 cm^{-1}), com a maioria dos valores mais próximos à média do que o valor padrão do pico (Figura 29A). Já na banda G, que apesar de ter uma média de valor de pico 1592,627 cm^{-1} , os valores são relativamente distantes do valor G padrão (Figura 29B). Semelhante aos outros valores há menor variação dos dados de RBS (219,84-273,07 cm^{-1}), com a mesma correlação muito fraca entre os picos. Ambas as FWHM possuem valores bem destoantes das médias (63,487 cm^{-1} e 57,054 cm^{-1} , respectivamente) o que acarreta numa razão com valores destoantes de média de 1,732, havendo baixa correlação entre as larguras (Tabela 6).

Figura 29 – Gráficos comparativo dos parâmetros numéricos Raman das bandas D e G nos fósseis e na matriz, relacionando o número de onda com a largura da metade da altura de cada banda e o desvio com de número de onda em relação ao normal. Valores extraídos das Tabela 5 e 6.



Fonte – Do autor (2021).

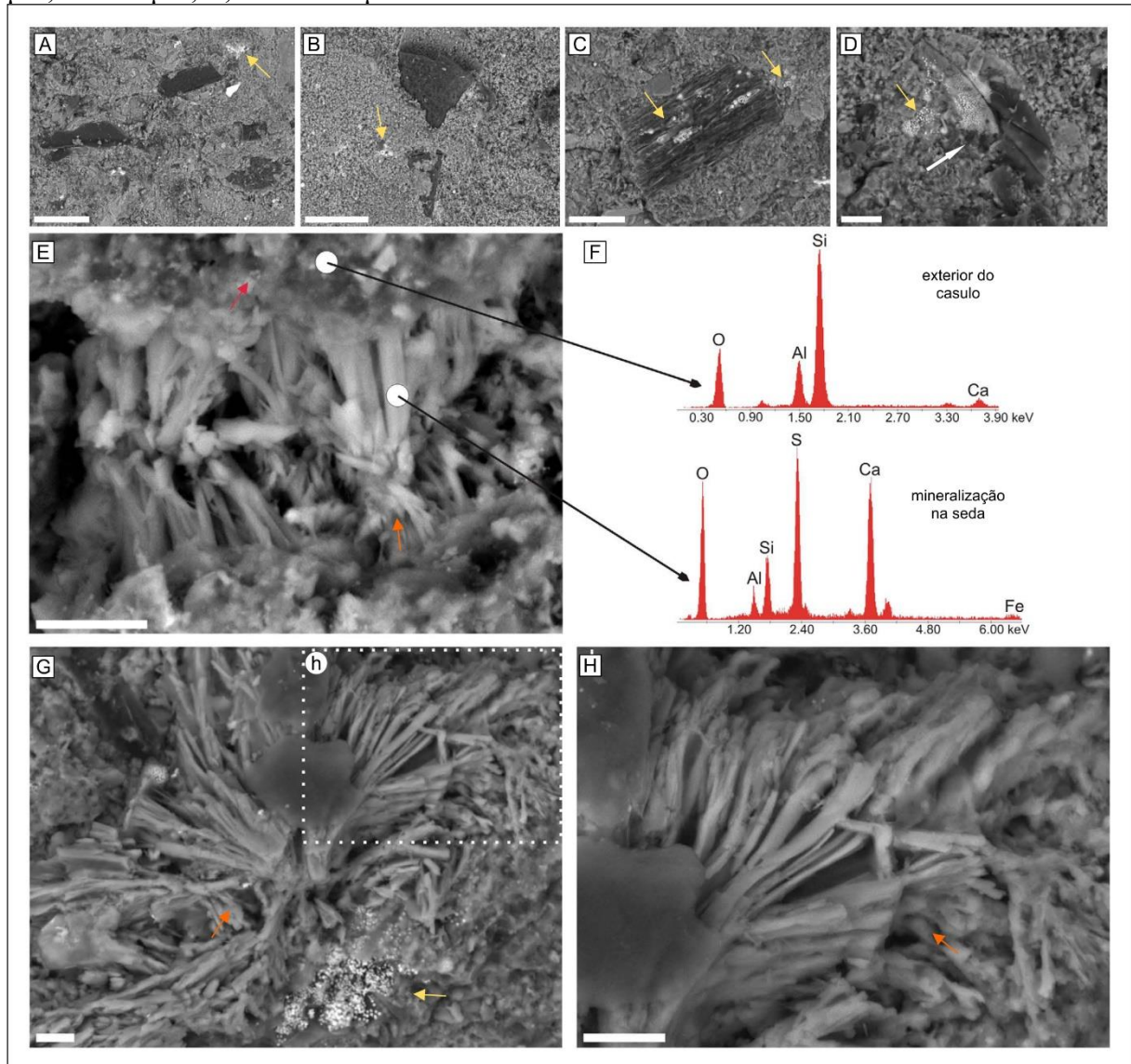
Comparando os resultados de espectroscopia Raman entre fóssil e matriz, de maneira geral não há grande diferença. Em ambos os casos, largura e picos estão relacionados, a banda

D se apresenta menos larga próxima do valor padrão sendo o inverso visto na banda G, conforme se distancia do valor padrão para números de onda maiores mais larga é a banda (Figura 29). Entretanto, há uma maior variação de dados nos casulos (Figura 27), sendo notável os valores de número de onda de D e G levemente mais próximos aos valores normais, além de que há o predomínio de larguras (D FWHM) de bandas relativamente mais largas.

Faltam evidências suficientes para diferenciar a matéria orgânica original do fóssil e discriminá-la da matéria orgânica da matriz rochosa. Contudo, foi possível observar que os espectros do fóssil apresentam mais fluorescência e maior variação em suas bandas. Assim, a matéria orgânica relacionada ao fóssil pode ser discriminada pela banda D mais próxima do valor padrão com bandas mais largas que as obtidas da matriz. Já a banda G em ambos os casos se mostra semelhante com o predomínio de valores de pico maiores que a média e distante do valor padrão, com as larguras variando de forma mais pronunciada.

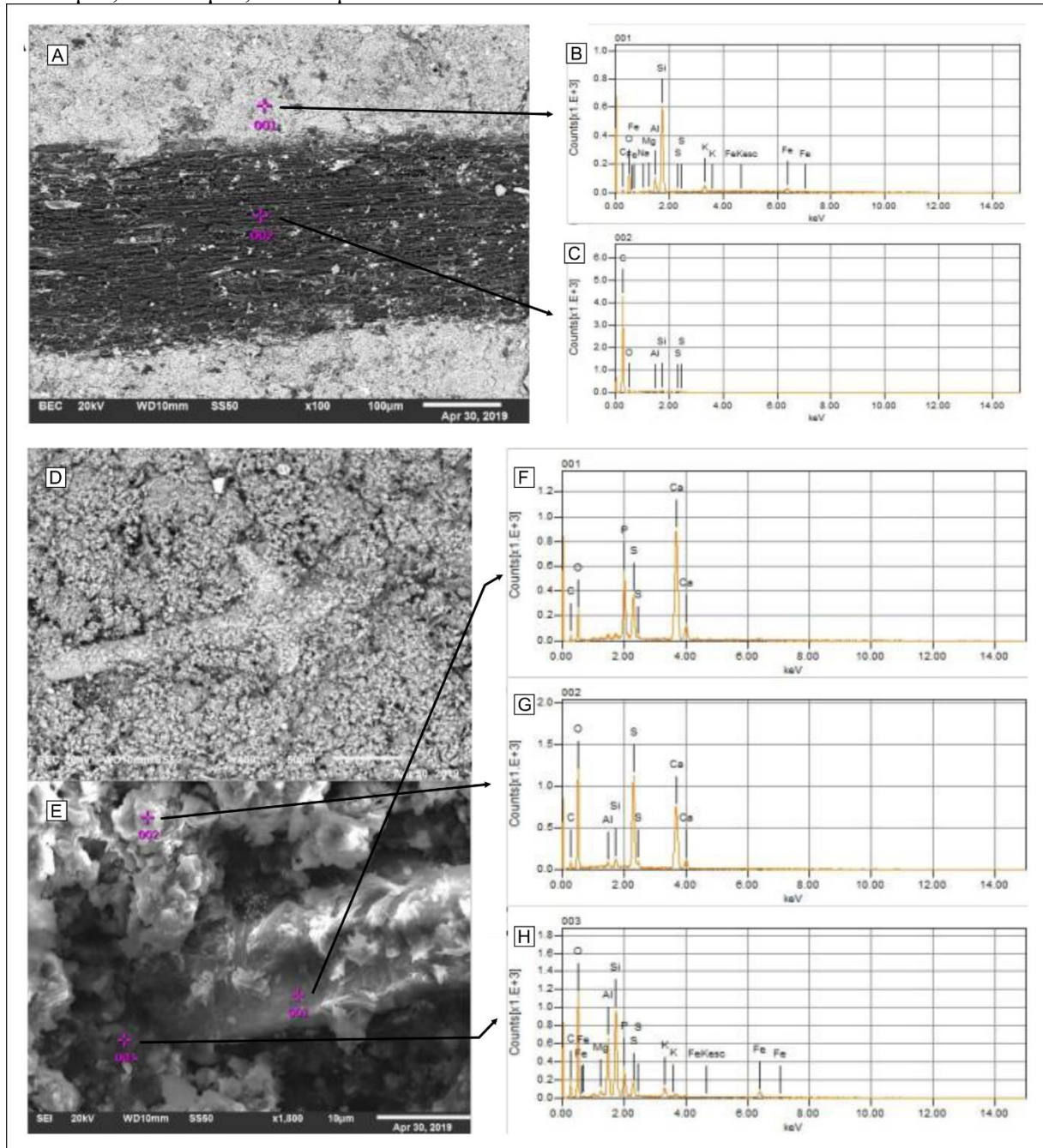
As análises anteriores de MEV-EDS de Mouro (2013), Mouro et al. (2016) e Sidoski (2019) apontaram para a presença de elementos de Ca e S na porção interna das tiras, reconhecendo também uma contribuição de O, Al, Si, K no casulo e na rocha (Figuras 30 e 31). Os dados de Sidoski (2019) ainda apresentam a composição dos fragmentos detríticos envolvidos no fóssil, definindo carbono no fragmento vegetal (Figura 31A-C) e cálcio e fósforo na espícula (Figura 31D-H).

Figura 30 – Análise visual das fotomicrografias de MEV-EDS, realizada por Mouro et al. (2016). A-D) fragmentos detríticos incluídos nos casulos. E, G e H) micrografias de detalhe da seda; F) EDS de detalhes do fóssil: exterior da seda (acima), mineralização na seda (abaixo). Setas interpretação do MEV, amarela (framboide de pirita); vermelha (argilomineral); laranja (mineral autigênico provável gipsita). Escalas A-B 100 μm ; C – 50 μm ; D – 20 μm ; E, G e H -10 μm .



Fonte – Modificado de Mouro et al. (2016).

Figura 31 – Análise visual das fotomicrografias de MEV-EDS realizadas por Sidoski (2019). A) fragmento vegetal envolvido em seda; B) EDS de detalhe do fóssil em A; C) EDS de detalhe do fragmento vegetal em A; D e E) fragmento de espícula envolvido em seda; F e H) EDS de detalhe do fragmento de espícula em E; G) EDS de detalhe da fóssil em E; Escalas A – 100 μm ; D – 50 μm ; E – 20 μm .



Fonte – Modificado de Sidoski (2019)

4 DISCUSSÃO

Apesar da ausência de claras evidências nos sinais Raman para distinguir fóssil e rocha, a integração desses dados com os resultados descritivos e composicionais de MEV-EDS reforça essa hipótese.

