



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**



**MARDEM MELO SILVA**

**MUDANÇAS CLIMÁTICAS DURANTE O PALEÓGENO DA ANTÁRTICA:  
A UTILIZAÇÃO DE MACROINVERTEBRADOS DA FORMAÇÃO LA MESETA  
COMO INDICADORES DE PALEOTEMPATURAS DO EOCENO**

**Monte Carmelo – MG**

**Março de 2022**

MARDEM MELO SILVA

**MUDANÇAS CLIMÁTICAS DURANTE O PALEÓGENO DA ANTÁRTICA:  
A UTILIZAÇÃO DE MACROINVERTEBRADOS DA FORMAÇÃO LA MESETA  
COMO INDICADORES DE PALEOTEMPÉRATURAS DO EOCENO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Geologia do Instituto de Geografia da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos necessários a obtenção do título de Bacharel em Geologia.

Orientador: Prof. Dr. Marco Antônio Delinardo da Silva

Coorientadora: Profa. Dra. Fernanda Quaglio

Monte Carmelo – MG

Março de 2022

MARDEM MELO SILVA

**MUDANÇAS CLIMÁTICAS DURANTE O PALEÓGENO DA ANTÁRTICA:  
A UTILIZAÇÃO DE MACROINVERTEBRADOS DA FORMAÇÃO LA MESETA  
COMO INDICADORES DE PALEOTEMPATURAS DO EOCENO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Geologia do Instituto de Geografia da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Bacharel em Geologia.

Monte Carmelo, 25 de março de 2022.

Banca Examinadora

---

Marco Antônio Delinardo da Silva  
Universidade Federal de Uberlândia – Orientador

---

Profa. Dra. Fernanda Quaglio  
Universidade Federal de São Paulo – Co-Orientadora

---

Prof. Dr. Martino Giorgioni  
Universidade de Brasília

---

Profa. Dra. Maria Eugénia Raffi  
Centro Austral de Investigaciones Científicas, CADIC-CONICET

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFUcom  
dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S586 Silva, Mardem Melo, 1995-  
2022 Mudanças climáticas durante o Paleógeno da Antártica:  
A utilização de macroinvertebrados da formação La Meseta  
como indicadores de paleotemperaturas do Eoceno [recurso  
eletrônico] / Mardem Melo Silva. - 2022.

Orientadora: Marco Antônio Delinardo da Silva.

Coorientadora: Fernanda Quaglio.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -  
Universidade Federal de Uberlândia, Graduação em  
Geologia.

Modo de acesso: Internet.

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Geologia. I. Silva, Marco Antônio Delinardo  
da, 1984-, (Orient.). II. Quaglio, Fernanda, 1979-,  
(Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia.  
Graduação em Geologia. IV. Título.

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:  
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091  
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074

Dedico este trabalho ao meu parceiro/irmão Marcelo Amim, cuja passagem nesta vida se assemelhou a um evento de caráter episódico de alta magnitude.

## AGRADECIMENTOS

A conclusão desse importante período da minha vida só foi possível graças a contribuição de diversas pessoas e amigos, alguns que me acompanham desde sempre, e outros que ao longo dessa caminhada se tornaram essenciais.

Dentre as diversas pessoas que me apoiaram e me influenciaram durante todo esse percurso, não posso deixar de agradecer especialmente aos meus pais e familiares: durante todos os momentos em que precisei de amparo, sempre soube que poderia contar com a ajuda e apoio de vocês. Também a minha coorientadora Fernanda Quaglio, que além das diversas contas de bares pagas por ela, contribuiu exponencialmente para a minha evolução e entendimento sobre o conhecimento geológico.

A todos os professores do curso de Geologia da UFU *campus* Monte Carmelo, especialmente para meu orientador Marco Antônio Delinardo, Luciano Alessandretti (Feijão), William de Souza Santos (Tio William), Leonardo Miquelutti e Breno de Souza Martins. Sem dúvida vocês tiveram contribuição significativa na minha formação.

Aos meus grandes e queridos companheiros da República Q.G, que não sei se por sorte ou por castigo irei leva-los pra sempre comigo. Foi um prazer compartilhar com vocês a grande maioria dos dias dessa etapa que se encerra.

Ao Grupo Alto Paranaíba de Espeleologia (GAPE) que sempre foi para mim muito mais do que um grupo que estuda as cavernas, e sim uma grande escola multidisciplinar da vida.

Ao meu grande parceiro Marcelo Amim, com quem tive o prazer de compartilhar inúmeros momentos na sua breve passagem por essa vida. E a todas as demais pessoas que apesar de não serem citadas aqui diretamente, sabem da importância que possuem em minha vida.

Agradeço também às instituições que contribuíram e possibilitaram o desenvolvimento deste trabalho: ao Laboratório de Paleontologia Estratigráfica da Universidade Federal de Uberlândia (LAPE-UFU), ao Instituto Antártico Argentino (IAA), ao Laboratório de Microscopia do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista (IGCE-UNESP), ao Laboratório de Isótopos Estáveis do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília (UnB) e ao Laboratório de Espectroscopia Vibracional da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP)

Foi um grande prazer compartilhar essa etapa com todos vocês. MUITO OBRIGADO!!!

## RESUMO

O atual cenário climático *icehouse* do planeta é resultante de intensas mudanças globais durante o Cenozoico, incluindo fatores geotectônicos, geoquímicos e até mesmo orbitais, marcados por queda da temperatura global e a extensa glaciação da Antártica. Nesse contexto, a Formação La Meseta, aflorante na metade norte da Ilha Seymour/Marambio, Península Antártica, registra parte desse histórico, pois preserva rochas de idades entre 56 a 40 Ma, englobando o intervalo de tempo com intensas oscilações de temperaturas globais, pouco antes de se iniciar a formação dos mantos de gelo na Antártica. A composição isotópica de carbono e oxigênio ( $C^{12}$ ,  $C^{13}$ ,  $O^{16}$  e  $O^{18}$ ) nas conchas de macroinvertebrados fósseis reflete as condições de temperatura no momento da biomineralização. A verificação da originalidade do sinal isotópico é fundamental para a correta avaliação dos dados, já que alterações diagenéticas podem influenciar marcadamente os resultados. Independentemente da origem taxonômica, não é raro uma única concha apresentar mais de uma categoria de microestrutura, o que resulta em maior complexidade nas propriedades multifuncionais do organismo. Neste projeto, quatro táxons coletados na Formação La Meseta tiveram suas composições isotópicas analisadas por espectroscopia de massa, e suas microestruturas verificadas por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia Raman. O objetivo principal foi avaliar sua relevância como *proxies* paleoclimáticos do Eoceno da Antártica, incluindo a caracterização do conteúdo elementar para verificar a ocorrência de minerais diagenéticos que possam interferir nas interpretações de paleotemperatura. As análises indicaram que a microestrutura das conchas carbonáticas pode ser considerada como caráter taxonômico potencial. No entanto, resultados anômalos (*outliers*) nas análises de isótopos podem ser observados tanto em amostras recristalizadas como em amostras com microestruturas preservadas. O conjunto de dados da Formação La Meseta mostra tendência de aumento  $\delta^{18}O$  nas taxas, indicando um possível esfriamento para o topo da unidade. Além disso, os bivalves *Cucullaea* e *Lahillia* apresentaram valores isotópicos coerentes com os já existentes na literatura, o que confirma que esses táxons podem ser considerados como bons *proxies* paleoclimáticos. A integração desses dados contribui para apontar com maior exatidão a originalidade do sinal isotópico e caracterizar a microestrutura dos macroinvertebrados fósseis.

**Palavras-Chave:** Isótopos de C e O, *proxies* paleoclimáticos, microestrutura, bivalves, Cenozoico.

## ABSTRACT

Current scenario of icehouse geoclimate of our planet is the result of intense global changes during the Cenozoic, including geotectonic, geochemical and even orbital factors, which were marked by a drop in global temperatures and the extensive glaciation of Antarctica. In this context, the La Meseta Formation, outcropping in the northern half of Seymour/Marambio Island, Antarctic Peninsula, records part of this history, as it preserves rocks aged between 56 and 40 Ma, encompassing the time interval with intense fluctuations in global temperatures, predating the start of the formation of ice sheets in Antarctica. The isotopic composition of carbon and oxygen ( $C^{12}$ ,  $C^{13}$ ,  $O^{16}$  and  $O^{18}$ ) in fossil macroinvertebrate shells reflects the temperature conditions at the time of biomineralization. The verification of originality in the isotopic signal is essential for the truthful evaluation of data, since diagenetic alterations and isotope selection by some organisms during the mineralization of their shells can markedly influence the results. Regardless of taxonomic origin, it is not uncommon for a single shell to present more than one category of microstructure, which results in greater complexity in the multifunctional properties of the organism. In this project, four taxa collected in the La Meseta Formation had their isotopic compositions analyzed by Mass Spectroscopy, and their microstructures verified by Scanning Electron Microscopy and Raman Spectroscopy. The main objective was to evaluate their relevance as paleoclimatic proxies of the Eocene of Antarctica, including the characterization of the elemental content to verify the occurrence of diagenetic minerals that might interfere in the paleotemperatures interpretations. Our analyzes indicated that microstructure of the carbonate shells is prone to be considered as a potential taxonomic character. However, anomalous results (outliers) in the isotope analysis can be observed both in recrystallized samples and in samples with preserved microstructure. The La Meseta Formation dataset shows a trend of  $\delta^{18}O$  increase in rates, indicating a possible cooling towards the top of the unit. Furthermore, the bivalves of the genera *Cucullaea* and *Lahillia* presented isotopic values consistent with those already existing in the literature, which confirms that these taxa can be considered as good paleoclimatic proxies. The integration of these data helps to indicate the originality of the isotopic signal more accurately in order to characterize the microstructure of fossil macroinvertebrates.

**Keywords:** C and O isotopes, Cenozoic, paleoclimatic proxies, microstructure, bivalves, Cenozoic.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Registros globais de isótopos de oxigênio em águas profundas do final do Cretáceo ao Recente.....14
- Figura 2.** **A:** Localização da Ilha Seymour/Marambio, a sul da extremidade da Península Antártica (indicada pela seta vermelha); **B:** Mapa geológico da Ilha Seymour/Marambio, indicando a localidade de coleta (estrela). Cretá. Cretáceo; Neóg, Neógeno; Quaterna, Quaternário.....16
- Figura 3.** Seção transversal esquemática do norte da Península Antártica representando a deposição do Grupo da Ilha Seymour durante o Eoceno.....18
- Figura 4.** Coluna estratigráfica simplificada da Ilha Seymour / Marambio. As setas em vermelho representam em quais níveis (concheiros) o material fóssil foi coletado.....19
- Figura 5.** Fracionamento do oxigênio durante um período glacial. O carbonato formado neste período será isotopicamente pesado ( $>1$ ), isto é, enriquecido em  $^{18}\text{O}$ . Isto ocorre porque o  $^{16}\text{O}$  tende a ficar aprisionado sob a forma de gelo e calotas.....24
- Figura 6.** Acumulações bioclásticas da Formação La Meseta, nível Cucullaea I  $\frac{1}{2}$ . **A:** Estratificações cruzadas planares sobrepostas pelas acumulações; **B, C, D:** Detalhes das acumulações; **B,** vista lateral da base do nível; **C,** vista em planta da base do nível; **D,** vista lateral do topo do nível.....26
- Figura 7.** **A:** Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV. **B:** Microscópio eletrônico de varredura (MEV) do Laboratório de Microscopia do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista (IGCE-UNESP) .....28
- Figura 8.** **A:** Evaporador de vácuo modelo *JEE-420* do Laboratório de Petrologia e Metalogenia da Universidade Estadual Paulista-UNESP. **B:** Evaporador de vácuo modelo do Laboratório de microscopia da UNIFESP – campus Diadema -SP.....30

<b>Figura 9. A:</b> Desenho esquemático de um espectrômetro de massas, onde B refere-se ao sistema de bombeamento e V indica um volume variável. <b>B:</b> Espectrômetro de Massas (IRMS, <i>Isotope-Ratio Mass Spectrometer</i> ) do Laboratório de Isótopos Estáveis da Universidade de Brasília (UnB).....	31
<b>Figura 10. A:</b> Diagrama esquemático do espectrômetro Raman no infravermelho próximo. <b>B e C:</b> Microscópio Raman <i>Renishaw</i> , modelo <i>In Via</i> do Laboratório Espectroscopia Vibracional da UNIFESP - campus Diadema.....	33
<b>Figura 11.</b> Valores de isótopos estáveis de $\delta^{13}\text{C}$ dos moluscos fósseis da Formação La Meseta (plotados por localidade/nível estratigráfico) .....	38
<b>Figura 12.</b> Valores de isótopos estáveis de $\delta^{18}\text{O}$ dos moluscos fósseis da Formação La Meseta (plotados por localidade/ nível estratigráfico) .....	39
<b>Figura 13.</b> Valores de paleotemperatura para o início e a metade do Eoceno (plotados por localidade/ nível estratigráfico) .....	39
<b>Figura 14. A e B:</b> Espectros de onda Raman para o exemplar de <i>Lahillia</i> .....	40
<b>Figura 15. A:</b> Espectros de onda Raman para o exemplar de <i>Cucullaea</i> ; <b>B:</b> Espectros de onda Raman para o exemplar <i>Strombidae</i> .....	41
<b>Figura 16.</b> Diferença na composição isotópica das amostras coletadas nos <i>telms</i> 3, 4, 4 ½ e 5 (Campamento, <i>Cucullaea</i> I, <i>Cucullaea</i> I½ e <i>Cucullaea</i> II) .....	44
<b>Figura 17. Gráfico A:</b> Valores de isótopos estáveis de $\delta^{18}\text{O}$ dos moluscos fósseis da Formação La Meseta (plotados por localidade/ nível estratigráfico). <b>Gráfico B:</b> Valores de paleotemperatura para o início e a metade do Eoceno (Valores <0 indicam que a amostra está empobrecida em $\delta^{18}\text{O}$ , e valores >0 indicam que a amostra está enriquecida em $\delta^{18}\text{O}$ ) .....	46

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Tipos e abundâncias relativas dos isótopos estáveis do elemento oxigênio (O).....	23
<b>Tabela 2.</b> Características taxonômicas dos macroinvertebrados analisados.....	36
<b>Tabela 3.</b> Características microestruturais dos exemplares fósseis analisados.....	37
<b>Tabela 4.</b> Valores dos picos de ondas identificados nos exemplares fósseis e seus respectivos minerais correspondentes.....	41
<b>Tabela 5.</b> Referências dos valores espectrais dos minerais identificados.....	42

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
1.1. OSCILAÇÕES TÉRMICAS DO EOCENO E CONSEQUÊNCIAS .....	13
1.2. INDICADORES DE PALEOTEMPERATURA .....	15
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>17</b>
<b>3. CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL</b> .....	<b>17</b>
<b>4. BASES CONCEITUAIS</b> .....	<b>20</b>
4.1. O PROCESSO DE BIOMINERALIZAÇÃO .....	20
4.2. ISÓTOPOS ESTAVÉIS .....	22
4.3. FRACIONAMENTO DE ISÓTOPOS DE OXIGÊNIO .....	23
4.4. A INFLUÊNCIA DO EFEITO VITAL NAS CONCHAS DE MACROINVERTEBRADOS FÓSSEIS .....	24
<b>5. MATERIAIS</b> .....	<b>25</b>
<b>6. MÉTODOS</b> .....	<b>27</b>
6.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	27
6.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	28
6.2.1. MONTAGEM E METALIZAÇÃO .....	29
6.3. ESPECTROMETRIA DE MASSA .....	30
6.4. CÁLCULO DAS PALEOTEMPERATURAS .....	31
6.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN .....	32
<b>7. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>34</b>
7.1. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS EXEMPLARES FÓSSEIS .....	34
7.2. ANÁLISE DOS ISÓTOPOS ESTÁVEIS .....	37
7.3. CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR DO MATERIAL .....	40
7.4. COMPARAÇÕES E ANÁLISES INTER-TÁXON .....	42
7.5. IMPLICAÇÕES COMO <i>PROXIES</i> PALEOCLIMÁTICOS .....	44
<b>8. CONCLUSÕES</b> .....	<b>47</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>49</b>
<b>APÊNDICE A - DADOS BRUTOS DA FORMAÇÃO LA MESETA</b> .....	<b>61</b>
<b>APÊNDICE B - IMAGENS DAS MICROESTRUTURAS DOS MACROINVERTEBRADOS FÓSSEIS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)</b> .....	<b>62</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Entre o final do Eoceno e início do Oligoceno (~34Ma), o planeta passou por uma intensa mudança climática materializada por um processo de esfriamento, culminando na formação das primeiras calotas de gelo da Antártica ainda no final do Eoceno (CARTER et al., 2017; ZACHOS et al., 2001; WESTERHOLD et al., 2020), ou no início do Oligoceno (WILSON et al., 2013). Tal mudança climática marcou a transição de um clima com condição estufa (*greenhouse*) para refrigeradora (*icehouse*), no qual o gradiente de temperatura no planeta passou a ser definido por geleiras de base continental não alpinas e de caráter perene (MILLER et al., 1991).

O continente Antártico possui registrado em seus depósitos sedimentares um importante intervalo de tempo fundamental para a compreensão dessa mudança climática pretérita e atual, compreendido entre o Eoceno (56Ma) e a metade do Oligoceno (28Ma). Todo esse histórico de resfriamento climático, somado aos fatores de isolamento geográfico do continente e das mudanças oceanográficas e atmosféricas, configurou a biota marinha da Antártica para os padrões atuais. Com a nova pressão ambiental, o Oceano Antártico se tornou um refúgio evolutivo para algumas espécies, enquanto que, para outras, as novas condições propiciaram elevados níveis de endemismo ao longo do Cenozoico (CRAME, 2013; QUAGLIO, 2013; CRAME, 2018). A partir do início do Mioceno (~23 Ma), as glaciações se tornaram mais extensas e, conseqüentemente, mais intensas (ZACHOS et al., 2001). A redução das paleotemperaturas causou significativas extinções de alguns grupos marinhos, reduzindo ainda mais o nicho ecológico da região Antártica (QUAGLIO et al., 2007, 2008; QUAGLIO, 2013; WHITTLE et al., 2019; CRAME, 2018).

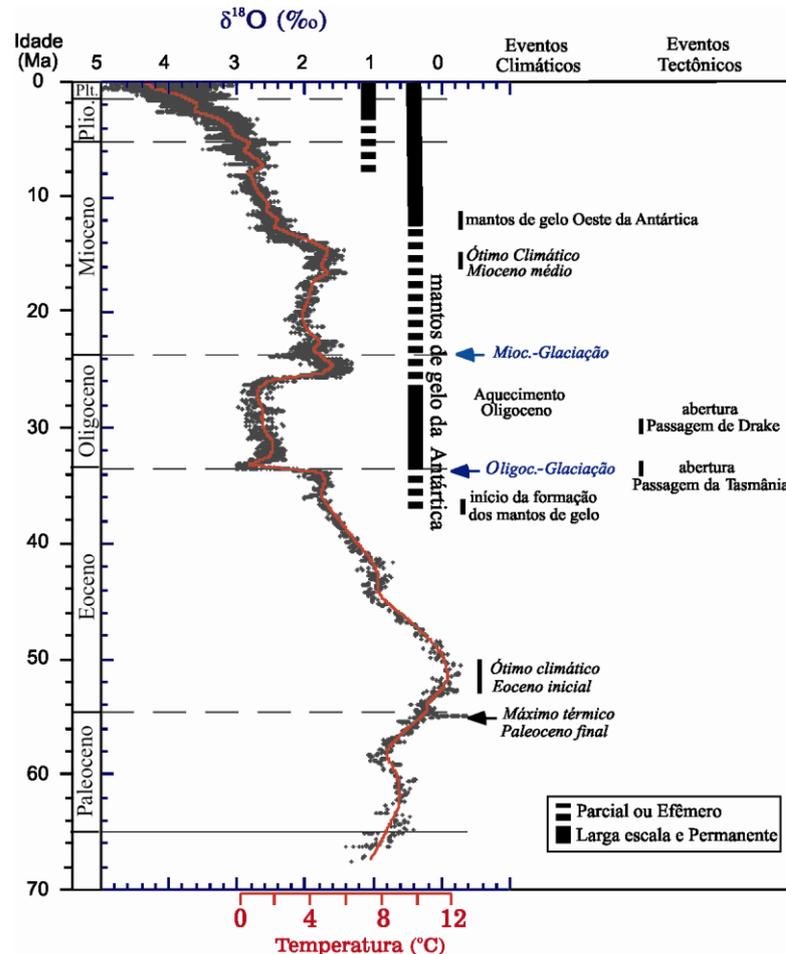
Sob esse aspecto, o entendimento sobre a variação da temperatura desse importante intervalo do passado do planeta é fundamental para melhor compreender a dinâmica do sistema Terra-Vida frente às alterações climáticas, e sua relação com os prováveis fatores deflagradores. Isto é potencialmente aplicável tanto a modelos pretéritos, como a expectativas de mudanças futuras em escala geológica de menor magnitude.

### 1.1. OSCILAÇÕES TÉRMICAS DO EOCENO E CONSEQUÊNCIAS

O Eoceno teve seu início como o período mais quente da Era Cenozoica e terminou com uma forte tendência de esfriamento (GAZDZICKI et al., 1992; DECONTO & POLLARD, 2003). O esfriamento não ocorreu de modo contínuo ao longo do intervalo: a curva de

paleotemperatura global (Figura 1) indica primeiramente uma oscilação, associada a um esquentamento de provável origem vulcânica (EECO, *Early Eocene Climatic Optimum*, KENDER et al., 2021) seguida de uma tendência de esfriamento mais uniforme somente no final do período (ZACHOS et al., 2001). No limite Eoceno-Oligoceno, a Antártica iniciava seu isolamento geográfico da Austrália, a partir da formação do Istmo Tasmaniano (KENNETT, 1977; EXON et al., 2004). Tais mudanças foram seguidas pelo isolamento geográfico completo da Antártica, com a formação do Estreito de Drake, conduzindo-se para sua atual posição, o que contribuiu para o início da circulação de correntes frias e o desenvolvimento da Corrente Circumpolar Antártica (ACC) (KENNETT, 1977, SIJP & ENGLAND, 2004; TOUMOULIN et al., 2020).

**Figura 1.** Registros globais de isótopos de oxigênio em águas profundas do final do Cretáceo ao Recente.



Fonte: Traduzido de Zachos et al., (2001).

