

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**A FOSSILDIAGÊNESE DO PACOTE MESO-NEOTRIÁSSICO DO RS**

**BRUNO LUDOVICO DIHL HORN**

ORIENTADOR – Prof. Dr. Cesar Leandro Schultz

CO-ORIENTADOR – Prof. Dr. Vitor Paulo Pereira

Porto Alegre – 2013

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS**

**A FOSSILDIAGÊNESE DO PACOTE MESO-NEOTRIÁSSICO DO RS**

**BRUNO LUDOVICO DIHL HORN**

ORIENTADOR – Prof. Dr. Cesar Leandro Schultz

CO-ORIENTADOR – Prof. Dr. Vitor Paulo Pereira

**BANCA EXAMINADORA**

**Prof. Dr. Artur Cezar Bastos Neto**

**Prof. Dr. Átila Augusto Stock da Rosa**

**Prof. Dr. Michael Holz**

Dissertação de Mestrado apresentada como  
requisito parcial para a obtenção do Título  
de Mestre em Ciências.

Porto Alegre – 2013

Horn, Bruno Ludovico Dihl

A fossildiagênese do pacote Meso-Neotriássico do RS. / Bruno Ludovico Dihl Horn. - Porto Alegre : IGEO/UFRGS, 2013.

[63 f.] il.

Dissertação (Mestrado). - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Porto Alegre, RS - BR, 2013.

Orientador: Prof. Dr. Cesar Leandro Schultz

Co-orientador: Vitor Paulo Pereira

1. Fossildiagênese. 2. Supersequência Santa Maria. 3. Apatita 4. Cristaloquímica. Título.

---

Catálogo na Publicação

Biblioteca Geociências - UFRGS

Miriam Alves CRB 10/1947

## AGRADECIMENTOS

Neste trabalho, gostaria de agradecer:

- Aos meus pais, por estarem sempre presentes e me apoiarem sempre nas minhas decisões, considerando que eu podia sair trabalhando direto da graduação;
  - A minha namorada (agora noiva) Suelena, pelos momentos de descontração e alegria que me ajudaram a dar um tempo e pensar em assuntos que não geologia, e que me ajudou a crescer muito nesses anos juntos.
  - Aos meus orientadores. Prof. Cesar Schultz, pelo incentivo, por discutir minhas idéias e pelas oportunidades de ter um pouco de experiência como professor e por me agüentar 6 anos direto, além de propiciar a realização do meu sonho de infância: ser paleontólogo. Prof. Vitor Pereira, que me mostrou o mundo maravilhoso da cristalochímica e muitas outras coisas legais dentro e fora da geologia.
  - Prof. Ruy Paulo Phillip que é um grande amigo, e me ensinou muito de geologia estrutural e música. Espero que continuemos trabalhando juntos no doutorado.
  - Prof.<sup>a</sup> Marina Soares, que ao longo de todos esses anos de convivência sempre estava disposta ajudar nos mais variados problemas e a emprestar o microondas.
  - Aos meus colegas de pós-graduação que proporcionaram momentos de descontração nos intervalos de almoço no meio da confusão do mestrado.
  - A Prof. Paula Dias minha amigona e companheira de artigos, junto com a Ana Emília e o Felipe Pinheiro.
  - Aos meus amigos e colegas de laboratório, pela ajuda com as questões biológicas e os momentos de descontração.
- A banca:
- Ao Prof. Michael Holz, que mesmo não trabalhando mais com tafonomia aceitou participar da minha banca, e me deixou muito feliz de ter a opinião de um especialista no assunto da minha dissertação.
  - Ao Prof. Artur Bastos, grande companheiro de almoço e que aceitou ser banca da minha dissertação e ler minha dissertação em PDF mesmo não gostando de ler no computador.
  - Ao Prof. Átila Da Rosa, que desde a minha graduação vem me ajudando a compreender a complexidade do Triássico do RS.
  - Enfim, espero ter lembrado todos, e espero que saibam que sou muito grato a todos que convivem comigo e me dão a oportunidade de crescer como pessoa e como pesquisador.

## RESUMO

A presente dissertação apresenta um estudo sobre a fossilização da Supersequência Santa Maria. Esta unidade contém uma grande variedade de vertebrados fósseis, que são conhecidos desde o início do século XX. Muitas vezes a preservação destes fósseis é excelente, mas alguns não seguem esse padrão. Algumas vezes, o processo de crescimento dos minerais permineralizantes pode destruir a forma original dos ossos, o que impede, às vezes, a sua identificação taxonômica precisa. Este trabalho tem como objetivo principal estudar os diferentes tipos de fossilização que ocorrem nos pacotes fossilíferos da Supersequência Santa Maria (Sequências Santa Maria I e II). Para isso, foram realizadas análises petrográficas por microscopia óptica, difração de raios X, refinamento cristalino e por espectroscopia no infravermelho. Em alguns ossos, foram coletadas amostras (para análises geoquímicas) em distintas porções do osso (mais externas e mais internas). Os resultados obtidos possibilitaram estudar as modificações cristaloquímicas e diagenéticas da apatita que compõe os ossos fósseis e compreender a evolução dos processos de fossilização. Através das análises petrográficas, foi possível identificar todas as fases minerais envolvidas nestes processos e estudar as transformações da hidroxiapatita ao longo da diagenese. As análises possibilitaram identificar calcita, hematita e calcedônia como minerais precipitados durante a fossilização e fluorapatita e carbonato fluorapatita como as variedades de apatita que ocorrem nos ossos. Também foram observadas diferenças nas microfeições de calcita em ossos bem preservados (cristais grandes preenchendo completamente as cavidades internas) e mal preservados (calcita micro espática típica de calcretes freáticos). Com base nos resultados, foram identificados dois padrões, sendo um para Sequência Santa Maria I e base da Sequência Santa Maria II e outro para o topo da Sequência Santa Maria II. No primeiro caso, onde a rocha fossilífera é um pelito depositado em planície de inundação, existem duas variantes: 1) após o soterramento final, o osso não ficar na zona de oscilação de nível freático, acarretando uma boa preservação e 2) o osso ficar na zona de oscilação de nível freático, recebendo maior aporte de íons e tendo uma probabilidade maior de sofrer alteração volumétrica. Estas duas possibilidades podem sobrepor-se. Já no topo na Sequência Santa Maria II, a rocha fossilífera é um arenito fino e a preservação se dá pela percolação de íons fora da zona de oscilação do nível freático, implicando em uma boa preservação. O refinamento cristalino mostrou que, durante o processo de fossilização, a apatita sofre mudança nos parâmetros cristalográficos, indicando uma mudança mineralógica causada principalmente pela substituição dos ânions na estrutura cristalina, especialmente incluindo o flúor e o carbonato, íons muito comuns nas águas superficiais. As análises por espectroscopia no infravermelho permitiram constatar a entrada de carbonato e a diminuição de fosfato nas porções mais centrais do osso, que são as mais alteradas. Com isso, se pode concluir que as partes mais centrais dos ossos servem de conduto principal para os fluidos diagenéticos e que a alteração da hidroxiapatita para carbonato apatita ocorre de dentro para fora.

Palavras-chave: Fossilização; Supersequência Santa Maria; Apatita; Cristaloquímica

## ABSTRACT

The present master degree thesis presents a study about Santa Maria Supersequence fossilization. This unit contains a great variety of vertebrate fossils known since the early XX century. In many cases, the fossils are in excellent preservational state, although some of them do not follow this pattern. The process of expansive growth of the permineralizing minerals destroys the original shape of the fossils, which sometimes does not allow an accurate taxonomic identification. This work has as main objective to study the different fossilization patterns that occurs in Santa Maria Sequences I and II. For that, petrographic analyzes were performed by optical microscopy, X-ray diffraction, refinement and crystal infrared spectroscopy. In some bones were collected samples (for geochemical analysis) in different portions of the bone (from bone marrow to the edges). The results made possible to study the crystallochemical and diagenetic modifications of bone apatite in places with distinct preservational states, and understand the evolution of the fossilization processes. Through petrographic analyses were possible to identify all mineral phases involved in fossilization process and to study hydroxylapatite transformations through fossilization process. Were identified calcite, hematite and chalcedony as precipitated minerals during fossilization besides fluorapatite and carbonate fluorapatite as varieties of bone apatite after fossilization. Also were observed differences in calcite microfeatures between well preserved bones (big crystals filling all bone cavities) and badly preserved (microspar calcite, typical of phreatic precipitation). Based in these results were recognized two patterns, being one for Santa Maria Sequence I and Santa Maria Sequence II base and another to Santa Maria Sequence II top. In the first case, the fossiliferous rock is a floodplain mudstone and there are two variables: 1) after the final burial bone stay out of phreatic level, favoring a good preservation and 2) bone stay in phreatic oscillation zone resulting in a bad preservation. These two possibilities may overlap. For Santa Maria Sequence II top the fossiliferous rock is a deltaic massive sandstone and the preservation occurs by ion percolation outside the phreatic oscillation zone, resulting in a good preservation. The crystalline refinement showed that during the fossilization processes bone apatite suffers changes in crystallographic parameters, indicating a mineralogical change due to anion substitution inside crystalline structure, especially fluoride and carbonate found in any sedimentary environment. Infrared spectroscopy made possible to observe the carbonate entry and the phosphate in the bone marrow. Due this, were concluded that the bone marrow serve as the primary conduit for the diagenetic fluids, and the change of hydroxylapatite for carbonate fluorapatite and fluorapatite occurs from the inside to outside.