Macroscopicamente é clara a distinção entre matriz e a coloração esbranquiçada com textura de tiras. Preservadas em grau alto ou médio, por vezes mostra um diferencial preservacional entre as extremidades que pode ser causado pela densidade de tiras resultando em uma menor probabilidade de preservação (Figura 21). Os dados Raman corroboram esse diferencial de preservação, pois a dispersão dos dados (figura 27) revela que a maturação orgânica e a preservação fóssil podem ocorrer em diferentes proporções e de maneira distinta entre as diferentes partes do casulo, havendo uma tendência maior disso ocorrer no fóssil que na rocha.

Além disso, as tiras esbranquiçadas do fóssil apresentam enriquecimento de elementos Ca e S, apresentando nos dados de MEV-EDS de Mouro (2013), Mouro et al. (2016) e Sidoski (2019). Reconhecendo também a presença de O, Al, Si, K no casulo e na rocha. Já os materiais detríticos envolvidos no fóssil possuem composição distinta da rocha e das tiras, pelos dados apresentados por Sidoski (2019). O carbono do fragmento vegetal (Figura 31A-C) pode atestar incarbonização desse material e a composição de cálcio e fósforo da espícula (Figura 31D-H) pode atestar fosfatização como as demais esponjas do CAMPALEO (MOURO et al. 2020). Por outro lado, as micrografias de Mouro et al. (2016) apontam para a presença de cristais de pirita (30A-D e G) tanto nos fragmentos inclusos quanto no fóssil, e que acaba por não diferenciar o casulo da matriz rochosa, uma vez que framboides já foram comprovados em todos os níveis do folhelho por Mouro et al. (2017).

É difícil afirmar que elementos tão comuns como Ca, K, Fe, Al, Si, O sejam resposta de uma película de alumioossilicatos como proposto por Mouro et al. (2016). Pela análise de MEV (Figura 30) é difícil reconhecer textura e tamanho dos minerais que coincida com essa hipótese. A Figura 30E, na porção superior mostra textura rugosa de grãos com menos grãos de 5 μm que se assemelha melhor a textura de argilominerais presentes na matriz da rocha.

A análise Raman executada aqui mostra certo nível de maturação e ordenamento do material orgânico tanto da rocha e quanto do fóssil. Evidenciado pelas bandas D e G (Tabelas 5 e 6). Que apesar das larguras/meia altura variarem bastante não são encontrados valores muito amplos ($<113 \text{ cm}^{-1}$ em D FWHM), tendo geralmente larguras D menores que o dobro

G, o que sugerem valores mais próximos aos interpretados para ordenamento de carbono, correspondendo ao início da maturação (HENRY, 2019b). O que acaba por invalidar parcialmente a proposta que estruturas placoides ou tabulares são originais do casulo (Mouro et al. 2016), sendo mais provável que se trate de gipsita ou outro mineral autigênico (Figura 30 E-F), que teriam auxiliado na preservação dos casulos.

A única banda além das atribuídas ao querogênio a aparecer nos espectros Raman foi do quartzo, encontrado apenas em três sinais extraídos da matriz da amostra de casulo dois. Sendo provavelmente uma resposta de um grão detrítico, o que também reflete a heterogeneidade das amostras. Porém, os sinais Raman esperados de argilominerais tanto na rocha como casulo, de sulfatos, óxidos ou carbonatos no fóssil não apareceram talvez devido à grande quantidade de matéria orgânica tanto no casulo como no folhelho, que absorve mais do que reflete alguns tipos de ondas. Não apenas por causa dos altos picos das bandas D e G, mas também por causa das intensas fluorescência e luminescência geradas, que oscilam quasi-periodicamente e elevam o sinal justamente nos comprimentos de onda desses minerais.

Como argilas e pirita são comuns em ambos, a composição de Ca e P pode ser um diferencial do fóssil. Em relação à matéria orgânica, no fóssil pode ser mais abundante e heterogênea que a matriz, o que pode explicar as maiores intensidades e dispersão nos sinais Raman.

4.1 PALEOBIOLOGIA

4.1.1 Seda Orgânica

A morfologia descrita aqui, como sugerido por Mouro et al. (2016) e Sidoski (2019) é claramente uma forma tubular cônica que foi achatada, as tiras internas e as bordas rugosas evidenciam esse processo. Internamente as estruturas formam tiras paralelas transversais à elongação sem padrão entre as porções do casulo e o tamanho das tiras. A literatura de sedas atuais aponta vários graus de ordenamento dos casulos de Trichoptera, desde tiras randômicas a tiras paralelas unidas por feixes transversais em vários graus de empacotamento (ENGSTER, 1976). De maneira geral, internamente a seda tem forma elíptica ou em cunha, formada por feixes paralelos de subfibras pareadas (ENGSTER, 1976; FRANDSEN et al. 2019), o fato desse padrão não ser encontrado na micrografia de Mouro et al. (2016), não rejeita como seda, pois pode ser evidência de alteração diagenética. Apesar disso, a estrutura

externa e interna de casulo e seda não é muito diferente entre Trichoptera e seu grupo irmão Lepidoptera (STEWART; WANG, 2010), sendo necessária uma análise composicional.

A alta fluorescência e a presença dos picos do querogênio (bandas G e D e bandas adicionais D2-D5) nos sinais Raman apontam para a importante presença de material orgânico tanto no fóssil como na matriz. Pode se interpretar a maior variação dos dados e do efeito da fluorescência nos casulos como maior quantidade de matéria orgânica ou um grau mais alto de amorfismo desse material (HENRY et al., 2019b). De qualquer maneira o Raman demonstra uma diferença entre casulo e rocha que pode ser relacionada à seda. Estudos com sedas atuais mostram a seda como cadeias repetitivas de fibroína, uma proteína formada por sequências de aminoácidos como glicina, alanina, arginina e serina, sendo alanina mais característica de seda de Lepidoptera e serina típica de Trichoptera (ENGSTER, 1976; STEWART; WANG, 2010). Apesar do Raman ter potencial para distinguir essas moléculas, não foi possível chegar a esse nível de detalhe por causa da alta fluorescência e luminescência que recobrem os picos e, mais provavelmente, porque esse material foi alterado durante a fossilização (como demonstra as bandas D e G, suas larguras e a razão D/G), uma vez que a fibroínas são materiais amorfos em longas cadeias de monômeros variados e isso aumenta a facilidade de alteração (BUTTERFIELD, 1990).

Por outro lado, as serinas de seda de Trichoptera são distintas das demais por sempre estarem ligadas a íons de fósforo, formando fososerinas, e ao serem secretadas pelas glândulas das larvas de Trichoptera o fósforo da seda acaba se complexando com cátions metálicos multivalentes (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} , Zn^{+2} , Mn^{+2}) que estão dispersos na água e isso fornece resistência e elasticidade ao casulo aquático (STEWART; WANG, 2010; ASHTON; STEWART, 2015; FRANDSEN et al., 2019). Assim, os resultados de EDS de Mouro et al. (2016) e Sidoski (2019) são significativos, apesar do fósforo demonstrado por Sidoski (2019) estar ligado à espícula fosfatizada dentro do casulo (como demais esponjas do LSMI apresentadas em Mouro et al., 2020), a presença de cálcio na região correspondente às tiras, se mostra promissora evidência da origem da seda.

Apesar de ainda faltar análises de EDS da rocha e uma maior investigação sobre o mineral autigênico com cálcio, a presença desse elemento enfatiza a origem e preservação da seda. Pode se supor que o cálcio (uns dos íons mais comuns na água) teria solidificado e reforçado as sedas dos casulos secretados pelos Trichoptera do LSMI. Processo semelhante ao descrito por Stewart & Wang (2010) e Frandsen et al. (2019) em que o cálcio se integra à fibra da seda no momento da secreção transformando gel adesivo em metalo-fibra rígida que

se solidifica ao ser exposta à água, assim o fósforo e o Ca^{+2} são responsáveis por tornarem as proteínas hidrofóbicas e a seda menos solúvel, fatores que aumentariam a capacidade de preservação dos casulos do LSMI.

O cálcio é forte evidência contra a hipótese de casulo de Lepidoptera, que produz casulos em ambiente terrestre, onde há menor chance de preservação e sedas mais solúveis do que as de Trichoptera. Por tanto, a unificação dos dados descritivos de formato e textura de seda com os sinais Raman de matéria orgânica distinta da matriz e o EDS apontando a presença do cálcio reforçam a proposta de Mouro (2013) da seda de Trichoptera ter sido preservada.

4.1.2 Trichoptera do Folhelho Lontras

Com a presença de casulos de Trichoptera bem definida pelos dados acima, é possível investigar suas relações filogenéticas e evolutivas e alguns hábitos de vida desses animais. Os aspectos paleobiológicos e conseqüentemente os tópicos seguintes dependem primordialmente da avaliação sobre a autoctonia desses casulos. Há uma variada composição detritica nas fibras esbranquiçadas desde cutículas vegetais (que apontam uma origem continental) a escamas de peixes e espículas (definitivamente marinhas). Por isso, Sidoski (2019) levantou a possibilidade de esses fragmentos terem sido aglutinados ao material depois do transporte, assim a origem continental poderia ser defendida pela presença de outros fósseis continentais no LSMI, como baratas e fragmentos vegetais, e pela raridade de Trichoptera modernos de água salgada (duas espécies *Limnephilus affinis* e *Philanusus plebeius*, LEADER, 1976). Contudo, a análise descritiva não encontrou nenhum elemento que indicasse transporte, sendo relatado pela literatura que casulos fixos raramente são transportados (exemplo *P. plebeius*, LEADER, 1976), além disso a estrutura da seda dificilmente aglutina materiais sem a ação do indivíduo para fazer reparos (fibroína tende a ficar rígida com a adesão de metais à fosforserina assim que encontra o meio aquoso, STEWAT; WANG, 2010), logo a presença de espículas leva às duas hipóteses já apontadas por Mouro et al. (2016): a) os Trichoptera do Lontras viviam no fiorde, com o desenvolvimento pupal completo na região ou b) os casulos com larva eram carregados da margem pela corrente e se reestabeleciam no fundo. Em qualquer uma das hipóteses esses insetos viviam em águas salgadas ou salobras, uma vez que Trichoptera de água doce não suporta mais de 1ppt de NaCl (LEADER, 1976).

Existem dois fatores desfavoráveis para ambas as hipóteses que é a profundidade do fiorde (>200 m) e falta de oxigênio na coluna d'água, principalmente no fundo do LSMI (Mouro et al., 2017). Os organismos vivos do táxon precisam de oxigênio para crescer e mesmo alguns grupos tendo a habilidade de aumentar a circulação de água e oxigênio dentro do casulo pela contração abdominal e outros podendo se fechar nos casulos para sobreviver a estresses ambientais por algumas horas, ainda parece ser um ambiente hostil para a existência de tantos fósseis (cerca de 700 casulos inteiros e fragmentados). Contudo a questão da profundidade ainda permanece sob discussão. Por outro lado, as esponjas colonizando o fundo denotam a presença mesmo limitada de oxigênio, e as condições de maré e descarga sazonal no fiorde poderiam favorecer o deslocamento de ovos na hipótese (a) ou dos casulos na hipótese (b).

Além disso, os dados descritivos fortalecem um pouco mais a hipótese a) pois, a grande abundância de indivíduos grandes e pequenos em vários níveis, alguns associados lateralmente com outros, insinuam ser esse o ambiente de desenvolvimento larval, caso semelhante é descrito por Adiya et al., (2017) em que os casulos estavam associados a *bioherm* em um lago salino. Mesmo assim, autoctonia ou transporte de casulos fósseis ainda permanece em aberto como apontado por Ponomarenko, Sukatsheva e Vassilenko (2009).

De qualquer maneira, pode-se levantar algumas características biológicas desses insetos marinhos, a espécie *Philanisus plebeius* pode ser um ótimo comparativo por ser a única espécie vivente francamente marinha tendo o seu desenvolvimento larval em piscinas rochosas de mar calmo da Nova Zelândia (LEADER, 1976; BOAST 2010). Sendo possível traçar um paralelo usando essa espécie e os fiordes atuais para entender a paleobiologia dos Trichoptera do Lontras.