A Formação La Meseta, aflorante na metade norte da Ilha Seymour/Marambio, próxima a Península Antártica (Figura 2-A), registra esse histórico climático, uma vez que preserva rochas de idades englobando boa parte do Eoceno entre 56 a 40 Ma (DINGLE & LAVELLE,

1998; REGUERO et al., 2013). A Formação La Meseta é a unidade mais recente da Bacia de James Ross, e preserva grande diversidade de fósseis, incluindo plantas, microfósseis, macroinvertebrados marinhos e vertebrados terrestres (ELLIOT & TRAUTMAN, 1982; REGUERO et al., 2013).

## 1.2. INDICADORES DE PALEOTEMPERATURA

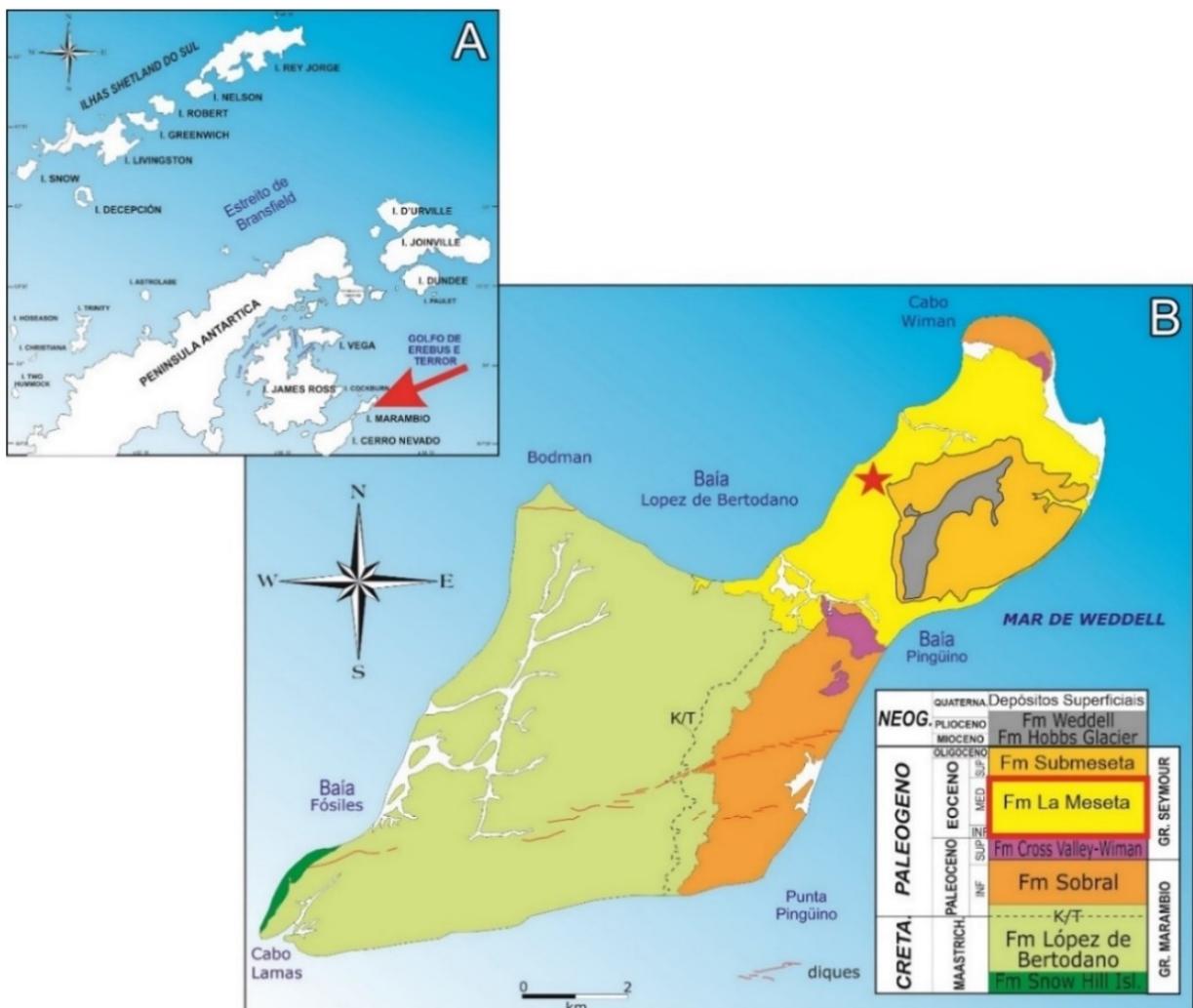
A composição isotópica de oxigênio ( $O^{16}$  e  $O^{18}$ ) na concha de organismos calcários que biomineralizam o  $CaCO_3$  sob a forma de calcita ou aragonita pode indicar as condições ambientais no momento da biomineralização, sobretudo no que diz respeito à temperatura (UREY, 1947; CHAVE, 1954; ADDADI et al., 2006; FORTUNATO, 2015). Dessa forma, o material conchífero desses organismos pode ser utilizado como arquivo das mudanças ambientais de curto e longo prazo.

No entanto, alguns grupos taxonômicos podem apresentar maior fracionamento isotópico em comparação a outros, processo decorrente denominado “efeito vital” (sensu EPSTEIN et al., 1951, 1953). A seleção isotópica que caracteriza esse processo pode não representar com fidelidade a razão isotópica do ambiente caso o organismo fracione o isótopo a ser utilizado durante a mineralização da concha. Ou seja, os organismos que formam suas estruturas a partir de “efeito vital” não são confiáveis para análises paleoambientais. Portanto, além da análise minuciosa do conteúdo isotópico de cada táxon pertencente ao material conchífero, é indispensável a correta identificação taxonômica além da verificação de razões isotópicas de táxons diferentes de uma mesma unidade geológica para se obter a confiabilidade dos resultados isotópicos.

Os moluscos e os braquiópodes destacam-se entre os fósseis preservados na Formação La Meseta como potenciais arquivos paleoclimáticos no estudo da variação da paleotemperatura da Antártica ao longo de boa parte do Eoceno. Trabalhos anteriores (GAŹDZICKI et al., 1992; DUTTON et al., 2002; IVANY et al., 2008), realizados com base em alguns moluscos e braquiópodes da Formação La Meseta, sugerem paleotemperaturas condizentes com as curvas propostas para dados globais (ZACHOS et al., 2001; WESTERHOLD, et al., 2020). Os resultados de  $\delta^{18}O$  apresentados por GAŹDZICKI et al. (1992), baseados em braquiópodes, indicaram temperaturas da superfície do mar entre 5 e 10°C para a região da Ilha Seymour durante a deposição da Formação La Meseta. Embora os autores considerassem os braquiópodes como bons indicadores de paleotemperatura, destaca-se que trabalhos posteriores sugerem que a camada primária externa de alguns representantes desse

grupo taxonômico pode não refletir a composição isotópica da água durante sua mineralização (PARKINSON et al., 2005). De fato, alguns trabalhos sugerem correção no cálculo da temperatura devido a variações no conteúdo da calcita magnésiana (BRAND et al., 2013; BAJNAI et al., 2018). Mais especificamente, os dados de IVANY et al., (2008) apontaram que a unidade registra as oscilações ao longo do Eoceno, com variações intensas no início do intervalo e queda de 10°C na temperatura média do início (~ 15°C) ao final do período (mínimo ~ 5°C), entre 52Ma e 41Ma. A queda de temperatura no final do intervalo para essa localidade não foi inicialmente associada ao esfriamento global que antecede a formação dos mantos de gelo da Antártica. No entanto, esse cenário foi levantado como possível por GAŹDZICKI et al., (1992) e posteriormente confirmado por CARTER et al., (2017).

**Figura 2.** A: Localização da Ilha Seymour/Marambio, a sul da extremidade da Península Antártica (indicada pela seta vermelha); B: Mapa geológico da Ilha Seymour/Marambio, indicando a localidade de coleta (estrela). Cretá. Cretáceo; Neóg. Neógeno; Quaterna, Quaternário.



Fonte: Modificado de Montes et al., 2013.

As espécies já utilizadas em estudos de *proxies* paleoclimáticos para a determinação da razão de isótopos de carbono e oxigênio partem da premissa de que a microestrutura das conchas é original, assim como não afetadas por efeito vital ou mesmo diagenético (GAŹDZICKI et al., 1992; IVANY et al., 2008). Apesar disso, os autores supracitados não avaliaram se os valores isotópicos obtidos tiveram alguma influência de processos diagenéticos ou efeito vital.

Trabalhos recentes sugerem que há diferenças entre alguns grupos taxonômicos considerados, o que demanda a inclusão de fatores de correção nas fórmulas para cálculo de paleotemperatura (PARKINSON et al., 2005; BRAND et al., 2013). A variação entre as análises dos grupos utilizados torna a análise microestrutural imprescindível nesse tipo de estudo, já que potenciais efeitos vitais e diagenéticos podem influenciar consideravelmente os resultados (GAŹDZICKI et al., 1992; ADDADI et al., 2006; FORTUNATO, 2015).

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar a aplicação de macroinvertebrados bêntonicos (táxons: *Bouchardia*, *Cucullaea*, *Lahillia* e *Strombidea*) como *proxies* para determinação de variação de paleotemperaturas em estratos eocênicos da Antártica. Para tanto, teve-se como objetivos específicos:

- i) Caracterizar os padrões microestruturais dos macroinvertebrados fósseis;
- ii) Avaliar o potencial da microestrutura para uso em taxonomia;
- iii) Interpretar a influência da microestrutura nos resultados das análises isotópicas;
- iv) Avaliar a originalidade do sinal isotópico a partir da análise de padrões de recristalização das conchas e da inclusão de eventuais minerais diagenéticos;
- v) Analisar os conteúdos isotópicos de Oxigênio ( $\delta^{18}\text{O}$ ) dos exemplares fósseis para determinação da paleotemperatura da Formação La Meseta.

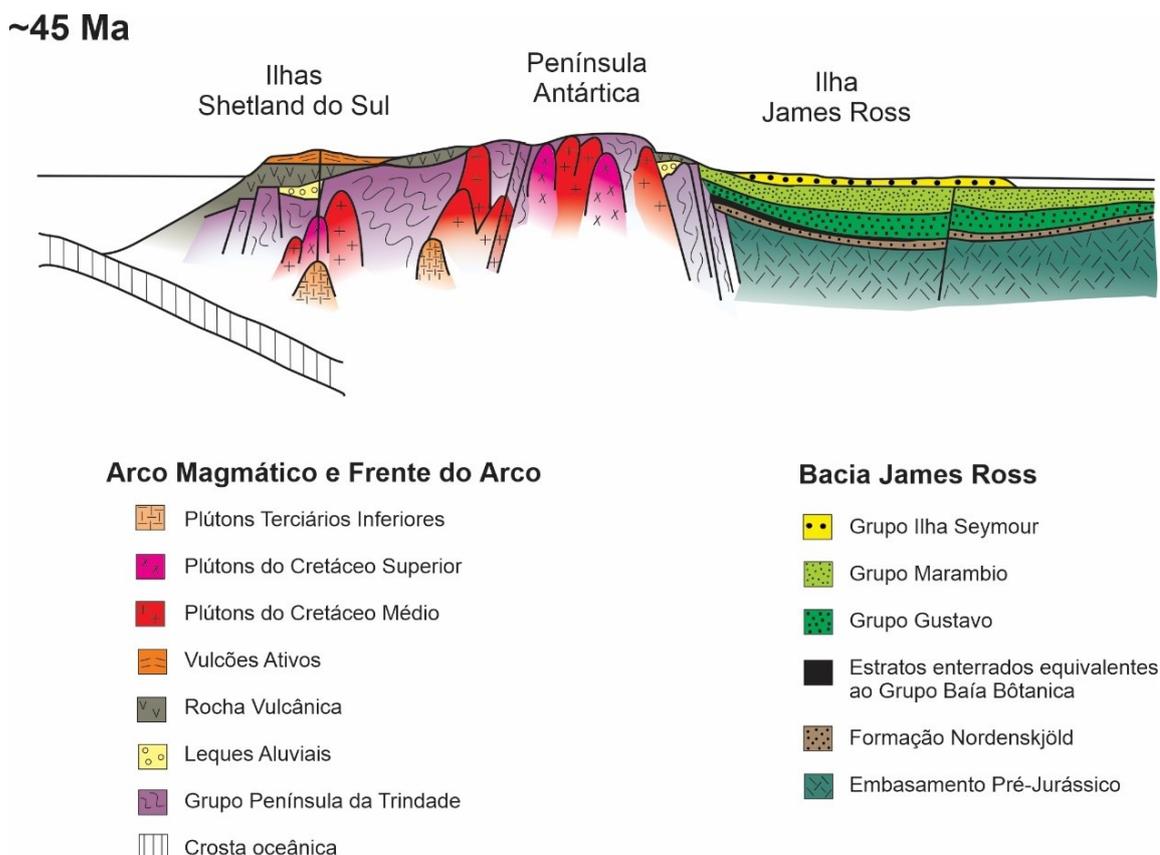
## 3. CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL

Durante a Era Mesozoica até o início do Cenozoico a margem ocidental da Península Antártica passou por um processo de subducção de placas que forneceu sedimentos para o enchimento da Bacia de James Ross (ELLIOT, 1988; Figura 3). Um arco magmático proximal ativo gerou sedimentos para a área da Ilha Seymour, do Cretáceo até o Paleoceno, e fontes mais

distais podem ter persistido pelo menos durante boa parte do Eoceno (NET & MARENSSI, 1999). A taxa de convergência foi provavelmente controlada pela taxa de expansão e migração da Dorsal Pacífico-Fênix (ELLIOT, 1988).

A Formação La Meseta corresponde às porções mais superiores do preenchimento sedimentar da Bacia de James Ross, que foi interpretada sendo uma bacia de retro arco resultante de um sistema de vale inciso (POREBSKI & GRADZINSKI, 1987; ELLIOT, 1988; POREBSKI, 2000). Os sistemas fluviais que foram originados desses vales de blocos de falhas, teriam se direcionado para a Bacia de James Ross (ELLIOT, 1988). Dessa forma, a sedimentação teria ocorrido na forma de ambientes de delta para estuário, associado a margem ativa originada durante o período da abertura do Mar de Weddell nas primeiras fases de separação do Gondwana (ELLIOT, 1988; GHIDELLA & LABRECQUE, 1997).

**Figura 3.** Seção transversal esquemática do norte da Península Antártica representando o cenário geotectônico da deposição do Grupo da Ilha Seymour durante o Eoceno.



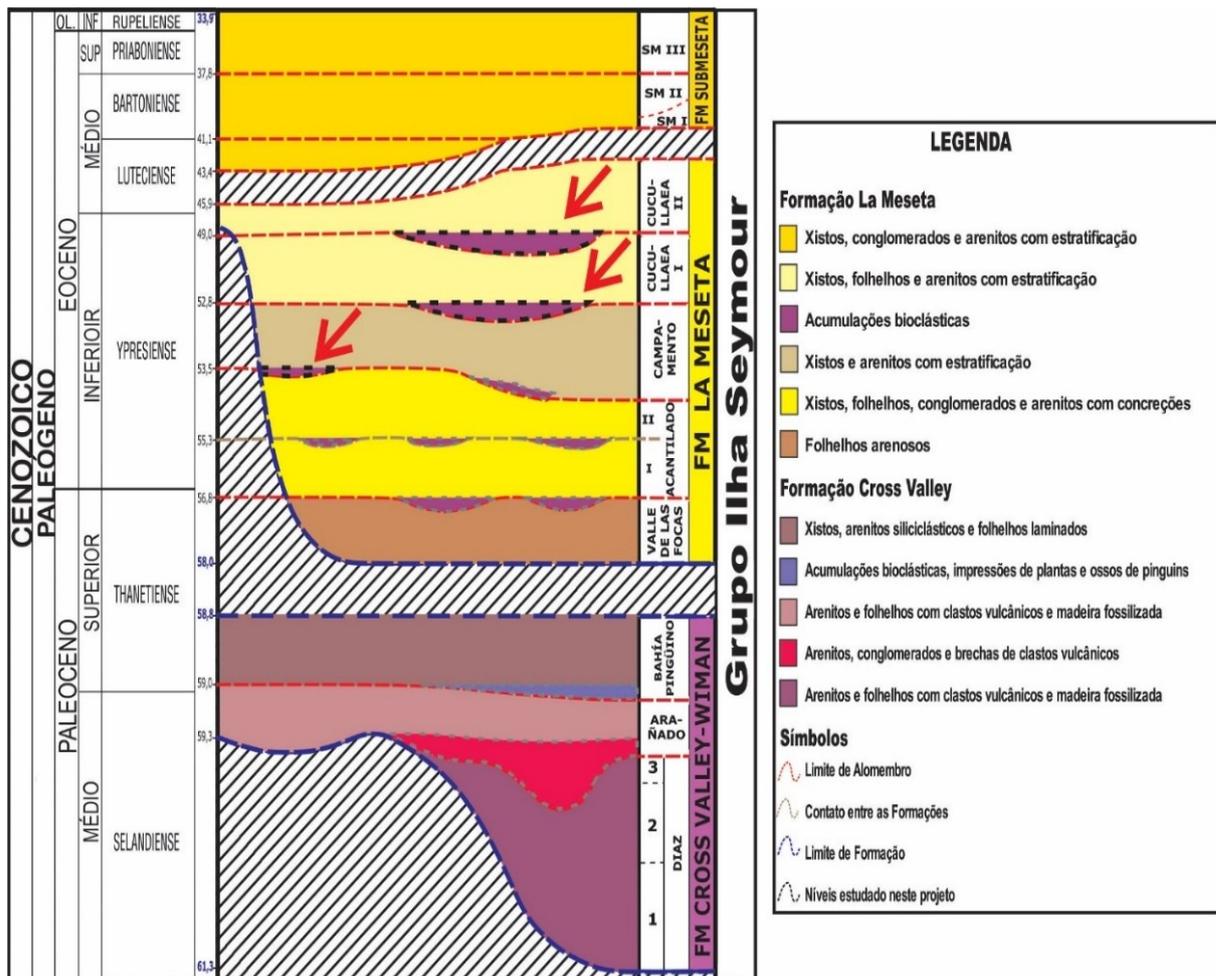
Fonte: Modificado de Elliot, 1988.

A Formação La Meseta aflora em um terço da parte nordeste da Ilha Seymour (também conhecida como Marambio; ver Figura 2-B) e em um pequeno setor da Ilha Cockburn, a leste

da extremidade da Península Antártica. Seus depósitos estão representados em 720 metros de espessura, sendo predominantemente areníticos, com presença de conglomerados, xistos, e xistos arenosos em contexto de sistemas deltaicos a marinhos (ELLIOT & TRAUTMAN, 1982; SADLER, 1988).

A partir da análise aloestratigráfica da Formação La Meseta, a unidade foi subdividida em seis alomembros (Figura 4), que são, da base para o topo: Valle das Focas, Acantilados, Campamento, Cucullea I, Cucullea II e Submeseta (MARENSSI, 1995). Uma camada bioclástica de caráter estratigráfico informal foi incluída entre as unidades Cucullaea I e Cucullaea II, denominada “Cucullaea I ½” (M. MONTES, comunicação verbal) e é caracterizada por depósitos marinhos retrabalhados de alta energia, compostos principalmente por conchas de moluscos e braquiópodes (F. QUAGLIO, comunicação verbal).

**Figura 4.** Coluna estratigráfica simplificada da Ilha Seymour / Marambio. As setas em vermelho representam em quais níveis (concheiros) o material fóssil foi coletado.



Fonte: Traduzida e modificada de Montes et al., (2013).

A Formação La Meseta possui abundante biota bem preservada de macroinvertebrados bentônicos (gastrópodes, bivalves, braquiópodes), vertebrados continentais terrestres e marinhos, além de plantas (STILWELL & ZINSMEISTER, 1992; REGUERO et al., 2013). Durante o Período Cretáceo, a extremidade da Península Antártica e a região sul da América do Sul estavam fisicamente conectadas, facilitando assim o intercâmbio florístico e faunístico e a manutenção de uma rica e vasta biodiversidade terrestre na região (MARENSSI et al., 1998; REGUERO et al., 2013).

MONTES et al., (2019a) interpretaram, a partir de um modelo magnetoestratigráfico, um intervalo de idade que abrange entre 58 Ma (Thanetiano superior) a ~45,8 Ma (Lutetiano inferior) para a unidade. Estudos recentes baseados em bioestratigrafia de cistos de dinoflagelados e isótopos de estrôncio ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) (DOUGLAS et al., 2014; AMENÁBAR et al., 2019) foram também calibrados magnetoestratigraficamente para o início do Paleógeno do Oceano Antártico, de modo que, sua idade foi reinterpretada sugerindo um intervalo entre 45 a 34 Ma (Lutetiano médio ao final do Priaboniano).

A definição exata da idade média da Formação La Meseta possui implicações importantes para o entendimento da dinâmica evolutiva e de biodiversidade da região. Além de todo o registro paleoclimático que a unidade possui, a Formação La Meseta registra os últimos grupos taxonômicos representantes antárticos de climas mais quentes (ZINSMEISTER, 1979; QUAGLIO, 2013; CRAME, 2013). A partir do Oligoceno, somente formas tipicamente polares ou adaptadas a climas mais frios passam a fazer parte do registro fóssilífero da Antártica (QUAGLIO, 2013; CRAME, 2018). Esses dados confirmam a intensidade das consequências do esfriamento ocorrido ao final desse intervalo para a biota austral.

## **4. BASES CONCEITUAIS**

### **4.1. O PROCESSO DE BIOMINERALIZAÇÃO**

O termo biomineralização está associado à capacidade que diversos organismos possuem de controlar o processo de formação de um determinado mineral. Os meios utilizados pelos organismos para a produção dos minerais diferem-se completamente dos processos da mineralização abiótica (WEINER & DOVE, 2003). O indivíduo que controla a formação de um mineral utiliza atividades celulares para direcionar a nucleação, crescimento, morfologia e localização final do mineral que é depositado (CHECA, 2018). Embora a forma de controle varie entre as espécies, a maioria dos processos de mineralização controlada biologicamente,

ocorrem em ambientes isolados podendo ocorrer extra inter ou intracelularmente (WEINER & DOVE, 2003).

Os primeiros trabalhos sobre esse tema surgiram ainda na década de 20, e utilizavam o termo “calcificação”. Esse termo foi estabelecido devido à predominância da geração de minerais calcínicos através da mineralização biológica (WEINER & DOVE, 2003). Com o crescimento de novas descobertas de outros minerais formados biologicamente, a expressão evoluiu para “biomineralização” (SCHMIDT, 1924; WEINER & DOVE, 2003). Os estudos sobre a mineralização biológica envolvem princípios de biologia molecular, química de proteínas, ciclos biogeoquímicos, assim como, processos termodinâmicos e físico-químicos, que são fundamentais para o desenvolvimento da mineralização (EVANS, 2003; WEINER & DOVE, 2003; CHECA, 2018). Esse complexo campo de estudo é aplicado diretamente ao sistema terra-vida, que consiste no entendimento sobre a evolução passada e futura dos ambientes na Terra e suas respectivas formas de vida.