Key words: Fossilization; Santa Maria Supersequence; Santa Maria Sequence; Apatite; Crystallochemistry

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa geológico simplificado do RS, mostrando a distribuição geográfica e a posição estratigráfica da Fm. Santa Maria. ....	10
Figura 2 - Coluna estratigráfica ilustrando as seqüências deposicionais propostas por Zerfass <i>et al.</i> (2003) para as rochas triássicas do RS, com as respectivas biozonas. Fonte: Modificado de Zerfass <i>et al.</i> (2003). ....	12
Figura 3 – Fotografias de rincossauros que ocorrem na Supersequencia Santa Maria. À esquerda, crânio de <i>Hyperodapedon huenei</i> em vista lateral esquerda. À direita, crânio de <i>Teyumbaita sulcognathus</i> em vista dorsal. ....	13
Figura 4 – Fotos de dicinodontes que ocorrem na Supersequencia Santa Maria. À Esquerda, esqueleto completo de <i>Dinodontosaurus turpior</i> , da SSM I (Cenozona de <i>Dinodontosaurus</i> ). À direita, crânio de <i>Jachalera candelariensis</i> , da SSM II (cenozona de Riograndia), em vista lateral esquerda. ....	14
Figura 5 – Fotografia de dois cinodontes que ocorrem na Supersequencia Santa Maria. À esquerda, crânio de <i>Massetognathus ochagaviae</i> , da SSM I (Cenozona de <i>Dinodontosaurus</i> ), em vista dorsal. À direita, crânio de <i>Riograndia guaibensis</i> , da SSM II (Cenozona de <i>Riograndia</i> ) em vista lateral direita. ....	14
Figura 6 - Fotografia de dois arcosauros que ocorrem na Supersequencia Santa Maria. À esquerda, crânio de <i>Prestosuchus chiniquensis</i> em vista lateral. À direita, esqueleto de <i>Guaibasaurus candelariensis</i> . ....	15
Figura 7- Subdivisão dos processos englobados pela tafonomia. Fonte: Holz; Simões (2002). ....	16
Figura 8 - Modelo tafonômico para a SSM I e base da SSM II da Fm. Santa Maria. Fonte: Holz; Barberena (1994). ....	22
Figura 9 – Desenho esquemático mostrando as relações dos processos de preservação de vertebrados com o tempo de exposição em planície de inundação, progressivamente mais distante dos canais principais. Fonte: Da Rosa (2005). ....	23
Figura 10 - Estrutura atômica da apatita. Fonte: Deer; Howie; Zussman (1992). ....	24
Figura 11 - Desenho esquemático da estrutura interna do osso, com os canais de Havers e de Volkmann. Fonte: Junqueira; Carneiro (2005). ....	26
Figura 12- Imagem dos diferentes tipos de osso e de suas porções. Fonte: Junqueira; Carneiro (2005). ....	27
Figura 13 - Impurezas comumente encontradas em diferentes variedades de apatita. Fonte: Toledo; Pereira (2001). ....	28

## SUMÁRIO

### PARTE I

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>9</b>
<b>2. GEOLOGIA DA ÁREA .....</b>	<b>10</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>12</b>
3.1. Paleofauna .....	12
3.2 Processo de fossilização .....	15
3.3. Apatita .....	23
<b>4. Referências .....</b>	<b>31</b>

### PARTE II

**Artigo submetido à revista *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*:**



*Texto explicativo sobre a estrutura desta dissertação:*

Esta dissertação de mestrado está estruturada em torno de artigos publicados em periódicos ou publicações equivalentes. Consequentemente, sua organização compreende as seguintes partes principais:

a) Introdução sobre o tema e descrição do objeto da pesquisa de mestrado, onde estão sumarizados os objetivos e a filosofia de pesquisa desenvolvidos, o estado da arte sobre o tema de pesquisa.

b) Artigo publicado em periódico ou submetido a periódico com corpo editorial permanente e revisores independentes, ou publicações equivalentes (capítulo de livro de publicação nacional ou internacional com corpo de revisores independentes), escrito pelo autor durante o desenvolvimento de seu mestrado. No caso do presente trabalho, na segunda parte será apresentado o manuscrito submetido para avaliação ao periódico *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*.

## PARTE I

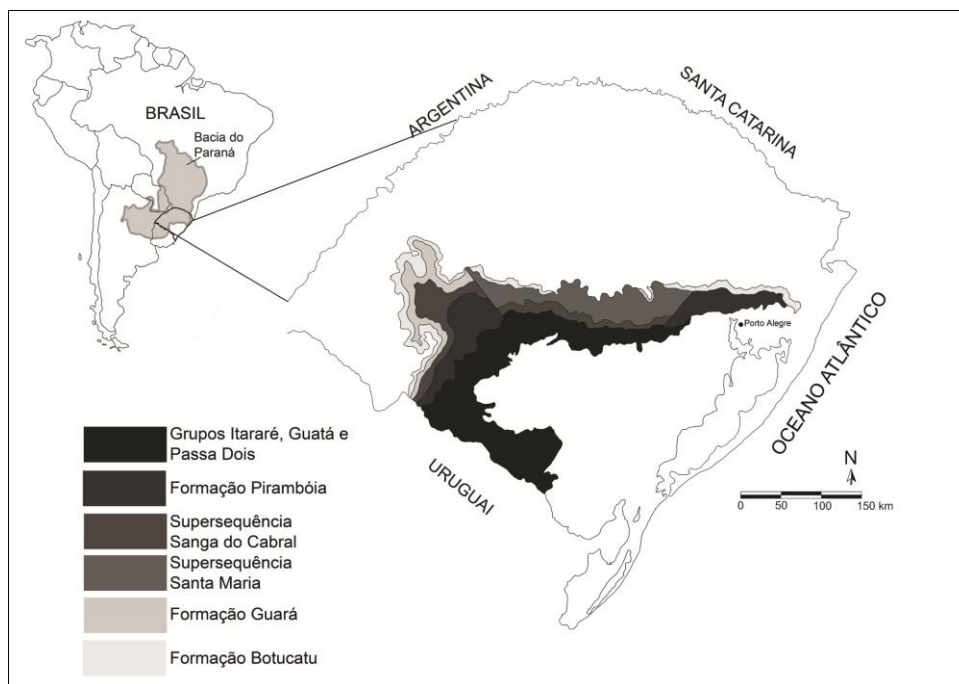
### 1. INTRODUÇÃO

Os vertebrados fósseis da Supersequencia Santa Maria (*sensu* Zerfass *et al.*, 2003) são estudados desde o início do século XX. Estudos taxonômicos revelaram uma fauna variada e abundante, incluindo rincossauros, dicinodontes, cinodontes, rauisuquios e dinossauros (BARBERENA, 1977; SCHERER *et al.*, 1994; SCHULTZ *et al.*, 2000; SCHULTZ; LANGER, 2007) que estão agrupados em pelo menos quatro Zonas-de-Associação (= Cenozonas). A influência da diagênese sobre a morfologia dos ossos fósseis foi notada desde os primeiros trabalhos (e.g. Huene, 1936), que citavam a dificuldade de determinação taxonômica de certos materiais coletados, devido ao seu mau estado de preservação, enquanto outros apresentavam-se perfeitamente preservados.

Nas últimas décadas, o interesse pela tafonomia destes fósseis aumentou e vários trabalhos foram publicados (HOLZ; BARBERENA, 1994; HOLZ; SCHULTZ, 1998; HOLZ; SOUTO-RIBEIRO, 2000; DA ROSA; PIMENTEL; FACCINI, 2004; REICHEL; SCHULTZ; PEREIRA, 2005; BERTONI-MACHADO, 2006). Estes trabalhos descreveram mineralogicamente os fósseis, mas foram predominantemente de cunho bioestratinômico, não abordando em detalhe o processo diagenético que ocorreu com os vertebrados do Triássico do RS. No presente trabalho, são estudados alguns aspectos do processo geoquímico de fossilização da Supersequência Santa Maria, assim como a relação de diferentes tipos de feições diagenéticas com o ambiente nos locais em estudo. Destaca-se que também serão discutidas as transformações mineralógicas que a hidroxiapatita sofreu com a diagênese. Observa-se que a composição mineralógica do fóssil possibilita obter informações sobre o ambiente de sedimentação que, por sua vez, influi muito nos processos de fossilização. Variáveis importantes como o pH, conteúdo de matéria orgânica do solo, composição mineralógica, concentração de flúor e de carbonatos, temperatura, abundância e distribuição de precipitação, duração da intermitência das chuvas e movimentos de águas subterrâneas são algumas das variáveis que podem influenciar os processos que irão preservar o osso. Portanto, o estudo da diagênese sobre os fósseis, além de trazer importantes informações sobre o ambiente, durante e após a fossilização.

## 2. GEOLOGIA DA ÁREA

A Supersequência Santa Maria (*sensu* Zerfass *et al.*, 2003 afloram ao longo de toda a porção central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil (Fig. 1) e corresponde a um pacote de idade Meso-Neotriássica, composto por sucessivas intercalações de camadas de pelitos, arenitos finos e conglomerados, todos na cor vermelha. A área de ocorrência é marcada por diversas falhas N-S, com rejeito vertical ou sub-vertical, que modificaram a organização original dos estratos. Além disso, a cobertura vegetal é bastante desenvolvida, dificultando verificar a continuidade dos afloramentos fossilíferos. Por outro lado, o conteúdo fossilífero de tetrápodes é excepcionalmente abundante, permitindo determinar zoneamentos bioestratigráficos para o pacote (BARBERENA, 1977; SCHERER *et al.*, 1994; SCHULTZ *et al.*, 2000; SOARES; SCHULTZ; HORN, 2011)