Na hipótese (a) os ovos seriam depositados às margens do fiorde, por ter águas parálicas muito próxima às terras emersas, nesse caso os ovos poderiam derivar levemente e quando eclodissem as larvas fariam o casulo e viveriam na coluna d'água até submergirem totalmente para formar a pupa. Por outro lado, pela hipótese (b) os ovos seriam depositados em piscinas restritas mais proximais do fiorde em que a ação das marés poderia carrear ovos e larvas com casulos para o meio do fiorde. Em ambos os casos os casulos estariam no fundo com a possibilidade de perecer por causa da ascensão euxínica/anóxica (MOURO et al., 2017) ou da pupa se libertar do instar final rasgando o casulo, o que explicaria a presença de muitas tiras soltas no fundo. A exemplo dos Trichoptera atuais cujos adultos têm vida curta e não conseguem se afastar muito do corpo d'água (LEADER, 1976; MORSE, 2004), esperava-se

encontrar fósseis corpóreos, uma vez que no CAMPALEO há de mais de 100 espécimes das ordens Blattodea e Grylloblattodea (PINTO; SEDOR, 2000; RICETTI, 2012; RICETTI et al., 2016; LOPES, 2016), porém pode nunca ter sido encontrado por causa da dificuldade de preservação, ressaltando o que Jarzembowski (1995) afirma que adultos e larvas tem preservação extremamente rara.

Pela falta de adulto ou larva associados a classificação dos casulos é extremamente difícil (ADIYA et al., 2017). A classificação seria facilitada pelo uso da parataxonomia definida por Vyalov; Sukatsheva (1976) e Sukatcheva (1982) que usa o material construtivo e o nível de organização para definir as icnoespécies e icnogêneros. Contudo, ambos os trabalhos não puderam ser encontrados e a classificação exata não pode ser atingida, assim, utilizando outras referências, se sugere os icnogêneros *Scyphindusia* ou *Secrindusia* para os casulos majoritariamente construídos por seda contendo fragmentos de variados tipos, tamanhos e sem ordenamento. Caso parecido relato por Adiya et al. (2017), no qual se propôs uma classificação aproximada a nível de família baseada em tamanho, arquitetura e geometria do casulo e no ambiente de vida.

Pela forma cônica simétrica dos casulos do Lontras é possível descartar as duas Subordens de Trichoptera que possuem hábitos estacionários, Spicipalpia e Annulipalpia, sustentando a proposta de Mouro et al. (2016) da Subordem Integripalpia (MORSE, 2004; PONOMARENKO; SUKATSHEVA; VASILENKO, 2009). Dentro desse táxon algumas famílias podem ser excluídas pelo padrão construtivo complexo e muito seletivo. Agora, usando o mesmo raciocínio de Adiya et al. (2017), há somente uma família que sobrevive em ambiente marinho atualmente que é Chathamiidae, dentro dela os dois gêneros *Chathamia* e *Philanisus* não possuem muito ordenamento construtivo dos casulos, podendo ser construídos com algas, areia e outros detritos (LEADER, 1976; RIEK, 1976; WINTERBOURN; ANDERSON, 1980) que varia conforme a disponibilidade dos materiais, no caso do Lontras cutículas vegetais, escamas e dentes de peixe, espículas e aparelhos escolecodontes. Vale citar o comportamento descrito por Leader (1976) em que a larva assim que eclode do ovo já produz o casulo principalmente de seda e alguns grãos de areia e à medida que cresce adiciona outros materiais ao casulo. Esse casulo primário de seda pode demonstrar algum parentesco entre as larvas Chathamiidae e os casulos do Lontras, remetendo ao estudo de Boast (2010) que sugere a origem dessa família, hoje endêmica da Nova Zelândia, no Gondwana.

Mesmo assim, o registro de casulos de Trichoptera do Lontras vai contra todos os relógios moleculares e registros fósseis, incluindo Boast (2010) para a família Chathamidae (separada de Coneoseucidae por volta de 113-73 Ma). É quase consenso da origem do grupo no Triássico (JARZEMBOWSKI, 1995; MALM; JOHANSON; WAHLBERG, 2013) com o fóssil de Trichoptera adulto mais antigo por volta 230 Ma, apesar de Ponomarenko, Sukatsheva e Vasilenko (2009) citarem, infelizmente sem referência, um abundante começo do grupo no Permiano inferior, que se encaixa mais com o achado no LSMI. Ainda assim, Malm, Johanson e Wahlberg (2013), revisando o táxon mostra uma molecular robusta calibrada com fósseis mesozoicos e cenozoicos, redefinindo as subordens e datando a divergência dentro de Amphiesmenoptera em 234 Ma, criando Lepidoptera e Trichoptera.

Já Trichoptera as importantes divergências em 226 Ma, 209 Ma e 203 Ma dão origem às subordens “Spicipalpia”, Annulipalpia e Integripalpia (respectivamente). Esses mesmos autores ainda apontam para a origem de casulos de Amphiesmenoptera em solos úmidos que ao se adaptarem para o meio aquoso doce rico em oxigênio conseguem escapar da predação e a novidade de casulos móveis (Integripalpia) milhões de anos depois teria favorecido ainda mais o sucesso evolutivo. Porém, os casulos do Lontras acabam contestando essas idades e processo evolutivo, rebaixando o início do grupo para o Carbonífero superior com provável origem em ambiente marinho (MOURO et al., 2016).

4.2 PALEOCOLOGIA E PALEOAMBIENTE

É possível melhorar o entendimento sobre o ambiente do Lontras utilizando os casulos que se mostram importantes indicadores ambientais (ADIYA et al., 2017). Os Trichoptera reforçam o mar restrito com proximidade ao continente, constatando o fiorde de Mouro (2017), por outro lado a presença abundante de Trichoptera sugere um ambiente propício com um mínimo de oxigenação constante ou eventos de maior oxigenação da coluna d’água que atingiria o fundo, contestando Mouro et al. (2017). Outro ponto a ser contestado pela presença de Trichoptera é a profundidade (200-400 m, segundo Mouro et al., 2017), pois, a exemplo de *P. plebeius*, as larvas atingem no máximo 2 m de profundidade para forragear e se instalar para a metamorfose final (LEADER, 1976).

A associação de um casulo a outros pode ter algum significado paleoecológico desses animais, principalmente a amostra CPI903 que os três casulos estão paralelamente orientados como se as três larvas optassem por fixar seus casulos juntos para obter mais proteção. Outra relação paleoecológica pode ter ocorrido entre as larvas e as colônias de

esponjas *Hemidiscia greinerti*, amostra CPI1670, pois ao se instalarem nas paredes da esponja também estariam mais seguras, comportamento visto nas larvas de *P. plebeius* que se associam às algas coralinas *Corallina officinalis* atuais (LEADER, 1976, BOAST, 2010). Ambos os comportamentos podem ser causados para evitar correntes de fundo ou predadores, apesar de não haver confirmação da predação por parte de peixes a casulos de *P. plebeius* (LEADER, 1976), sendo ainda mais difícil comprovar que os peixes paleoniscídeos do CAMPALEO se alimentavam dos casulos.

Os dados de distribuição de casulos apresentados por Mouro (2017), refletem de maneira geral a descrição paleoecológica total do afloramento, apresentada no mesmo trabalho, também é possível relacionar com os dados palinológicos de Mouro et al. (2017). Apesar de não haver casulos nos dois primeiros subníveis é possível relacionar os Trichoptera aos tratos de sistemas e paleoambiente definido através dos microfósseis. O ápice de casulos inteiros se dá no 3A que coincide com o ápice da transgressão e momento de menor quantidade de fitoclastos, sendo que os demais subníveis (1C-3A) relacionados ao Trato de Sistema Transgressivo (TST) podem ser definidos pela menor quantidade de casulos em relação ao trato seguinte, coincidindo a queda de fitoclastos a maior quantidade de casulos inteiros do que fragmentados. Já o Trato de Mar Alto (HST) reflete a maior quantidade de casulos do que no trato anterior, com um progressivo aumento no número de casulos fragmentados e de fitoclastos, tendo seu ápice no 4A quando o ambiente passa de marinho restrito para um ambiente mais proximal. Assim, é possível que o ambiente esteja mais favorável para a proliferação dos casulos no final da transgressão e no Trato de Mar Alto, porém esse ambiente também pode ter uma ação maior de corrente/maré ou ser menos favorável para a preservação de casulos inteiros.

4.3 FOSSILDIAGÊNESE

A preservação da estrutura semelhante a seda dos casulos do Lontras é consequência de uma série de reações no fóssil e na rocha que dependem de condições intrínsecas e extrínsecas. Remontar esse quadro pode ser complexo, sendo preciso uma análise que integre descrição e estudos paleométricos da estrutura e composição dos casulos com fatores ambientais e geoquímicos para remontar essa rara fossildiagênese.

Três principais características do ambiente de soterramento podem suscitar explicação à preservação dos abundantes fósseis do LSMI: as argilas, a matéria orgânica e as condições euxínicas/anóxicas (MOURO et al., 2020). As argilas seriam responsáveis pelo

aprisionamento de água euxínica/anóxica e da matéria orgânica (tabela MOURO et al. 2017), evitando também a oxidação subsuperficial graças à baixa permeabilidade. Portanto, a soma desses fatores, pode ter criado um microambiente ótimo para a proliferação de microorganismos (MOURO et al. 2020), que poderiam ser responsáveis por essas reações.

Grande parte dessa preservação pode estar relacionada à matriz siliciclástica fina. As características de ambiente calmo, sem ação de maré e bioturbação no fundo do fiorde do Lontras (Mouro et al. 2017) certamente proporcionaram a deposição de argilominerais e evitaram a oxigenação do fundo. Como apontado por Mouro et al. (2020) a baixa permeabilidade do sedimento fino evita a oxidação e maior deterioração das moléculas orgânicas sendo capaz de estabilizar polímeros (semelhante às partes moles do Burgess Shale, BUTTERFIELD, 1990).

Além disso, as argilas também têm papel fundamental na instalação de microorganismos que promovem a biomineralização e a nucleação de minerais, sendo ubíqua a relação microorganismos e argilominerais (LI et al., 2019). Essa associação é benéfica para as bactérias que se valem dos nutrientes aprisionados das estruturas dos argilominerais e em troca pode facilitar a promoção de mais argilas e mesmo alteração em outros tipos de argilas (por exemplo esmectitas-ilitas, LI et al., 2019). Apesar de não haver estudo específicos sobre os argilominerais do Lontras nem a constatação de biofilmes, sabe-se da sua importância em todos os níveis e sua relação na preservação dos fósseis (Mouro et al. 2020).

Os outros dois fatores do Lontras também dariam condições para bactérias se proliferarem. A euxinia/anoxia, apontada pelos dados geoquímicos do folhelho, como TS (enxofre total) e U/Th (MOURO et al, 2017), indicaram uma abundância de íons sulfato nos poros da matriz em soterramento. Já a matéria orgânica nas argilas, serve como substrato, sendo abundante em todos os níveis do CAMPALEO, tem variada fonte (terrestre e marinha) e é apresentada em TOC (carbono orgânico total) variando de 5,53 a 12,42% por Mouro et al. (2017). Os resultados de Raman das bandas D e G e a alta fluorescência na rocha corroboram essa predominância. Assim, a euxinia e a matéria orgânica criam um ambiente redutor que evita a oxidação dos fósseis e favorece a proliferação de microorganismos (BUTTERFIELD, 1990; BUTTERFIELD; HARVEY, 2012).

Esses fatores são comuns em todos os subníveis e podem ser a causa da preservação de todos os fósseis do LSMI, com a predominância de querogenização, piritização e fosfatização (MOURO et al., 2020).