Os procariontes foram os primeiros organismos a desenvolverem a capacidade de formar minerais (WEINER & DOVE, 2003), com o avanço na evolução da vida, os eucariontes também desenvolveram essa habilidade. No final do Pré-Cambriano (~540 Ma), diversos filos já tinham adquirido essa competência, de modo que, atualmente são conhecidos mais de 64 minerais formados biologicamente (KNOLL 2003; WEINER & DOVE, 2003). O filo Mollusca corresponde atualmente a um dos grupos de maior riqueza taxonômica entre os Metazoa (VERMEIJ, 1993; WEINER E DOVE, 2003; CHECA, 2018), tendo sua origem desde pelo menos o final do Período Neoproterozoico há ~550 Ma, quase concomitantemente aos primeiros grupos de organismos com capacidade de mineralização (WEINER & DOVE, 2003). Esse fato evidencia a grande capacidade de adaptação desses organismos nos diferentes ambientes da Terra.

O processo de formação da carapaça dos moluscos resulta em estruturas e propriedades específicas que caracterizam o grupo. O alto grau de organização morfológica e cristalográfica das microestruturas é uma de suas principais características (CHECA, 2018). Comumente uma única concha pode apresentar mais de um tipo de microestrutura, o que resulta em maior complexidade nas propriedades multifuncionais do organismo (LI, et al., 2017). Praticamente todas as conchas de moluscos apresentam pelo menos dois tipos de microestruturas distintas. Essa heterogeneidade no arranjo microcristalino se desenvolve por consequência de fatores como, disponibilidade de espaço dentro da concha, especificidades filogenéticas e adaptativas, mudanças ambientais e, para evolução da própria espécie (CARTER, 1990, CHECA, 2018).

## 4.2. ISÓTOPOS ESTÁVEIS

Os isótopos estáveis se caracterizam por apresentarem configurações nucleares estáveis, isto é, não alteram a massa ao longo da sua existência, ao contrário dos chamados instáveis ou radioativos, que decaem (mudam suas massas) por emissão de energia ou partículas subatômicas (MARTINELLI et al., 2009). Cada elemento tem um isótopo dominante “leve” ( $^{12}\text{C}$  e  $^{16}\text{O}$ ) e um ou mais isótopos “pesados” ( $^{13}\text{C}$  e  $^{18}\text{O}$ ), com abundância natural menor que 1% (HOEFS, 2004).

Uma razão de isótopos é a razão do número de átomos de dois isótopos em uma única amostra. Os valores das razões de  $\delta^{13}\text{C}$  e de  $\delta^{18}\text{O}$  permitem inferir parâmetros sobre a paleotemperatura da água, salinidade, produtividade e disponibilidade de nutrientes. Esses parâmetros resultam em reconstruções paleoambientais, estratigrafia isotópica, detecção de períodos de anoxia, glaciações e muitos outros eventos que estão registrados de forma indireta nos carbonatos analisados (RODRIGUES & FAUTH, 2013). A razão entre os isótopos de oxigênio e carbono é dada a partir da comparação relativa do valor da razão isotópica da amostra com o valor obtido de um material de referência ou padrão arbitrário (UREY, 1947; HOEFS 2004). Como os valores das razões serem números pequenos (da ordem de  $10^{-2}$ ), o valor do  $\delta$  é multiplicado por 1000, sendo expresso em per mil (‰). O valor  $\delta$  é obtido de acordo com a equação abaixo:

$$\delta \text{ em } \text{‰} = \frac{\text{R (amostra)} - \text{R (padrão)}}{\text{R (padrão)}} \times 1000$$

Onde o R representa a razão isotópica medida do  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  e do  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ , que se referem as razões dos isótopos pesados para os isótopos leves (HOEFS, 2004).

A detecção do  $\delta^{18}\text{O}$  pode ser realizada em qualquer material carbonático, desde que esteja assegurado que a precipitação ocorreu em equilíbrio isotópico com a água. Desta forma, carapaças carbonáticas biomineralizadas de organismos marinhos têm sido utilizadas para acessar a razão isotópica à época da mineralização das conchas.

Nas últimas décadas, as análises de isótopos estáveis têm sido cada vez mais aplicadas em carapaças de moluscos. Os moluscos são organismos calcários que biomineralizam o  $\text{CaCO}_3$  sob a forma de calcita e aragonita e, portanto, sua composição isotópica pode documentar mudanças ecológicas de curto e longo prazo, preservando assim, as condições no momento da precipitação do carbonato da concha (FORTUNATO, 2015). De forma geral, os moluscos podem ser considerados mais confiáveis nas análises isotópicas do que outras espécies de

macrofósseis (FORTUNATO, 2015). No entanto, muitas espécies aquáticas constroem suas conchas em equilíbrio isotópico a partir da água circundante, enquanto outras são capazes de controlar os conteúdos isotópicos utilizados, resultando na variação da razão isotópica inter- e intraespecífica do material de concha, configurando uma variação intrínseca a cada táxon, denominada de “Efeito Vital” (CHAVE, 1954).

#### 4.3. FRACIONAMENTO DE ISÓTOPOS DE OXIGÊNIO

O oxigênio (O) trata-se de um elemento químico que possui número atômico 8 e massa atômica 16 (Tabela 1). O oxigênio livre ocorre na forma gasosa e compõe cerca de 20% da composição atmosférica da Terra. Entretanto, este elemento se encontra nas moléculas de diversas substâncias naturais, especialmente na água, que pode ocorrer em diferentes estados físicos (líquido, sólido e gasoso), e em sua maioria sob a forma de isótopos estáveis, numa ampla escala de temperaturas e compostos, tornando-o um elemento essencial para análises geoquímicas (HOEFS, 2004; RODRIGUES & FAUTH, 2013; ver Figura 5).

Tabela 1. Tipos e abundâncias relativas dos isótopos estáveis do elemento oxigênio (O).

Isótopo	Abundância (%)	nº de prótons	nº de nêutrons
$^{16}\text{O}$	99.7630	8	8
$^{17}\text{O}$	0.0375	8	9
$^{18}\text{O}$	0.1995	8	10

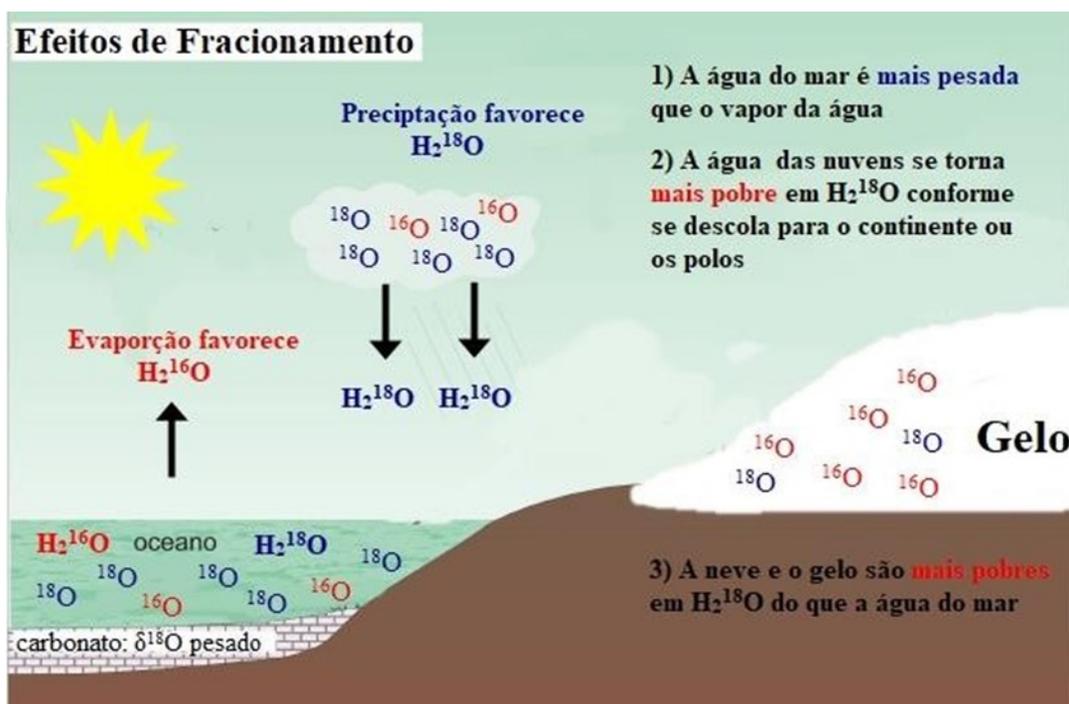
Fonte: Hoefs, 2004.

No ecossistema terrestre, o elemento oxigênio se encontra em de três substâncias químicas principais: gás oxigênio ( $\text{O}_2$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ). A evaporação da água do mar condiciona o fracionamento isotópico natural (HOEFS, 2004), sendo que, durante essa fase, ocorre maior evaporação das moléculas de água com  $^{16}\text{O}$ . Uma vez que são mais leves, os isótopos de  $^{16}\text{O}$  enriquecem as nuvens e a água. Em um ambiente não glacial, o balanço de  $^{18}\text{O}$  para  $^{16}\text{O}$  é mantido porque a água da chuva caindo sobre o continente, rapidamente retorna para os oceanos pelos rios (RODRIGUES & FAUTH, 2013). Enquanto que, durante um período glacial o balanço de  $^{18}\text{O}$  para  $^{16}\text{O}$  o reciclo é muito mais lento: uma vez que a mistura atmosférica não retorna rapidamente para o oceano, os isótopos são

precipitados sob a forma de neve, e tendem a ficar aprisionados no continente sob a forma de geleiras. Esse processo resulta numa acumulação dos isótopos de  $^{18}\text{O}$  na água dos oceanos (por serem mais pesados).

Os valores da razão  $\delta^{18}\text{O}$  dos oceanos são afetados principalmente pela temperatura e pela composição isotópica da água (RODRIGUES & FAUTH, 2013). Os carbonatos precipitados na água do mar durante períodos glaciais têm o valor da razão  $\delta^{18}\text{O}$  mais pesado ( $>1$ ), enquanto que aqueles encontrados na época de águas mais quentes geralmente têm como resultado um valor da razão  $\delta^{18}\text{O}$  mais negativo ( $<1$ ).

Figura 5. Fracionamento do oxigênio durante um período glacial. O carbonato formado neste período será isotopicamente pesado ( $>1$ ), isto é, enriquecido em  $^{18}\text{O}$ . Isto ocorre porque o  $^{16}\text{O}$  tende a ficar aprisionado sob a forma de gelo e calotas.



Fonte: Modificado de Rodrigues & Fauth, 2013.

#### 4.4. A INFLUÊNCIA DO EFEITO VITAL NAS CONCHAS DE MACROINVERTEBRADOS FÓSSEIS

Apesar dos moluscos possuírem a capacidade de controlar a formação mineral, o ambiente externo influencia diretamente nesse processo, uma vez que, os organismos necessitam de cátions e íons, que são obtidos através da composição do meio em que vivem (WEINER & DOVE, 2003). A partir da análise dos elementos contidos nas carapaças dos

moluscos fósseis, é possível acessar elementos que permitem reconstituir informações paleoambientais, como temperatura, salinidade, saturação da água do mar e produtividade do ambiente (RODRIGUES & FAUTH, 2013; WEINER & DOVE, 2003).

Nem todos os minerais biogênicos são depositados em equilíbrio isotópico (EPSTEIN et al., 1951). Determinados grupos de organismos (por exemplo, moluscos, corais, equinodermes, algas coralinas, entre outros) conseguem selecionar o isótopo durante o processo de biomineralização. Esse controle foi denominado de “efeito fisiológico” (EPSTEIN et al., 1951), que posteriormente passou a ser chamado pela comunidade geoquímica de “efeito vital” (UREY, 1951). No entanto, esse processo é considerado como um empecilho no que diz respeito às análises paleoambientais, pois, se dentro de um mesmo grupo de organismos diferentes indivíduos selecionam e fracionam isótopos diferentes, ou mesmo se todos os organismos fracionam de forma constante em relação a água, mas esse fracionamento não é conhecido, a razão isotópica do ambiente não será representada de forma fidedigna na microestrutura conchífera.

Considerando que os dados de isótopos estáveis são tratados com métodos estatísticos, é comum a eliminação dos dados extremos (“*out-liers*”). WEINER & DOVE (2003) retratam que essa metodologia empírica utiliza as amostras “confiáveis”, porém, não se preocupa em explicar as causas e consequências sobre o “efeito vital”. Muitas vezes, a eliminação de parte dos resultados como método padrão de análise dos dados torna quase impossível identificar exatamente qual indivíduo utilizou essa seleção de isótopo, e se houve efeitos de equilíbrios ou pequenos efeitos de não equilíbrio (LOWENSTAM & WEINER, 1989; WEINER & DOVE, 2003).

Devido à incerteza que se tem em especificar se a composição isotópica selecionada pelo organismo foi ou não formada através de “efeitos vitais”, a análise integrada da microestrutura fóssil com seu conteúdo elementar pode trazer maior confiabilidade no que diz respeito a verificação da originalidade do sinal isotópico. Especificamente para os macroinvertebrados, a análise microestrutural permite verificar o arranjo microcristalino dos minerais conchíferos e se houve alguma alteração digenética na carapaça fóssil pela introdução de minerais não originais.

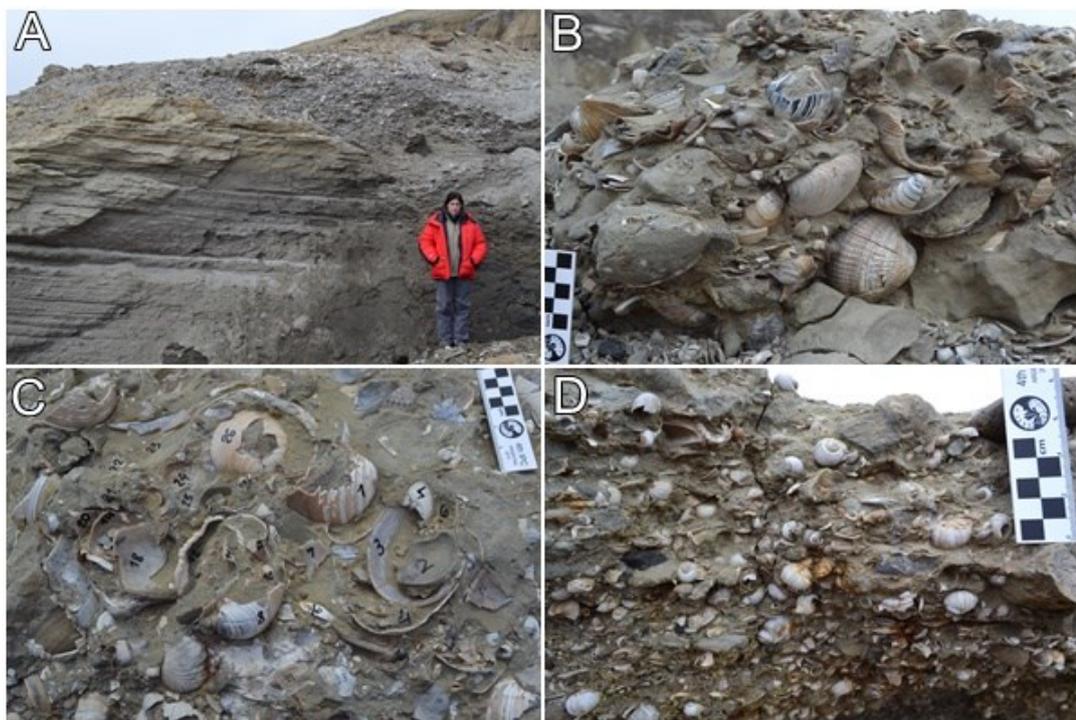
## **5. MATERIAIS**

Os materiais estudados nesse projeto foram coletados pela professora orientadora F. Quaglio durante a Expedição Antártida do Instituto Antártico Argentino, em colaboração com

o Dr. Marcelo Reguero, de La Plata, Argentina, durante o verão austral de 2015. Foram coletados dados estratigráficos e tafonômicos das amostras fósseis de quatro localidades da Formação La Meseta (Campamento, Cucullaea I, Cucullaea I ½ e Cucullaea II). Nos locais de coleta, os fósseis são preservados como acumulações bioclásticas (Figura 6) lenticulares de 40-60 cm de espessura, em camadas horizontais mais espessas, extrapolando 1 metro de espessura, e com extensão lateral indeterminada, ou mesmo em pavimentos associados ao *foreset* das estratificações cruzadas planares e acanaladas (Figura 6-A).

Tais ocorrências podem ser identificadas em várias localidades onde a Formação La Meseta aflora, sendo mais facilmente coletadas nas proximidades da face noroeste da Ilha Seymour/Marambio (Figura 6-B). Estratigraficamente, ocorrem desde a sub-unidade Campamento até o topo da Submeseta (ver Figura 4). No entanto, as acumulações mais notáveis são observadas nos níveis: Cucullaea I, II e no nível intermediário, "Cucullaea I ½" (F. Quaglio, comunicação verbal; Figura. 6-D).

**Figura 6.** Acumulações bioclásticas da Formação La Meseta, nível Cucullaea I ½. **A:** Estratificações cruzadas planares sobrepostas pelas acumulações; **B, C, D:** Detalhes das acumulações; **B,** vista lateral da base do nível; **C,** vista em planta da base do nível; **D,** vista lateral do topo do nível.



Fonte. F. Quaglio.

O material submetido para as análises microestruturais (em MEV) e para as análises espectroscópicas (em Raman) correspondem a conchas de bivalves, gastrópodes e braquiópodes coletados nesses níveis de acumulações mais espessas (isto é, unidades Campamento, Cucullea I, “Cucullaea I ½” e Cucullaea II). A coleta foi realizada ao longo de um transecto desde a praia (ponto localmente chamado de “Campamento”) até as proximidades da base Argentina Marambio (ponto localmente chamado de “Teléfono”), na face NW da Ilha Marambio, totalizando 4 pontos de coleta.

## 6. MÉTODOS

Parte das amostras passou por análises isotópicas por espectrometria de massas realizadas no Laboratório de Isótopos Estáveis da Universidade de Brasília (UnB), com a contribuição do prof. Dr. Martino Giorgioni. Tais amostras foram analisadas previamente sob MEV no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista (IGCE-UNESP), com a colaboração do prof. Dr. George Luvizotto, totalizando 11 moluscos fósseis analisados. Algumas amostras e outras adicionais foram reanalisadas microscopicamente para verificação se os fósseis possuem algum indício de “efeitos vitais”, e para definição de quais exemplares seriam submetidos às análises espectroscópicas. As análises microscópicas foram realizadas no laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e as análises espectroscópicas no laboratório de Espectroscopia Raman (sob coordenação do prof. Dr. Norberto Sanches Gonçalves) ambos localizados no campus Diadema da UNIFESP.

### 6.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

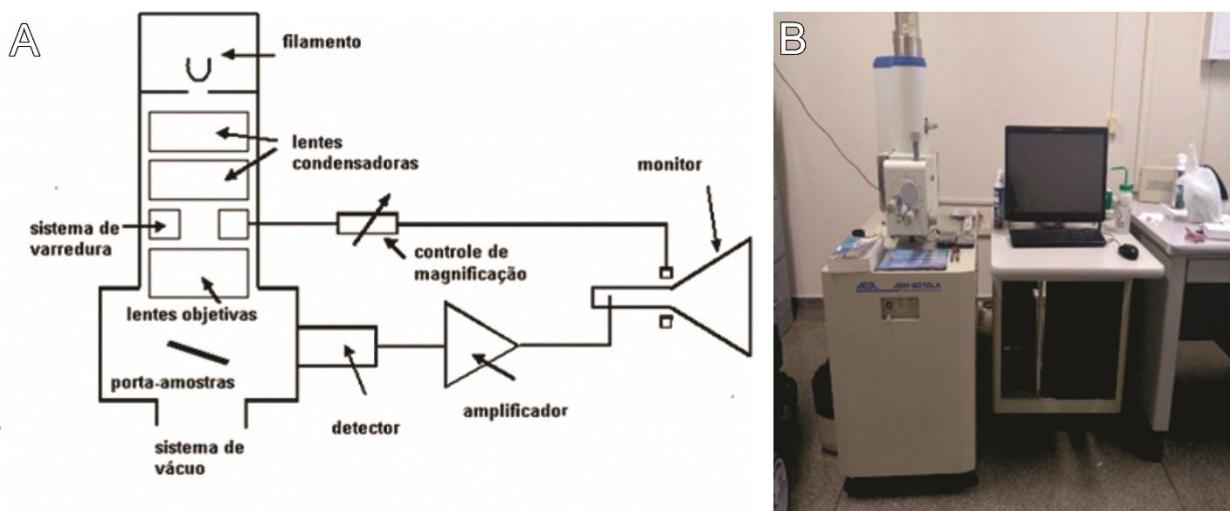
Os exemplares previamente coletados foram submetidos à lavagem sob água com auxílio de escova para remoção da matriz, e, posteriormente colocados para secagem à temperatura ambiente. Na etapa seguinte, foram extraídos os restos dos sedimentos cuidadosamente sob lupa, e com auxílio de material instrumental odontológico e de relojoaria. Após fotografadas, foi separado as amostras para análises sob Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e posteriormente as amostras selecionadas para as análises isotópicas foram pulverizadas com auxílio de micro retífica modelo *Dremel Serie 3000* para a extração do carbonato de cálcio das carapaças, e armazenadas em *ependorfs*.

## 6.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As amostras já fragmentadas foram destinadas à análise sob MEV, para a observação da microestrutura original da concha e verificação se houve recristalização mineral na carapaça dos exemplares. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo *Jeol LV5600* do Laboratório de Microscopia da Unifesp – *campus* Diadema-SP, opera em modos de elétrons retroespalhados (BSE) e secundários (SE), e foi empregado para obtenção das imagens deste estudo. A obtenção de imagens em tons de cinza, com aumentos da ordem de milhares de vezes, permite a observação de texturas microscópicas e zonações mineralógicas em função da diferença composicional nos minerais (DUARTE et al., 2003).