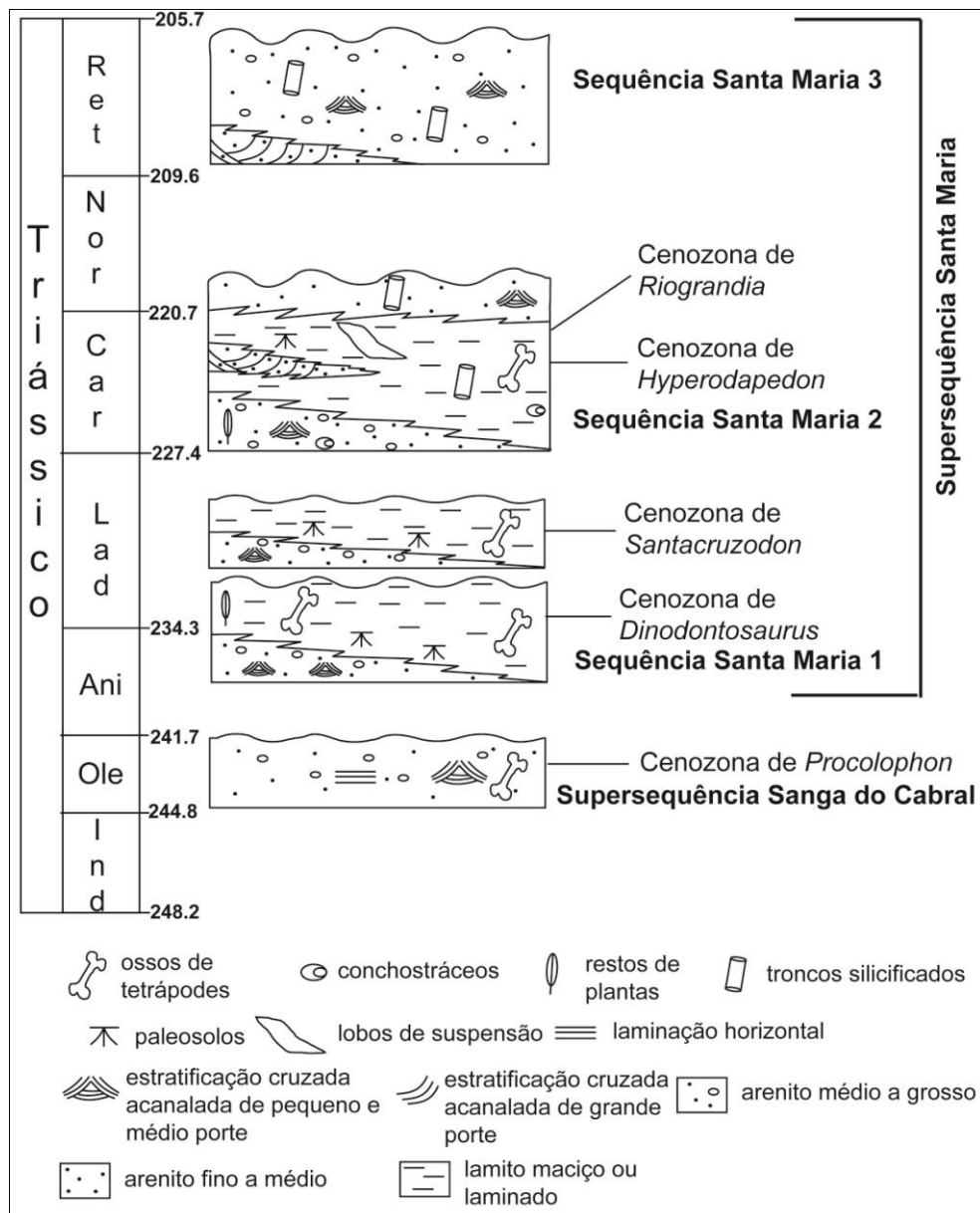


**Figura 1** - Mapa geológico simplificado do RS, mostrando a distribuição geográfica e a posição estratigráfica da Fm. Santa Maria.

A Supersequência Santa Maria, tal como proposta por Zerfass *et al.* (2003), está dividida (Fig. 2) nas Sequências Santa Maria I (SSM I), Santa Maria II (SSM II) e Santa Maria III (SSM III), sendo que apenas as duas primeiras apresentam restos de vertebrados. O pacote composto pela totalidade da SSM I e pela porção basal da SSM II corresponde, em termos litoestratigráficos, à Formação Santa Maria (*sensu* ANDREIS *et al.*, 1980) enquanto a porção

superior da SSM II corresponde à Fm. Caturrita (*sensu* ANDREIS *et al.* 1980). A Sequencia I é composta predominantemente por lamitos vermelhos, maciços ou laminados, depositados por lagos rasos e inclui as Cenozonas de *Dinodontosaurus*, mais antiga, e de *Santacruzodon*, mais jovem (a qual está, em realidade, incluída numa sequência a parte - ainda a ser nominada - tal como indicado na Fig. 2 - Horn *et al.*, em prep.). Já a porção inferior da Sequencia II é composta por lentes de lamito intercaladas com arenitos, interpretados como depósitos de planície de inundação e bioestratigraficamente relacionados à Cenozona de *Hyperodapedon*. Finalmente, a porção superior da Sequência II é formada por uma sucessão granocrescente composta por lentes de arenito com estratificação cruzada de pequeno porte, ritmitos e corpos de arenito com estratificação cruzada cavalgante ou maciços, interpretados como pertencentes a um sistema fluvial/deltaico/lacustre. Bioestratigraficamente, a Fm. Caturrita corresponde à Cenozona de *Riograndia* (Fig.2).

As rochas da Fm. Santa Maria nas quais são encontrados fósseis são lamitos vermelhos, em geral cimentados por calcita e hematita, com grande quantidade de concreções carbonáticas. Já na Fm. Caturrita, os fósseis são encontrados em camadas de arenito fino e maciço, também cimentado por calcita e hematita (ZERFASS *et al.*, 2000). Este autor estudou a petrografia das rochas do Triássico do Rio Grande do Sul, analisando a diagênese e a proveniência dos arenitos associados aos siltitos e os próprios arenitos fossilíferos. Ao analisar as feições encontradas nas rochas, chegou à conclusão de que nenhuma delas havia passado por mesodiagênese, tendo características eodiagênicas superficiais, incluindo aquelas com grande quantidade de calcita.



**Figura 2** - Coluna estratigráfica ilustrando as seqüências deposicionais propostas por Zeffass *et al.* (2003) para as rochas triássicas do RS, com as respectivas biozonas. Fonte: Modificado de Zeffass *et al.* (2003).

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Paleofauna

As rochas das Seqüências Santa Maria I e II contêm uma fauna muito variada, que permitiu a determinação bioestratigráfica de pelo menos quatro cenozonas, tal como visto no item anterior. Os táxons mais abundantes nestas biozonas são rincossauros, dicinodontes, cinodontes, rauissúquios e dinossauros (SCHERER *et al.*, 1994; SCHULTZ *et al.*, 2000; SCHULTZ; LANGER, 2007). A seguir, é feita uma breve caracterização destes principais grupos taxonômicos que ocorrem e foram utilizados para o estudo da fossilização.

Os rincossauros foram um dos grupos de répteis mais abundantes no Triássico, sendo considerados fósseis guia deste período e, mais especificamente, da base do Neotriássico (Carniano). São encontrados em sedimentos por quase todo o globo (América do Norte, África, Índia, Europa e América do Sul). Filogeneticamente eles fazem parte dos diápsidos arcosaumorfos (LANGER & SCHULTZ, 2000) e são encontrados em grande quantidade na base da SSM II, representados pelos gêneros *Hyperodapedon* e *Teyumbaita* (Fig. 3). Um rincossauro, na época identificado como *Scaphonyx fischeri* (atualmente incluído no gênero *Hyperodapedon*) foi o primeiro vertebrado descrito (Woodward, 1903) como pertencente ao Mesozóico brasileiro, sendo o primeiro réptil Triássico encontrado na América do Sul (LANGER & SCHULTZ, 2000).

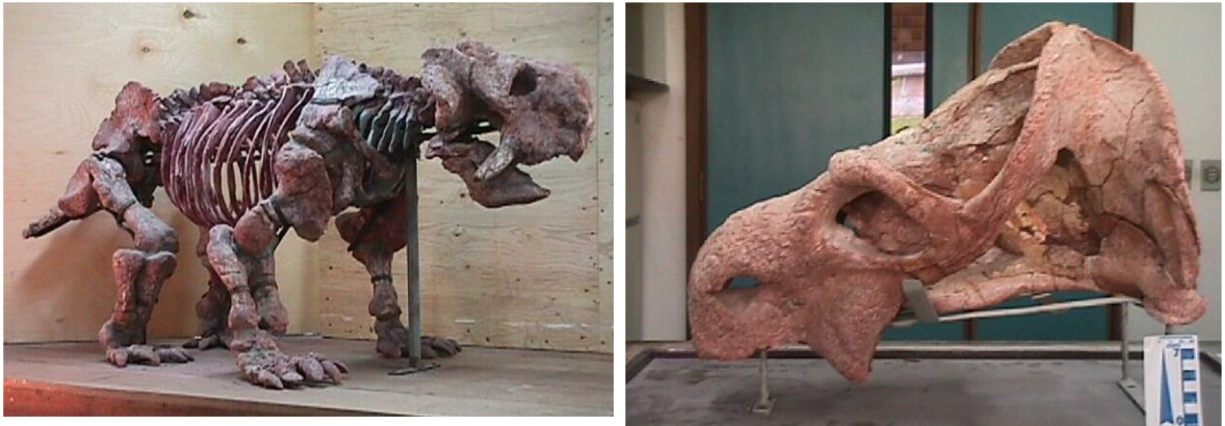


**Figura 3** – Fotografias de rincossauros que ocorrem na Supersequencia Santa Maria. À esquerda, crânio de *Hyperodapedon huenei* em vista lateral esquerda. À direita, crânio de *Teyumbaita sulcognathus* em vista dorsal.

Os dicinodontes são um grupo de sinápsidos exclusivamente herbívoros amplamente registrados em rochas sedimentares do Permiano e Triássico (SCHWANKE & ARAÚJO-BARBERENA, 2000). São encontrados em diversas localidades, tendo representantes em todos os continentes, exceto na Oceania. Os dicinodontes foram os primeiros tetrápodes a desenvolver um sistema de movimentação da mandíbula que permitia a maceração dos alimentos na boca, antes de engolir, o que otimizava a digestão e a absorção de nutrientes. Uma consequência deste novo padrão mastigatório - que implicava em atrito e desgaste dentário - foi que, nos dicinodontes triássicos, os dentes da pré-maxila, maxila e mandíbula foram substituídos por um duro revestimento córneo, muito mais efetivo para esta tarefa (SCHULTZ; LANGER, 2007). Os táxons mais antigos datam do Eopermiano, enquanto os últimos são encontrados no final do Neotriássico. Os dicinodontes do Rio Grande do Sul são encontrados em abundância ao longo das SSM I e II (SCHWANKE & ARAÚJO-



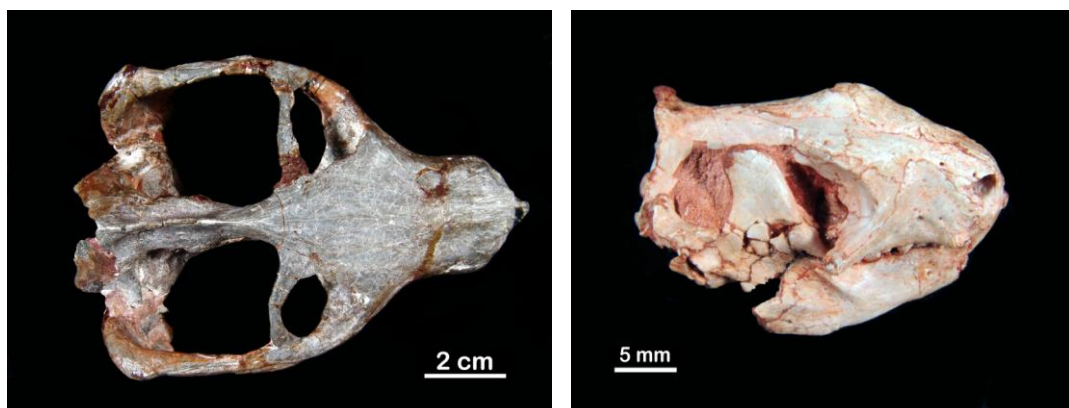
BARBERENA, 2000), sendo que o Gênero *Dinodontosaurus* dá nome à biozona mais basal de todo o pacote.