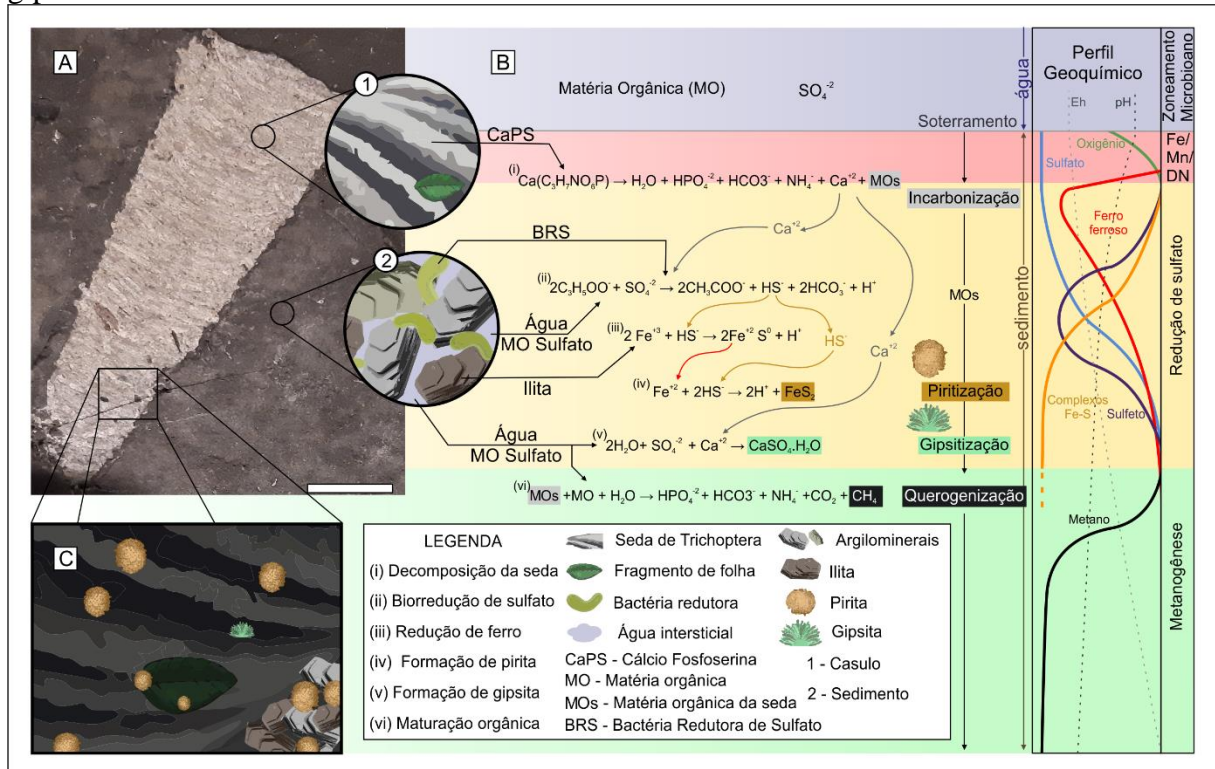
No caso dos casulos, observa-se o predomínio de incarbonização. Embora o material orgânico dos casulos geralmente apresente um grau alto a médio de preservação, há diferentes níveis de preservação dentro de um espécime, isso se deve à densidade de tiras (em nível macroscópico) e grau de empacotamento da seda (nível microscópico) (ENGSTER, 1976; FRANDSEN et al., 2019) que podem ser respostas da morfologia do animal em vida ou do seu padrão construtivo. De maneira semelhante, microscopicamente o fóssil pode sofrer diferentes graus de decomposição, como mostra maior variação das bandas do querogênio no casulo, pois a seda é formada por longas cadeias poliméricas com aminoácidos distintos (ASHTON; STEWARTS, 2015).

Sabe-se que cadeias orgânicas formadas por glicina, arginina e fosfoserinas são facilmente metabolizáveis (BUTTERFIELD, 1990; BRIGGS 2003), cujo processo resultaria na perda gradual dos heteroátomos, nesse caso H, O, N, P e Ca, e no reordenamento dos carbonos. Certo grau de incarbonização pode ser exemplificado pelos valores G FWHM e Razão D/G, tanto no fóssil como rocha. Logo, as bactérias teriam atuado tanto na degradação causando a perda desses heteroátomos bem como na manutenção da seda intensificando o microambiente redutor. Assim a preservação dos casulos se dá pelo equilíbrio entre a decomposição e manutenção dessa matéria orgânica (BUTTERFIELD, 1990), que por variar em diferentes escalas nas porções do casulo resultam numa melhor ou pior preservação.

Portanto, a combinação da seda, argilas (ambiente euxínico) e bactérias parece ser uma resposta plausível para a preservação desse material sem ser possível a preservação das partes moles da larva (Figura 32). As bactérias associadas às argilas e favorecidas pelo ambiente euxínico promovem a incarbonização da seda dos casulos (BRIGGS, 2003). Cujos reordenamento carbonáceo, nos primeiros estágios de decomposição, libera ao microambiente íons Ca^{+2} . Esse íon, por sua vez, poderia ter facilitado adsorção das bactérias e EPS (substância polimérica extracelular) às argilas promovendo a nucleação de mais argilominerais (WARR et al. 2009; LI et al., 2019). Quimicamente, esse processo causa biorredução do sulfato em HS^- pela ação bacteriana e a redução de Fe^{+3} em Fe^{+2} (LIU et al. 2012; LI et al., 2019). Produtos esses, poderiam ter se precipitado como pirita e sulfatos (o íon Ca^{+2} da seda pode ter gerado gipsita autigênica), uma vez que as argilas também atuariam de forma lenta e graduação como catalizadoras da autigênese (Figura 32; LI et al., 2019).

Figura 32 – Proposta de fossildiagênese dos casulos de Trichoptera do LSMI; A) Amostra representando os casulos no fundo do fiorde Lontras; B) Representação da evolução dos

processos diagenéticos ocorrendo no fósil e matriz durante o soterramento, conforme o a progressão do perfil geoquímico e zoneamento microbiano, 1- representação inicial da seda do casulo; 2 – representação inicial da composição da matriz; C) representação do processo fossilidiagenético final do fósil, casulo incarbonizado com minerais autígenicos de pirita e gipsita.



Fonte – Do autor (2021), baseado em Muscente et al. (2017).

Nos casulos de Trichoptera do Lontras vemos uma combinação de processos sequenciais que culminaram com sua preservação. Hipotetiza-se que:

(1) a incarbonização das cadeias de fibroína parece ser o principal processo que conduz à essa preservação da seda. Pois, os sinais Raman comprovam certa distinção entre fósil e matriz, com os dados das bandas revelando algum grau de ordenamento do material carbonáceo;

(2) as argilas podem ter viabilizado a precipitação lenta e gradual de minerais (como pirita e sulfatos), importantes para a replicação de microestruturas lábeis no casulo. A presença de pirita já foi comprovada por Mouro et al. (2017) e ocorre em toda a seção do CAMPALEO, sendo inclusive um dos processos de preservação dos insetos (RICETTI et al., 2016; MOURO et al., 2020). As imagens de MEV atestaram a presença de pirita associadas tanto às tiras de seda como nos fragmentos vegetais e outros organismos que formam o casulo;

(3) A presença de gipsita autigênica também pode ser um fator que favorece a preservação, apesar de os dados ainda serem preliminares e a raridade da mineralização de gipsita não evaporítica ser amplamente relatada na literatura (SIESSER; ROGERS, 1976; BAIN, 1990; RITSEMA; GROENENBERG, 1993; LIN et al., 2016). Nesses casos, a gipsita autigênica normalmente se forma pela oxidação de piratas quando associadas a carbonatos (PIRLET et al., 2010; LIN et al. 2016). Assim a inexistência de oxigênio e as condições redutoras poderiam ser um empecilho para a mineralização de gipsita. Contudo Siesser e Rogers (1976) descrevem a ocorrência simultânea de pirita e gipsita associados a microfósseis e tubos de vermes (esse últimos preenchido por gipsita autigênica). Esse mesmo trabalho aponta para o fato de não ser necessária a presença de oxigênio para formar da gipsita, requerendo somente grande quantidade de sulfato e cálcio. Assim as prováveis gipsitas dos casulos poderiam ser formadas no microambiente entre argila e casulo que concentraria sulfato da água e cálcio da seda.

Assim, a seda de Trichoptera possui características específicas que podem ter favorecido essa preservação, sendo secretada na água já possui um grau de resistência maior que sedas terrestres (STEWART; WANG, 2010), além da maior proximidade com o ambiente de deposição. Outro fator é a adesão de íons de cálcio à sua estrutura que durante a eogênese acabam sendo liberados por causa da decomposição e incarbonização (BRIGGS, 2003) e podem funcionar como facilitadores da adesão bacteriana às argilas acelerando as reações e criando um microambiente que favorece sua fossilização (LI et al., 2019), o íon também pode estar associado à formação da gipsita que secundariamente auxilia na preservação da seda. Portanto a preservação de seda orgânica é um processo extremamente raro e o Folhelho Lontras possui condições únicas para essa preservação. Causada pela soma dessas características específicas da seda associadas à presença de argilas, matéria orgânica e bactérias que resultaram na incarbonização auxiliada pela piritização e gipsitização (Figura 32).

4.3.1 Maturação orgânica

Como último objetivo se buscou relacionar os dados de Raman da rocha e do casulo com os dados de maturação orgânica de Mouro et al. (2017) os componentes orgânicos (hopanos, alcanos, esteranos etc.) que sugerem material imaturo, porém logo abaixo da janela do óleo (estimativa de R_o 0,5 e 0,55%). Pois análise de Raman poderia aprimorar o

entendimento sobre a temperatura de soterramento e a formação de combustíveis fósseis na região.

Vários artigos buscaram relacionar essa técnica com a reflectância de vitrinita buscando parametrizar o Raman como uma técnica de efeito termal mais barata (GUEDES et al. 2010; FOUCHER; AMMAR; WESTFALL, 2015; GOSH et al., 2018; HENRY et al., 2018; 2019 a; 2019b; KHATIBI et al. 2018; SCHITO E CORRADO, 2018). Por isso se tentou comparar os dados de pico e FWHM das bandas D e G, RBS e Razão D/ G com a literatura acima. Contudo não houve coincidência de resultados, devido à principalmente os dados de G FWHM (média $55,386\text{ cm}^{-1}$ no fóssil e $57,054\text{ cm}^{-1}$ na rocha) que se mostram muito menores do que os da literatura, sendo possíveis causas a interferência da fluorescência e diferente tratamento de dados. Diante disso, se percebe ser impossível comparar valores absolutos entre estudos, como afirmado por Henry et al. (2019b), sendo necessário um refinamento maior dos dados para análise de tendência aplicada por Henry et al. (2019a; 2019b).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esse trabalho buscou integrar dados descritivos e paleométricos visando aprimorar o conhecimento sobre um dos mais intrigantes e abundantes fósseis do Folhelho Lontras, os casulos larvais de Trichoptera. Somente através dessa integração foi possível começar a compreender parte da história diagenética das sedas orgânicas dessas estruturas e deprender elementos da paleobiologia e paleoecologia desses animais.

A forma das extremidades, a rugosidade das laterais, a textura das tiras internas sustentam a morfologia de casulos cônicos achatados. Que juntamente com a composição orgânica, dada pelos sinais Raman, e inorgânica pelos resultados em MEV-EDS, foi possível comprovar estruturas relacionadas à seda. Sendo esse um raro e possivelmente um dos primeiros registros de secreção e preservação de seda na história da Terra.

A descrição e a técnicas espectroscópicas integradas também permitiram associar esses casulos ao ambiente marinho do Fiorde do Lontras. Que resultou no levantamento de várias questões relacionadas ao comportamento e ambiente de vida desses animais. É possível que os casulos sejam autóctones e que suas vidas tivessem ocorrido exatamente no ponto onde era o CAMPALEO no Carbonífero-Permiano. Esses animais eram resistentes à salinidade, podiam se associar a outros casulos e esponjas para seu desenvolvimento pupal. Além disso as larvas se favoreciam da grande disponibilidade de alimentos e da variada biodiversidade para

aprimorar seus casulos. Além disso, é plausível deduzir que o máximo transgressivo e trato de sistema de mar alto podem ser mais favoráveis para esses insetos.