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens muito ampliadas e com boa resolução (até 300.000). O método de operação do MEV (Figura 7) consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), por meio da aplicação de uma diferença de potencial (DEDAVID et al., 2007). Essa variação faz com que os elétrons acelerem em direção ao eletrodo positivo. Segundo REED (2005), o percurso é corrigido e alinhado por lentes condensadoras em direção à abertura da objetiva, que também ajusta o foco dos feixes de elétrons antes deles atingirem a amostra analisada.

**Figura 7.** A: Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV. B: Microscópio eletrônico de varredura (MEV) do Laboratório de Microscopia do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista (IGCE-UNESP).



Fonte: A: Aadaptado de Kestenbach, 1994, por Dedavid et al., 2007. B: O Autor.

Como resultado da interação da superfície da amostra com os feixes de elétrons, a radiação é emitida em forma de: elétrons secundários, raios-X, elétrons retroespalhados, catodoluminescência, fótons, entre outros (DEDAVID et al., 2007). Os sinais de maior interesse são os elétrons secundários (SE) e os retroespalhados (BSE) para a formação de imagens. Os SE são responsáveis pelas imagens de alta resolução de topografia da superfície da amostra, enquanto que os BSE fornecem imagem de variação de composição. Elétrons secundários são assim chamados devido à sua energia cinética, que é inferior a 50 eV. (GOLDSTEIN et al., 1992).

### 6.2.1. MONTAGEM E METALIZAÇÃO

Para a montagem dos *stubs* que foram destinados ao MEV foram utilizados martelo e talhadeira para fragmentação das amostras, que auxiliaram a remoção de material rochoso das porções internas e externas das conchas. Agregados menores de sedimento consolidado foram eliminados com ajuda de sonda exploratória, escova e pinça. As amostras foram posteriormente higienizadas com etanol e fixadas sobre as lâminas petrográficas. Cada amostra seca foi montada de modo adequado no suporte porta-amostras do MEV (“*stub*”), ajustando-se à melhor orientação em relação ao feixe de elétrons, diretamente sobre fitas adesivas de carbono *TED Pella Inc.* As fitas de carbono atuam como um isolante evitando assim o espalhamento dos elétrons (o que atrapalharia a visão da amostra). Dessa forma ocorre uma melhor distribuição dos elétrons gerando imagens mais uniformes e fidedignas.

Após a montagem, as lâminas passaram por um processo de preparação sob vácuo, em um evaporador de vácuo modelo *JEE-420* (Figura 8-A). Esse procedimento visa aumentar a condutividade da superfície da amostra por meio da deposição de uma fina camada (de até 20-30 nm de espessura) de carbono (UNESP) ou ouro (UNIFESP) (GOLDSTEIN et al., 1992).

O processo mais eficaz de deposição utiliza-se de um sistema de evaporação conhecido como “*sputtering*”. Neste sistema, o carbono é removido de um eletrodo maciço, por bombardeamento com íons pesados, depositando-se sobre todas as reentrâncias e proeminências da superfície da amostra. Após a metalização, as amostras foram examinadas sob microscopia eletrônica de varredura.

**Figura 8. A:** Evaporador de vácuo modelo JEE-420 do Laboratório de Petrologia e Metalogenia da Universidade Estadual Paulista-UNESP. **B:** Evaporador de vácuo do Laboratório de microscopia da UNIFESP – campus Diadema -SP.



Fonte: O Autor

### 6.3. ESPECTROMETRIA DE MASSA

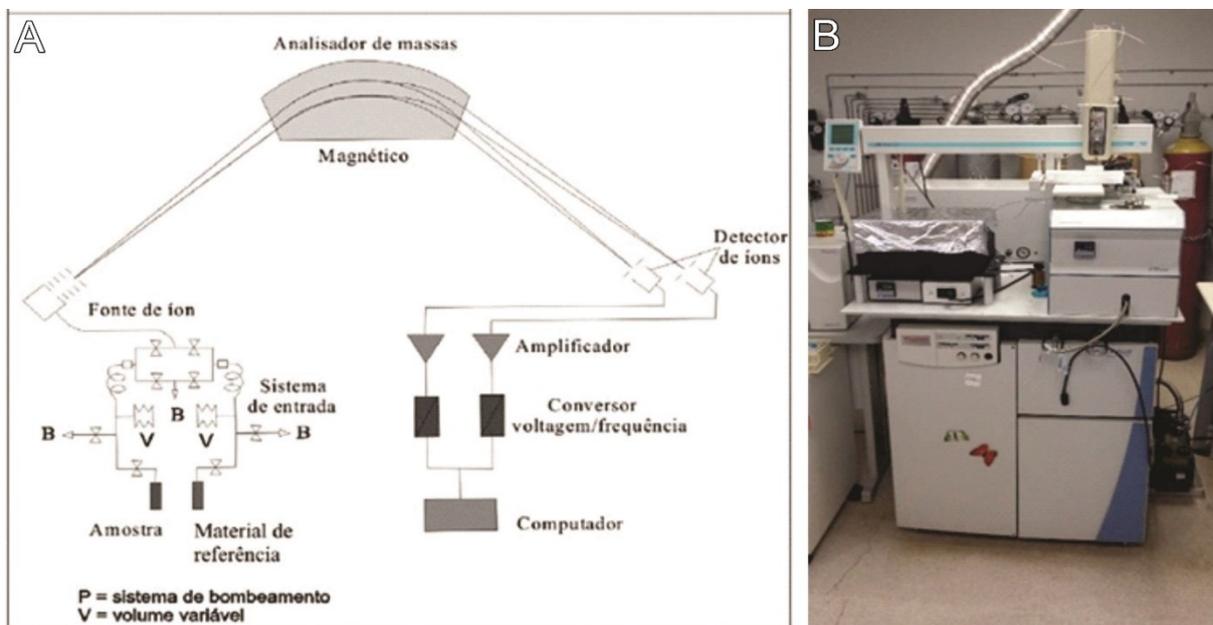
A espectrometria de massa é uma técnica analítica utilizada para identificar e quantificar moléculas e átomos de uma substância com base na massa dos isótopos estáveis (HOEFS, 2004). O espectrômetro utilizado possui um sistema de entrada contínuo para obtenção de massas para razão isotópica (*Isotope Ratio Mass Spectrometer*) ou IRMS. Neste trabalho, as carapaças carbonáticas dos macroinvertebrados foram analisadas pelo IRMS modelo *Delta5 Plus* com sistema de fluxo contínuo *GasBench II*, acoplado ao espectrômetro.

O espectrômetro de massas pode ser dividido em quatro partes principais: o sistema de entrada, a fonte de íon, o analisador de massas e o detector de íons (HOEFS, 2004) (Figura 9-A). O sistema de entrada conduz a amostra de gás ( $\text{CO}_2$ ) para a fonte de íon e pode ser duplo ou de fluxo contínuo. O sistema duplo possui uma válvula de comutação que permite uma análise rápida e consecutiva entre duas amostras de gases (amostra e material de referência). No sistema automatizado de fluxo contínuo, existe um fluxo de gás de arraste (He ultra puro) que carrega o gás  $\text{CO}_2$  produzido até a entrada do espectrômetro. Na fonte de íons, os gases são ionizados pela retirada de elétrons pelo filamento incandescente de tungstênio ou rênio. Após a ionização, a molécula pode ser fragmentada em diversos pedaços, produzindo um espectro de

massa de um componente específico (HOEFS, 2004). Um campo magnético é usado para deixar os elétrons sobre uma trajetória espiral e posteriormente acelerá-los para dentro do analisador de massas, que separa a corrente de íon que surge da fonte de íon, de acordo com as massas (RODRIGUES & FAUTH, 2013).

Após passar pelo campo magnético, os íons separados são detectados por coletores de íons do tipo *Faraday*, os quais são posicionados ao longo do plano focal do espectrômetro de massas (ROLLINSON, 1993; HOEFS, 2004, SKOOG et al., 2006). Os íons de massas 46/44 fornecem a razão  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  e os íons de massas 45/44 produzem a razão  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  do  $\text{CO}_2$ . O tratamento dos dados é feito com o processamento dos sinais por um programa de computador, a partir da coleta e amplificação dos feixes iônicos. Cada amostra foi medida 10 vezes. Os resultados obtidos foram considerados baixos quando o Desvio Padrão das 10 análises em cada amostra era maior do que 0,10. Para estes casos, os resultados não eram utilizados na interpretação.

**Figura 9. A:** Desenho esquemático de um espectrômetro de massas, onde B refere-se ao sistema de bombeamento e V indica um volume variável. **B:** Espectrômetro de Massas (IRMS, *Isotope-Ratio Mass Spectrometer*) do Laboratório de Isótopos Estáveis da Universidade de Brasília (UnB).



Fonte: A: Modificado de Hoefs, 2004, por Rodrigues & Fauth, 2013. B: O Autor.

#### 6.4. CÁLCULO DAS PALEOTEMPERATURAS

O cálculo das paleotemperaturas é realizado a partir da equação empírica determinada de GROSSMAN & KU (1986), para aragonita/calcita biogênica, visando a correção da

diferença entre a "água marinha média" e água média do oceano padrão (KOBASHI et al., 2003, IVANY et al., 2008).

A equação da paleotemperatura é dada por:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 20.6 - 4.34 [\delta^{18}\text{O Aragonita} - (\delta^{18}\text{O Água do Oceano} - 0.2)],$$

sendo que T é o valor calculado da paleotemperatura em graus Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ) e o delta ( $\delta$ ) indica a composição isotópica permil entre  $\text{O}^{18}$  e  $\text{O}^{16}$  para a amostra e o padrão utilizado, segundo a equação:

$$\delta^{18}\text{O} = \{[(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{amostra}} / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{padrão}}] - 1\} \times 1000\text{‰}$$

Os valores médios globais de  $\delta^{18}\text{O}$  são geralmente dados como -1 ‰ para o início do Eoceno, ou seja, antes da glaciação (SHACKLETON & KENNETT, 1975; ZACHOS et al., 1994). No entanto, devido à heterogeneidade do oceano, empregou-se o valor de -2 ‰ para  $\delta^{18}\text{O}$  da água do oceano. Esse valor é baseado em um modelo de clima oceânico-atmosférico estimado por HUBER et al., (2003) para a região da Península Antártica, e frequentemente utilizado em trabalhos anteriores, como sugerido por IVANY et al., (2008). Para melhor visualização dos resultados obtidos, bem como variação entre as amostras, as razões isotópicas foram plotadas em gráficos de acordo com os grupos taxonômicos e níveis estratigráfico amostrados. Os exemplares fósseis que tiveram valores de  $\delta^{18}\text{O}$  menores que -5 foram considerados como "out-liers". Esse valor foi estabelecido a partir da análise de trabalhos já existentes na literatura (GAŹDZICKI et al., 1992; DUTTON et al., 2002; IVANY et al., 2008).

## 6.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN

A caracterização molecular dos materiais que formam as conchas dos invertebrados analisados é fundamental para compreensão de quais mecanismos biológicos esses organismos utilizaram durante o processo de formação da carapaça. Nesse contexto, a espectroscopia Raman por ser uma técnica fotônica não destrutiva e que fornece informações estruturais e moleculares, permite realizar essa caracterização através da análise espectral.

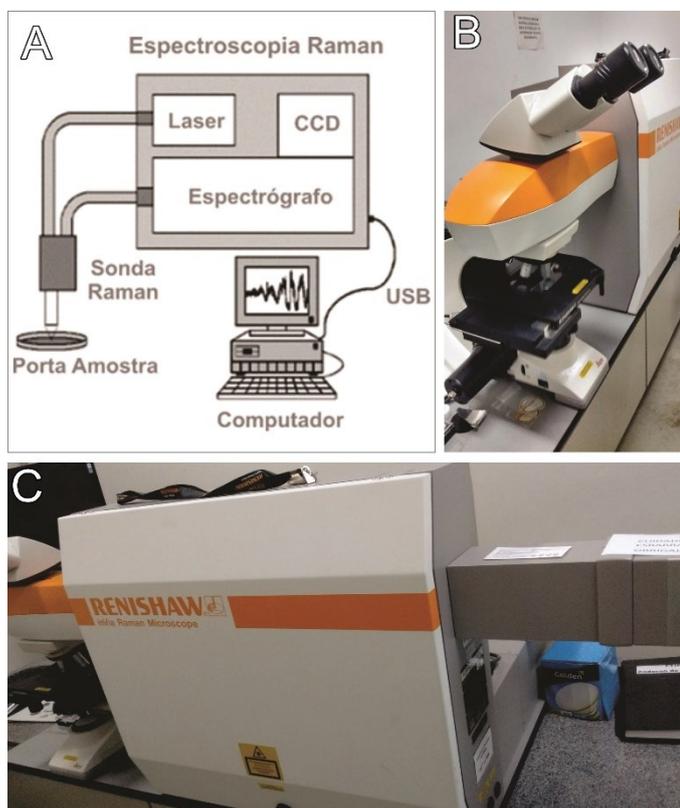
As técnicas de Espectroscopia Raman baseiam-se na interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo que, de acordo com a energia da radiação utilizada, é possível obter informações químicas e estruturais do material em análise (FARIA et al., 2002).

Esta técnica fotônica de alta resolução é capaz de detectar e identificar as informações moleculares do material analisado, independentemente de sua origem (orgânico ou inorgânico).

Após a incidência de um feixe de luz monocromática, é examinada a luz espalhada pelo material sob análise, sendo que apenas uma pequena porção dessa luz é dispersada inelasticamente com uma pequena alteração nas frequências características do material analisado (SOUSA FILHO, 2011; Figura. 10). Não há necessidade de uma preparação específica que provoque alterações estruturais ou mesmo aderência de materiais na superfície da amostra. A preparação requer apenas que o material tenha tamanho compatível com a análise sob microscópio, podendo chegar a vários centímetros de área, e deverá ser adequadamente fixado no *charriot* para não se movimentar durante a análise.

Esse procedimento permite determinar a composição elementar do material conchífero, assim como possíveis óxidos e contaminações minerais. As amostras selecionadas para análises espectroscópicas foram os exemplares que apresentaram possíveis sinais digenéticos ou de “efeitos vitais”. Desse modo, foi pré-estabelecido locais específicos nas amostras onde o laser seria incidido.

**Figura 10.** A: Diagrama esquemático do espectrômetro Raman no infravermelho próximo. B e C: Microscópio Raman *Renishaw*, modelo *In Via* do Laboratório Espectroscopia Vibracional da UNIFESP - *campus* Diadema.



Fonte: Retirado e traduzido de Martins et al., 2016.

O Microscópio Raman *Renishaw*, modelo *In Via* do Laboratório de Espectroscopia Vibracional da UNIFESP –campus Diadema-SP (Figura 10-B, C) registra quais componentes dessa radiação são absorvidos, sendo que a absorção se dá através de valores específicos de energia. Sendo assim, o espectro Raman representa o registro gráfico dos elementos absorvidos durante o processo da radiação, sendo expresso em número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ) (FARIA et al., 2002).

## 7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 7.1. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DOS EXEMPLARES FÓSSEIS

Os principais tipos de microestruturas observados nos macroinvertebrados de carapaças carbonáticas, sobretudo moluscos, surgiram cedo macroevolutivamente, com registros do Cambriano, ou mesmo Ediacarano, a partir da esqueletogênese (VENDRASCO et al., 2010).

Independentemente de sua origem taxonômica, as conchas dos moluscos são formadas por sobreposição de finas camadas calcificadas (de duas a cinco), e uma camada orgânica em sua parte externa, denominada de perióstraco (WANG-DUFFORT, 2019). Geralmente, sua composição apresenta mais de 90% de  $\text{CaCO}_3$ , e o restante, composto por uma matriz proteica (CURREY, 1999; HARPER, 2000; MARIN et al., 2007; LI, et al., 2017). A grande diversidade de espécies de moluscos implica conseqüentemente em uma grande diversidade de morfologias e estruturas. De forma geral, as estruturas das conchas dos moluscos são categorizadas em pelo menos sete tipos principais, sendo elas: “prismática”, “nacarada”, “foliada”, “lamelar cruzada”, “granular”, “composto-prismática” e “homogênea” (BØGGILD, 1930; TAYLOR & LAYMAN, 1972; CARTER, 1990; WANG-DUFFORT, 2019). A seguir são descritas as principais microestruturas que ocorrem nos exemplares analisados neste projeto.

A estrutura lamelar cruzada é considerada como a mais bem sucedida de todos os tipos de microestruturas, constituindo a maioria das conchas de gastrópodes e bivalves, compondo mais de 90% das espécies do filo Mollusca (BØGGILD, 1930; CARTER, 1990; LI, et al., 2017; WANG-DUFFORT, 2019). Essa microestrutura é composta essencialmente por lamelas aragoníticas, organizadas em camadas, tendo um conteúdo orgânico baixo (LI et al., 2017; WANG-DUFFORT, 2019). De acordo com a composição mineralógica e morfológica das lamelas, existem classificados atualmente cerca de quinze subgrupos de microestruturas lamelares cruzadas (WANG-DUFFORT, 2019). Nas estruturas lamelares cruzadas, os cristais apresentam variações em relação à sua orientação, e variam de espécie para espécie, mas

normalmente, os cristais são alongados em uma direção perpendicular ao eixo cristalográfico (WANG-DUFFORT, 2019). O ângulo de direção das lamelas define o grau de cada ordem, ou seja, lamelas que crescem perpendiculares à superfície de crescimento da casca são denominadas de lamelas de 1ª ordem (CARTER & CLARK, 1985; WANG-DUFFORT, 2019). Estruturas mais desenvolvidas podem apresentar lamelas de até 5ª ordem, o que torna necessária a subdivisão das microestruturas. Embora de alto custo energético, esse tipo geral de microestrutura é resistente e, portanto, eficiente contra predação e altas profundidades (VENDRASCO et al., 2010).

A microestrutura homogênea é formada por uma arquitetura de agregação de cristais, de tamanho equidimensionais e formatos irregulares, ocorrendo principalmente em bivalves Heterodonta (CARTER & CLARK, 1985; WANG-DUFFORT, 2019). De modo geral, quando a microestrutura da concha não apresenta nenhum elemento característico a não ser os grânulos, ela é considerada como homogênea. Nesse tipo de microestrutura, os grãos possuem um intervalo de tamanho entre fino ( $<5 \mu\text{m}$ ) a grânulo ( $>5 \mu\text{m}$ ), sendo que esses cristais não apresentam organização estrutural evidente quando analisados microscopicamente (WANG-DUFFORT, 2019). A camada externa com estrutura lamelar ou homogênea é considerada uma forma primitiva de microestrutura de concha e é mais comum em bivalves de grupos menos derivados ou mesmo em formas de maiores profundidades (SATO-OKOSHI et al., 2010). Para o bivalve Recente *Laternula elliptica*, comum em águas profundas da Antártica, mas distante filogeneticamente dos táxons utilizados neste trabalho, esse tipo de microestrutura pode estar ligado ao menor gasto energético para a produção da concha em águas frias e profundas (SATO-OKOSHI & OKOSHI, 2008).

As microestruturas foliadas são caracterizadas por possuírem organização em paliçada, semelhante a ripas paralelas, sendo compostas predominantemente por calcita e por apresentarem conteúdo de matriz orgânica muito baixo (0,4% a 1,5% em peso) (CHECA et al., 2007; WANG-DUFFORT, 2019). Nesta categoria de microestrutura, as camadas ocorrem sobrepostas paralelamente em formato de folhas. As ripas apresentam configuração planar e possuem terminações similares a uma ponta de flecha, com um pequeno ângulo ( $2^\circ$  a  $3^\circ$ ) de acordo com a superfície da concha (WANG-DUFFORT, 2019). A arquitetura das ripas pode apresentar diferentes variações e vários subtipos de microestruturas foliadas (CHECA et al., 2007). Apesar das camadas foliadas apresentarem menor resistência mecânica (devido ao formato de sua arquitetura), tal estrutura é interpretada como estratégia eficiente que os bivalves desenvolveram para mineralizar e aumentar a espessura de sua concha de forma mais rápida (WANG-DUFFORT, 2019).

A Tabela 2 apresenta as características taxonômicas dos exemplares selecionados para as análises microestruturais, sendo eles: *Cucullaea*, *Lahillia*, *Bouchardia* e Strombidae. A partir das análises feitas utilizando o MEV foi possível identificar e classificar os padrões microestruturais das conchas dos macroinvertebrados fósseis (Tabela. 3), as demais imagens geradas para cada táxon estão contidas no Apêndice B. Dentre as análises realizadas, quatro tipos principais de microestruturas foram identificados (lamelar cruzada, nacarada, foliada e homogênea), que foram descritas segundo a literatura disponível (BØGGILD, 1930; CARTER & CLARK, 1985; RUNNEGAR, 1985; CARTER, 1990; KOUCHINSKY, 2000; CHECA et al., 2007; LI, et al., 2017; WANG-DUFFORT, 2019).

**Tabela 2.** Características taxonômicas dos macroinvertebrados analisados.

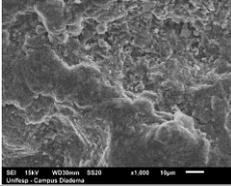
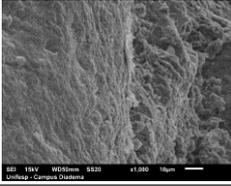
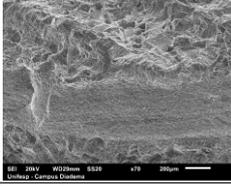
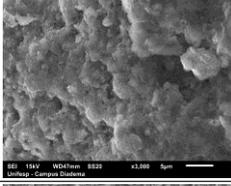
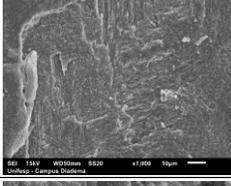
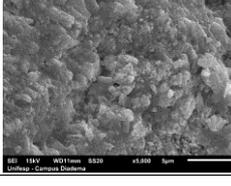
Táxon	Reino	Filo	Classe	Características Taxônomicas			Ecologia
				Ordem	Super-família	Família	
<i>Cucullaea</i>	Animalia	Mollusca	Bivalvia	Arcida	Arcoidea	Cucullaieade	Alimentador de suspensão infaunal facultativamente móvel
<i>Lahillia</i>	Animalia	Mollusca	Bivalvia	Cardiidea	Cardioidea	Cardiidae	Alimentador de suspensão infaunal facultativamente móvel
<i>Bouchardia</i>	Animalia	Brachiopoda	Rhynchonellata	Terebratulida	Bouchardioidea	Bouchardiidae	Alimentador de suspensão epifaunal de baixo nível estacionário
Strombidae	Animalia	Mollusca	Gastropoda	Littorinimorpha	Stromboidea	Strombidae	Onívoro-grazer epifaunal

Fonte: Fossilwork - Gateway to the Paleobiology Database.

