

Caracterização geoquímica da diagénese em dentes de saurópodes como suporte aos estudos isotópicos

Geochemical characterization of diagenesis in sauropod teeth to support isotopic studies

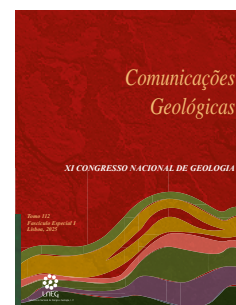
R. da Silva^{1,2*}, B. Camilo^{2,3,4}, A. Balbino^{4,5,6}, P. Barrulas^{7,8}, M. Costa⁷, C. Ribeiro^{1,5,9}

DOI: <https://doi.org/10.34637/ppek-a044>

Recebido em 01/10/2023 / Aceite em 05/02/2024

Publicado online em abril de 2025

© 2025 LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia IP



Artigo original
Original article

Resumo: Foram realizados estudos mineralógicos e geoquímicos detalhados (μ -XRD, μ -XRF, SEM-EDS, LA-ICP-MS), em dentes de saurópodes do Jurássico Superior do sector central da Bacia Lusitaniana. Destes, a μ -XRD revelou uma constituição mineralógica consistente das amostras (hidroxiapatite) e a μ -XRF comprovou que a composição química dos dentes estudados é dominada pelo Ca e P, com pequenas concentrações de Fe, Mg, Mn, Al e K. As imagens do SEM revelaram maior porosidade da dentina quando comparada com o esmalte, tornando-a menos resistente a alterações químicas pós-deposicionais resultantes da interação com fluidos formacionais. Mapas de distribuição de elementos traço presentes nos dentes, obtidos por LA-ICP-MS, permitiram delimitar áreas nas quais a composição química original se encontra alterada, devido aos processos diagénéticos, e as áreas onde a assinatura geoquímica original é preservada.

Palavras-chave: Mineralogia, geoquímica, processos diagénéticos, Sauropoda, Jurássico Superior.

Abstract: Detailed mineralogical and geochemical studies (μ -XRD, μ -XRF, SEM-EDS, LA-ICP-MS) were carried out on sauropod teeth from the Upper Jurassic of the central sector of the Lusitanian Basin. μ -XRD revealed the consistent mineralogical composition of the samples (hydroxyapatite), and μ -XRF confirmed that the chemical composition of the teeth is dominated by Ca and P, with minor concentrations of Fe, Mg, Mn, Al, and K. SEM imaging revealed higher porosity in the dentine compared to the enamel, making it less resistant to post-depositional chemical changes resulting from interaction with formational fluids. LA-ICP-MS maps of trace elements distribution in the teeth allowed us to delimit areas where the original chemical composition is altered due to diagenetic processes, and areas where is preserved the original geochemical signature.

Keywords: Mineralogy, geochemistry, diagenetic processes, Sauropoda, Upper Jurassic.

⁷ Laboratório HERCULES, Universidade de Évora, Palácio do Vimioso, Largo Marquês de Marialva, 8, 7000-809, Évora, Portugal.

⁸ Departamento de Química e Bioquímica, Escola de Ciências e Tecnologia, Universidade de Évora, Rua Romão Ramalho 59, 7000-671, Évora.

⁹ MARE – Centro de Ciências do Mar e do Ambiente, Universidade de Évora, Departamento de Biologia, Apartado 94, 7002-554 Évora, Portugal.

* Autor correspondente / Corresponding author: roberto.silva@uevora.pt

1. Introdução

Desde o final do século passado que a Paleontologia tem vindo a mostrar uma forte ligação multidisciplinar com outras áreas científicas, com as quais promove o desenvolvimento exponencial do conhecimento na área, com recurso à informação analítica, como é o caso da Geoquímica (Barghoorn *et al.*, 1965; Stephenson, 1985), aprimorando-se cada vez mais o conhecimento nos campos da paleoclimatologia, paleobiogeografia e na determinação de paleodietas (Lehman *et al.*, 2006; Macfadden e Cerling, 1996; Trueman *et al.*, 2003).

Durante os processos de fossilização, as estruturas orgânicas que se preservam, estando em contacto com o substrato geológico, iniciam uma estabilização química através da troca e incorporação de elementos químicos presentes no meio (Henderson *et al.*, 1983).