**Figura 4** – Fotos de dicinodontes que ocorrem na Supersequencia Santa Maria. À Esquerda, esqueleto completo de *Dinodontosaurus turpior*, da SSM I (Cenozona de *Dinodontosaurus*). À direita, crânio de *Jachaleria candelariensis*, da SSM II (cenozona de Riograndia), em vista lateral esquerda.

Os cinodontes são tetrápodes continentais que surgiram no final do Permiano e que fazem parte do grupo dos sinápsidos. Este grupo se caracteriza pelo desenvolvimento de características “mamalianas”, como a redução dos ossos pós-dentários e pela grande diferenciação dos dentes pós-caninos. Destaca-se que são fósseis encontrados em abundância em ambas as sequências aqui estudadas (SCHULTZ & LANGER, 2007), sendo que duas das Cenozonas (de *Santacruzodon* e de *Riograndia*) do pacote em questão são identificadas por nomes de táxons de cinodontes.

O registro dos cinodontes é espacialmente amplo, sendo encontrados em todos os continentes, exceto na Oceania, sendo sua representatividade maior na África do Sul e na América do Sul. A figura 5 mostra alguns cinodontes que ocorrem na Supersequencia Santa Maria.



**Figura 5** – Fotografia de dois cinodontes que ocorrem na Supersequencia Santa Maria. À esquerda, crânio de *Massetognathus ochagaviae*, da SSM I (Cenozona de *Dinodontosaurus*), em vista dorsal. À direita, crânio de *Riograndia guaibensis*, da SSM II (Cenozona de *Riograndia*) em vista lateral direita.

Os arcossauros representavam principalmente os grandes predadores quadrúpedes terrestres e os primeiros dinossauros, pequenos e bípedes. Incluíam também formas pequenas e semi-aquáticas (SCHULTZ & LANGER, 2007), como os proterocâmpsios. Os mais espetaculares exemplos de arcossauros presentes no Meso-Neotriássico do RS foram, sem dúvida, os rauissúquios, também chamados de “tecodontes”. A figura 6 ilustra alguns arcossauros que ocorrem na Supersequencia Santa Maria.



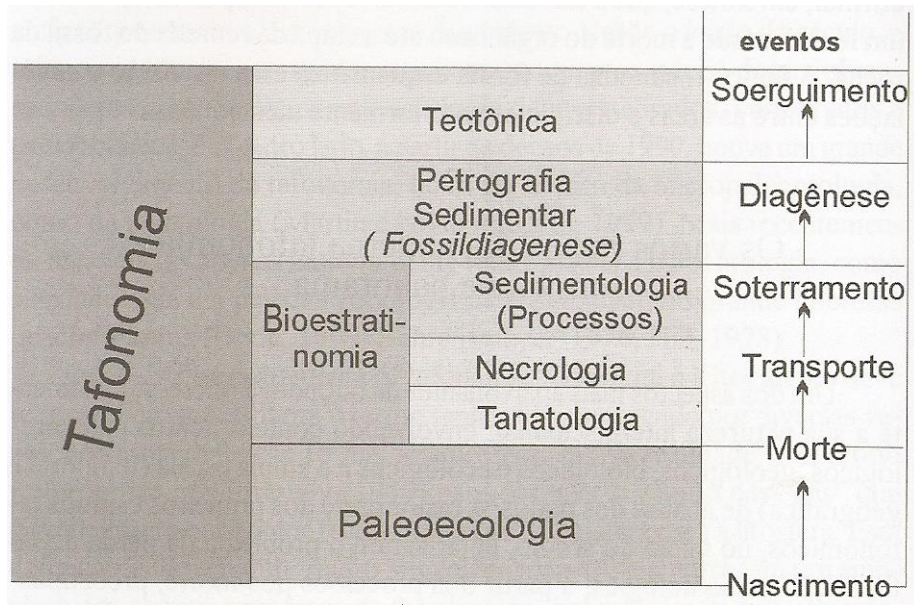
**Figura 6** - Fotografia de dois arcossauros que ocorrem na Supersequencia Santa Maria. À esquerda, crânio de *Prestosuchus chiniquensis* em vista lateral. À direita, esqueleto de *Guaibasaurus candelariensis*.

### 3.2 Processo de fossilização

A tafonomia é o estudo dos processos de preservação dos fósseis e de como eles afetam a informação no registro fossilífero, compreendendo duas amplas subdivisões: a bioestratigrafia e a diagênese dos fósseis (BEHRENSMEYER; KIDWELL, 1985). Na tafonomia os restos orgânicos são descritos como partículas sedimentares, sendo sujeitos aos mesmos processos de erosão, transporte e deposição, assim como aos processos diagenéticos, como compactação, cimentação e dissolução (fig.7) (HOLZ & SIMÕES, 2002).

A bioestratigrafia engloba a história sedimentar dos restos esqueléticos até o soterramento, como as causas da morte de um determinado organismo, sua decomposição, seu transporte e soterramento (HOLZ & SIMÕES, 2002).





**Figura 7-** Subdivisão dos processos englobados pela tafonomia. Fonte: Holz: Simões (2002).

O processo de fossilização, também conhecido como fossildiagenese, é a última parte do ciclo tafonômico sob o qual um elemento biogênico passa no processo de preservação.

Se o osso for preservado em meio aos processos de necrólise, desarticulação e transporte, e se for soterrado, passará para o ciclo geológico, onde ocorre a diagênese, que é o processo que transforma um depósito sedimentar em rocha. A diagênese é dividida em três fases (eo, meso e telodiagenese). A eodiagenese se processa em baixas profundidades e temperaturas, a mesodiagenese em profundidades de alguns quilômetros com temperaturas acima de 100°C e a telodiagenese durante o soerguimento e reexposição da rocha sedimentar (HOLZ & SIMÕES, 2002).

Estes processos físico-químicos que atuam nas rochas afetam também os materiais orgânicos contidos no depósito sedimentar, que sofrem uma série de transformações genericamente chamadas de fossilização. Segundo Mendes (1988), estes processos podem ser agrupados em três categorias básicas:

- a) Preservação total, incluindo tecidos moles, por congelamento, mumificação ou trapeamento em asfaltos naturais e resinas;
- b) preservação sem alteração dos restos esqueléticos, por processos de permineralização e incrustação;

c) preservação com alteração dos restos esqueléticos, por dissolução e formação de moldes e pseudomorfos, substituição, recristalização, carbonificação e concrecionamento.

Durante a diagênese, a compactação do sedimento adjacente pode gerar modificações morfológicas nos bioclastos, gerando fósseis comprimidos, achatados ou cizalhados (HOLZ; SIMÕES, 2002). Além da modificação na forma, a composição química é também alterada por processos como a dissolução e o neomorfismo de materiais contidos no bioclasto ou mesmo minerais precipitados durante a fossilização. Portanto, um osso que passou pelo processo de fossilização pode reter muito pouco de sua condição biológica original.

A diagênese pode envolver os processos de dissolução, precipitação, substituição de minerais, recristalização, crescimento de cristais e substituição iônica. As modificações químicas mais comuns incluem a dolomitização e a silicificação de esqueletos carbonáticos, substituição de esqueletos carbonáticos por pirita, hematita, siderita e outros minerais (HOLZ & SIMÕES, 2002).

Muitos processos podem ocorrer com os ossos durante o soterramento, antes mesmo do processo de preenchimento das cavidades ter tido início. Com o processo de decomposição o osso tende a perder toda sua porção inorgânica, e muito dessa perda está relacionada com o ataque por microorganismos. Infelizmente, é muito difícil reconhecer a ação de microorganismos em ossos muito superiores a 40 mil anos. O que é claro e observado em ossos mais recentes é que a atividade microbiana é muito importante. São os principais responsáveis pela perda de colágeno e aumento de porosidade (HEDGES, 2002). Em ossos mais antigos, e em climas quentes, existe um sistema de perda físico-química por variação de temperatura e hidrólise. A degradação do colágeno ocorre parte por meios não biogênicos, como citado acima, e parte pela atividade microbiológica na superfície do osso. A porcentagem do colágeno perdido está relacionada com o tamanho do osso. Por exemplo, ossos grandes, como os humanos perdem 15 a 30% de colágeno em um ano, enquanto ossos pequenos, como de pequenos roedores, perdem todo o colágeno ao mesmo tempo (PFRETSCHNER, 2004).

A forma mais simples de explicar a perda de apatita por dissolução é uma difusão hidrológicamente controlada. Solos com pH neutro normalmente têm concentrações de cálcio e fósforo muito próximas à saturação em relação à apatita, e isso torna as taxas de dissolução muito baixas. Portanto, a dissolução ocorre quando condições do meio mudam e se tornam

subsaturadas, devido a mudanças de pH ou, mais comumente, a uma recarga de água. Essas condições ocorrem onde há uma hidrologia ativa, próximo à superfície (onde a água da chuva ou da recarga do nível freático não está em equilíbrio com a apatita) ou em solos muito permeáveis, como os com concentrações elevadas de areia ou cascalho (PFRETSCHNER, 2004).

Os processos eodiagenéticos que ocorrem com o osso dependem das circunstâncias nas quais ele foi depositado. Em solos os ossos podem ser afetados por fungos e bactérias, e em climas áridos os ossos adquirem rachaduras (PFRETSCHNER; TÜTKEN, 2011). Este autor também discute a perda de água nos ossos pelo ressecamento gerando uma perda de volume que produz rachaduras de dissecação.