Grande parte dos macroinvertebrados fósseis analisados possui em suas superfícies internas uma fina camada microestrutural, que geralmente apresenta morfologia laminar, disposta em folhas paralelas e regulares. Essa camada denominada de camada nacarada trata-se da camada mais resistente da concha e é caracterizada por ser composta predominantemente de carbonato de cálcio mineral (~95%) na forma de aragonita (WANG-DUFFORT, 2019).

Os exemplares do gênero *Cucullaea* foram os que apresentaram maior diversidade de microestruturas. Além da camada nacarada, pelo menos quatro outros tipos de microestruturas foram identificados, sendo que é comum que um mesmo exemplar possua mais de um tipo de microestrutura. A microestrutura mais frequente observada nesse táxon foi a microestrutura lamelar cruzada, que possui diversos sub-grupos. A microestrutura homogênea (granular) também foi observada em parte dos exemplares analisados, assim como a microestrutura foliada. Nos táxons *Lahillia*, *Bouchardia* e Strombidae também foram descritas principalmente as microestruturas lamelares cruzadas e granulares.

**Tabela 3.** Características microestruturais dos exemplares fósseis analisados.

CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS									
Amostra	Táxon	Parte Analisada	Unidade	Telm	Categoria	Tipo	Sub-Tipo	Imagem	Descrição
Cuc II-Ponto 5. 5.4-A	<i>Bouchardia</i>	Parte externa e de interface	Cucullaea II	5	Homogêneo	Granular e Cruzada-lamelar	Homogêneo de grão grosso e Lamelar regular		A microestrutura apresenta uma sobreposição de finas lamelas em algumas regiões, principalmente da parte externa enquanto que, em outras partes a microestrutura não apresenta nenhuma organização aparente. Os cristais calcíticos possuem diferentes tamanhos, sendo irregulares e sem nenhum arranjo estrutural. O exemplar também apresenta padrões erosivos, associados possivelmente a época de formação da concha.
Cuc II-Ponto 5. 5.4-B	<i>Strombidae</i>	Parte externa e de interface	Cucullaea II	5	Cruzada	Cruzada-lamelar e Granular	Cruzada lamelar regular e Homogêneo de grão grosso		A microestrutura apresenta em sua parte superior finas lamelas aragoníticas sobrepostas em formas de folhas, enquanto que as camadas inferiores, apresentam um padrão mais granular sem uma organização aparente.
Ponto 6 5.6-C (outlier)	<i>Lahillia</i>	Parte externa e de interface	Cucullaea I 1/2	4 1/2	Cruzada	Cruzada-lamelar	Cruzada lamelar regular ou simples		A microestrutura apresenta finas lamelas aragoníticas sobrepostas umas as outras organizadas em finas camadas. Aparentemente as folhas apresentam uma mesma direção em relação ao eixo cristalográfico. Também é possível observar principalmente em sua microestrutura interna um padrão cristalográfico granular, sendo que nesse exemplar também foi identificado cristais aragoníticos bastante desenvolvidos indicando sinais de recristalização.
Cuc I 1/2 6. 5.1-D	<i>Lahillia</i>	Parte externa e de interface	Cucullaea I 1/2	4 1/2	Homogêneo	Granular	Homogêneo de grão grosso		O exemplar apresenta um padrão típico de microestrutura homogênea, onde os cristais não apresentam nenhum arranjo estrutural, sendo difícil a identificação de outros elementos além dos granulos.
Cuc I 1/2 Ponto 6. 5.1-A	<i>Cucullaea</i>	Parte Externa e Interna	Cucullaea I 1/2	4 1/2	Cruzada	Cruzada-lamelar	Cruzada lamelar regular		A microestrutura apresenta finas lamelas aragoníticas sobrepostas paralelamente umas as outras. Sua arquitetura está organizada em forma de finas folhas, que obedecem um padrão direcional. Suas terminações apresentam pontas trinangulares que são chamadas de padrão "ponta de flecha".
Cuc I-Ponto 5. 5.4-B3 (outlier)	<i>Cucullaea</i>	Parte Externa e Interna	Cucullaea I	4	Cruzada	Cruzada-lamelar, Foliada e Granular	Lamelar cruzado tipo haste, Foliada Cruzada e Homogêneo de grão grosso		A microestrutura é composta por finas lamelas aragoníticas possuindo diferentes direções em relação ao eixo cristalográfico da concha. As finas ripas, parecidas com agulhas, que aparecem emersas nos cristais, são denominadas de estrutura em talhe. Em sua microestrutura interna também é possível observar uma sobreposição de folhas que se cruzam juntamente com os grânulos, tornando uma microestrutura de grande complexidade.
Cuc I-Ponto 5 #3	<i>Cucullaea</i>	Parte externa e de interface	Cucullaea I	4	Homogêneo	Granular	Homogêneo de grão grosso		Os granulos da microestrutura ocorrem de forma homogênea, não apresentando uma organização aparente, os cristais são inequidimensionais, irregulares, sem nenhum arranjo estrutural.

Fonte. O Autor.

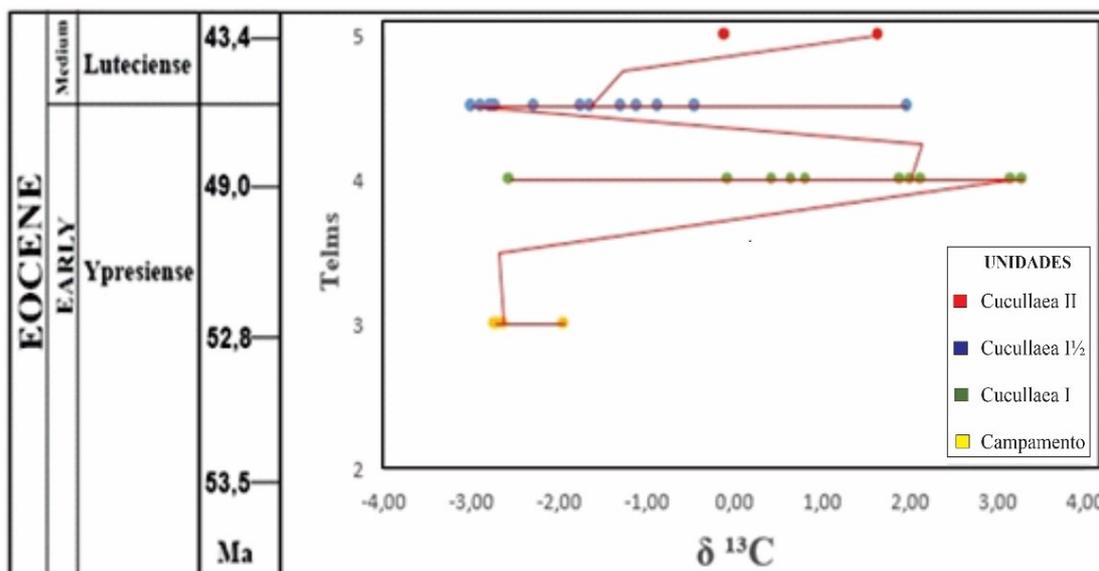
## 7.2. ANÁLISE DOS ISÓTOPOS ESTÁVEIS

As análises isotópicas geraram 88 resultados, incluindo 75 amostras, 13 padrões e as 10 réplicas de análises por amostra. Das 75 amostras analisadas, 40 obtiveram sinal positivo, os dados brutos dos resultados analíticos estão listados no Apêndice A.

Para interpretação das taxas de  $\delta^{18}\text{O}$  e  $\delta^{13}\text{C}$  foi elaborado gráficos de dispersão, onde é possível correlacionar os valores obtidos com os *Telms* da Formação La Meseta (separadamente e concomitantemente). Com a obtenção dos valores de  $\delta^{18}\text{O}$  foi possível identificar através do cálculo da paleotemperatura os valores das temperaturas referentes ao início e metade do Eoceno.

O gráfico da Figura 11 apresenta os valores das taxas de  $\delta^{13}\text{C}$  de acordo com a localidade do material coletado. Os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  variaram de -3,00 a 3,30, sendo que, no *Telm 3* (Campamento), os valores apresentaram média de -2,49, no *Telm 4* (Cucullaea I), os valores se tornam positivos tendo uma média de 1,19, em seguida, o *Telm 4 ½* (Cucullaea I ½) os valores voltam a se tornar negativos, tendo o valor médio de -1,64, e por fim, o *Telm 5* (Cucullaea II) apresentou um novo aumento nas taxas de  $\delta^{13}\text{C}$ , tendo média de 0,78.

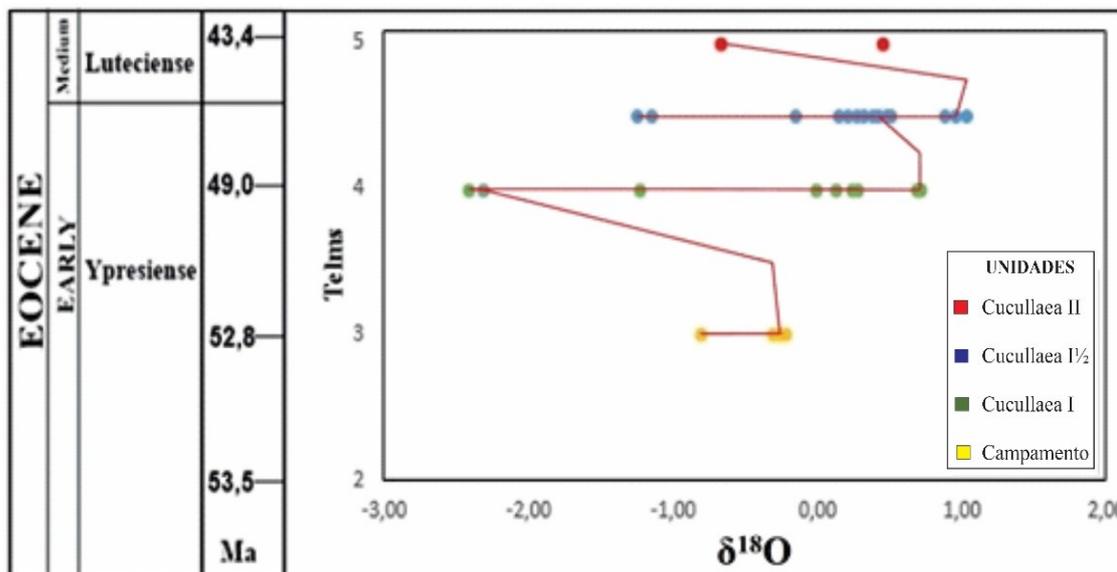
**Figura 11.** Valores de isótopos estáveis de  $\delta^{13}\text{C}$  dos moluscos fósseis da Formação La Meseta (plotados por localidade/nível estratigráfico).



Fonte: O Autor

O gráfico da Figura 12 apresenta os valores das taxas de  $\delta^{18}\text{O}$ , que variaram de -2,41 a 1,03. Nele é possível observar padrão diferente do gráfico de  $\delta^{13}\text{C}$ , isto é, as taxas de  $\delta^{18}\text{O}$  tiveram tendência de aumento do início para o final do Eoceno. O *Telm 3* (Campamento) apresentou uma média nas taxas de  $\delta^{18}\text{O}$  de -0,40, em seguida, a média do *Telm 4* (Cucullaea I) foi de -0,32, no *Telm 4 ½* (Cucullaea I½) os valores já se tornam positivos com média de 0,24, e por fim, a média do *Telm 5* (Cucullaea II) cai para -0,11.

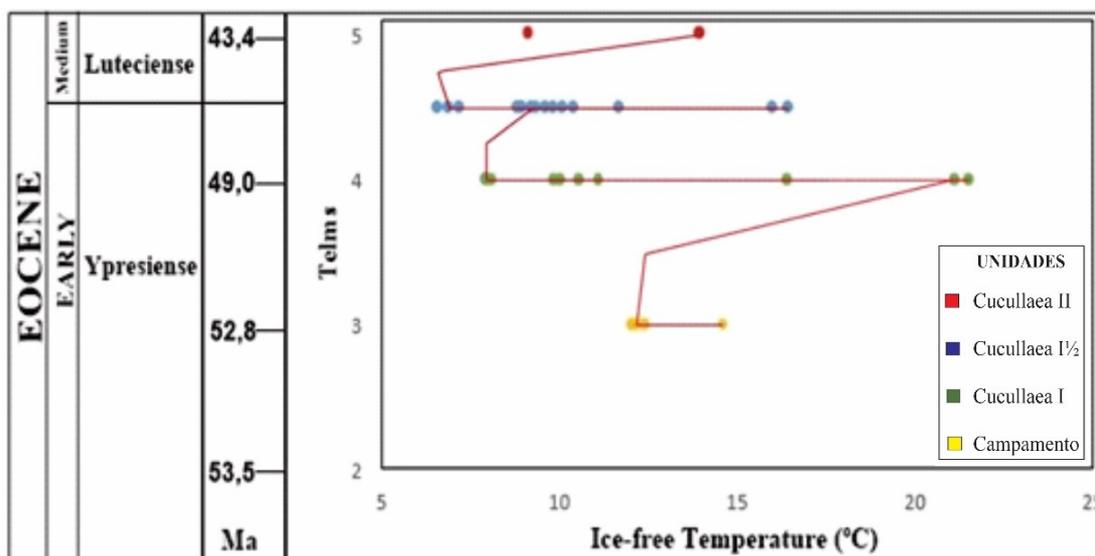
**Figura 12.** Valores de isótopos estáveis de  $\delta^{18}\text{O}$  dos moluscos fósseis da Formação La Meseta (plotados por localidade/ nível estratigráfico).



Fonte: O Autor

O gráfico da Figura 13 apresenta os valores das temperaturas pretéritas. Os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  obtidos nesse trabalho indicam queda na paleotemperatura média do Eoceno de  $\sim 15^\circ\text{C}$  entre 53,5 e 43,4 Ma. Para o Eoceno Inferior (Ypresiense), as paleotemperaturas indicaram queda de  $\sim 13^\circ\text{C}$  abrangendo os *Telms* 3 e 4 (Unidades Campamento e Cucullaea I). Para o Eoceno Médio (Luteciense), as paleotemperaturas referentes aos *Telms* 4 e 5 (Cucullaea I, Cucullaea I  $\frac{1}{2}$  e Cucullaea II) registraram queda de  $\sim 9^\circ\text{C}$ .

**Figura 13.** Valores de paleotemperatura para o início e a metade do Eoceno (plotados por localidade/ nível estratigráfico).

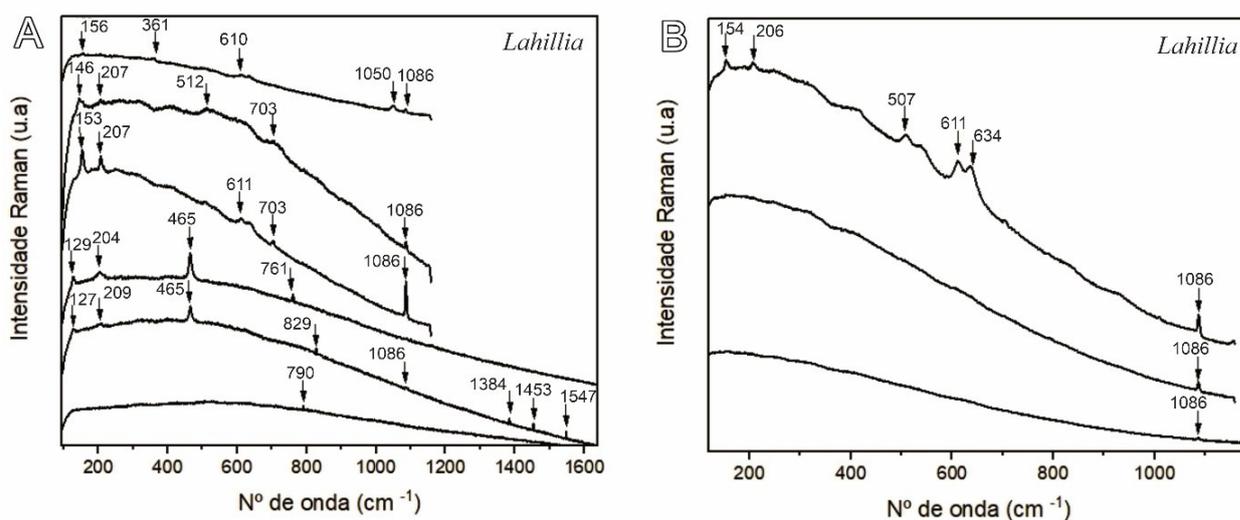


Fonte: O Autor

### 7.3. CARACTERIZAÇÃO ELEMENTAR DO MATERIAL

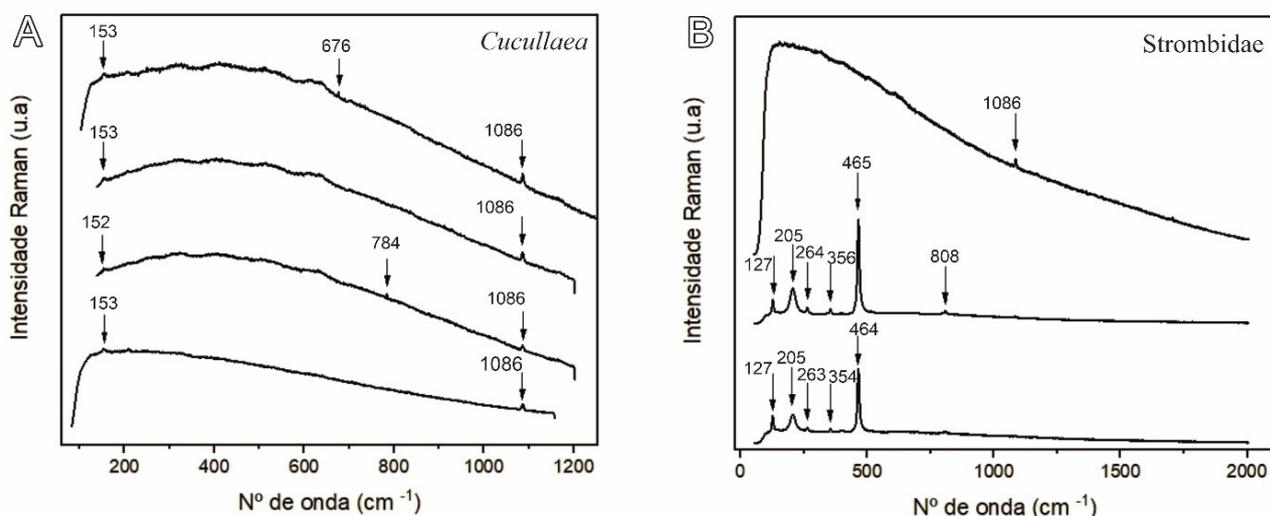
Devido ao seu conteúdo isotópico não esperado esses exemplares foram separados e analisados por espectroscopia Raman para verificar se havia a presença de minerais contaminantes e/ou minerais recristalizados que poderiam ter influenciado os resultados. A escolha do local onde foi inserido o feixe de laser na amostra foi definida a partir da análise macroscópica integrada aos resultados obtidos anteriormente por microscopia eletrônica de varredura. Foram selecionados três táxons (*Cucullaea*, *Lahillia* e Strombidae) para a realização do procedimento que incluiu pelo menos três leituras em porções diferentes das conchas, a fim de se obter o espectro de onda desses possíveis minerais digenéticos. Foram obtidos quatro espectros para o exemplar *Cucullaea* (Figura 15-A), nove espectros para o exemplar da *Lahillia* (Figura 14-A, B) e três espectros para o exemplar Strombidae (Figura 15-B). Os minerais caracterizados pela espectroscopia Raman dos três táxons analisados apresentaram composições similares, sendo formados principalmente por: calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), aragonita ( $\text{CaCO}_3$ ) e dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ). Além dos minerais calcíticos também foram identificados nas amostras dos exemplares, quartzo, hematita, e traços de óxidos de Fe e Cr presentes na aragonita.

**Figura 14. A e B:** Espectros de onda Raman do exemplar *Lahillia*.



Fonte. O Autor.

**Figura 15.** **A:** Espectros de onda Raman do exemplar *Cucullaea*; **B:** Espectros de onda Raman do exemplar Strombidae.



Fonte. O Autor.

A caracterização composicional dos materiais analisados foi realizada a partir da identificação dos valores dos “picos” de cada espectro. Todo mineral possui um espectro de onda específico, sendo que a diferença no arranjo microcristalino de determinados minerais como por exemplo, a calcita reflete espectros de ondas diferentes, ou seja, o mesmo mineral pode apresentar diferentes valores. A Tabela 4 apresenta o número de onda de cada espectro identificado nas análises dos moluscos fósseis e a Tabela 5 suas respectivas referências.

**Tabela 4.** Valores dos picos de ondas identificados nos exemplares fósseis e seus respectivos minerais correspondentes.

Amostra	Número de onda identificado	Mineral
Cucullaea	152, 153, 676, 784, 1086	Calcita Trigonal e Kenomagnetita Tetraedral
Lahillia	127, 129, 146, 153, 154, 156, 204, 206, 207, 209, 361, 465, 507, 512, 610, 611, 634, 703, 761, 790, 829, 1050, 1086, 1384, 1453, 1547	Calcita Trigonal, Quartzo, Aragonita Ortorrômbica, Maghemita, Hematita, Óxidos de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e CO <sub>2</sub> presente na Aragonita.
Strombidea	127, 205, 263, 264, 354, 356, 465, 484, 808, 1086	Calcita Trigonal, Aragonita Ortorrômbica, Quartzo e Goethita

Fonte: O Autor.

**Tabela 5.** Referências dos valores espectrais dos minerais identificados.

Mineral	Numero de onda (cm-1)	Referências
Calcita Trigonal	155, 280, 711, 1086	Ferrer et al., 2013
Aragonita Ortorrômbica	142, 155, 160, 179, 189, 205, 214, 247, 260, 272, 283, 701, 1084	Ferrer et al., 2013
Quartzo	126, 202, 261, 352, 462, 808	Ferrer et al., 2013
Goethita	484	Caldeira et al., 2005
Kenomagnetita Tetraedral	676	Wells & Ramanaidou, 2012
Maghemita	507	Wells & Ramanaidou, 2012
Hematita e Óxidos de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	610, 514, 829	Lopes, 2005
CO <sub>2</sub> presente em Aragonita	704	Ramesh et al., 2018

Fonte: O Autor.

#### 7.4. COMPARAÇÕES E ANÁLISES INTER-TÁXON

As ocorrências de macroinvertebrados fósseis da Ilha Seymour, especificamente na Bacia de James Ross, englobam uma grande diversidade de organismos. Dentre as mais de 170 espécies distribuídas em aproximadamente 32 gêneros e 41 famílias de bivalves registrados no Cenozoico da Antártica, 35 espécies provêm da Formação La Meseta (STILWELL & ZINSMEISTER, 1992; QUAGLIO, 2013). Portanto os bivalves são um componente biótico importante do registro fóssil da Formação La Meseta, sendo registrados ao longo de toda a espessura estratigráfica da unidade.