Este trabalho aborda, de uma forma preliminar, observações sobre essas alterações químicas, com recurso a tecnologias laboratoriais de elevada precisão, aplicadas à paleontologia, demonstrando serem um conjunto de ferramentas ideal para a compreensão aprofundada dos processos tafonómicos (Trueman, 1999).

2. Enquadramento paleontológico

Foram analisados dentes de saurópodes, previamente estudados por Mocho *et al.* (2017b) e Silva (2022), recolhidos em formações do Jurássico Superior da Bacia Lusitaniana, mais especificamente de sectores centrais da bacia: Torres Vedras – Lourinhã – Peniche – Foz do Arelho (Figura 1).

O enchimento sedimentar destes sectores bacinais é caracterizado por sequências calcárias e margosas depositadas em ambiente marinho, durante o Jurássico Inferior e Médio, e que evoluem para formações mais detríticas depositadas no Jurássico Superior (Kullberg *et al.*, 2013); esta evolução traduz a progressão do quadro paleogeográfico regional, de um ambiente de deposição marinho para um ambiente lacustre/fluviat (Alves *et al.*, 2002; Terrinha *et al.*, 2019) permitindo a presença destes seres de enormes dimensões nesta região do país,

¹ Instituto de Ciências da Terra, Pólo de Évora, Rua Romão Ramalho 59, 7000-671, Évora, Portugal.

² C12Paleo - Centro de Paleobiologia e Paleocologia, Sociedade de História Natural, Polígono Industrial do Alto do Ameal, 2565-641, Torres Vedras, Portugal.

³ European Centre of Paleontology, University of Opole, ul. Oleska 48, 45-052, Opole, Polónia.

⁴ GeoBioTec, FCT-UNL, Geobiociências, Geoengenharias e Geotecnologias, Campus da Caparica, 2829-516, Caparica, Portugal.

⁵ Departamento de Geociências, Universidade de Évora, Rua Romão Ramalho 59, 7000-671, Évora, Portugal.

⁶ Academia das Ciências de Lisboa, Rua da Academia das Ciências, 19, 1249-122, Lisboa, Portugal.

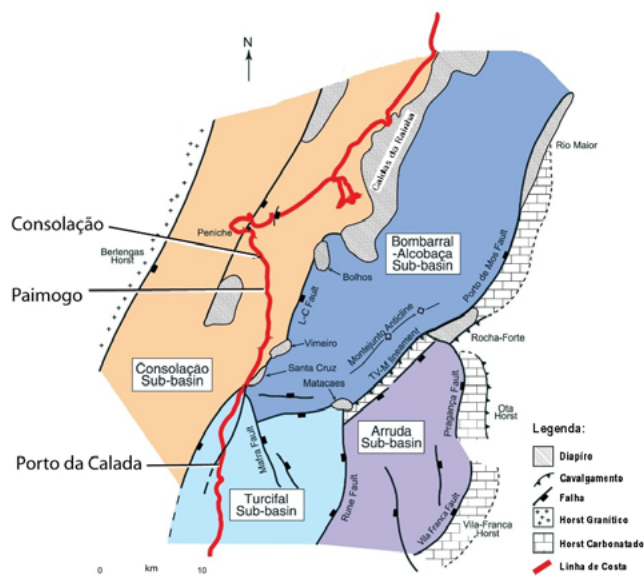


Figura 1. Mapa geológico simplificado das sub-bacias do Jurássico Superior da Bacia Central Lusitaniana. Adaptado de Taylor et al. (2013). L-C: Caldas da Rainha; TV-M: Torres Vedras-Montejunto.

Figure 1. Simplified geological map of the Upper Jurassic's sub-basins from the Central Lusitanian Basin. Adapted from Taylor et al. (2013). L-C: Caldas da Rainha; TV-M: Torres Vedras-Montejunto.

onde são conhecidas ocorrências fósseis nas formações de Alcobaça, Bombarral, Praia da Amoreira e Porto-Novo e de Sobral (Mateus et al., 2017; Mocho et al., 2017a).

Foram descobertos, até à data, cinco espécies de saurópodes portugueses: o turiasauro *Zby atlanticus* Mateus et al., 2014; o camarassaurídeo *Lourinhasaurus alenquerensis* (Lapparent e Zbyszewski, 1957); os titanosaurídeos *Lusotitan atalaiensis* (Lapparent e Zbyszewski, 1957) e *Oceanotitan dantasi* Mocho et al., 2019; e por fim o diplodocídeo *Dinheirosaurus lourinhanensis* Bonaparte e Mateus, 1999. Neste trabalho são apresentados dados preliminares, obtidos nas amostras SHN139, SHN143, SHN144 e SBB14 (Turiasauria) e SHN517 (Camarasauridae).