Os mecanismos primários da diagênese em materiais ósseos são: (i) precipitação de sais solúveis em água e separação de fases minerais, e.g. calcita, que precipita em pequenos canais e fraturas; (ii) trocas iônicas entre a solução do solo e os fosfatos de cálcio; e (iii) recristalização e maturação dos cristais envolvendo a conversão da hidroxiapatita microcristalina em uma apatita bem cristalizada (PATE; HUTTON; NORRISH, 1989).

A precipitação de vários sais e minerais secundários será dependente da disponibilidade de íons na solução do solo. Sais solúveis de Ca, Mg, Na, e K são comuns em áreas com precipitação escassa e alta evaporação. A baixa concentração de P em solos e o fornecimento específico de íons de fosfato por superfícies colóides, e.g. argilominerais e óxidos de ferro, combinam para produzir solos deficientes em fosfatos, o que pode acarretar na dissolução do osso.

Evidências experimentais indicam que elementos como  $Ba^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $CO_3^{2-}$  e  $F^-$  entram na superfície cristalina pela borda de hidratação. Observa-se que íons trivalentes existem como espécies altamente hidratadas, e.g.  $Fe(H_2O)_6^{3+}$  e que também participam do processo de fossilização. Interações iônicas com a solução do solo envolvem competição com uma grande quantidade de íons para ocupar os espaços no mineral ósseo. De qualquer maneira, devido à preservação em locais com solos ligeiramente ácidos ou alcalinos, íons monovalentes e divalentes devem ser a prioridade (PATE; HUTTON; NORRISH, 1989).

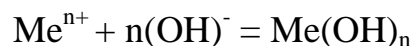
O processo de dissolução e recristalização é muito variável, dependendo de quais íons estão em solução, ou seja, dependente da composição da água que promoveria trocas iônicas entre a apatita e a solução do meio. Se não há saturação de íons a dissolução tende a alargar poros

(i.e. canais de *Havers*) nos ossos e, em caso contrário, pode haver condições de recristalização da apatita pré-existente e aumento dos cristálitos. Esses fatores são muito difíceis de observar e prever, devido à alta variabilidade de composição das águas subsuperficiais (HEDGES; MILLARD,1995).

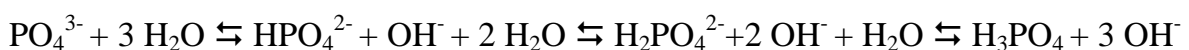
Poucos minerais preenchem as cavidades dos ossos, e em geral são carbonatos, sulfetos, óxidos e sulfatos, sendo calcita o mineral mais comum. Wings (2004) fez um estudo com as assembléias de fósseis da Inglaterra e de variados tipos de ambientes deposicionais, em idades ao longo do Mesozóico, estudando a mineralogia presente nos fósseis. Os minerais mais comuns descritos, além da apatita e suas variantes com Cl e CO<sub>3</sub>, são calcita, pirita, hematita, esfalerita, barita, siderita e gipsita.

Para entender os processos de formação dos minerais nos ossos durante o início da fossilização é necessário entender o ambiente químico do osso em decomposição. Devido à composição deste, o ambiente químico é caracterizado por possuir alto pH, entre 8 e 10, e, inicialmente, por ter um baixo potencial de oxidação (menor que -200mV) (PFRETSCHNER, 2004). Além do efeito do fosfato, a liberação de amônia durante a decomposição do colágeno contribui no aumento do pH. Quando a atividade microbológica de decomposição diminui, o potencial de oxidação aumenta rapidamente (-50 a 0 mV). Após o término da decomposição predominantemente biológica começa uma fase abiótica. Durante o este período o colágeno é gelatinizado, sendo este processo dependente do pH. Isto causa tensão no material inorgânico, que com o aumento da desidratação quebra. Quando isto ocorre, o processo de fossilização acelera por aumentar a porosidade e permeabilidade dos ossos, o que aumenta a influência do ambiente químico nas proximidades do osso. Desta maneira, a apatita fica com muitas superfícies de interação iônica, nas quais podem ocorrer substituições estruturais.

Íons metálicos em solução, quando entram em contato com o osso ou dentro de suas cavidades, encontram pH básico e acabam precipitando como hidróxidos.



Essa precipitação diminui a concentração de OH<sup>-</sup> em solução, diminuindo o pH. Com isso, uma pequena porção da apatita dissolve, recolocando o meio em condições alcalinas pela liberação de OH<sup>-</sup> (PFRETSCHNER, 2004).



Desta maneira, a precipitação dos minerais está diretamente ligada com a dissolução da apatita, e ela pode ser substituída durante a precipitação. Muitos dos hidróxidos de ferro que precipitam são, posteriormente, transformados em formas anidras, como por exemplo,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , que se transforma em  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematita) ou  $\text{FeOOH}$  (goethita). Os ossos fossilizados em águas bem oxigenadas ou ambientes áridos apresentam um recobrimento vermelho típico, causado pela hematita (PFRETZSCHER, 2001). Óxidos de manganês, como a pirolusita ( $\text{MnO}_2$ ), também precipitam em ossos durante o processo de fossilização. Devido à abundância do íon  $\text{Mn}^{2+}$  em rios e na água subterrânea, esses minerais são mais comuns em ossos de depósitos terrestres do que nos marinhos.

Às vezes as soluções oxidantes alteram minerais previamente precipitados, como a pirita. A oxidação da pirita para hematita gera ácido sulfúrico, e esse processo pode ser reconhecido pela dissolução das fases minerais no entorno da pirita hematitizada.

Segundo Person *et al.* (1995), a idade dos ossos não tem relação com o aumento da cristalinidade da apatita nos ossos, sendo as condições tafonômicas o principal agente modificador da cristalinidade. Considerando que as mesmas condições de cristalinidade foram encontradas em ossos arqueológicos e paleontológicos, isso indica que a modificação na estrutura da hidroxi-apatita ocorre nos primeiros estágios da diagênese.

Para Piepenbrink (1989), existem três maneiras de processos químicos inorgânicos alterarem o osso. A primeira pode ser descrita como uma reação de equilíbrio entre a solução do solo e a hidroxiapatita, na qual normalmente ocorrem as seguintes substituições diadóquicas: (i) substituição do cálcio por estrôncio, urânio ou elementos terras raras; (ii) substituição do fosfato ( $\text{PO}_4$ ) por silicato ( $\text{SiO}_4$ ) ou carbonato ( $\text{CO}_3$ ); (iii) hidroxila por flúor, cloro ou carbonato ( $\text{CO}_3$ ). Em princípio estas substituições não afetam a integridade da estrutura do osso, não sendo identificáveis em análises ao microscópio óptico.

A segunda é a alteração devida à dissolução da hidroxiapatita, com consequente substituição isomórfica ou heteromórfica do osso, dependendo do pH do solo. A substituição isomórfica também é denominada de pseudomorfose. Por exemplo, a substituição de apatita por brushita pode ser acompanhada por uma desintegração estrutural, devido ao tamanho cristalino da brushita ser maior do que o da apatita. Esse processo promove a quebra dos tecidos ósseos e a dissociação dos ósteons. A terceira maneira é a combinação de substituições heteroiônicas e a recristalização heteromórfica, que é a mudança de forma nos cristais de apatita durante a recristalização (PIEPENBRINK, 1989).

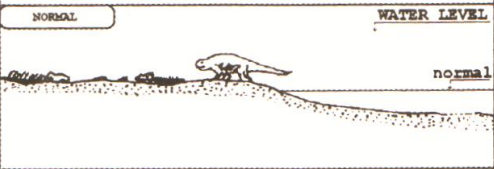
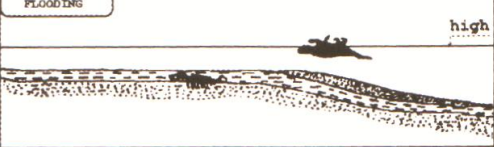

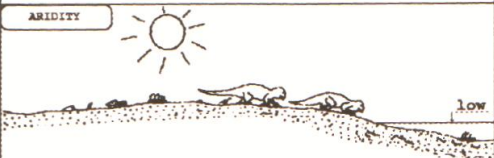
A discussão sobre o aumento da cristalinidade dos ossos com o tempo está presente em vários artigos. Mudanças químicas, como a entrada de  $F^-$  e  $CO_3^{2-}$ , afetam a cristalinidade da apatita. Em ossos com menos de 40 mil anos de idade a perda de colágeno é essencial para a mudança de cristalinidade, pois o colágeno estabiliza a fase mineral e impede mudanças (HEDGES, 2002). Assim, só podem ser consideradas mudanças substanciais se não há mais colágeno no osso. Piga *et al.* (2011) observam que não há uma recristalização homogênea ao longo do tempo geológico, sendo que ossos com menor idade podem ter cristálitos maiores que ossos com idades maiores. Portanto, é mais provável que a cristalinidade da apatita em ossos fósseis seja função do ambiente geoquímico no qual ele está inserido.

Os processos geoquímicos que alteram o osso podem também ser cíclicos, principalmente no caso de retrabalhamento ou, em casos de fossildiagênese mais superficial, ou devido às mudanças do nível freático. Desta maneira, alguns autores descreveram a evolução da diagênese e dos processos geoquímicos que ocorreram como os ossos com base nos minerais presentes no fóssil. Clarke (2004) propõe a análise da história diagenética, com toda a mineralogia presente, e a representação através de “Minstrats” ou “Mineral Stratigraphic Column” e trajetórias geoquímicas para o estudo do processo de fossilização.

Para a Supersequencia Santa Maria, Holz e Barberena (1994) foram os primeiros a analisar tafonomicamente os fósseis, dividindo em quatro classes tafonômicas com diferentes graus de transporte. Os autores propõem a presença de carcaças rapidamente soterradas e de carcaças que ficaram muito tempo expostas ao intemperismo, com poucas evidências de transporte seletivo. O modelo proposto é de dois modos distintos de morte: um catastrófico e outro “atricional”, sendo o último o modo normal de morte dos animais, podendo ser preservados ou não, dependendo do tempo de exposição posterior à morte e ligado à ciclicidade climática das enchentes do período em questão durante a fossilização (fig. 8).