Para avaliação do potencial dos bivalves e demais macroinvertebrados bentônicos como *proxies* para determinação da paleotemperatura, foram comparados os índices de isótopos estáveis dos quatro táxons analisados: *Cucullaea*, *Lahillia* (bivalves), *Bouchardia* (braquiópode) e Strombidae (gastrópode). 31 desses exemplares tiveram o sinal isotópico preservado e 9 apresentaram sinais de recristalização. A recristalização desses exemplares pôde ser confirmada a partir das análises microestruturais e espectroscópicas realizadas nas conchas e pelos altos valores negativos de  $\delta^{18}\text{O}$ , portanto, essas amostras consideradas como *out-liers* foram descartadas.

Para avaliar a coerência dos resultados obtidos, foram comparadas as taxas de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  com os valores já existentes na literatura. Os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  obtidos por GAŹDZICKI et al., (1992) variaram de 0 a 3, e os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de -5 a 3, porém, esses dados são referentes ao *Telm II* da antiga sequência do Grupo da Ilha Seymour, proposta por ELLIOT &

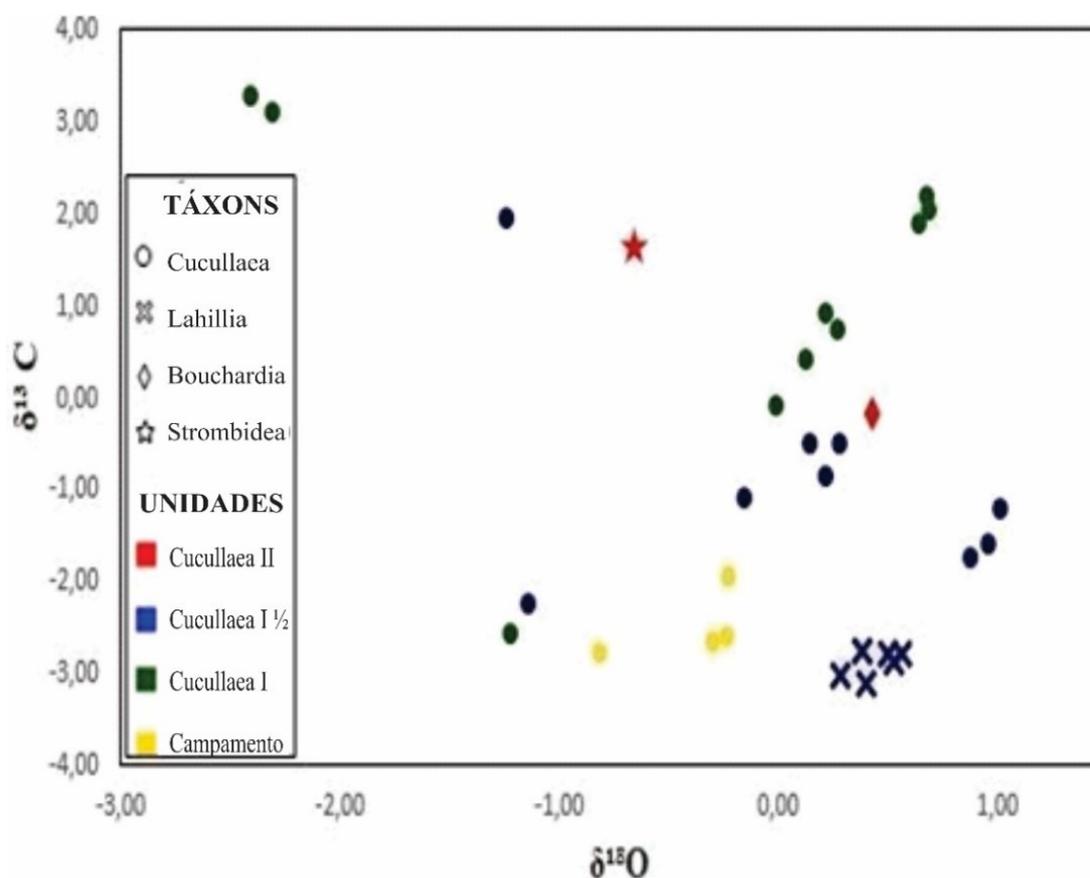
TRAUTMAN (1982). Esse *Telm* é referente às formações Acantilados, Campamento, Cucullaea I, Cucullaea I ½ e Cucullaea II, porém, não foi especificado em qual nível estratigráfico da unidade o material foi amostrado em relação a sequência atual proposta por SADLER (1988. Ver Figura 4).

Já em IVANY et al., (2008), os dados apresentados são referentes a duas localidades distintas do *Telm* 5 (Cucullae II), de acordo com a atual sequência do Grupo da Ilha Seymour. Os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  variaram de -3 a 5 e os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de -2 a 2. Porém, IVANY et al., (2008) não consideraram o *Telm* 4,5 (Cucullaea I½) como uma unidade da Formação La Meseta, portanto, os valores apresentados para o *Telm* 5 (Cucullaea II) podem ser referentes aos valores aqui apresentados para o *Telm* 4,5 (Cucullaea I½).

O gráfico da Figura 16 apresenta os valores das composições isotópicas obtidas nesse trabalho referente aos *Telms* 3, 4, 4 ½ e 5 (Campamento; Cucullaea I e Cucullaea I½; Cucullaea II). O *Telm* 3 (Campamento) apresentou variação nas taxas de  $\delta^{13}\text{C}$  de -1,94 a -2,68 tendo valor médio de -2,49, enquanto que para as taxas de  $\delta^{18}\text{O}$  houve pequena variação de -0,23 para -0,82, tendo valor médio de -0,40. No *Telm* 4 (Cucullaea I) as taxas de  $\delta^{13}\text{C}$  variaram de -0,05 a 3,30 tendo valor médio de 1,19, e de -2,41 a 0,71 tendo valor médio de -0,32 para as taxas de  $\delta^{18}\text{O}$ . O *Telm* 4½ (Cucullaea I½) apresentou variação nas taxas de  $\delta^{13}\text{C}$  de -3,00 a 1,98 tendo um valor médio de -1,64, enquanto que as taxas de  $\delta^{18}\text{O}$  variaram de -1,24 a 1,03, tendo um valor médio de 0,24. Por fim, as taxas de  $\delta^{13}\text{C}$  do *Telm* 5 (Cucullaea II) variaram de -0,08 a 1,64 tendo valor médio de 0,78, e para as taxas de  $\delta^{18}\text{O}$  houve variação de -0,67 a 0,44 tendo valor médio de 0,11.

Análises isotópicas dos táxons *Cucullaea* e *Lahillia* reportadas na literatura da Formação La Meseta (IVANY et al., 2008; GAŹDZICKI et al., 1992) comprovam a confiabilidade desses táxons como bons *proxy* ambientais, outros trabalhos (BRAND et al., 2013; BAJNAI et al., 2018) tratam especificamente do grande potencial que os braquiópodes possuem para reconstruções paleoambientais. Por este motivo, foram incluídos no presente trabalho como modelos de comparação para os demais táxons. Os dados aqui apresentados são parcialmente sobrepostos aos apresentados nos trabalhos disponíveis supracitados. Com isso, podem ser comparados com os resultados de táxons ainda não reportados na literatura.

**Figura 16.** Diferença na composição isotópica das amostras coletadas nos telms 3, 4, 4 ½ e 5 (Campamento, Cucullaea I, Cucullaea I½ e Cucullaea II).



Fonte: O Autor.

Os resultados obtidos para as análises das conchas dos táxons *Bouchardia* (braquíopode) e Strombidae (gastrópode) também mostraram sobreposição parcial dos dados em relação aos bivalves. As exceções são algumas amostras de *Cucullaea* e *Lahillia*, que mostraram provável alteração diagenética ou baixo conteúdo carbonático durante a espectrometria. A robustez destas interpretações poderá ser confirmada a partir da análise de amostras adicionais.

#### 7.5. IMPLICAÇÕES COMO PROXIES PALEOCLIMÁTICOS

As amostras da Formação La Meseta estudadas do ponto de vista microestrutural apresentam tipos microestruturais não exclusivos, ou seja, um mesmo tipo de microestrutura pode ser apresentado por táxons distintos. A amostra do gênero *Bouchardia* demonstrou presença de calcita com microestrutura homogênea e levemente lamelar (Tabela 3, Apêndice B), compatível com representantes de terebratelídeos, exceto pela ausência de *punctae* (QUAGLIO et al., 2008). No entanto, a aparente desorganização dos cristais pode indicar algum

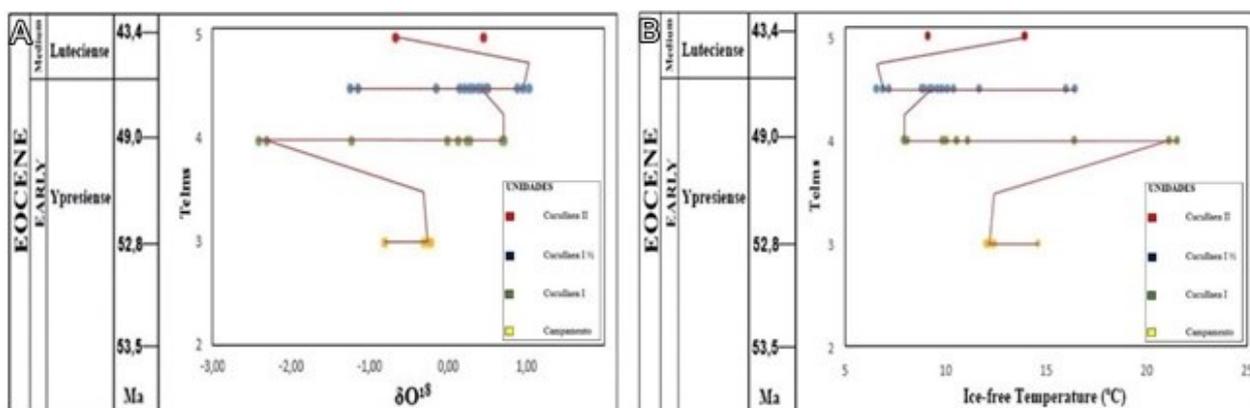
grau de recristalização. As amostras que resultaram em valores anômalos (*outliers*) nas análises de isótopos estáveis apresentaram microestruturas do tipo cruzada lamelar simples ou complexa (Tabela 3), sendo possível observar a disposição desse tipo microestrutural em relação às linhas de crescimento. Isto demonstra que a preservação da microestrutura não influencia os dados das análises isotópicas. Além disso, a ocorrência encontrada nas mesmas categorias microestruturais de grupos distintos sugere que não há exclusividade de tipo microestrutural. A preservação da microestrutura mesmo em caso de resultados de isótopos anômalos (*outliers*), somada à presença de vários tipos microestruturais em um mesmo grupo biológico, sugerem que a microestrutura pode ser usada como caráter taxonômico adicional no caso de grupos mais aparentados. No entanto, poucos estudos têm utilizado essa técnica, provavelmente devido à maior complexidade tecnológica do método.

Os mesmos motivos que justificam o emprego da microestrutura como potenciais caracteres em estudos taxonômicos parecem excluir seu uso em análises da confiabilidade de uso de dados de isótopos em análises de paleotemperatura. Como visto adiante, amostras alteradas podem ter resultados isotópicos coerentes (como no caso do braquiópode, Tabela 3). Por outro lado, outras amostras com microestrutura demonstrando recristalização apresentam dados isotópicos anômalos, como no caso do bivalve *Lahillia* (amostra Cuc 1½ Ponto 6. 5.6-C, Apêndice B). Por este motivo, se a análise de microestrutura for utilizada para a preservação do sinal isotópico, é imprescindível associar essa com análises adicionais, pois é possível que minerais representando “contaminantes” interfiram nos resultados das análises de isótopos, ainda que a microestrutura esteja preservada (amostras Ponto 6 5.6.C, Cuc I Ponto 5 5.4 B3, Tabela 3; Apêndice B). Por outro lado, porções específicas da microestrutura que possam ser mais suscetíveis às alterações podem ser desconsideradas na amostragem isotópica, diminuindo a probabilidade de uso de materiais alterados. Há ainda na literatura poucos trabalhos disponíveis de caracterização microestrutural de moluscos, mesmo com grupos Recentes, o que dificulta a comparação dos padrões entre os diferentes grupos. No entanto, o uso desta abordagem tanto na taxonomia, como no estudo das alterações das amostras para análises de isótopos, pode representar ferramenta adicional na melhor avaliação dos resultados.

A partir dos resultados das análises isotópicas, pode-se observar relação direta entre os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  e os valores da paleotemperatura. No início do Eoceno, até seu Ótimo Climático (49 Ma), as taxas de  $\delta^{18}\text{O}$  apresentaram valores menores do que um, refletindo maior gradiente térmico, enquanto que, a partir do Eoceno Médio, é possível observar enriquecimento nas taxas de  $\delta^{18}\text{O}$ , refletindo queda brusca da temperatura. Essa relação fica evidente quando os gráficos das taxas de  $\delta^{18}\text{O}$  com as variações de paleotemperatura são comparados (Figura 17). A relação

inversamente proporcional no padrão gráfico das curvas indica que o aumento nas taxas de  $\delta^{18}\text{O}$  corresponde exatamente à queda da temperatura que também tem influência direta do aumento da bioprodutividade na unidade (IVANY et al., 2008; GAŹDZICKI et al., 1992).

**Figura 17. Gráfico A:** Valores de isótopos estáveis de  $\delta^{18}\text{O}$  dos moluscos fósseis da Formação La Meseta (plotados por localidade/ nível estratigráfico). **Gráfico B:** Valores de paleotemperatura para o início e a metade do Eoceno (Valores <0 indicam que a amostra está empobrecida em  $\delta^{18}\text{O}$ , e valores >0 indicam que a amostra está enriquecida em  $\delta^{18}\text{O}$ ).



Fonte: O Autor.

É importante ressaltar que esse arrefecimento não ocorreu de modo contínuo, uma vez que houve oscilação na paleotemperatura, de modo que, com o aumento das taxas de  $\delta^{18}\text{O}$  prevaleceram as temperaturas mais baixas. Além disso, a amostragem utilizada neste trabalho não foi detalhada ao longo da seção estratigráfica, de forma que representa uma tendência geral observada em maior escala.

O conjunto de dados da Formação La Meseta mostra tendência de aumento nas taxas de  $\delta^{18}\text{O}$ , principalmente a partir do Ótimo Climático (EECO, aos 49 Ma), (ZHONGWU et al. 2014). Esse aumento reflete o intenso arrefecimento relatado por GAŹDZICKI et al., (1992), DUTTON et al., (2002) e IVANY et al., (2008). A interpretação dessa variação climática permite compreender o comportamento dinâmico da temperatura, fazendo com que se possa interpretar melhor as situações climáticas pretéritas e atuais, podendo assim, estimar alguns cenários futuros.

Parte dos resultados é compatível com os já divulgados na literatura, o que indica que as análises realizadas são robustas e coerentes. Os bivalves *Cucullaea* e *Lahillia* são bons *proxies* paleoclimáticos, como já sugerido por trabalhos anteriores (IVANY et al., 2008; GAŹDZICKI et al., 1992).

Da mesma forma, os táxons *Bouchardia* (braquiópode) e Strombidae (gastrópode) também apresentaram bom potencial como indicadores de paleotemperaturas, pois apresentaram valores coerentes quando comparados com as taxas de  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  dos demais táxons. No entanto, para o braquiópode, a microestrutura bastante homogênea pode indicar algum grau de recristalização. É possível, portanto, que, pelo menos para alguns grupos taxonômicos, a recristalização não interfira na razão isotópica original. Análises mais detalhadas para relacionar a microestrutura com os resultados de isótopos pode esclarecer se a recristalização pode interferir nos resultados. Apesar disso, é necessária maior amostragem, tanto em relação ao número de amostras em cada ponto, quanto em relação à representatividade estratigráfica amostral, pois, para compreensão geral dessa transição climática do Eoceno, é necessário analisar também os intervalos de tempo referentes ao final do Eoceno Médio (Bartoniense) e Superior (Priaboniense). Além disso, a análise minuciosa do material de concha pertencente a diversos grupos taxonômicos, bem como em porções distintas de um mesmo indivíduo, indica que a preservação pode influenciar marcadamente os resultados. Portanto a análise de mais amostras de um mesmo táxon pode esclarecer se esse aspecto varia entre grupos distintos, como no caso de moluscos *versus* braquiópodes.

Outros agentes sin- e pós-deposicionais devem ser avaliados com cautela antes de se admitir que os resultados refletem a razão isotópica da água no momento em que os organismos produziam o carbonato de suas conchas. Sob este aspecto, dados muito dispersos e *outliers* podem ser eliminados dos resultados com maior segurança, o que gera curvas de variação isotópica mais consistentes. Dentro do grupo de agentes preservacionais que podem influenciar os resultados, destaca-se também a tafonomia com papel importante da bioestratinomia, que pode também ser incluída nos estudos.

## 8. CONCLUSÕES

- As microestruturas das conchas carbonáticas podem ser consideradas como caráter taxonômico potencial;
- Amostras com microestrutura preservada podem apresentar resultados anômalos de isótopos estáveis;
- A microestrutura das conchas carbonáticas pode ser utilizada na análise de possíveis alterações diagenéticas em alguns casos, mas devem ser usadas análises adicionais como complementação;

- O conjunto de dados da Formação La Meseta mostra tendência de aumento nas taxas de  $\delta^{18}\text{O}$ , correspondendo à tendência geral de esfriamento ao longo da unidade;
- Os bivalves *Cucullaea* e *Lahillia* são bons *proxies* paleoclimáticos, como indica a literatura;
- É possível que, pelo menos para alguns grupos taxonômicos, a recristalização não interfira na razão isotópica original.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADDADI, L.; JOESTER, D.; NUDELMAN, F.; WEINER, S. Mollusk shell formation: A source of new concepts for understanding biomineralization processes. **Chemical Europe Journal**, p. 980–987, 2006.

<https://doi.org/10.1002/chem.200500980>

AMENÁBAR, C.; MONTES, M.; NOZAL, F.; SANTILLANA, S. Dinoflagellate cysts of the La Meseta Formation (middle to late Eocene), Antarctic Peninsula: Implications for biostratigraphy, palaeoceanography and palaeoenvironment. **Geological Magazine**, 157(3), p. <https://doi.org/10.1017/S0016756819000591351-366>, 2020.

BAJNAI, D.; FIEBIG, J.; TOMAŠOVÝCH, A.; GARCIA, S.; ROLLION-BARD, C.; RADDATZ, J.; LÖFFLER, N.; PRIMO-RAMOS, C.; BRAND, U. Assessing kinetic fractionation in brachiopod calcite using clumped isotopes. **Scientific Reports**, 2018.

<https://doi.org/10.1038/s41598-017-17353-7>

BØGGILD, O.B. **The shell structure of the mollusks**. K. Dan. Vidensk. Selsk. Skr. Cph. 2, p. 232–325, 1930.

BRAND, U.; AZMY, K.; BITNER, M.A.; LOGAN, A.; ZUSCHIN, M.; CAME, R.; RUGGIERO E. Oxygen isotopes and MgCO<sub>3</sub> in brachiopod calcite and a new paleotemperature equation. **Chemical Geology**, 359, p. 23-31, 2013.

<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.09.014>

CALDEIRA, C.L.; DANTAS, M.S.S.; MÜLLER, K. CMINELLI, V. Identificação de Óxi-Hidróxidos de Ferro Através de Espectroscopia Micro-Raman. **XXI ENTMME - Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**, Natal, 2005.

CARTER, J.G. & CLARK, G.R. **Classification and phylogenetic significance of molluscan shell microstructure**. In: Bottjer, D.J., Hickman, C.S., Ward, P.D., Broadhead, T.W. (Eds.), *Molluscs, Notes for a Short Course*. In University of Tennessee, Department of Geological Sciences Studies in Geology, p. 50–71, 1985.

<https://doi.org/10.1017/S0271164800001093>

CARTER, J.G. **Skeletal biomineralization: patterns, processes and evolutionary trends.** Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.

<https://doi.org/10.1029/SC005>

CARTER, A.; RILEY, T.R; HILLENBRAND, C.B.; RITTNER, M. Widespread Antarctic glaciation during the Late Eocene. **Earth and Planetary Science Letters**, vol. 458, p. 49–57, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.10.045>

CHAVE, K.E. Aspects of the biogeochemistry of magnesium. Calcareous marine organisms. **Journal Geology**, vol. 62, p. 266-283, 1954.

<https://doi.org/10.1086/626162>

CHECA A.G.; ESTEBAN-DELGADO, F.J.; RODRIGUEZ-NAVARRO, A.B. Crystallographic structure of the foliated calcite of bivalves. **Journal of Structural Biology**, vol. 157, p. 393–402, 2007.

<https://doi.org/10.1016/j.jsb.2006.09.005>

CHECA A.G. Physical and Biological Determinants of the Fabrication of Molluscan Shell Microstructures. **Frontiers in Marine Science**, vol. 5, art. 353, 2018.

<https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00353>

CRAME, J.A. Early Cenozoic Differentiation of Polar Marine Faunas. **PLoS ONE** 8(1): ed. 5413, 2013.

<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0054139>

CRAME, J.A. Key stages in the evolution of the Antarctic marine fauna. **Journal of Biogeography**, vol. 45, p. 986-994, 2018.

<https://doi.org/10.1111/jbi.13208>

CURREY, J.D. The design of mineralized hard tissues for their mechanical functions. **Journal of Experimental Biology**, vol. 202, p.3285–3294, 1999.

<https://doi.org/10.1242/jeb.202.23.3285>

DE CONTO, R.M. & POLLARD, D. Rapid Cenozoic glaciation of Antarctica induced by declining atmospheric CO<sub>2</sub>. **Nature**, vol. 421, p. 245-249, 2003.

<https://doi.org/10.1038/nature01290>

DEDAVID, B.A. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores (recurso eletrônico)**. EDIPUCRS, Porto Alegre, 2007.

DINGLE, R.V. & LAVELLE, M. Antarctic Peninsular cryosphere: Early Oligocene (c. 30 Ma) initiation and a revised glacial chronology: **Journal of the Geological Society**, vol. 155, p. 433–437, 1988.