3. Análise geoquímica

O estudo geoquímico tem como objetivo final verificar a existência de uma assinatura geoquímica característica do ambiente em que os indivíduos viveram, ou das transformações pós deposicionais, ocorridas durante a diagénese. Foram realizadas análises de difração de raios-X (μ -XRD), onde foi observado que a mineralogia desses dentes é dominada pela hidroxiapatite (Figura 2), tanto na dentina (Figura 3A) como no esmalte (Figura 3A).

A micro fluorescência de raios-X (μ -XRF) confirmou a forte correlação entre o Ca e P em termos de elementos maiores (Figura 4), corroborando com a hidroxiapatite apresentada nos dados de μ -XRD. Revelou também a presença de elementos menores como o Al, Fe, K, Mn, Sr, Ti e Zn (Tabela 1), muito provavelmente por influência da presença residual de sedimento hospedeiro.

Através da Microscopia Eletrónica de Varimento com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (SEM-EDS) observaram-se diferenças texturais entre o esmalte da coroa (Figura 5A) e a dentina da raiz (Figura 5B), representativo das diferenças de porosidade entre as duas estruturas.

As zonas mais porosas têm um maior potencial para reagirem com

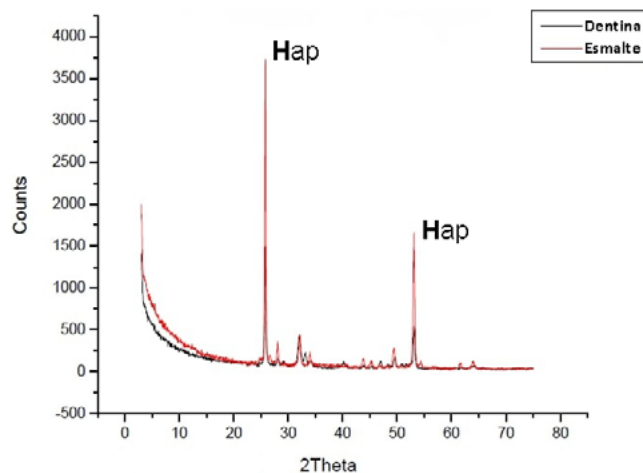


Figura 2. Exemplo dos resultados de μ -XRD obtidos na análise da raiz (root) e na coroa (crown), com recurso à identificação dos picos através da base de dados PDF-2 do International Center for Diffraction Data, demonstrando a presença de hidroxiapatite em ambas as estruturas, porém com maior incidência na coroa.

Figure 2. Example of μ -XRD results obtained in the analysis of the root and crown, using peak identification through the International Center for Diffraction Data's PDF-2 database, demonstrating the presence of hydroxylapatite in both structures, but with a higher incidence in the crown.

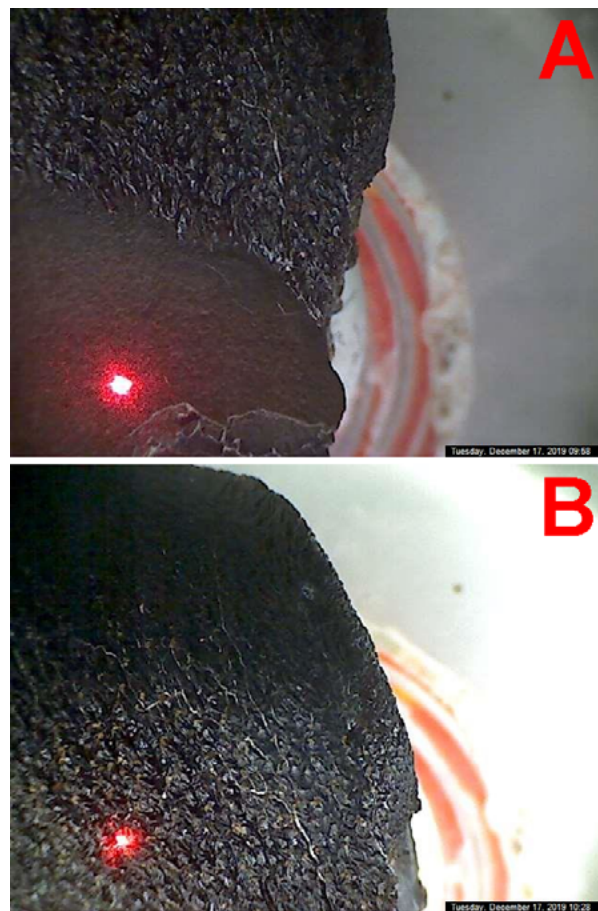


Figura 3. Imagem representativa das regiões associadas aos picos obtidos para cada análise realizada na Coroa (B) e na raiz (A). Amostra SHN144.