A classificação ainda permanece uma incógnita, sendo difícil associar às famílias e gêneros viventes sem a presença de fósseis corpóreos larvais. Há a possibilidade dos Trichoptera do Lontras estarem relacionados à família Chathamidae, única que atualmente vive em ambientes marinhos, contudo os relógios moleculares tanto dessa família quanto de toda a ordem não batem, sendo a origem do grupo 60 Ma mais recente que o registro do LSMI.

A preservação raríssima desses fósseis em seda orgânica só foi possível por um conjunto de fatores intrínsecos ao organismo como seda hidrofóbica rica em íons cálcio e fatores externos do ambiente do Folhelho Lontras como as argilas ricas em matéria orgânica e a euxinia/anoxia da água. A relação do cálcio ao ser remobilizado da seda por conta da incarbonização parece ter acelerado as reações bactérias argilas e criado um ambiente propício para a querogenização da seda e autigênese de pirita e secundariamente gipsita que favoreceram a fossilização. Com mais essa constatação o Intervalo Macrofossilífero Folhelho Lontras se mostra ainda mais importante no cenário da paleontologia brasileira, podendo ser considerado um ambiente único, com formas de vida terrestres e aquáticas e várias formas de preservação fóssil, sendo características semelhantes a *Fossil-Lagerstätten* do Paleozoico Superior.

Portanto esse trabalho ressalta a importância de uma análise sistemática e holística em diferentes escalas para se compreender os processos de fossilização e a paleobiologia dos organismos. Sendo um exemplo de integração de dados paleométricos e descritivos do fóssil juntamente com análises de geoquímica orgânica e inorgânica para remontar a história de vida e morte do organismo.

Recomenda-se como trabalhos futuros novas análises Paleométricas como espectroscopia Raman, difração e fluorescência de raios X de amostras de rocha dos níveis do CAMPALÉO e também de outros fósseis. Sendo também necessária novas análises de MEV-EDS do casulo e da rocha que possam confirmar a composição e estrutura da seda. Além disso, se mostra premente estudos que ratifiquem a presença de bactérias sulfatadoras ou EPS associadas à preservação e análises de maturação orgânica do afloramento.

REFERÊNCIAS

ADIYA, T.; JOHNSON, C.L., LOEWEN, M.A.; RITTERBUSH, K.A.; CONSTENIUS, K.A.; DINTER, C.M. Microbial-caddisfly bioherm association from the Lower Cretaceous Shinekhudag Formation, Mongolia: Earliest record of plant armoring in fossil caddisfly cases. **PLOS ONE**, v. 12, n. 11, 2017.

ALLEON, J.; MONTAGNAC, G.; REYNARD, B.; BRULÉ, T.; THOURY, M.; GUERIAU, P. Pushing Raman spectroscopy over the edge: purported signatures 2 of organic molecules in fossils are instrumental artefacts. **bioRxiv**, 2020.

ANDERSON, E. P.; SCHIFFBAUER, J. D.; XIAO, S. Taphonomic study of Ediacaran organic-walled fossils confirms the importance of clay minerals and pyrite in Burgess Shale–type preservation. **Geology**, v. 39, n. 7, p. 643-646, 2011.

ASHTON, N.N.; STEWART, R.J. Self-recovering caddisfly silk: energy dissipating, Ca²⁺-Dependent, double dynamic network fibers. **Soft Matter**, v. 11, n. 9, p. 1649-1852, 2015.

AUNER, G.W.; KOYA, S.K.; HUANG, C.; BROADBENT, B.; TREXLER, M.; AUNER, Z.; ELIAS, A.; MEHNE, K.C.; BRUSATORI, M.A. Applications of Raman spectroscopy in cancer diagnosis. **Cancer and Metastasis Reviews**, v. 37, p. 691–717, 2018.

BAIN, R.J. Diagenetic, nonevaporative origin for gypsum. **Geology**, v.18, p. 447-450, 1990.

BALISTIERI, P; NETTO, R. G.; LAVINA, E. L. C. Icnofauna de ritmitos do topo da Formação Maфра (PermoCarbonífero da Bacia do Paraná) em Rio Negro, Estado do Paraná (PR), Brasil. **Asociación Paleontológica Argentina, Publicación Especial**, v. 9, p. 131-139, 2003.

BEYESSAC, O.; LAZZERI, M. Application of Raman spectroscopy to the study of graphitic carbons in the Earth Sciences. **EMU Notes in Mineralogy**, v. 12, p.415-454, 2012.

BOAST, Alexander Peter. **Evolution of New Zealand’s marine caddisflies: a phylogenetic and phylogeographic assessment of the Chathamidae (Insecta: Trichoptera)**. Tese (Mestrado em Ecologia e Biodiversidade) – Victoria University of Wellington, Wellington, Nova Zelândia, 2010.

BOGGS JR., Sam. **Petrology of Sedimentary rocks**. 2 ed. Cambridge, UK: Cambridge University Press. 2009.

BOWER, D.M.; HUMMER, D.R.; STEELE, A.; KYONO, A. The co-evolution of Fe-oxides, Ti-oxides, and other microbially induced mineral precipitates in sandy sediments: understanding the role of cyanobacteria in weathering and early diagenesis. **Journal of Sedimentary Research**, v. 85, p. 1213-1227, 2015.

BRIGGS, D. E. G. The role of decay and mineralization in the preservation of soft-bodied fossils. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, v. 31, p. 275-301, 2003.

BRIGGS, D. E. G.; BOTTRELL, S. H.; RAISWELL, R. Pyritization of soft-bodied fossils: Beecher's Trilobite Bed, Upper Ordovician, New York State. **Geology**, v. 19, p. 1221-1224, dez. 1991.

BRIGGS, D. E. G.; KEAR, A. J.; MARTILL, D. M.; WILBY, P. R. Phosphatization of soft-tissue in experiments and fossils. **Journal of the Geological Society**, v. 150, p. 1035-1038, 1993.

BRIGGS, D. E. G.; WILBY, P. R. The role of the calcium carbonate-calcium phosphate switch in the mineralization of soft-bodied fossils. **Journal of the Geological Society**, v. 153, p. 665-668, 1996.

BRIGGS, D.E.G.; MCMAHON, S. The role of experiments in investigating the taphonomy of exceptional preservation. **Paleontology**, v. 59, p. 1-11, 2016.

BRYANT, R.N.; PASTERIS, J.D.; FIKE, D.A. Variability in the Raman spectrum of unpolished growth and fracture surfaces of pyrite due to laser heating and crystal orientation. **Applied spectroscopy**, v. 72, n. 1, p. 37-47, 2018.

BURLEY, S.D.; WORDEN, R.H. (Eds.). **Sandstone diagenesis: recent and ancient**. 1 ed. Oxford: Blackwell, 2003.

BUSO, V. V.; AQUINO, C. D.; PAIM, P. S. G.; SOUZA, P. A.; MORI, A. L.; FALGATTER, C.; MILANA, J. P.; KNELLER, B. Late Palaeozoic glacial cycles and subcycles in western Gondwana: correlation of surface and subsurface data of the Paraná Basin, Brazil. **Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology**, v. 531, 2019.

BUSO, V. V.; MILANA, J. P.; Di PASQUO, m.; PAIM, P. S. G.; PHILIPP, R.P.; AQUINO, C. D.; CAGLIARI, J.; CHEMALE JUNIOR, F.; KNELLER, B. Timing of the Late Palaeozoic glaciation in western Gondwana: New ages and correlations from Paganzo and Paraná basins. **Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology**, v. 544, 2020.

BUTTERFIELD, N. J. Organic preservation of non-mineralizing organisms and the taphonomy of the Burgess Shale. **Paleobiology**, v. 16, n. 3, p. 272-286, 1990.

BUTTERFIELD, N. J.; BALTHASAR, U.; WILSON, L. A. Fossil diagenesis in the Burgess Shale. **Paleontology**, v. 50, n. 3, p. 537-543, 2007.

BUTTERFIELD, N. J.; HARVEY, T. H. P. Small carbonaceous fossils (SCFs): A new measure of early Paleozoic paleobiology. **Geology**, v. 40, n. 1, p. 71-74, 2012.

CAGLIARI, J.; PHILIPP, R. P.; BUSO, V. V.; NETTO, R. G.; HILLEBRAND, P. K.; BASEI, M. A. S.; FACCINI, F. F. Age constraints of the glaciation in the Paraná Basin: evidence from U-Pb dates. **Journal of the Geological Society**, v. 173, p. 871-874, 2016.

CAI, Y.; SCHIFFBAUER, J. D.; HUA, H.; XIAO, S. Preservation modes in the Ediacaran Gaojiashan Lagerstätte: pyritization, aluminosilicification, and carbonaceous compression. **Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology**, v. 326-328, p. 109-118, 2012.

CANUTO, J. R.; SANTOS, P. R.; ROCHA-CAMPOS, A. C. Estratigrafia de seqüências do Subgrupo Itararé (Neopaleozóico) no leste da Bacia do Paraná, nas regiões sul do Paraná e norte de Santa Catarina, Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 31, n. 1, p. 107-116, Março, 2001.

CASSAB, Rita de Cassia Tardin. Objetivos e princípios. In: CARVALHO, Ismar de Souza (ed.). **Paleontologia: conceitos e métodos**, v. 1, 3 ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2010.

CASTRO, J.C. Estratigrafia de seqüências das formações Campo Mourão (parte superior) e Taciba, Grupo Itararé, leste da Bacia do Paraná. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 29, p. 255-260, 1999.

CASTRO, J.C.; WEINSCHÜTZ, L.C.; DE CASTRO, M.R. Estratigrafia de seqüências das formações Taciba e Rio Bonito (Membro Triunfo) na região de Mafra/SC, leste da Bacia do Paraná. **Boletim de Geociências Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 13, n. 1, p. 27-42, 2005.

COOK, P. J. Repeated diagenetic calcitization, phosphatization, and silicification in the Phosphoria Formation. **Geological Society of America Bulletin**, v. 81, p. 2107-2116, jul. 1970.

CUI, L.; SCHÄFER, N.; DUDA, J. P. LI-XIA, L. Preservation of organic matter in sponge fossils: a case study of 'round sponge fossils' from the Cambrian Chengjiang Biota with Raman spectroscopy. **Göttingen Contributions to Geosciences**, v. 27, p. 29-38, 2014.

DAEMON, R. F.; QUADROS, L. P. Bioestratigrafia do Neopaleozóico da Bacia do Paraná. **Anais do XXIV Congresso Brasileiro de Geologia**, Sociedade Brasileira de Geologia, Brasília, p. 359-412, 1970.

DELGADO, A. O.; BUCK, P.V.; OSÉS, G.L.; GHILARDI, R.P.; RANGEL, E.C.; PACHECO, M.L.A.F. Paleometry: A brand new area in brazilian science. *Materials Research*, v. 17, n. 6, p. 1434-1441, 2014.

DIETZEK, B.; CIALLA, D.; SCHMITT, M.; POPP, J. Introduction to the Fundamentals of Raman Spectroscopy. In: DIEING, T.; HOLLRICHER, O.; TOPORSKI, J. (eds). *Confocal Raman Microscopy*. Berlin, **Springer**, p. 21-42, 2010.

DISARÓ, S. T.; SEDOR, F. A.; WITTIG, E. O. New Porifera at Rio do Sul Formation, Itararé Subgroup (Upper Paleozoic), Paraná Basin. In: XVIII CONGRESSO BRASILEIRO DE PALEONTOLOGIA - A PALEONTOLOGIA E SUAS APLICAÇÕES, 2003, Brasília. **Boletim de Resumos**. Brasília: Sociedade Brasileira de Paleontologia, p. 116-117, 2003.