Holz e Schultz (1998) descreveram a mineralogia presente nos ossos para explicar a alteração pós-soterramento dos ossos, que são frequentemente inchados e cobertos por concreções carbonáticas. A calcita e a hematita são os minerais que preenchem as cavidades e canais de *Havers* desses ossos. Esses autores também descreveram a deformação causada pela expansão dos ossos, tendo como causa o crescimento deslocante da calcita, e isso acabou por invalidar algumas espécies propostas somente com base nas proporções distintas entre ossos. Estes pesquisadores também propõem que a permineralização ocorre em profundidades baixas, em condições eodiagenéticas, na zona vadosa, e com alternância de estações secas e úmidas. Esta

alternância geraria um registro fóssil bastante fragmentado, pela alternância de períodos favoráveis e desfavoráveis para a preservação (HOLZ; SOUTO-RIBEIRO, 2000).

PALEOENVIRONMENTAL SITUATION	SUBAQUEOUS SEDIMENTATION	TAPHONOMIC EFFECT
 <p>NORMAL</p> <p>WATER LEVEL</p> <p>normal</p>	NOT SIGNIFICANT (EOLIAN?)	SCATTERING AND DECAYING OF BONE ELEMENTS, WITH LITTLE OR NO BURIAL  PERHAPS LOCAL EOLIAN REWORKING AND BURIAL
 <p>FLOODING</p> <p>high</p>	SIGNIFICANT INFLUX OF FINE SAND, SILT AND CLAY	BURIAL OF ENTIRE CARCASSES AND OF ISOLATED ELEMENTS PRODUCED PRIOR TO FLOOD EVENT  ENTIRE CARCASSES PRESERVE WHEN GROUNDING AFTER A SHORT DRIFTING PERIOD
 <p>NORMAL</p> <p>normal</p>	NOT SIGNIFICANT (EOLIAN?)	SCATTERING AND DECAYING CARCASSES VICTIMS OF THE FLOOD EVENT AND NOT BURIED  NO SIGNIFICANT BURIAL, SOME LOCAL EOLIAN REWORKING AND BURIAL
 <p>ARIDITY</p> <p>low</p>	NOT SIGNIFICANT (INCREASED EOLIAN ACTIVITY)	INTENSE SCATTERING/DECAYING OF SKELETAL ELEMENTS, LITTLE OR NO BURIAL  INCREASED EOLIAN ACTIVITY  FORMATION OF CALICHE HORIZONS

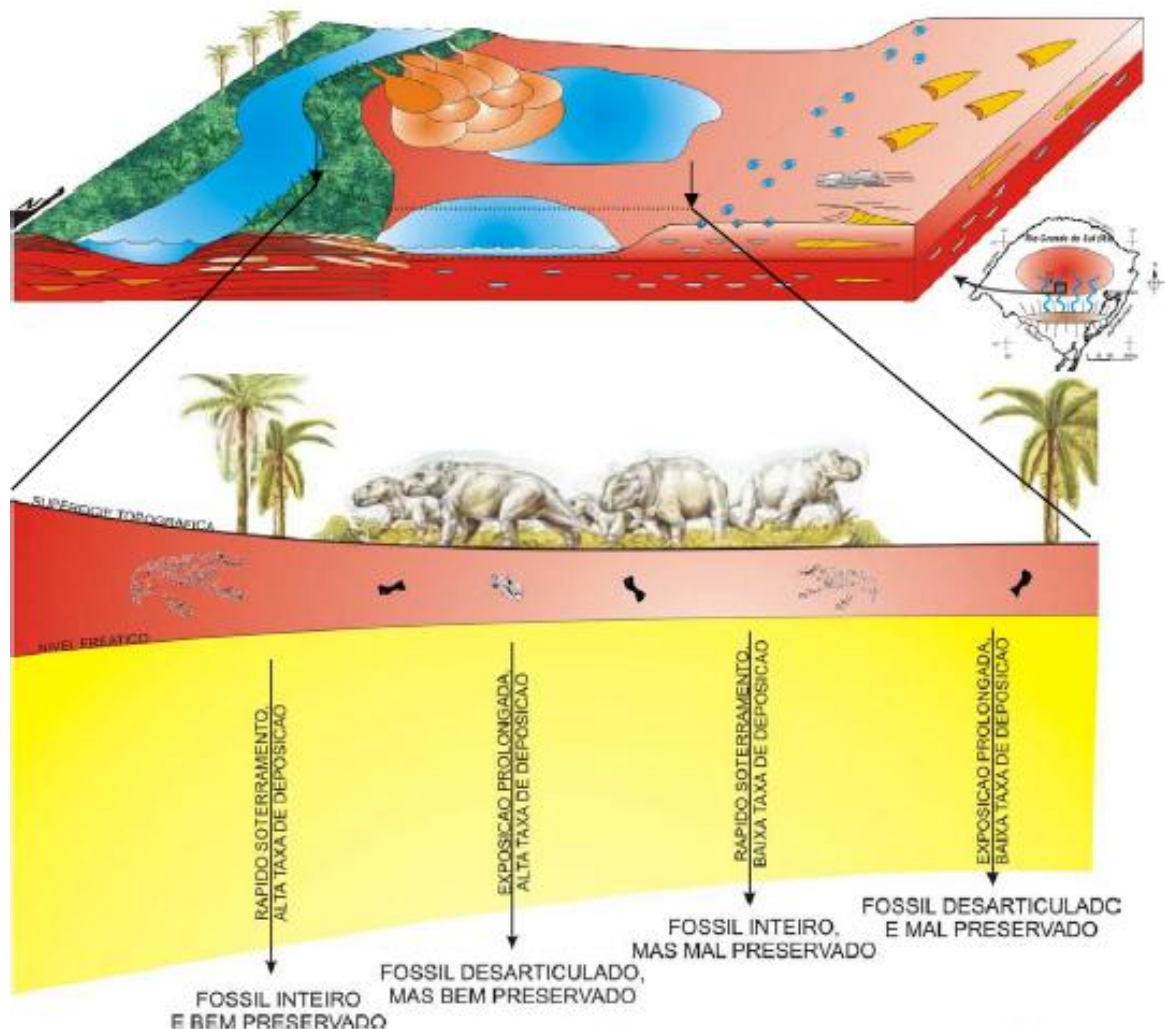
**Figura 8** - Modelo tafonômico para a SSMI e base da SSMII da Fm. Santa Maria.  
Fonte: Holz; Barberena (1994).

Da Rosa *et al.* (2004) relacionam o processo de preservação dos fósseis às paleoalterações encontradas nas Sequências Santa Maria I e II, devido às feições mineralógicas semelhantes. Da Rosa (2005) correlacionou as paleoalterações encontradas junto com os fósseis e suas relações com as fácies deposicionais. Segundo ele, a preservação dos vertebrados fósseis nas planícies de inundação triássicas parece estar ligada a dois controles principais: a taxa de sedimentação e o grau de exposição. Uma taxa de sedimentação alta controla um grau de preservação alto (= soterramento rápido); por outro lado, uma baixa taxa de sedimentação está ligada a baixo grau de preservação. Já o tempo de exposição (maior ou menor), promove a desarticulação das carcaças ou permite manter uma conexão anatômica. Analisando os processos de carbonatação com relação à distância dos canais, Da Rosa (2005) propõe que aqueles ocorrem em posições mais distantes dos canais, onde a taxa de sedimentação é menor. Em áreas próximas ao canal, há deposição mais frequente, com menor grau de exposição e um



nível freático baixo, levando a uma melhor preservação; em áreas mais afastadas, com uma superfície topográfica rebaixada e um nível freático mais alto, há pior preservação (fig. 9).

Reichel *et al.* (2005) abordam diageneticamente o problema da preservação dos fósseis pela primeira vez, ao estudar a Cenozona de *Santacruzodon* por meio de análises petrográficas por microscopia óptica e eletrônica, análises semi-quantitativas por EDS e por difração de raios X. Estes autores descrevem uma particularidade diagnética desta cenozona, que é a presença de calcedônia, além dos minerais mais comuns (calcita e hematita) descritos por Holz e Schultz (1998). Além disso, identificam que a hidroxiapatita contida em ossos frescos se torna fluorapatita durante a diagênese, pela troca do  $\text{OH}^-$  pelo  $\text{F}^-$ .



**Figura 9** – Desenho esquemático mostrando as relações dos processos de preservação de vertebrados com o tempo de exposição em planície de inundação, progressivamente mais distante dos canais principais. Fonte: Da Rosa (2005).

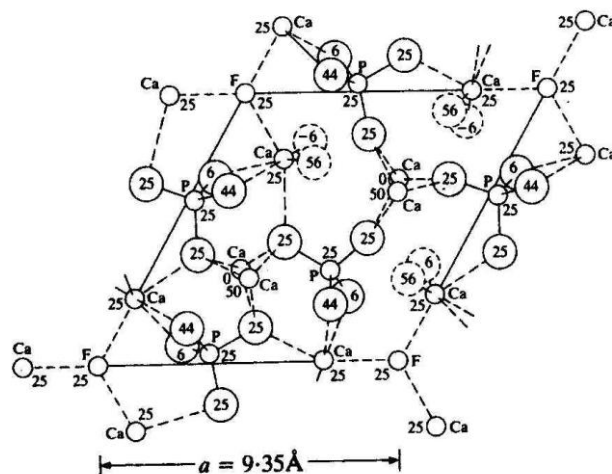
### 3.3. Apatita



A apatita (do grego *απατω* [apatao]: fraude ou enganar) é um dos minerais não silicatados mais abundantes na crosta, e é o mineral de minério dos depósitos fosfáticos explorados no mundo para uso na agricultura e na indústria alimentar. A apatita pode ser de origem ígnea ou sedimentar, sendo o mineral fosfático mais abundante. Podem ocorrer também fosfatos decorrentes de acumulação orgânica, como o guano, porém os tipos ígneos e sedimentares são os mais abundantes. A maior parte do fosfato lavrado no mundo vem de fosforitos marinhos, porém, no Brasil são provenientes de complexos alcalinos-carbonatíficos (TOLEDO; PEREIRA, 2001).

A apatita, embora sendo freqüentemente um mineral acessório, representa a principal fonte de fósforo para os processos biológicos, pedogenéticos e sedimentares.