Figure 3. Representative image regions associated to the peaks obtained for each analysis performed on the Crown (B) and root (A). Sample SHN144.

Tabela 1. Valores mínimos, máximos e média para cada elemento analisado por μ -XRF em todas as amostras (valores apresentados em unidades arbitrárias com base em contagens e não em porcentagem de peso).

Table 1. Minimum, maximum and average values for each element analyzed by μ -XRF in all samples (values presented in arbitrary units based on counts and not weight percentage).

	Alumínio	Cálcio	Ferro	Potássio	Manganês	Fósforo	Estrôncio	Titânio	Zinco
Mínimo	159	2223801	72817	1070	9104	57714	85905	306	1478
Máximo	4914	4401814	1481312	97257	165612	249215	362039	35281	16507
Média	1816	3211240	395026	26558	37413	131419	169105	10958	5098

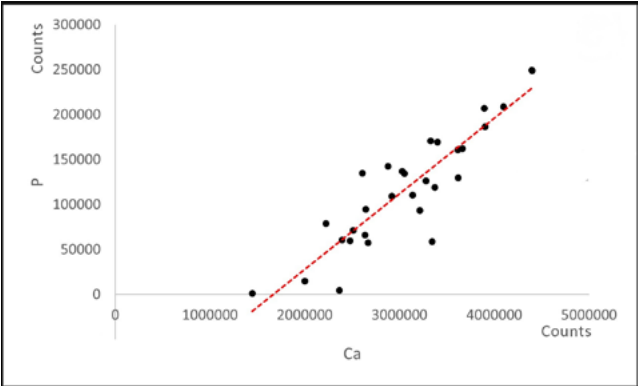


Figura 4. Gráfico de dispersão, representativa da correlação positiva entre o Ca e P, das análises realizadas a todos os dentes, através de μ -XRF (Unidades Arbitrárias).

Figure 4. Scatter plot, representing the positive correlation between Ca and P, of the analyzes carried out on all teeth, using μ -XRF (Arbitrary Units).

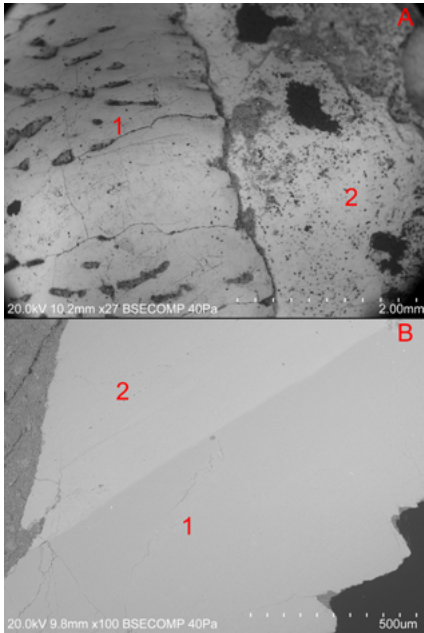


Figura 5. Imagens obtidas através do SEM (eletrões retrodifundidos). Amostra SHN143 (A), observação da estrutura externa – transição entre a coroa (1) e raiz (2); amostra SBB14 (B), observação da estrutura interna (pós corte) – transição entre esmalte (1) e dentina (2).

Figure 5. Images obtained through SEM (backscattered electrons). Sample SHN143 (A), observation of the external structure – transition between the crown (1) and root (2); sample SBB14 (B), observation of the internal structure (post-cut) – transition between enamel (1) and dentin (2).