<https://doi.org/10.1144/gsjgs.155.3.0433>

DOUGLAS, P.M.J.; AFFEK, H.P.; IVANY, L.C.; HOUBEN, A.J.P.; SIJP, W.P.; SLUIJS, A.; SCHOUTEN, S.; PAGANI, M. Pronounced zonal heterogeneity in Eocene Southern high-latitude sea surface temperatures. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, 2014.

<https://doi.org/10.1073/pnas.1321441111>

DUARTE, L.C.D.; JUCHEM, P.L.; PULZ, G.N.; BRUM, T.M.M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A.C.; ACAUAN, R.B. **Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros**. Programa de Pós-Graduação em Geociências, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 2003.

<https://doi.org/10.22456/1807-9806.19585>

DUTTON, A.L.; LOHMANN, K.C. & ZINSMEISTER, W.J. Stable isotope and minor element proxies for Eocene climate of Seymour Island, Antarctica: **Paleoceanography**, vol. 17, 2002.

<https://doi.org/10.1029/2000PA000593>

ELLIOT, D.H.; TRAUTMAN T.A. **Lower Tertiary strata on Seymour Island, Antarctic Peninsula**. In Craddock J.C., ed., *Antarctic Geosciences* Madison: University of Wisconsin Press, p. 287-297, 1982.

ELLIOT, D.H. **Tectonic setting and evolution of the James Ross Basin, northern Antarctic Peninsula**. In: Feldman, R.M., Woodbume, M.O., (Eds), *Geology and Paleontology of Seymour Island, Antarctic Peninsula*. Geological Society of America, Memoir, vol. 169, p. 541-555, 1988.

<https://doi.org/10.1130/MEM169-p541>

EPSTEIN, S.; BUCHSBAUM, R.; LOWENSTAM, H.A.; UREY, H.C. Carbonate-water isotopic temperature scale. **Bull Geological Society America**, vol. 62, p. 417-426, 1951.

[https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1951\)62\[417:CITS\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1951)62[417:CITS]2.0.CO;2)

EPSTEIN, S.; BUCHSBAUM, R.; LOWENSTAM, H.A.; UREY, H.C. Revised carbonate-water isotopic temperature scale. **Bull Geological Society America**, vol. 64, p.1315-1326, 1953.

[https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1953\)64\[1315:RCITS\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1953)64[1315:RCITS]2.0.CO;2)

EVANS, J. Principles of molecular biology and biomacromolecular chemistry. **Reviews Mineral Geochemical**, vol. 54, p. 31-56, 2003.

<https://doi.org/10.2113/0540031>

EXON, N.F.; KENNETT, J.P.; MALONE, M.J. **Leg 189 synthesis: Cretaceous–Holocene history of the Tasmanian Gateway**. In Exon, N.F., Kennett, J.P., and Malone, M.J. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 189, 2004.

<https://doi.org/10.2973/odp.proc.sr.189.101.2004>

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**, vol. 12, p. 249-267, 2002.

<https://doi.org/10.11606/issn.2448-1750.revmae.2002.109452>

FERRER, E.P.; RUIZ-MORENO, S.; TORRES, A.R.; LÓPEZ-GIL, A.S. Molecular stratigraphic analysis with Raman spectroscopy of the shell of a mussel. **5TH MARTECH International Workshop On Marine Technology**, Girona, p. 82-84, 2013.

FORTUNATO, H. Mollusks: Tools in environmental and climate research. **American Malacological Bulletin**, 2015.

<https://doi.org/10.4003/006.033.0208>

FOSSILWORK. **Gateway to the Paleobiology Database**. Disponível em: <<http://www.fossilworks.org/>>, Acesso em: 01/02/2022.

GAZDZICKI, A.; GRUSZCZYNSKI, M.; HOFFMAN, A.; MALKOWSKI, K.; MARENSSI, S.A.; HALAS, S.; TATUR, A. Stable carbon and oxygen isotope record in the Paleogene La Meseta Formation, Seymour Island, Antarctica. **Antarctic Science**, vol.4 (4), p. 461-468, 1992.  
<https://doi.org/10.1017/S0954102092000671>

GHIDELLA, M.E.; LABRECQUE, J.L. **The Jurassic conjugate margins of the Weddell Sea: considerations based on magnetic, gravity and paleo bathymetry data.** In: Ricci, C. A (Ed), the Antarctic Region: Geological Evolution and Processes, Terra Antarctica Publication, p. 441-451, 1997.

GOLDSTEIN, J.I. **Scanning electron microscopy and X-Ray microanalysis.** New York: Plenum Press, 1992.

GROSSMAN, E.L. & KU, T.L. Oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic aragonite: Temperature effects: **Chemical Geology**, vol. 59, p. 59–74, 1986.  
[https://doi.org/10.1016/0168-9622\(86\)90057-6](https://doi.org/10.1016/0168-9622(86)90057-6)

HARPER, E.M. Are calcitic layers an effective adaptation against shell dissolution in the Bivalvia? **Journal of Zoology**, vol. 251, p. 179–186, 2000.  
<https://doi.org/10.1111/j.1469-7998.2000.tb00602.x>

HOEFS J. Stable Isotope in Geochemistry. **Springer Verlag**, Germany, 5 ed., p. 244, 2004.  
<https://doi.org/10.1007/978-3-662-05406-2>

HUBER, M.; SLOAN, L.; SHELLITO, C. **Early Paleogene oceans and climate: A fully coupled modeling approach using the NCAR CCSM.** Geological Society of America Special Colorado, Paper 369, p. 25–47, 2003.  
<https://doi.org/10.1130/0-8137-2369-8.25>

IVANY, L.C.; LOHMANN, K.C.; BLAKE, D.B.; ARONSON, R.B.; MOODY, R.M. Eocene climate record of a high southern latitude continental shelf: Seymour Island, Antarctica. **GSA Bulletin**, vol. 120, p. 659–678, 2008.  
<https://doi.org/10.1130/B26269.1>

KENDER, S.; BOGUS, K.; PEDERSEN, G.K.; DYBKJÆR, K.; MATHER, T.A.; MARIANI, E.; RIDGWELL, A.; RIDING, J.B.; WAGNER, T.; HESSELBO, S.P.; LENG, M.J.

Paleocene/Eocene carbon feedbacks triggered by volcanic activity. **Nature communications**, 2021.

<https://doi.org/10.1038/s41467-021-25536-0>

KENNETT, JP. Cenozoic evolution of Antarctic glaciation, the circum-Antarctic Ocean, and their impact on global paleoceanography. **Journal of Geophysical Research**, vol. 82, p. 3843-3860, 1977.

<https://doi.org/10.1029/JC082i027p03843>

KNOLL, A. Biomineralization and evolutionary history. **Reviews Mineral Geochemical**, vol. 54, p. 329-356, 2003.

<https://doi.org/10.2113/0540329>

KOBASHI, T.; GROSSMAN, E.L.; YANCEY, T.E.; DOCKERY, D.T. The oxygen isotopic record of seasonality in *Conus* shells and its application to understanding late middle Eocene (38 Ma) climate: **Paleontological Research**, vol. 7, p. 343–355, 2003.

<https://doi.org/10.2517/prpsj.7.343>

KOUCHINSKY, A. Shell microstructures in Early Cambrian molluscs. **Acta Palaeontologica Polonica**, vol. 45(2), 2000.

LI, X.W.; JI, H.M.; YANG, W.; ZHANG, G.P.; CHEND, D.L. Mechanical properties of crossed-lamellar structures in biological shells: A review. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, vol. 74, p. 54-71, 2017.

<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.05.022>

LOPES, F.N. **Espectroscopia Raman Aplicada ao Estudo de Pigmentos em Bens Culturais: I- Pinturas Rupestres**. Dissertação de Mestrado, São Paulo, 2005.

LOWENSTAM, H.A. & WEINER, S. On Biomineralization. Oxford University Press, New York Mann S (1983) Mineralization in biological systems. **Structure Bonding**, vol. 54, p. 125-174, 1989.

MARENSSI, S.A. **Sedimentología y paleoambientes de sedimentación de la Formación La Meseta, isla Marambio, Antártida**. Tomo I, pp 330, Tomo II, pp 172. Ph.D. dissertation, Universidad de Buenos Aires, 1995.

MARENSSI, S.A.; SANTILLANA, S.N.; RINALDI, C.A. Stratigraphy of the La Meseta Formation (Eocene) Marambio (Seymour) Island, Antarctica. Asociación Paleontológica Argentina. Puplicación Especial 5, Buenos Aires, **Paleógeno de América del Sur**, p. 137-146, 1998.

MARIN, F.; LUQUET, G.; MARIE, B.; MEDAKOVIC, D. Molluscan shell proteins: primary structure, origin, and evolution. **Current Topics in Developmental Biology**, vol. 80, p.209–276, 2007.

[https://doi.org/10.1016/S0070-2153\(07\)80006-8](https://doi.org/10.1016/S0070-2153(07)80006-8)

MARTINELLI L.A.; OMETTO J.P.; FERRAZ E.S.; VICTORIA R.L.; CAMARGO P.B., MOREIRA M.Z. Desvendando questões ambientais com isótopos estáveis. São Paulo: **Oficina de Textos**. p. 144, 2009.

MARTINS, J.C.; FILHO, J.I.S.; PACHECO, M.T.T.; SILVEIRA JR, L. Determinação da concentração de etanol na gasolina comum através da técnica de espectroscopia Raman. **Unisanta Science and Technology**, vol. 5, p. 200-209, 2016.

MILLER, K.G.; WRIGHT, J.D.; & FAIRBANKS, R.G. Unlocking the icehouse: Oligocene-Miocene oxygen isotopes, eustasy and margin erosion. **Journal of Geophysical Research**, vol. 96, p. 6829-6848, 1991.

<https://doi.org/10.1029/90JB02015>

MONTES, M.; NOZAL, F.; SANTILLANA, S.N.; MARENSSI, S.A; OLIVERO, E. **Mapa geológico de Isla Marambio (Seymour), Escala 1:20:000, Primera Edición. Série Cartográfica Geocientífica Antártica, com texto complementário**. Madrid, Instituto Geológico Y Minero de España; Buenos Aires, Instituto Antártico Argentino, 2013.

MONTES, M.; BEAMUD, E.; NOZAL, F.; SANTILLANA, S. **Late Maastrichtian-Paleocene chronostratigraphy from Seymour (Marambio) Island (James Ross Basin, Antarctic Peninsula)**. Eustatic controls of sedimentation. In *Geology and Palaeontology of the James Ross Basin, Antarctic Peninsula* (eds JA Crame, C Acosta Hospitaleche, J Gelfo), p. 46. Shanghai, China: *Advances in Polar Science. Special Issue*. 30 (2), p. 1–12, 2019a.

NET, L.I. & MARENSSI, S.A. Petrografía de las areniscas de la Formación La Meseta (Eoceno), isla Marambio, Antártida. **IV Jornadas sobre Investigaciones Antárticas, Buenos Aires**, vol. 2, p. 343–347, 1999.

PARKINSON, D.; CURRY, G.B.; CUSACK, M. & FALLICK, A.E. Shell structure, patterns and trends of oxygen and carbon stable isotopes in modern brachiopod shells. **Chemical Geology**, 219 (1-4), p. 193-235, 2005.

<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.02.002>

POREBSKI, S. J.; GRADZIŃSKI, R. Depositional history of the Polonez Cove Formation (Oligocene), King George Island, West Antarctica: A record of continental glaciation, shallow-marine sedimentation and contemporaneous volcanism. **Studia Geologica Polonica**, vol. 93, p. 7-62, 1987.

POREBSKI, S. J. Shelf-valley compound fill produced by fault subsidence and eustatic sea-level changes, Eocene La Meseta Formation, Seymour Island, Antarctica. Instytut Nauk Geologicznych PAN, Osrodek Badawczy w Krakowie Senacka, Poland. **Geology**, vol. 28 (n° 2), p. 147-150, 2000.

[https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2000\)028<0147:SVCFPB>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2000)028<0147:SVCFPB>2.3.CO;2)

QUAGLIO, F.; ANELLI, L.E.; SANTOS P.R., WARREN, L.V. The Cenozoic diversity of Antarctic bivalves does not reflect Southern Ocean environmental changes after the Antarctic thermal isolation. **Oecologia Brasiliensis**, 11(1), p. 29-36, 2007.

<https://doi.org/10.4257/oeco.2007.1101.04>

QUAGLIO, F.; ANELLI, L.E.; SANTOS, P.R.; PERINOTTO, J.A.J.; ROCHA-CAMPOS, A.C. Invertebrates from the Low Head Member (Polonez Cove Formation, Oligocene) at Vauréal Peak, King George Island, West Antarctica. **Antarctic Science**, 20, p. 149–168, 2008.

<https://doi.org/10.1017/S0954102007000867>

QUAGLIO, F. **Paleobiogeografia dos Bivalvia Cenozoicos da Antártica**. Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica, São Paulo, 2013.

RAMESH, K.; MELZNER, F.; GRIFFITH, A.W.; GOBLER C.J.; ROUGER, C.; TASDEMIR, D. & NEHRKE, G. In vivo characterization of bivalve larval shells: a confocal Raman microscopy study. **Journal of the Royal Society Interface**, 2018.

<https://doi.org/10.1098/rsif.2017.0723>

REED, S. J. B. *Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in Geology*. **2<sup>a</sup> ed. XIII, Cambridge, Nova York**, Melbourne: Cambridge University Press, p. 192, 2005.

<https://doi.org/10.1017/CBO9780511610561>

REGUERO, M.; GOIN, F.; HOSPITALECHE, C.A.; DUTRA, T.; MARENSSI, S. *Late Cretaceous/Paleogene West Antarctica Terrestrial Biota and Its Intercontinental Affinities*. **Springer Briefs in Earth System Sciences**, 2013.

<https://doi.org/10.1007/978-94-007-5491-1>

RODRIGUES, B.R.; FAUTH G. **Isótopos estáveis de carbono e oxigênio em ostracodes do Cretáceo: metodologias, aplicações e desafios**. Universidade do Vale do Rio dos Sinos São Leopoldo-RS, Brasil, 2013.

ROLLINSON, H. *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. **Longman Publishing Group**, England. p.352, 1993.

RUNNEGAR, B. Shell microstructures of Cambrian molluscs replicated by phosphate. **Alcheringa**, vol. 9.4, p. 245-257, 1985.

<https://doi.org/10.1080/03115518508618971>

SADLER, P.M. **Geometry and stratification of uppermost Cretaceous and Paleogene units on Seymour Island, northern Antarctic Peninsula**. In: Feldman, R.M., Woodburne, M.O. (Eds.), *Geology and Paleontology of Seymour Island, Antarctic Peninsula*. Geological Society of America, vol. 169, p. 303– 320, Colorado, 1988.

<https://doi.org/10.1130/MEM169-p303>

SATO-OKOSHI, W. & OKOSKI, K. Characteristics of shell microstructure and growth analysis of the Antarctic bivalve *Laternula elliptica* from Lützow-Holm Bay, Antarctica. **Polar Biology**, vol. 31, p. 131-138, 2008.

<https://doi.org/10.1007/s00300-007-0340-9>

SATO-OKOSHI, W.; OKOSKI, K., SASAKI, H.; AKIHA, F. Shell structure characteristics of pelagic and benthic molluscs from Antarctic waters. **Polar Science**, vol.4, n.2, p. 257-261, 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.polar.2010.05.006>

SCHMIDT, W.J. Die Bausteine des Tierkörpers in Polarisiertem Lichte. F. Cohen Verlag, Bonn  
Schrag DP, Linsley BK (2002) Corals, chemistry, and climate. **Science**, vol. 296, p. 277-278,  
1924.

<https://doi.org/10.1126/science.1071561>

SHACKLETON, N.J. & KENNETT, J.P. Paleotemperature history of the Cenozoic and the  
initiation of Antarctic glaciation: Oxygen and carbon isotope analyses in DSDP Sites 277, 279,  
and 281: **Initial Reports of the Deep Sea Drilling Program**, v. 74, p. 743–75, 1975.

<https://doi.org/10.2973/dsdp.proc.29.117.1975>

SIJP, W.P.; ENGLAND, M.H. Effect of the Drake Passage Throughflow on Global Climate.  
**Journal of Physical Oceanography** v.:34 n.:5 p.:1254, 2004.

[https://doi.org/10.1175/1520-0485\(2004\)034<1254:EOTDPT>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0485(2004)034<1254:EOTDPT>2.0.CO;2)

SKOOG D.A.; HOLLER F.J.; NIEMAN T.A. Princípios de Análise Instrumental. **Bookman**.  
5 ed., 968 p. 2006.

SOUSA FILHO, F.E. **Aplicação de técnicas físicas na paleontologia: um estudo de fósseis  
da Formação Ipubi – bacia sedimentar do Araripe**. Programa de Pós Graduação em Física,  
Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2011.

STILWELL, J.D & ZINSMEISTER, W.J. Molluscan systematics and biostratigraphy. Lower  
Tertiary La Meseta Formation, Seymour Island, Antarctic Peninsula. American Geophysical  
Union, Washington D.C. **Antarctic Research Series**, vol. 55, p. 192, 1992.

<https://doi.org/10.1029/AR055>

TAYLOR, J.D. & LAYMAN, M. The mechanical properties of bivalve (Mollusca) shell  
structures. **Palaeontology**, vol. 15, p. 73–87, 1972.

TOUMOULIN, A.; DONNADIEU, Y.; LADANT, J.-B.; BATENBURG, S. J.; POBLETE, F.;  
DUPONT-NIVET, G. Quantifying the effect of the Drake Passage opening on the Eocene  
Ocean. **Paleoceanography and Paleoclimatology**, 2020.

<https://doi.org/10.1029/2020PA003889>

UREY, H.C. The thermodynamic properties of isotopic substances. **Journal Chemical Society**,  
p. 562-581, 1947.

<https://doi.org/10.1039/jr9470000562>

UREY, H.C.; LOWENSTAM, H.A.; EPSTEIN, S.; MCKINNEY, C.R. Measurement of paleotemperatures and temperatures of the Upper Cretaceous of England, Denmark, and the southeastern United States. **Bull Geological Society America**, vol. 62, p. 399-416, 1951.  
[https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1951\)62\[399:MOPATO\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1951)62[399:MOPATO]2.0.CO;2)

VENDRASCO, M.J.; PORTER, S.M.; KOUCHINSKY, A.V.; GUOXIANG, L.; FERNANDES, C.Z. Shell microstructures in early mollusks. **The Festivus**, vol. 62, n. 4, p.43-57, 2010.

VERMEIJ, G.J. A Natural History of Shells. Princeton University Press, Princeton. Wegst, U.G.K., Ashby, M.F., 2004. The mechanical efficiency of natural materials. **Philosophical Magazine**, vol. 84, p. 2167–2186, 1993.  
<https://doi.org/10.1080/14786430410001680935>

WANG-DUFFORT, Y. Synthesizing the calcium carbonate biomineralization avenues investigated and/or already translated into technological/industrial applications and future development potential. Contributions from the CACHE (Calcium in a Changing Environment). **Royal Belgian Institute of Natural Sciences - Museum of Natural Sciences**. Cambridge, UK, British Antarctic Survey, 2019.

WEINER, S. & DOVE, P.M. An Overview of biomineralization processes and the problem of the vital effect. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, vol. 54(1), p.1-29, 2003.  
<https://doi.org/10.2113/0540001>

WELLS & RAMANAIDOU. Raman Spectroscopy of Australian Banded Iron Formation and Iron Ore. **EGU General Assembly**, 2012.

WESTERHOLD, T.; MARWAN, N.; DRURY, A.J.; LIEBRAND, D.; AGNINI, C.; ANAGNOSTOU, E.; BARNET, J.S.K.; BOHATY, S.M.; DE VLEESCHOUWER, D.; FLORINDO, F.; FREDERICHS, T.; HODEL, D.A.; HOLBOURN, A.E.; KROON, D.; LAURETANO, V.; LITTLER, K.; LOURENS, L.J.; LYLE, M.; PÄLIKE1, H.; RÖHL1, U.; TIAN, J.; WILKENS, R.H.; WILSON, P.A.; ZACHOS, J.C. An astronomically dated record of Earth's climate and its predictability over the last 66 million years. **Science**, vol. 369, p. 1383–1387, 2020.

<https://doi.org/10.1126/science.aba6853>

WHITTLE R.J.; WITTS, J.D.; BOWMAN, V.A.C.; CRAME, J.A.; FRANCIS, J.E.; INESON, J. Nature and timing of biotic recovery in Antarctic benthic marine ecosystems following the Cretaceous-Palaeogene mass extinction. **Paleontology**, vol. 62, p. 919-934, 2019. <https://doi.org/10.1111/pala.12434>

WILSON, D.S.; POLLARD, D.; DECONTO, R.M.; JAMIESON, S.S.R.; LUYENDYK, B.P. Initiation of the West Antarctic Ice Sheet and estimates of total Antarctic ice volume in the earliest Oligocene. **Geophysical Research Letters**, vol. 40, p. 4305–4309, 2013. <https://doi.org/10.1002/grl.50797>

ZACHOS, J.C.; STOTT, L.D.; LOHMANN, K.C. Evolution of early Cenozoic marine temperatures: **Paleoceanography**, vol. 9, p. 353–387, 1994. <https://doi.org/10.1029/93PA03266>

ZACHOS, J.; PAGANI, M.; SLOAN, L.; THOMAS, E.; BILLUPS, K. Trends, Rhythms, and Aberrations in Global Climate 65 Ma to Present. **Science**, vol. 292, 2001. <https://doi.org/10.1126/science.1059412>

ZHONGWU M.; GRAY E.; THOMAS E.; MURPHY B.; ZACHOS J.; PAYTAN A. Carbon sequestration during the Palaeocene–Eocene Thermal Maximum by an efficient biological pump. **Nature Geoscience**, vol 7, p. 382–388, 2014. <https://doi.org/10.1038/ngeo2139>

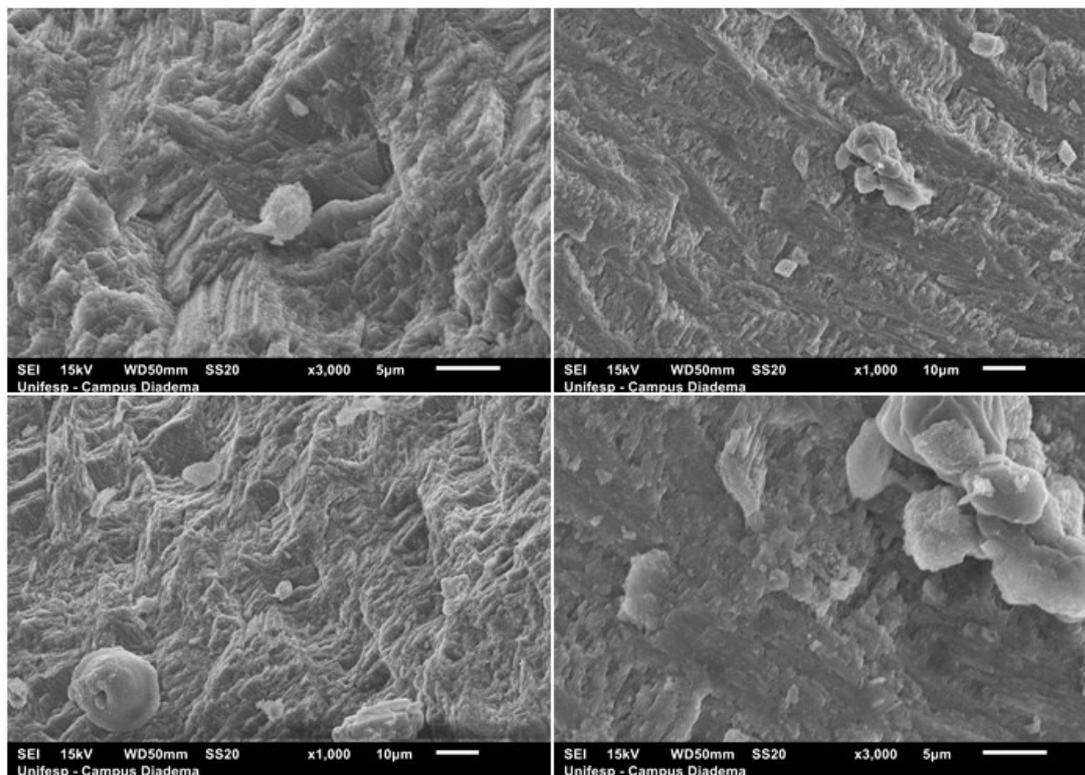
ZINSMEISTER, W.J. **Biogeographic significance of the Late Mesozoic and Early Tertiary molluscan faunas of Seymour Island (Antarctic Peninsula) to the final breakup of Gondwanaland.** In J GRAY & A BOUCOT (eds.). Historical biogeography, plate tectonics and the changing environment. Proceedings of the 37th Annual Biology Colloquium and Selected Papers. Corvallis: Oregon State University Press. p. 349-355, 1979.