ENGSTER, M.S.; Studies on Silk Secretion in the Trichoptera (F. Limnephilidae). **Cell and Tissue Research**, n. 169, p. 77-92, 1976.

FABBRI, M.; WIEMANN, J.; MANUCCI, F.; BRIGGS, D.E.G. Three-dimensional soft tissue preservation revealed in the skin of a non-avian dinosaur. **Palaeontology**, v. 63, n. 2, p. 185-193, 2020.

FALGATTER, C.; PAIM, P. S. G. On the origin of the Itararé Group basal nonconformity and its implications for the Late Paleozoic glaciation in the Paraná Basin, Brazil. **Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology**, v. 531, out. 2019.

FARIA, D.L.A.; AFONSO, M.C.; EDWARDS, H.G.M. Espectroscopia Raman: uma nova luz no estudo de bens culturais. **Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia**, v. 12, p. 249-267, 2002.

FARRELL, U. C.; BRIGGS, D. E. G.; HAMMARLUND, E. U.; SPERLING, E. A.; GAINES, R. R. Paleoredox and pyritization of soft-bodied fossils in the Ordovician Frankfort Shale of New York. **American Journal of Science**, v. 313, p. 452-489, maio 2013.

FIELDING, C. R.; FRANK, T. D.; ISBELL, J. L. The late Paleozoic ice age – a review of current understanding and synthesis of global climate patterns. **Geological Society of America Special papers**, v. 441, p. 343-354, 2008.

FOUCHER, F. Detection of biosignatures using Raman spectroscopy. In: CAVALAZZI, B.; WESTALL, F. (Eds.). Biosignatures for Astrobiology, **Advances in Astrobiology and Biogeophysics**, p. 267-282, 2019.

FOUCHER, F.; AMMAR, M.; WESTFALL, F. Revealing the biotic origin of silicified Precambrian carbonaceous microstructures using Raman spectroscopic mapping, a potential method for the detection of microfossils on Mars. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 46, p. 873-879, 2015.

FOUCHER, F.; GUIMBRETIERE, G.; BOST, N.; WESTALL. Petrographical and Mineralogical Applications of Raman Mapping. In: KHAN, M. **Raman Spectroscopy and Applications**. Londres: IntechOpen, p.163-180, 2019.

FRANÇA, A. B.; POTTER, P. E. Estratigrafia, ambiente deposicional e análise de reservatório do Grupo Itararé (Permocarbonífero), Bacia do Paraná (parte 1). **Boletim de Geociências Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 2, n. 2, p. 147-191, 1988.

FRANSEN, P.B; BURSELL, M.G.; TAYLOR, A.M.; WILSON, S.B.; STEENECK, A.; STEWART, R.J. Exploring the underwater silken architectures of caddisworms: comparative silkomics across two caddisfly suborders. **Philosophical Transactions Royal Society B**, v. 374, 2019.

GABBOTT, S. E.; NORRY, M. J.; ALDRIDGE, R. J.; THERON, J. N. Preservation of fossils in clay minerals; a unique example from the Upper Ordovician Soom Shale, South Africa. **Proceedings of the Yorkshire Geological Society**, v. 53, n. 3, p. 237-244, 2001.

GALVEZ, M. E.; BEYSSAC, O.; BENZERARA, K.; BERNARD, S.; MENGUY, N.; COX, S. C.; MARTINEZ, I.; JONHSTON, M. R.; BROWN JR., G.E. Morphological preservation of carbonaceous plantfossils in blueschist metamorphic rocks from New Zealand. **Geobiology**, v. 10, p. 118-129, 2012.

GANDINI, R.; NETTO, G. R.; SOUZA, P. A. Paleoicnologia e a palinologia dos ritmitos do Grupo Itararé na pedreira de Águas Claras (Santa Catarina, Brasil). **Gaea Journal of Geoscience**, v.3, n. 2, p. 47-59, jul/dez 2007.

GNAEDINGER, S.; KLOSTER, A. C.; ADAMI-RODRIGUES, K.; URBAN, C.; SCOMAZZON, A. K. Permineralized Woods From Upper

Carboniferous–Lower Permian of the Itararé Group, Brazil. **Encontro Pan-Americano da IAWA**, Recife, p. 58-59, 2012.

GOMES, L.S.; BECKER-KERBER, B.; OSÉS, G.L.; PRADO, G.; KERBER, P.B.; BARROS, G.E.B.; GALANTE, D.; RANGEL, E.; BIDOLA, P.; HERZEN, J.; PFEIFFER, F.; RIZZUTTO, M.A.; PACHECO, M.L.A.F. 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**, v. 18, p. 575-589, 2019.

GOSH, S.; RODRIGUES, S.; VARMA, A. K.; ESTERLE, J.; PATRA, S.; DIRGHANGI, S.S. Petrographic and Raman spectroscopic characterization of coal from Himalayan fold-thrust belts of Sikkim, India. **International Journal of Coal Geology**, v. 196, p. 246-259, 2018.

GRIMES, S. T.; BROCK, F.; RICKARD, D.; DAVIES, K. L.; EDWARDS, D.; BRIGGS, D. E. G.; PARKES, R. J. Understanding fossilization: experimental pyritization of plants, **Geology**, v. 29, n. 2, p. 123-126, 2001.

GUEDES, A.; VALENTIM, B.; PRIETO, A.C.; RODRIGUES, S.; NORONHA, F. Micro-Raman spectroscopy of collotelinite, fusinite and macrinite. **International Journal of Coal Geology**, v. 83, p. 425-422, 2010.

GUERIAU, P.; BERNARD, S.; FARGES, F.; MOCUTA, C.; DUTHEIL, D.B.; ADATTE, T.; BOMOU, B.; GODET, M.; THIAUDIÈRE, D.; CHARBONNIER, S.; BERTRAND, B. Oxidative conditions can lead to exceptional preservation through phosphatization. **Geology**, v. 48, 2020.

HAMEL, M. A new actinopterygian from the Early Permian of the Paraná Basin, Brazil. **Journal of Vertebrate Paleontology**, v. 25, n. 2, p. 19-26. março 2005.

HENRY, D.G.; JARVIS, I.; GILMORE, G.; STEPHENSON, M.; EMMINGS, J.F. Assessing low-maturity organic matter in shales using Raman spectroscopy: Effects of sample preparation and operating procedure. **International Journal of Coal Geology**, v. 191, p. 135-151, 2018.

HENRY, D.G.; JARVIS, I.; GILMORE, G.; STEPHENSON, M. A rapid method for determining organic matter maturity using Raman spectroscopy: Application to Carboniferous organic-rich mudstones and coals. **International Journal of Coal Geology**, v. 203, p. 87-98, 2019a.

HENRY, D.G.; JARVIS, I.; GILLMORE, G.; STEPHESON, M. Raman spectroscopy as a tool to determine the thermal maturity of organic matter: Application to sedimentary, metamorphic and structural geology. **Earth-Science Reviews**, v. 198, 2019b.

HOLZENTHAL, R.W.; BLAHNIK, R.J.; PRATHER, A.L.; KJER, K.M. Order Trichoptera Kirby, 1813 (Insecta), Caddisflies*. **Zootaxa**, v. 1668, p. 639-698, 2007.

HUANG, Y.Y.; BEAL, CM.; CAI, W.W.; RUOFF, R.S.; TERENTJEV E.M. Micro-Raman Spectroscopy of Algae: Composition Analysis and Fluorescence Background Behavior. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 105, n. 5, p. 889-898, 2010.

IANNUZZI, R.; WEINCHÜTZ, L. C.; RODRIGUES, K. A.; RICETTI, J. H. Z.; WILNER, E. The Campaleo Lontras Shale outcrop: a potencial stratotype for the Carboniferous Permian transition in the Paraná Basin. In: **CPC-2014 Field Meeting on Carboniferous and Permian Nonmarine - Marine Correlation**, Technische Universität Bergakademie Freiberg, p. 24, 2014.

ISBELL, J. L.; MILLER, M. F.; WOLFE, K. L.; LENAKES, P. A. Timing of late Paleozoic glaciation in Gondwana: Was glaciation responsible for the development of northern hemisphere cyclothem? **Geological Society of America Special papers**, v. 370, p. 5-24, 2003.

JARZEMBOWSKI, E.A. Fossil Caddisflies (Insecta: Trichoptera) from the Early Cretaceous of southern England. **Cretaceous Research**, v. 16, p. 695-703, 1995.

KHATIBI, S.; OSTADHASSAN, M.; TUSCHEL, D.; GENTZIS, T.; CARVAJAL-ORTIZ, H. Evaluating Molecular Evolution of Kerogen by Raman Spectroscopy: Correlation with Optical Microscopy and Rock-Eval Pyrolysis. **Energies**, v. 11, 2018.

LEADER, J.P. Marine caddis flies (Trichoptera: Philanisidae). In: CHENG, L. (ed.). **Marine Insects**. Amsterdam: North-Holland, p. 291-302, 1976.

LI, G.L.; ZHOU, C.H.; FIORE, S.; YU, W.H. Interactions between microorganisms and clay minerals: New insights and broader applications. **Applied Clay Science**, v. 177, p. 91-113, 2019.

LIMA, J. H. D.; NETTO, R. G.; CORRÊA, C. G.; LAVINA, E. L. C. Ichnology of deglaciation deposits from Upper Carboniferous Rio do Sul Formation

(Itararé Group, Paraná Basin) at central-east Santa Catarina State (southern Brazil). **Journal of South American Earth Sciences**, v. 63, p. 137-148, 2015.

LIMARINO, C. O.; CÉSARI, S. N.; SPALLETTI, L. A.; TABOADA, A. C.; ISBELL, J. L.; GEUNA, S.; GULBRANSON, E. I. A paleoclimatic review of southern South America during the late Paleozoic: a record from icehouse to extreme greenhouse conditions. **Gondwana Research**, v. 25, p. 1396-1421, 2014.

LIN, Z.; SUN, X.; LU, Y.; XU, L. GONG, J.; LU, H., TEICHERT, B.M.A.; PECJMAN, J.; variable methane flow at a seep site of the Shenhu area, South China Sea. **Journal of Asian Earth Sciences**, v. 123, p. 213-223, 2016.

LIU, D.; DONG, H.; BISHOP, M.E.; ZHANG, J.; WANG, H.; XIE, S.; WANG, S.; HUANG, L.; EBERL, D.D. Microbial reduction of structural iron in interstratified illite-smectite minerals by a sulfate-reducing bacterium. **Geobiology**, v.10, p. 150-162, 2012.

LOPES, T.K. **Análise bioestratigráfica e paleoambiental do Folhelho Lontras, Topo da Formação Campo Mourão, Grupo Itararé, no Afloramento Campáleo, na cidade de Mafra, SC.** 2016. Monografia, Universidade do Contestado, Mafra, SC, 2016.

MALM, T.; JOHANSON, K.A.; WAHLBERG, N. The evolutionary history of Trichoptera (Insecta): A case of successful adaptation to life in freshwater. **Systematic Entomology**, v. 38, p. 459–473, 2013.

MARSHALL, C.P.; LOVE, G.D.; SNAPE, C.E.; HILL, A.C.; ALLWOOD, A.C.; WALTER, M.R.; VAN KRANENDONK, M.J.; BOWDEN, S.A.; SYLVA, S.P.; SUMMONS, R.E. Structural characterization of kerogen in 3.4 Ga Archaean cherts from the Pilbara Craton, Western Australia. **Precambrian Research**, v. 155, p. 1-23, 2007.

MARTIN, D.; BRIGGS, D. E. G.; PARKES, J. Experimental attachment of sediment particles to invertebrate eggs and the preservation of soft-bodied fossils. **Journal of the Geological Society**, v. 161, p. 735-738, 2004.

MATOUSEK, P.; TOWRIE, M.; PARKER, A.W. Fluorescence background suppression in Raman spectroscopy using combined Kerr gated and shifted excitation Raman difference techniques. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 33, p. 238-242, 2002.