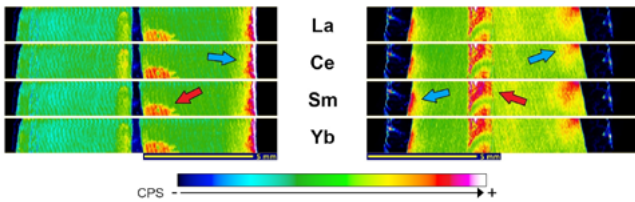


Figura 6. Mapas de distribuição das terras raras na raiz da amostra SHN517 (esquerda) e na zona central da amostra SHN139 (direita), com maior acumulação junto aos canais de percolação de fluidos durante a diagênese (setas a vermelho) e junto às interfaces dentina-esmalte, associadas a fraturas que facilitam a mesma disseminação de elementos (setas a azul). Unidades arbitrárias (Contagens por segundo - CPS).

Figure 6. Distribution maps of rare earths in the root of sample SHN517 (left) and in the central area of sample SHN139 (right), with greater accumulation near fluid percolation channels during diagenesis (red arrows) and near dentin-enamel interfaces, associated with fractures that facilitate the same dissemination of elements (blue arrows). Arbitrary units (Counts per second - CPS).

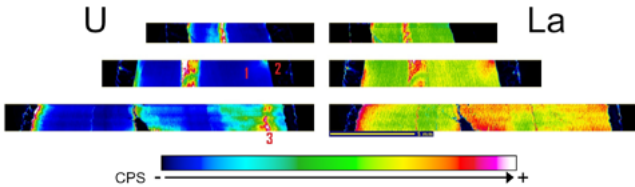


Figura 7. Mapas de distribuição de U vs. La, na amostra SHN139. Destaca-se a alteração preferencial da dentina (1), com zonamentos caracterizados pela acumulação destes elementos (3) (representativo de alteração diagênética) e a ausência dos mesmos no esmalte (2) (representativo da preservação da assinatura geoquímica original). Unidades arbitrárias (Contagens por segundo - CPS).

Figure 7. Distribution maps of U vs. La, in sample SHN139. The preferential alteration of dentin (1) stands out, with zoning characterized by the accumulation of these elements (3) (representative of diagenetic alteration) and their absence in the enamel (2) (representative of the preservation of the original geochemical signature). Arbitrary units (Counts per second - CPS).

os fluidos formacionais, durante a diagênese, que terão modificado a sua assinatura geoquímica. Por fim, a Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente com Ablação a Laser (LA-ICP-MS), permite-nos verificar variações na distribuição de elementos-traço, nomeadamente de terras raras – La, Ce, Sm, Yb (Figura 6) – e de Urânio (Figura 7). As variações na distribuição destes elementos, nos exemplares estudados, permitem verificar a existência de modificações da composição original dos exemplares, em diferentes áreas dos dentes, muito provavelmente resultantes dos processos diagenéticos que os afetaram.

4. Considerações finais

De uma forma geral, os exemplares analisados parecem ter resistido às

alterações diagenéticas, tendo preservado a sua assinatura geoquímica original na maior parte da sua extensão. A afirmação é suportada essencialmente pelos resultados de LA-ICP-MS, que mostram uma tendência para uma distribuição homogênea dos elementos-traço. Nalguns sectores dos dentes estudados, esta tendência modifica-se e encontram-se zonas nas quais existem evidências de modificações químicas, que deverão ter ocorrido pós deposicionalmente.

As observações realizadas através do SEM-EDS permitiram constatar que o esmalte é a estrutura dos dentes que demonstra ser mais resistente a este tipo de alterações. Já na dentina verifica-se uma maior vulnerabilidade às trocas elementares com os fluidos existentes nos sedimentos envolventes, devido à sua maior porosidade. O esmalte apresenta, portanto, sectores com um nível de preservação passível de fornecer informações fiáveis quanto a paleoambientes e paleodietas que estes organismos vivenciaram ao longo da sua vida. Esta abordagem metodológica realizada numa etapa prévia, garante uma precisão na análise do material não afetado pelas reações fluido-rocha pós-deposicionais.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório HERCULES pelo acesso aos recursos analíticos e à Sociedade de História Natural de Torres Vedras pela cedência dos exemplares estudados. Os autores agradecem ainda o apoio financeiro da FCT UIDB/04449/2020 e UIDP/04449/2020 do Laboratório HERCULES, UIDB/04683/2020 do ICT – Instituto de Ciências da Terra e UIDB/04292/2020 do MARE – Centro de Ciências do Mar e do Ambiente.

Agradecemos os contributos dos revisores, o Professor Pedro Callapez e o segundo revisor anónimo, que permitiram o aperfeiçoamento deste artigo curto.