**APÊNDICE A – Dados brutos da Formação La Meseta.**

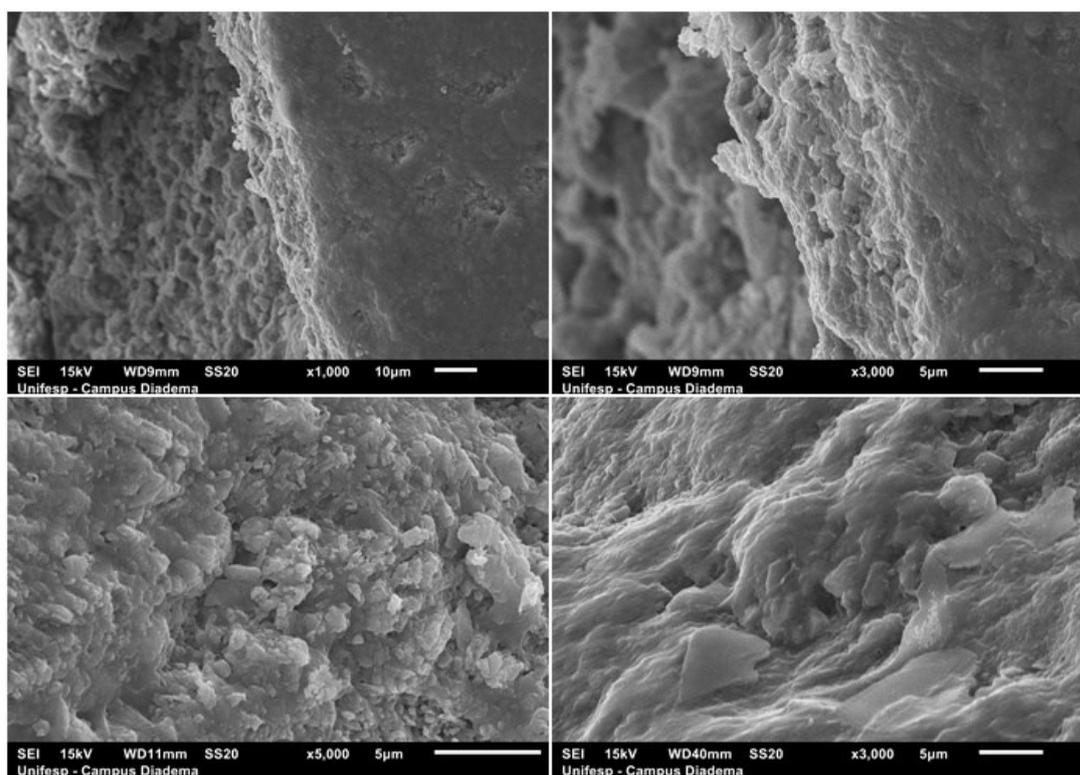
<b>TABELA DE DADOS FORMAÇÃO LA MESETA</b>						
<b>AMOSTRA</b>	<b>D13C</b>	<b>D18O</b>	<b>ICE-TEMP</b>	<b>TÁXON</b>	<b>PARTE AMOSTRADA</b>	<b>TELM</b>
Cuc II Pto 5 5.4-A	-0,08	0,44	9,13155	Bouchardia	Parte Externa	5
Cuc II Pto 5 5.4-B	1,64	-0,67	13,967612	Strombidae	Parte Externa	5
Cuc 112 Pto 6 5.1-A-1	-1,28	1,03	6,600896	Cucullaea	Parte Externa	4,5
Cuc 112 Pto 6 5.1-A-2	-1,64	0,96	6,895582	Cucullaea	Parte Externa	4,5
Cuc 112 Pto 6 5.1-A-3	-1,74	0,88	7,216742	Cucullaea	Parte Externa	4,5
Cuc 112 Pto 6 5.1-D-1	-2,27	-1,15	16,029112	Lahillia	Parte Externa	4,5
Cuc 112 Pto 6 5.1-D-3	1,98	-1,24	16,440544	Lahillia	Parte Externa	4,5
Cuc 112 Pto 6 5.6-A-1	-0,44	0,27	9,861538	Cucullaea	Parte Externa	4,5
Cuc 112 Pto 6 5.6-A-2	-0,45	0,14	10,432682	Cucullaea	Parte Externa	4,5
Cuc 112 Pto 6 5.6-B2	-1,1079	-0,15	11,691716	Cucullaea	Parte Interna	4,5
Cuc 112 Pto 6 5.6-B-2	-0,85	0,21	10,122372	Cucullaea	Parte Interna	4,5
Cuc 112 Pto 6 5.6-C-1	-2,72	0,39	9,371118	Lahillia	Parte Externa	4,5
Cuc 112 Pto 6 5.6-C-1	-2,74	0,48	8,954044	Lahillia	Parte Externa	4,5
Cuc 112 Pto 6 5.6-C-2	-2,77	0,49	8,928004	Lahillia	Parte Externa	4,5
Cuc 112 Pto 6 5.6-C-2	-2,89	0,32	9,644104	Lahillia	Parte Externa	4,5
Cuc 112 Pto 6 5.6-C-3	-2,76	0,51	8,837298	Lahillia	Parte Externa	4,5
Cuc 112 Pto 6 5.6-C-3	-3,00	0,42	9,247862	Lahillia	Parte Externa	4,5
Cuc I Pto 5 5.4-A-1	2,14	0,71	7,967562	Cucullaea	Parte Externa	4
Cuc I Pto 5 5.4-A-2	2,02	0,71	7,958882	Cucullaea	Parte Externa	4
Cuc I Pto 5 5.4-A-3	1,90	0,68	8,102102	Cucullaea	Parte Externa	4
Cuc I Pto 5 5.4-A-4	-0,05	-0,02	11,128818	Cucullaea	Parte Externa	4
Cuc I Pto 5 5.4-A-5	0,66	0,28	9,85199	Cucullaea	Parte Externa	4
Cuc I Pto 5 5.4-A-6	0,43	0,12	10,538144	Cucullaea	Parte Externa	4
Cuc I Pto 5 5.4-B-3	0,83	0,24	10,010834	Cucullaea	Parte Interna	4
Cuc I Pto 5-1	-2,55	-1,23	16,395408	Cucullaea	Parte Externa	4
Cuc I Pto 5-2	3,30	-2,41	21,531364	Cucullaea	Parte Externa	4
Cuc I Pto 5-3	3,18	-2,32	21,132084	Cucullaea	Parte Externa	4
Camp Pto 1 1.1-1	-2,68	-0,31	12,406514	Cucullaea	Parte Externa	3
Camp Pto 1 1.1-2	-2,63	-0,26	12,187344	Cucullaea	Parte Externa	3
Camp Pto 1 1.1-3	-2,72	-0,82	14,59778	Cucullaea	Parte Interna	3
Camp Pto 1 1.1-3	-1,94	-0,23	12,043256	Cucullaea	Parte Interna	3
<b>OUT-LIERS</b>						
Cuc 112 Pto 6 5.6-C-1	-8,05	2,71	45,985094	Lahillia	Parte Externa	4,5
Cuc 112 Pto 6 5.6-C-1	-6,81	1,91	40,623892	Lahillia	Parte Externa	4,5
Cuc 112 Pto 6 5.6-C-2	-6,14	2,00	37,7177	Lahillia	Parte Externa	4,5
Cuc 112 Pto 6 5.6-C-3	-6,20	2,55	37,97953	Lahillia	Parte Externa	4,5
Cuc 112 Pto 6 5.6-C-3	-9,71	-2,40	53,190796	Lahillia	Parte Externa	4,5
Cuc 112 Pto 6 5.6-C-2	-8,13	1,76	46,350956	Lahillia	Parte Externa	4,5
Cuc I Pto 5 5.4-B-3	-8,19	2,79	46,608752	Cucullaea	Parte Interna	4
Cuc I Pto 5 5.4-B-3	-7,02	1,93	41,52097	Cucullaea	Parte Interna	4

**APÊNDICE B** – Imagens das microestruturas dos macroinvertebrados fósseis obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

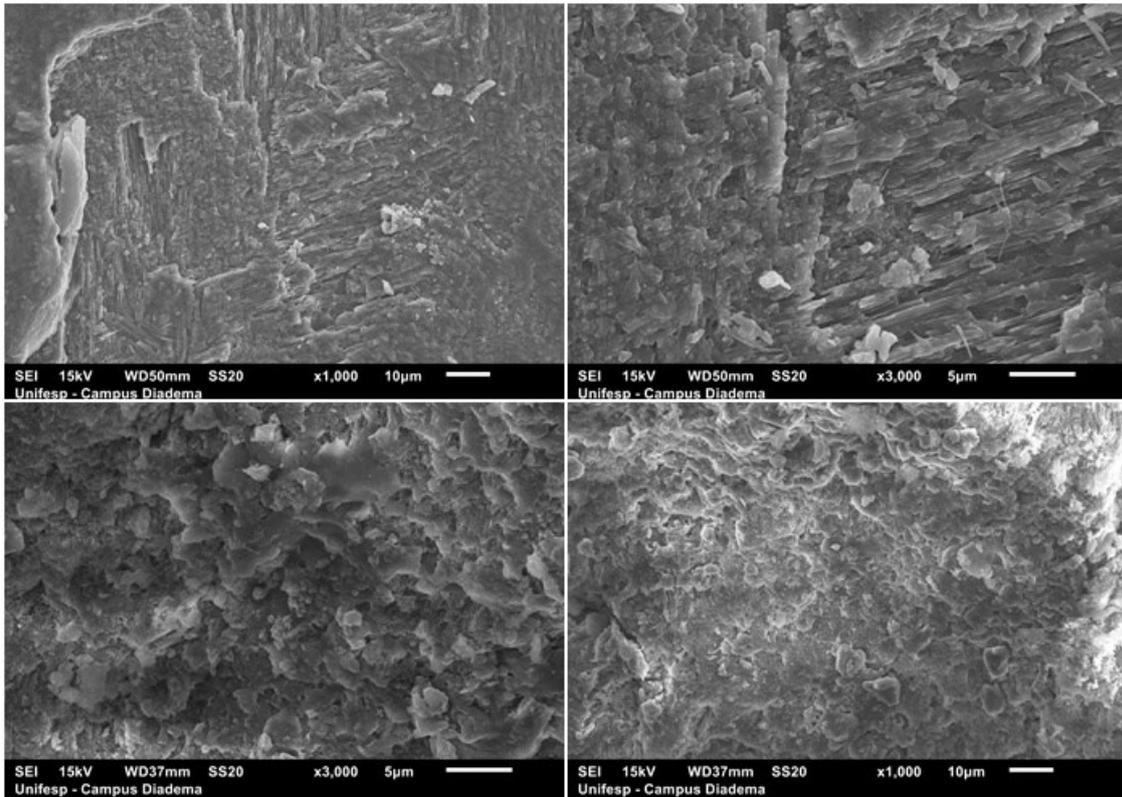
**Amostra:** Cucullaea\_Cuc\_1.1.2\_Pto\_6\_5.1-A.



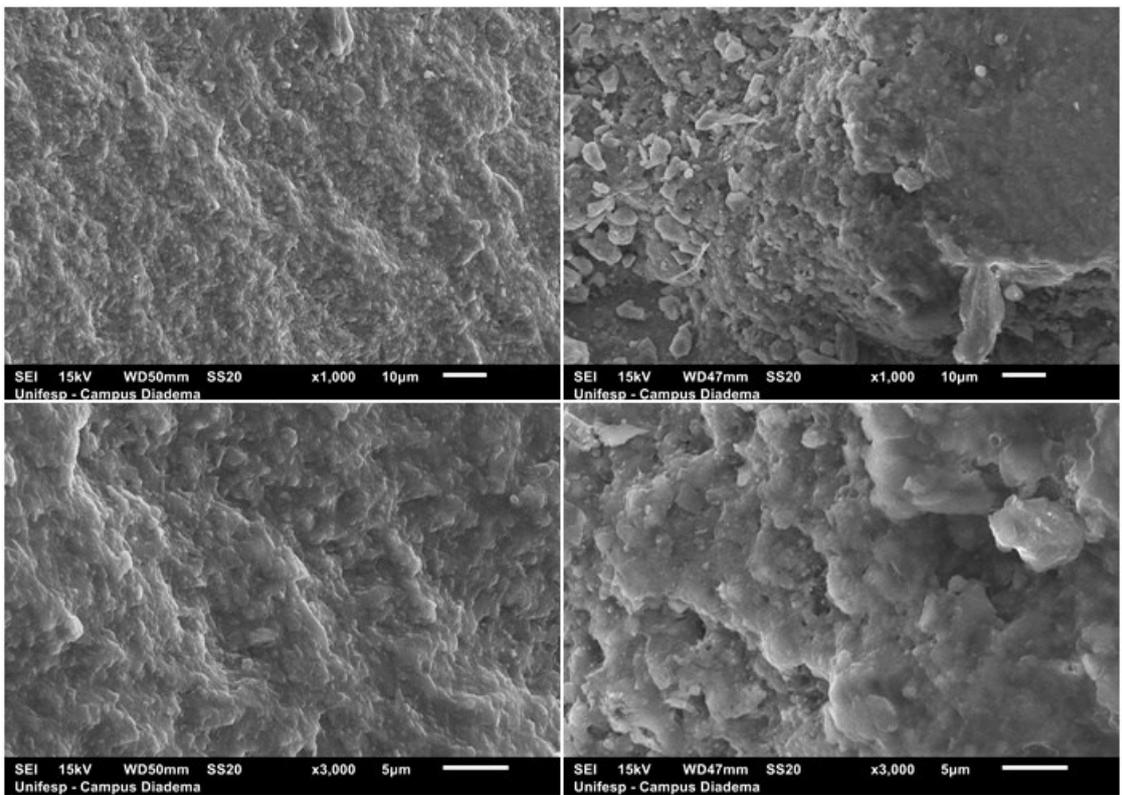
**Amostra:** Cucullaea\_Cuc\_1\_Pto\_5\_#3



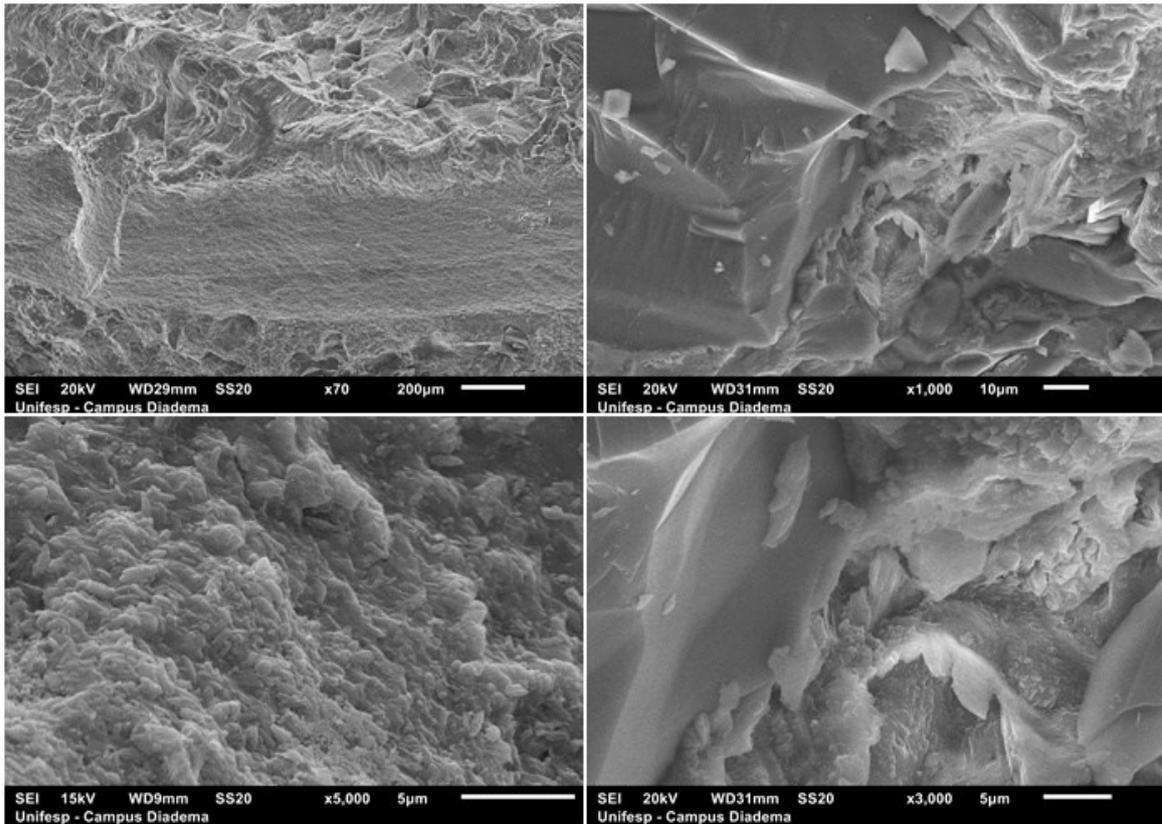
**Amostra:** Cucullaea-Cuc-1\_Pto\_5\_5.4\_B3



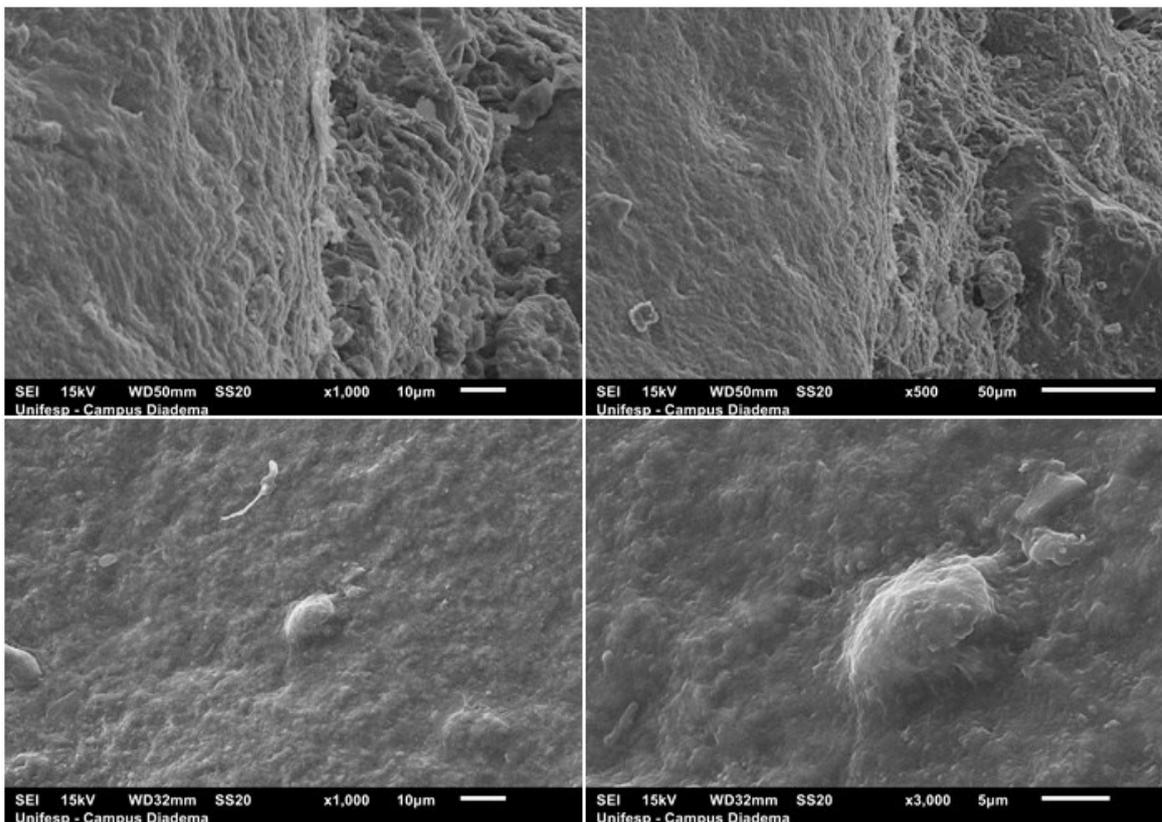
**Amostra:** Lahillia\_Cuc\_1.1.2\_Pto\_6\_5.1-D



Amostra: Lahillia\_Cuc\_1.1.2\_Pto\_6\_5.6\_C.



Amostra: Strombidae\_Cuc\_2\_Pto\_5.4-B



**Amostra:** Bouchardia\_Cuc\_2\_Pto\_5.4-A