MCCREERY, Richard. **Raman Spectroscopy for Chemical Analysis.** Wiley-Interscience, Columbus Ohio, 2000.

MCNEIL. D.H.; SCHULZE, H.G.; MATYS, E.; BOSAK, T. Raman spectroscopic analysis of carbonaceous matter and silica in the test walls of recent and fossil agglutinated foraminifera. **AAPG Bulletin**, v. 99, n. 6, p. 1081-1097, 2015.

MEDEIROS, Manuel Alfredo. Fossildiagênese. In: CARVALHO, Ismar de Souza (ed.). **Paleontologia: conceitos e métodos**, v. 1, 3 ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2010.

MILANI, Edson José. **Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental**. 1997. Tese (Doutorado em Geologia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.

MILANI, E. J. Comentários sobre a origem e evolução tectônica da Bacia do Paraná. In: MANTESSO-NETO, V.; BATORELLI, A.; CARNEIRO, C. D. R.; BRITO-NEVES, B. B. (org). *Geologia do continente Sul-Americano: evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. Becca, São Paulo, p. 265-280, 2004.

MILANI, E. J.; MELO, J. H. G. de; SOUZA, P. A. de; FERNANDES, L. A.; FRANÇA, A. B. Bacia do Paraná. **Boletim de Geociências Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 15, n. 2, p. 265-287, maio/nov. 2007.

MORSE, J.C. Insecta: Trichoptera. In: YULE, C.M.; YONG, H.S. **Freshwater Invertebrates of the Malaysian Region**. Kuala Lumpur: Academy of Sciences Malaysia, p. 501-539, 2004.

MOTTIN, T. E.; VESELY, F. F.; RODRIGUES, M. C. N. L.; KIPPER, F. SOUZA, P. A. The paths and timing of late Paleozoic ice revisited: new stratigraphic and paleo-ice flow interpretations from a glacial succession in the upper Itararé Group (Paraná Basin, Brazil). **Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology**, v. 490, p. 488-504, jan. 2018.

MOURO, Lucas Del. **Poríferos do afloramento Campáleo (Cisuraliano), Folhelho Lontras, Mafra, SC, Brasil**. 2013. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Instituto de Geociência, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

MOURO, Lucas Del. **Paleoecologia do Folhelho Lontras, Formação Campo Mourão, Cisuraliano, Brasil**. Tese (Doutorado em Geologia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

MOURO, L.D.; FERNANDES, A.C.S.; ROGÉRIO, D.W.; RICETTI, J.H.Z. Um possível registro de Trichoptera no afloramento Cápaleo, Formação Rio do Sul, Grupo Itararé da Bacia Paraná? In: XIII REUNIÃO REGIONAL DE

PALEONTOLOGIA - PALEO PR/SC, 2011, Mafra. **Caderno de Resumos**, p. 12-12, 2011.

MOURO, L. D.; FERNANDES, A. C. S.; ROGÉRIO, D. W.; FONSECA, V. M. M. First articulated sponge from the Paleozoic of Brazil, and a new organization of the Order Hemidiscosa. **Journal of Paleontology**, v. 88, n. 1, p. 171- 178, 2014.

MOURO, L. D.; ZATON, M.; FERNANDES, A. C. S.; WAICHEL, B. L. Larval cases of caddisfly (Insecta: Trichoptera) affinity in Early Permian marine environments of Gondwana. **Nature Science Reports**, v. 6, p. 1-7, 2016.

MOURO, L. D.; RAKOCINKI, M.; MARYNOWSKI, L.; PISARZOWSKA, A.; MUSABELLILU, S.; ZATON, M.; CARVALHO, M.A.; FERNANDES, A. C. S.; WAICHEL, B. L. Benthic anoxia, intermitente photic zone euxinia and elevated productivity during deposition of the Lower Permian, post-glacial fossiliferous black shales of the Paraná Basin, Brazil. **Global and Planetary Change**, v. 158, p. 155-172, 2017.

MOURO, L. D.; FERNANDES, A. C. S.; CARVALHO, M. A.; WEINSCHÜTZ, L. C. O Folhelho Lontras (Permiano, Bacia do Paraná) e seus fósseis: descoberta, identificação e conhecimento atual. **Anuário do Instituto de Geociências – UFRJ**, Rio de Janeiro, v. 41, n. 2, p. 636-646, 2018.

MOURO, L.D.; PACHECO, M.L.A.F.; RICETTI, J.H.Z.; SCOMAZZON, A.K.; HORODYSKI, R.S.; FERNANDES, A.C.S.; CARVALHO, M.A.; WEINCHÜTZ, L.C.; SILVA, M.S.; WAICHEL, B.L.; SCHERER, C.M.S. Lontras Shale (Paraná Basin, Brazil): insightful analysis and commentaries on paleoenvironment and fossil preservation into a deglaciation pulse of the Late Paleozoic Ice Age. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**. v. 555. 2020.

MUNE, S. E.; BERNANDES-DE-OLIVEIRA, M. E. C., TEWARI, R. Upper Pennsylvanian lycopsids from interglacial taphoflora of Itararé Group, Paraná Basin, Brazil. **The Palaeobotanist**, v. 61, p. 27-42, 2012.

MUNE, S. E.; BERNANDES-DE-OLIVEIRA, M. E. C., KAVALI, P. S.; SHIVANNA, M.; ABRANCHES, C.; CHRISTIANO-DE-SOUZA, I. Pennsylvanian conifers from interglacial taphoflora of Monte Mor, Itararé Group, State of São Paulo, Brazil: the earliest of the Paraná Basin. **Revista do Instituto de Geociências**, São Paulo, v. 16, n. 4, p. 7-22, dez. 2016.

MUSCENTE, A. D.; HAWKINS, A. D.; XIAO, S. Fossil preservation through phosphatization and silicification in the Ediacaran Doushantuo Formation (South China): a

comparative synthesis. **Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology**, v. 434, p. 46-62, 2015.

MUSCENTE, A.D.; SCHIFFBAUER, J.D.; BROCE, J.; LAFLAMME, M.; O'DONNELL, K.; BOAG, T.H.; MEYER, M.; HAWKINS, A.D.; HUNTLEY, J.W.; MCNAMARA, M.; MACKENZIE, L.A.; STANLEY JR. G.D.; HINMAN, N.W.; HOFMANN, M.H.; XIAO, S. Exceptionally preserved fossil assemblages through geologic time and space. **Gondwana Research**, v. 48, p. 164-188, 2017.

NETTO, R. G.; BALISTIERI, P. R. M. N.; LAVINA, E. L. C.; SILVEIRA, D. M. Ichnological signatures of shallow freshwater lakes in the glacial Itararé Group (Mafra Formation, Upper Carboniferous-Lower Permian of Paraná Basin, S Brazil). **Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology**, v. 272, p. 240-255, 2009.

OLIVEIRA, E. **Geologia do Estado do Paraná**. Brasil, Ministério da Agricultura, Indústria e Comércio, Serviço Geológico e Mineralógico do Brasil, v. 5, n. 1, p. 67-143, 1916.

OLIVEIRA, E. Fósseis marinhos na Série Itararé no Estado de Santa Catharina. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 2, n. 1, p. 17-21, 1930.

ORR, P. J.; BRIGGS, D. E. G.; KEARNS, S. L. Cambrian Burgess Shale animals replicated in clay minerals. **Science**, v. 281, p. 1173-1175, 1998.

PAN, Y.; HU, L.; ZHAO, T. Applications of chemical imaging techniques in paleontology. **National Science Review**, v. 6, p. 1040-1053, 2019.

PETRI, S.; SOUZA, P. A. Síntese dos conhecimentos e novas concepções sobre a bioestratigrafia do Subgrupo Itararé, Bacia do Paraná, Brasil. **Revista do Instituto Geológico**, São Paulo, v. 14, n. 1, p. 7-18, jul./dez. 1993.

PINTO, I.D.; SEDOR, F.A. A new Upper Carboniferous Blattoid from Mafra Formation Itararé Group, Paraná Basin, Brazil. **Pesquisa em Geociências**, n. 27, p. 45-48, 2000.

PIRLET, H.; WEHRMANN, L.M.; BRUNNER, B.; FRANKS, N.; DEWANCKELE, J.; VAN ROOIJ, D.; FOUBERT, A.; SWENNEN, R.; NAUDTS, L.; BOONE, M.; CNUUDE, V.; HENRIET, J. Diagenetic formation of gypsum and dolomite in a cold-water coral mound in the Porcupine Seabight, off Ireland. **Sedimentology**, v. 57, p. 786-805, 2010.

POMEROL, C.; LAGABRIELLE, Y.; RENARD, GUILLOT, S. **Princípios de Geologia**: técnicas, modelos e teorias. Tradução Romualdo Menegat e Maria Lídia Vignol Lelarge. 14 ed. Porto Alegre: Bookman Editora LTDA, 2013.

PONOMARENKO, A. G.; SUKATSHEVA, I.D.; VASILENKO, D.V. Some Characteristics of the Trichoptera Distribution in the Mesozoic of Eurasia (Insecta: Trichoptera). **Paleontological Journal**, v. 43, n. 3, p. 282-295, 2009.

POPP, J.; KIEFER, W. Raman Scattering, Fundamentals. In: MEYERS, R.A. (ed.). Encyclopedia of Analytical Chemistry: applications, theory and Instrumentation. Nova jersey: John Wiley & Sons, Ltd., p. 1-39, 2006.

POULTON, S. W.; BOTTRELL, S. H.; UNDERWOOD, C. J. Porewater sulphur geochemistry and fossil preservation during phosphate diagenesis in a Lower Cretaceous shelf mudstone. **Sedimentology**, v. 45, p. 875-887, 1998.

RAMOS, V. A.; JORDAN, T. E.; ALLMENDINGER, R. W.; MPODOZIS, C.; KAY, S. M.; CORTÉS, J. M.; PALMA, M. Paleozoic terranes of central argentine-chilean Andes. **Tectonic**, v. 5 n. 6, p. 855-880, 1986.

RICARDI-BRANCO, F.; COSTA, J. S.; SOUZA, I. C. C.; RONH, M.; LONGHIM, M.; FARIA, R. S. Bryophytes associated with Pennsylvanian periglacial environments in southern Gondwana (São Paulo State, Itararé Group, Paraná Basin, Brazil). **Bulletin of the American Museum of Natural History**, v. 5, 2013.

RICETTI, João Henrique Zahdi. **Análise sistemática tafonômica de insetos fósseis do Folhelho Lontras, Formação Rio do Sul da Bacia Sedimentar do Paraná na região de Mafra, SC**. 2012. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Ciências Biológicas) – Universidade do Contestado, Mafra, Santa Catarina, 2012.

RICETTI, J.H.Z.; WEINSCHÜTZ, L. C. Ocorrência de Escolecodontes (Annelida, Labidognatha) nas Formações Mafra e Rio do Sul, Permocarbonífero da Bacia do Paraná, Brasil. In: PALEO PR/SC, 2010, Cascavel, PR. **Boletim Informativo da Soc. Bras. de Paleontologia**, v. 64. p. 31-32, 2010.

RICETTI, J.H.Z.; WEINSCHÜTZ, L.C.; ADAMI, K.; MOURO, L.D. Presença de elementos escolecodontes em possíveis holometábolos basais na Formação Rio do Sul, Permocarbonífero da Bacia do Paraná. Paelo PR/SC, Mafra, p. 26, 2011.

RICETTI, J. H. Z.; IANNUZZI, R.; WEINCHÜTZ, L. C.; RODRIGUES, K. A.; WILNER, E. The Palaeontological potential of Campáleo fossil lagerstätte. In: **4th International Palaeontological Congress**, Mendoza, Argentina, p. 795, 2014.