Referências

- Alves, T. M., Gawthorpe, R. L., Hunt, D. W., Monteiro, J. H., 2002. Jurassic tectono-sedimentary evolution of the Northern Lusitanian Basin (offshore Portugal). *Marine and Petroleum Geology*, **19**(6): 727-754.
- Barghoorn, E. S., Meinschein, W. G., Schopf, J. W., 1965. Paleobiology of a Precambrian Shale: Geology, organic geochemistry, and paleontology are applied to the problem of detection of ancient life. *Science*, **148**: 461-472.
- Henderson, P., Marlow, C. A., Molleson, T. I., Williams, C. T., 1983. Patterns of chemical change during bone fossilization. *Nature*, **306**: 358-360.
- Kullberg, J. C., Rocha, R. B., Soares, A. F., Rey, J., Terrinha, P., Azerêdo, A. C., Callapez, P., Duarte, L. V., Kullberg, M. C., Martins, L., Miranda, R. M., Alves, C., Mata, J., Madeira, J., Mateus, O., Moreira, M., Nogueira, C. R., 2013. A Bacia Lusitaniana: estratigrafia, paleogeografia e tectónica. In: Dias, R., Araújo, A., Terrinha, P., Kullberg, J. C. (eds.), *Geologia de Portugal, Vol. II: Geologia Meso-cenozóica de Portugal*, 195-347.
- Lehman, T. M., Mcdowell, F. W., Connelly, J. N., 2006. First isotopic (U-Pb) age for the Late Cretaceous Alamosaurus vertebrate fauna of west Texas, and its significance as a link between two faunal provinces. *Journal of Vertebrate Paleontology*, **26**(4): 922-928.
- Macfadden, B. J., Cerling, T. E., 1996. Mammalian herbivore communities, ancient feeding ecology, and carbon isotopes: A 10 million-year sequence from the neogene of Florida. *Journal of Vertebrate Paleontology*, **16**(1): 103-115.
- Mateus, O., Dinis, J., Cunha, P. P., 2017. The Lourinhã Formation: the Upper Jurassic to lower most Cretaceous of the Lusitanian Basin, Portugal – landscapes where dinosaurs walked. *Ciências da Terra - Earth Sciences Journal*, **19**(1): 75-97.
- Mocho, P., Royo-Torres, R., Escaso, F., Malafaia, E., de Miguel Chaves, C., Narváez, I., Pérez-García, A., Pimentel, N., Silva, B. C., Ortega, F., 2017a. Upper Jurassic Sauropod record in the Lusitanian Basin (Portugal): Geographical and Lithostratigraphical distribution. *Palaentologia Electronica*, **20**(2): 1-50.
- Mocho, P., Royo-Torres, R., Malafaia, E., Escaso, F., Ortega, F., 2017b. Sauropod tooth morphotypes from the Upper Jurassic of the Lusitanian Basin (Portugal). *Papers in Palaentology*, **3**(2): 259-295.
- Silva, R. P., 2022. A Importância dos métodos geoquímicos no estudo da paleontologia de vertebrados. (Dissertação de Mestrado, Universidade de Évora).
- Stephenson, M.S., 1985. The research method used in subfields and the growth of published literature in those subfields: Vertebrate paleontology and geochemistry. *Journal of the American Society for Information Science*, **36**(2): 130-133.
- Taylor, A. M., Gowland, S., Leary, S., Keogh, K. J., Martinus, A. W., 2013. Stratigraphical correlation of the Late Jurassic Lourinhã formation in the consolação sub-basin (Lusitanian Basin), Portugal. *Geological Journal*, **49**(2): 143-162.
- Terrinha, P., Kullberg, J. C., Neres, M., Alves, T., Ramos, A., Ribeiro, C., Mata, J., Pinheiro, L., Afilhado, A., Matias, L., Luís, J., Muñoz, J. A., Fernández, O., 2019. Rifting of the Southwest and West Iberia Continental Margins. In: Quesada, C., Oliveira, J. (eds), *The Geology of Iberia: A Geodynamic Approach. Regional Geology Reviews*, 251-283.
- Trueman, C. N., 1999. Rare earth element geochemistry and taphonomy of terrestrial vertebrate assemblages. *Palaos*, **14**(6): 555-568.
- Trueman, C. N., Chenery, C., Eberth, D. A., Spiro, B., 2003. Diagenetic effects on the oxygen isotope composition of bones of dinosaurs and other vertebrates recovered from terrestrial and marine sediments. *Journal of the Geological Society*, **160**(6): 895-901.