A estrutura da apatita foi detalhada por Mehmel (1930) e por Narayszabo (1930) (*apud* TOLEDO; PEREIRA, 2001) e cristaliza no sistema hexagonal, grupo espacial  $P6_3/m$ . Segundo Slansky (1980), a apatita apresenta dois planos de simetria paralelos à face (001) e tetraedros de  $PO_4$  associados às colunas Ca-O, formando uma estrutura em colmeia. Perpendicularmente ao plano (001) há dois tipos de canais; o primeiro corresponde aos eixos ternários da estrutura e são rodeados por íons  $Ca^{2+}$  coordenados a 9 átomos de oxigênio. O outro é formado por eixos helicoidais, rodeados por íons  $Ca^{2+}$  coordenados a 7 átomos de oxigênio (fig. 9). Isto resulta em uma malha elementar correspondente a um prisma reto de base losangular. Observa-se que as diferentes dimensões dos ânions monovalentes levam às variações nos parâmetros da malha (DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 1992).



**Figura 10** - Estrutura atômica da apatita. Fonte: Deer; Howie; Zussman (1992).

As substituições químicas possíveis são muito variadas, e têm sido estudadas em materiais naturais de diversas procedências e também em materiais sintéticos. São possíveis substituições nos sítios do  $\text{Ca}^{2+}$ , do ânion  $\text{PO}_4^{3-}$  e nos ânions monovalentes existentes nos canais, conforme pode ser verificado em Toledo & Pereira (2001).

A composição da apatita depende do meio de formação e é também influenciada pela necessidade de compensação de cargas quando ocorrem substituições de íons de carga diferente em relação à apatita ideal. Isso resulta em diferenças nas propriedades físicas, como densidade, índice de refração, birrefringência, suscetibilidade magnética, solubilidade, entre outros.

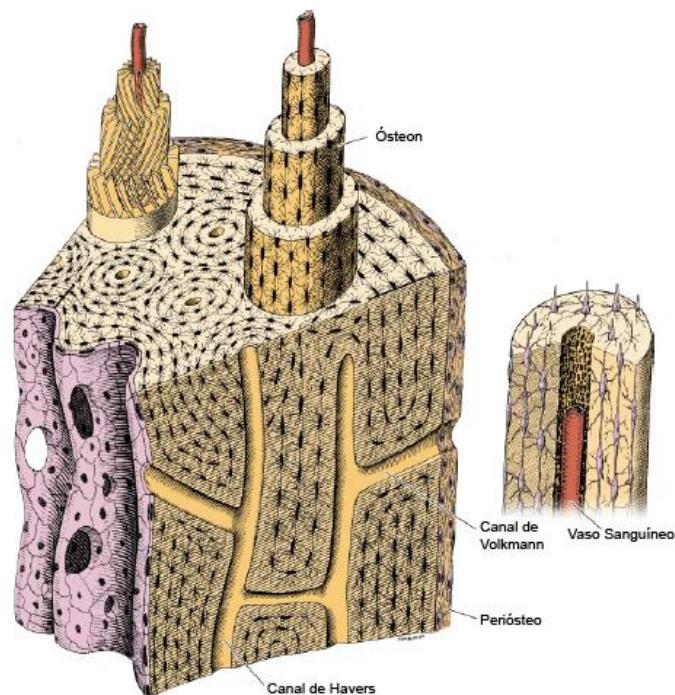
O conteúdo aniônico do sítio monovalente, ocupado por  $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$  ou  $\text{Cl}^-$  define três tipos básicos de apatita, e que não ocorrem na natureza de forma pura. O sítio do ânion fosfato também pode ser parcialmente ocupado por outros ânions, como o  $\text{CO}_3^{2-}$ . O conteúdo aniônico também determina diferenças no seu comportamento físico e químico, principalmente na densidade e solubilidade. Os principais “materiais apatíticos” de ocorrência natural, além de combinações destes tipos, em combinações muito variadas, são:

- Fluorapatita  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  – Ocorre principalmente como apatita de origem ígnea, com substituições de  $\text{F}^-$  por  $\text{OH}^-$ , e com teores variados de  $\text{CO}_3^{2-}$  substituindo  $\text{PO}_4^{3-}$ , que são menores em apatitas sedimentares.
- Hidroxiapatita  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  – Ocorre tipicamente na alteração supérgena de materiais como o guano e, junto com carbonato hidroxiapatita, constitui a matéria mineral de ossos e dentes.
- Cloroapatita  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$  – Menos comum que as outras variedades; pode ocorrer em rochas ígneas básicas, e em rochas afetadas por metassomatismo com cloro e, ainda, em alguns ambientes sedimentares.
- Carbonato fluorapatita  $(\text{Ca},\text{Na}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_6(\text{F}, \text{OH})_2$  – Típica de ambientes sedimentares, com  $\text{F}^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  maior que 1% em peso.
- Carbonato hidroxiapatita  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_6(\text{OH})_2$  – Ocorre principalmente como a matéria mineral de ossos e dentes fósseis e atuais.

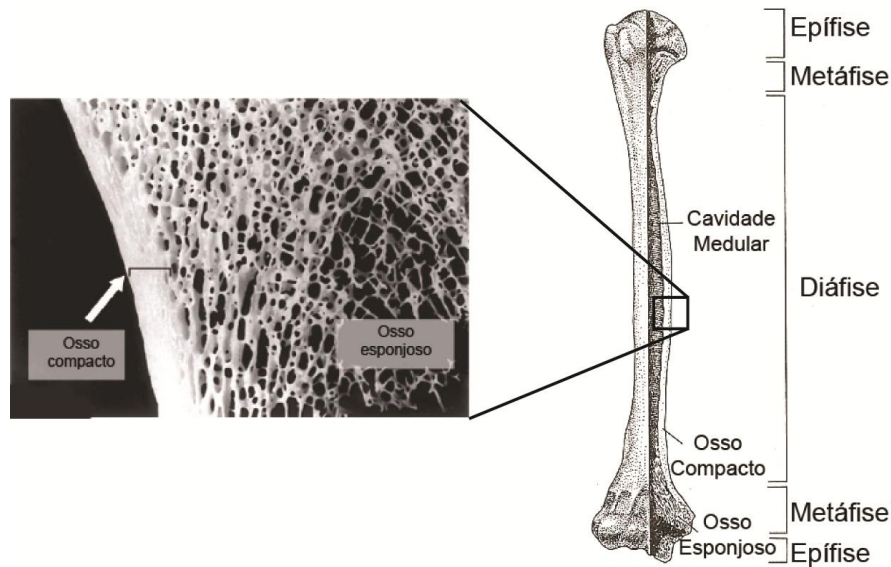
Os tecidos mineralizados ou calcificados em sistemas biológicos são compostos por uma fase orgânica e outra inorgânica ou mineral. Nos invertebrados a porção mineral é composta por calcita, aragonita ou ambos. Nos vertebrados, a fase inorgânica consiste em um ou mais tipos de minerais fosfáticos, sendo em geral apatita (LEGEROS; LEGEROS, 1984).

O osso é um tecido especializado no qual fosfato de cálcio (apatita) e outros sais orgânicos são depositados na matriz. Em muitos vertebrados, esses sais orgânicos são organizados em uma unidade regular e altamente ordenada conhecida como ósteon. Cada ósteon é uma série de anéis concêntricos ordenados, compostos por camadas de células e matriz óssea em volta de um canal central, onde os vasos sanguíneos e nervos passam. Os canais de Volkmann, que cortam transversalmente os ósteons, interconectam os vasos sanguíneos (fig. 10) (KARDONG, 2002).

Apesar de existirem várias classificações de ossos, visualmente são classificados em dois tipos distintos: osso esponjoso, que é poroso, e osso compacto, que parece denso a olho nu. Um osso longo também possui várias subdivisões: as duas epífises, onde ocorrem as articulações de um osso no outro, e a diáfise, que é porção entre as epífises onde passa a cavidade medular (fig. 11).



**Figura 11** - Desenho esquemático da estrutura interna do osso, com os canais de Havers e de Volkmann. Fonte: Junqueira; Carneiro (2005).



**Figura 12-** Imagem dos diferentes tipos de osso e de suas porções. Fonte: Junqueira; Carneiro (2005).

Na formação dos ossos, a matriz orgânica, que é formada por colágeno, se deposita primeiro em meio extracelular, e é depois infundida com apatita. As principais características da apatita óssea são a imperfeição química e cristalina, que a torna um material reativo perfeito para as reabsorções e redeposições dos ossos. Assim ocorre a combinação das frações biológica e mineral, que possui a resistência necessária para a sustentação do esqueleto.

A apatita encontrada geralmente em ossos, dentes e no esmalte é a forma simplificada de hidroxiapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), como dito anteriormente. Entretanto, muitos substituintes são encontrados, tanto em materiais ósseos e dentários recentes quanto em fósseis, ao ponto de serem referidas como hidroxiapatitas impuras. As variedades de apatita biológica são microcristalinas, com composições variáveis e heterogêneas, o que causa dificuldades em seu estudo. Alguns dos problemas mais importantes são a não estequiometria, devida às impurezas e a coexistência com formas não cristalinas.

A hidroxiapatita é um mineral relativamente insolúvel em pH alto, mas a solubilidade aumenta à medida que o pH é reduzido para 6,5 e aumenta rapidamente em pH abaixo de 6.

Como semelhança, todas as variedades contêm carbonato em quantidades variáveis como substituinte do fosfato, mas diferem no tamanho da célula unitária, nas formas e em outras propriedades físico-químicas, como estabilidade termal e a resistência à dissolução. Por

exemplo, a apatita encontrada no esmalte tem o cristálito muito maior que o existente na dentina e nos ossos. A figura 12 mostra algumas das impurezas encontradas nas variedades de apatita. Algumas impurezas afetam a cristalinidade, morfologia e parâmetros cristalinos e, conseqüentemente, mudam as propriedades dos tecidos formados. O efeito de alguns substituintes da apatita será apresentado a seguir.