RICETTI, J. H. Z.; SCHNEIDER, J. W.; IANUZZI, R. WEINCHÜTZ, L. *C. Anthracoblattina mendesi* Pinto et Sedor (Blattodea, Phylloblattidae): the most completely preserved south american paleozoic cockroach. **Revista Brasileira de Paleontologia**, v. 19, n. 2, p. 181-194, maio/ago. 2016.

RICHTER, Martha. **A new marine ichthyofauna from the Permiano of the Paraná Basin of Southern Brasil**. 1991. Tese de P.h.D. King's College London, University of London, Londres, p. 233, 1991.

RIEK, E.F. The marine claddisfly family Chathamidae (Trichoptera). **Journal of the Australian Entomological Society**, p. 405-419, 1976.

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

RITSEMA, C.J.; GROENENBERG, J.E. Pyrite Oxidation, Carbonate Weathering, and Gypsum Formation in a Drained Potential Acid Sulfate Soil. **Soil Science Society of America Journal**, v. 57, p. 968-976, 1993.

ROESLER, G. A.; IANNUZZI, R. Nova espécie de Sphenophyta no Eopermiano do Rio Grande do Sul (Grupo Itararé, Bacia do Paraná). **Revista Brasileira de Paleontologia**, v. 15, n. 2, p. 141-152, maio/ago. 2012.

ROSA, E. L. M.; VESELY, F. F.; FRANÇA, A. B. A review on late Paleozoic ice related erosional landforms in the Paraná Basin: origin and paleogeographical implications. **Brazilian Journal of Geology**, v.46, n. 2, p. 147-166, junho 2016.

RUEDEMANN, R. Fossils from the Permian tillite of São Paulo, Brazil, and their bearing on the origin of tillite. **Bulletin of the Geological Society of America**. v. 40, p. 417-426, jun, 1929.

SAYANI, H. R.; COBB, K. M.; COHEN, A. L.; CRAWFORD, E. W.; NURHATI, I. S.; DUNBAR, R. B.; ROSE, K. A.; ZAUNBRECHER, L. K. Effects of diagenesis on paleoclimate reconstructions from modern and young fossils corals. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, V. 75, P. 6361-6373, 2011.

SCHIFFBAUER, J. D.; XIAO, S.; CAI, Y.; WALLACE, A. F.; HUA, H.; HUNTER, J.; XU, H.; PENG, Y.; KAUFMAN, A. J. A unifying model for Neoproterozoic–Palaeozoic exceptional fossil preservation through pyritization and carbonaceous compression. **Nature communications**, v. 5, p. 1-12, 2014.

SCHITTO, A.; CORRADO, S. An automatic approach for characterization of the thermal maturity of dispersed organic matter Raman spectra at low diagenetic stages. In: DOWEY, P., OSBORNE, M. & VOLK, H. (eds) *Application of Analytical Techniques to Petroleum Systems*. Geological Society, London, Special Publications, p. 484, 2018.

SCHNEIDER, R. L.; MÜHLMANN, H.; TOMMASI, E.; MEDEIROS, R. A.; DAEMON, R. A.; NOGUEIRA, A. A. 1974. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. **Anais do XXVII Congresso Brasileiro de Geologia**, Sociedade Brasileira de Geologia, Porto Alegre, p. 41-65, 1974.

SCHOPF, J. M. Modes of Preservation. **Review of Palaeobotany and Palynology**, v. 20, p. 27-53, 1975.

SCHOPF, J.W.; KUDRYAVTSEV, A.B.; AGRETI, D.G.; CZAJA, A.D.; WDOWIAK, 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.

SCOMAZZON, A. K.; WILNER, E.; NASCIMENTO, S.; WEINCHÜTZ, L. C.; LEMOS, V. B.; SOUZA, E. L.; SILVA, C. P. First report of conodont apparatuses from Brazil - Permian of Paraná Basin, Itararé Group, Lontras Shale - Evidence of Gondwana Deglaciation. In: **3rd International Conodont Symposium**, Mendoza, Argentina, p. 99–102, 2013.

SHIEH, Y. T.; YOU, C. F.; SHEA, K. S.; HORNG, C. Identification of diagenetic artifacts in foraminiferal shells using carbon and oxygen isotopes. **Journal of Asian Earth Sciences**, v. 21, p. 1-5, 2002.

SIDOSKI, Jonathan Alexandre Moreira. **Análise morfológica de túbulos fósseis do Permiano (Formação Rio do Sul), Mafra/SC**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Ciências Biológicas) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2019.

SIESSER, W.G.; ROGERS, J. Authigenic pyrite and gypsum in South West African continental slope sediments. **Sedimentology**, v. 23, p. 567-577, 1976.

SIMÕES, M. G.; NEVES, J. P.; ANELLI, L. E. WEINSCHÜTZ, L. C. Permian bivalves of the Taciba Formation, Itararé Group, Paraná Basin, and their biostratigraphic significance. **Revista do Instituto de Geociências**, São Paulo, v. 12, n. 1, p.71-82, 2012.

SIMÕES, M. G.; NEVES, J. P.; TABOADA, A. C.; PAGANI, M. A.; VAREJÃO, F. G.; ASSINE, M. L. Macroinvertebrates of the Capivari marine bed, late Paleozoic glacial

Itararé Group, northeast Paraná Basin, Brazil: Paleoenvironmental and paleogeographic implications. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 98, 2020.

SOUZA, P. A. Late carboniferous palynoestratigraphy of the Itararé Soubgroup, northeastern Paraná Basin, Brazil. **Review of Paleobotany and Palynology**, v. 138, p. 9-29, 2006.

SOUZA, P. A.; FÉLIX, C. M.; PÉREZ-AGUILAR, A.; PETRI, S. Pennsylvanian palynofloras from the Itu rhythmites (Itararé Soubgroup, Paraná Basin) in São Paulo State, Brazil. **Revue de Micropaléontologie**, v. 53, p. 69-83, 2010.

SOUZA, P. A.; MARQUES-TOIGO, M. An overview on the palynoestratigraphy of the Upper Paleozoic strata of the Brazilian Paraná Basin. **Revista Museo Argentino de Ciencias Naturales, Nueva Serie**, n. 5, p. 205-214, 2003.

SOUZA, P. A.; MARQUES-TOIGO, M. Progresso on the palynoestratigraphy of the Permian strata in the Rio Grande do Sul State, Paraná Basin, Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 77, p. 353-365, 2005.

STEWART, R.J.; WANG, C.S. Adaptation of Caddisfly Larval Silks to Aquatic Habitats by Phosphorylation of H-Fibroin Serines. **Biomacromolecules**, v. 11, p. 969-974, 2010.

SUKATSHEVA, I.D. Historical Development of the Order Trichoptera. **Proceedings of the Paleontological Institute of the Academy of Sciences of the USSR**, [em russo], v. 197, 1982.

SWETT, K. Dolomitization, silicification and calcitization patterns in Cambro-ordovician oolites from northwest Scotland. **Journal of Sedimentary Petrology**, v. 35, n. 4, p. 928-938, 1965.

TABOADA, A. C.; NEVES, J. P.; WEINCHÜTZ, L. C.; PAGANI, M. A.; SIMÕES, M. G. *Eurydesma-Lyonia* (Early Permian) from the Itararé Group, Paraná Basin (Brazil): a paleobiogeographic W-E trans-Gondwanan marine connection. **Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology**, v. 449, p. 431-454, 2016.

THOMAS, D.B.; FORDYCE, R.E.; FREW, R.D.; GORDON, K.C. A rapid, non-destructive method of detecting diagenetic alteration in fossil bone using Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, n. 38, p. 1533-1537, 2007.

TUCKER, Maurice Edwin. **Sedimentary Petrology**: an introduction to the origin of sedimentary rocks. 3. ed. Oxford: Blackwell Publishing, 2001.

VESELY, Fernando Farias. **Dinâmica sedimentar e arquitetura estratigráfica do Grupo Itararé (Carbonífero-Permiano) no centro-leste da Bacia do Paraná**. 2006. Tese (Doutorado em Geologia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

VESELY, F. F.; ASSINE, M. L. Deglaciation sequences in the Permo-Carboniferous Itararé Group, Paraná Basin, southern Brazil. *Geologia do continente Sul-Americano: evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 22, p. 156-168, 2006.

VYALOV, O.S.; SUKATSHEVA, I.D. Fossil Cases of Caddisfly Larvae (Insecta, Trichoptera) and Their Significance for Stratigraphy: **Proceedings of the Joint Soviet-Mongolian Paleontological Expedition**, [em russo] p. 169-232, 1976.

WARR, L.N.; PERDRIAL, J.N.; LETT, M.; HEINRICH-SALMERON, A.; KHODJA. Clay mineral-enhanced bioremediation of marine oil pollution. **Applied Clay Science**, n. 46, n. 4, p. 3377-345, 2009.

WEINCHÜTZ, Luis Carlos. **Estratigrafia de seqüências do Grupo Itararé (Neocarbonífero-Eopermiano) na região de Rio Negro (PR) – Mafra (SC)**. 2006. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2006.

WEINSCHÜTZ, L. C. Divisão do Afloramento Campáleo. **I Conodont Meeting**, Mafra, p. 1-3, 2010.

WEINCHÜTZ, L. C.; CASTRO, J. C. Arcabouço cronoestratigráfico da Formação Mafra (intervalo médio) na região de Rio Negro/PR – Mafra/SC, borda leste da bacia do Paraná. **Revista da Escola da Minas**, Ouro Preto, v. 57, n. 3, p. 151-156, jul. set. 2004.

WEINCHÜTZ, L. C.; CASTRO, J. C. A seqüência Mafra superior/ Rio do Sul inferior (Grupo Itararé, Permocarbonífero) em sondagens testemunhadas da região de Mafra (SC), margem leste da Bacia do Paraná. **Geociências**, UNESP, São Paulo, v.24, n. 2, p. 131-141, 2005.

WEINCHÜTZ, L. C.; CASTRO, J. C. Seqüências deposicionais da Formação Taciba (Grupo Itararé, Neocarbonífero a Eopermiano) na região de Mafra (SC), Bacia do Paraná. **Revista Brasileira de Geociências**, v.36, n. 2, p. 243-252, junho, 2006.

WHITE, I. C. Relatório Final da Comissão de Estudos das Minas de Carvão de Pedra do Brasil. Rio de Janeiro: **DNPM**, Parte I; Parte II, p. 301-617, 1908.

WILBY, P. R.; BRIGGS, D. E. G. Taxonomic trends in the resolution of detail preserved in fossil phosphatized soft tissues. **GEOBIOS**, n. 20, p. 493-502, 1997.

WILNER, E.; LEMOS, V. B.; SCOMAZZON, A. K. Associações naturais de conodontes *Mesogondolella* spp., Grupo Itararé, Cisuraliano da Bacia do Paraná. **Gaea Journal of Geoscience**, v. 9, n. 1, p. 30-36, jan./jun. 2016.

WILSON, R. C. L. Silica diagenesis in upper Jurassic limestones of southern England. **Journal of Sedimentary Petrology**, v. 36, n. 4, p. 1036-1049, 1966.

WINTERBOURN, M.J.; ANDERSON, N.H. The life history of *Philanisus plebeius* Walker (Trichoptera: Chathamidae), a caddisfly whose eggs were found in a starfish. **Ecological Entomology**, v.5, p. 293-303, 1980.

WOODWORTH, J. B. Geological expedition to Brazil and Chile, 1908-1909. **Bulletin of the Museum of Comparative Zoology**, v. 56, n. 1, p. 3-137, 1912.

ZABINI, C.; SCHIFFBAUER, J. D.; XIAO, S.; KOWALEWSKI, M. Biomineralization, taphonomy, and diagenesis of Paleozoic lingulide brachiopod shells preserved in silicified mudstone concretions. **Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology**, v. 326-328, p. 118-127, 2012.

ZHANG, Z.; CHEN, S.; LIANG, Y.; LIU, Z.; ZHANG, Q.; DING, L.; YE, F.; ZHOU, H. An intelligent background-correction algorithm for highly fluorescent samples in Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 41, p. 659-699, 2010.