Sítio A (Ca)	Sítio X (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	Canais (F <sup>-</sup> )
Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , U <sup>4+</sup> , U <sup>6+</sup> , K <sup>+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , TR <sup>2+</sup> , TR <sup>3+</sup> , Y <sup>3+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Be <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Sc <sup>3+</sup> , Bi <sup>3+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> , VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , AlO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ; mais raramente, ânions de Nb, Ge, Se e Zr	OH <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Br <sup>-</sup> e I <sup>-</sup>

**Figura 13** - Impurezas comumente encontradas em diferentes variedades de apatita. Fonte: Toledo; Pereira (2001).

Carbonato: A incorporação de carbonato na estrutura da apatita causa a redução do cristálito, muda o hábito de agulhas para prismas, causa contração no eixo cristalográfico a e promove a expansão no eixo cristalográfico c, quando comparada a uma apatita sem carbonato, além de aumentar a solubilidade. Legeros *et al.* (1968) afirmam que a presença de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> na estrutura diminui a dimensão do cristalito de apatita carbonatada, acarreta o aumento da superfície específica e aumenta a velocidade de dissolução de íons. O carbonato pode estar dentro da estrutura cristalina ou apenas adsorvido na superfície. Este ânion pode ocupar tanto a posição do PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> como a posição do F<sup>-</sup> ou OH<sup>-</sup>, ou estar presente nos canais, podendo então haver dois tipos de apatita carbonatada. Tipo A, onde o íon carbonato substitui os íons dos canais e tipo B, onde ele substitui o íon fosfato (ELLIOTT *et al.*, 1985). Substituições do tipo A são mais comuns em apatitas biológicas ou sintetizadas sob condições específicas, enquanto as do tipo B ocorrem nas variedades minerais. No caso da presença de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, em apatitas biológicas, Wilson *et al.* (1999) demonstraram, em tecido dental humano, que ambos os tipos de substituições ocorrem. Para Binder e Troll (1989) existe uma correlação negativa entre CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e positiva entre o conteúdo de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e o excesso molar da soma dos íons monovalentes. Desta maneira a substituição parcial do P por C resulta em variações do eixo a.

Em ossos, grande parte do carbonato contido na apatita está na sua superfície do cristal, facilmente disponível para trocas superficiais. Considerando apenas o efeito do carbonato, a diferença em cristalinidade entre osso, esmalte e dentina poderia ser explicada em parte pelo conteúdo de carbonato. A apatita com menos carbonato tem uma melhor cristalinidade do que

a com maior conteúdo. A presença de carbonato também favorece a dissolução do cristal. Legeros e Legeros (1984) registraram que a incorporação de  $\text{CO}_3^{2-}$  na estrutura afeta suas propriedades, causando redução do tamanho dos cristais, evolução na sua forma, passando de agulhas e bastonetes para cristais axiais, causando instabilidade química.

Flúor: As variedades de apatita com F, idealizadas como  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , são os tipos mais abundantes de apatita mineral e contêm carbonato na maioria dos casos. Em tecidos a substituição de  $\text{OH}^-$  por  $\text{F}^-$  ocorre pela reação de flúor ingerido no esmalte ou osso.  $\text{F}^-$  é o ânion mais comum no sítio monovalente, sendo que sua incorporação aumenta o tamanho da célula unitária e a estabilidade da estrutura da apatita, além de causar a contração do eixo *a* e pouca alteração na dimensão do eixo *c*. Este ânion pode ser encontrado em excesso estequiométrico, o que está provavelmente ligado à compensação de cargas necessárias pela substituição de  $\text{PO}_4$  por  $\text{CO}_3$ . Segundo Altschuler (1973), íons  $\text{F}^-$  podem acompanhar os íons  $\text{CO}_3^{2-}$  na substituição, mantendo a neutralidade. Independente do excesso estequiométrico de flúor, parece claro que este ânion desempenha um papel fundamental para o balanço de cargas quando da carbonatação da apatita (TOLEDO; PEREIRA, 2001). A assimilação de  $\text{F}^-$  em tecidos ósseos, aumenta o grau de cristalinidade e diminui o grau de tensão interna devido ao aumento da estabilidade da estrutura.

Cloro: A substituição de  $\text{Cl}^-$  por  $\text{OH}^-$  resulta na expansão do eixo *a* e na contração do eixo *c*. Nenhuma mudança foi notada em relação à cristalinidade como consequência dessa substituição. O arranjo atômico das Cl apatitas em comparação com as OH e F apatitas e seu maior volume de célula unitária sugere que o Cl contribui para a instabilidade da estrutura e de suas propriedades.

Sódio e Magnésio: A presença de  $\text{Mg}^{2+}$  em solução impede o crescimento cristalino e promove a formação de variedades com cristalinidade menor. Com um alta razão Mg/Ca na solução, fosfatos cálcio-magnesianos amorfos se formam.

Estrôncio: Entre os elementos que podem ocupar o sítio do Ca, o  $\text{Sr}^{2+}$  substituindo cálcio da apatita causa a expansão dos eixos cristalográficos *a* e *c*. Em ossos e dentes, o estrôncio é considerado um dos menores constituintes ou “impurezas”. Nos ossos, a presença de Sr está relacionada com menor solubilidade.

Substituições casadas ou duplas: A entrada de  $\text{Na}^+$  em apatitas biológicas pode ser combinada com a entrada de  $\text{CO}_3$  ou  $\text{HPO}_4$ . Variedades de apatita com alto conteúdo de  $\text{CO}_3$  também têm

alto conteúdo de Na. A substituição casada de diferentes íons causa efeitos aditivos ou conflitantes nas propriedades físico-químicas da apatita, incluindo parâmetros cristalinos, cristalinidade e estabilidade térmica ou química. A presença de algumas impurezas contribui ou não para a estabilidade, que é propícia a maior ou menor suscetibilidade à dissolução ácida dos tecidos ósseos. A presença de  $\text{CO}_3$  causa instabilidade, enquanto que o F aumenta a estabilidade. Quando F e  $\text{CO}_3$  estão presentes o efeito estabilizante do F é muito mais importante que o efeito oposto promovido pelo  $\text{CO}_3$ .

O cálcio das posições pode ocupar duas posições diferentes na estrutura da apatita em coordenações VII e IX, sendo denominados de Ca1 e Ca2, que podem ser substituídos por  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{U}^{4+}$ ,  $\text{U}^{6+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{ETR}^{2+}$ ,  $\text{ETR}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$  e ainda outros. Os íons com raios maiores ocupam mais facilmente as posições com número de coordenação IX. As substituições catiônicas ocorrem não apenas em função das disponibilidades e condições do ambiente de formação, mas também em função de compensação de cargas pelas substituições aniônicas. Muitos dos artigos publicados dão maior importância às substituições aniônicas, citando as substituições catiônicas apenas como mecanismos de compensação de cargas em função daquelas substituições.

O tamanho e a forma dos cristais de apatita óssea podem ser medidos por observação direta em um microscópio eletrônico de transmissão ou por cálculo indireto, utilizando a difração de raios X. Os cristais de apatita óssea são normalmente descritos como plataformas, com sua maior dimensão com média de 250-350 Å e espessura de 25-50 Å (POSNER *et al.*, 1984).

A alteração da apatita pode ser considerada sobre dois aspectos principais: a modificação de sua composição antes da dissolução e o destino do P e demais elementos constituintes da estrutura original após a dissolução total, com a eventual neoformação de outros fosfatos. A evolução na superfície dos fosfatos primários, com lixiviação ou fixação do fósforo e a subsequente neoformação de estruturas supérgenas depende das condições locais, que incluem aspectos climáticos e topográficos, além de características texturais, estruturais, mineralógicas e geoquímicas da rocha e as características do osso original. As condições físico-químicas do meio determinam o comportamento dinâmico do fósforo.

Observa-se, ainda, que o estudo da apatita biológica em seus aspectos químicos, físicos e composicionais é de grande importância para tratamento de doenças relacionadas aos ossos, e a maior parte dos trabalhos que tratam desse assunto tem esse objetivo. A maioria deles trata de ossos em tempo arqueológico, mas, com o desenvolvimento de novas técnicas, atualmente

é possível obter informações sobre a composição e as propriedades físicas de ossos mais antigos. Com isso, é possível estudar a história tafonômica de os ossos fossilizados em outros momentos da história geológica.

#### 4. Referências

ANDREIS R.R., BOSSI, G.E. AND MONTARDO, D.K. 1980. O Grupo Rosário do Sul (Triássico) no Rio Grande do Sul. **Congresso Brasileiro de Geologia**, 31, Balneário de Camboriú, Anais, v. 2, p. 659-673.

ALTSCHULER, Z. S.1973. The withering of phosphate deposits - Geochemical and environmental aspects. In: GRIFFITH, E.J.; BEETON, A.; SPENCER, J.M.; MITCHELL, D.T. (Ed.) **Environmental phosphorous handbook**. John Wiley & Sons. p. 33-95.

BARBERENA, M.C. 1977. Bioestratigrafia preliminar da Formação Santa Maria. **Pesquisas**, Porto Alegre, v.7, pp. 111-129.

BARBERENA, M. C.; DORNELLES, J. E. F. 2000. Cynodontia. In: HOLZ, M.; DE ROS, L. F. (Eds.). **Paleontologia do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: CIGO/UFRGS Editora. p. 315-343.

BEHRENSMEYER, A. K.; KIDWELL, S. M. 1985. Taphonomy's contributions to paleobiology. **Paleobiology**, v.11, p. 105-109.

BERTONI-MACHADO, C.; HOLZ, M. 2006. Biogenic Fossil Concentration in Fluvial Settings: an Example of a Cynodont Taphocoenosis from the Middle Triassic of Southern Brazil. **Revista Brasileira de Paleontologia**, v. 9, p. 273-282.

BINDER, G.; TROLL, G. 1989. Coupled anion substitution in natural carbon-bearing apatites. **Contributions on Mineralogy and Petrology**, v.101, p. 394-401.

CLARKE, J., 2004. A mineralogical method to determine cyclicity in the taphonomic and diagenetic history of fossilized bones. **Lethaia**, Oslo, v.37, p. 281-284.

DA ROSA, A. A. S.; PIMENTEL, N. L. ; FACCINI, U. F. 2004. Paleoalterações e carbonatos em depósitos aluviais na região de Santa Maria, Triássico Médio a Superior do sul do Brasil. **Pesquisas em Geociências**, Porto Alegre, v. 31, n. 1, p. 3-16.

DA ROSA, Á.A.S. 2005. **Paleoalterações em Depósitos Sedimentares de Planícies Aluviais do Triássico Médio a Superior do Sul do Brasil: Caracterização, Análise Estratigráfica e Preservação Fossilífera**. Tese (Doutorado em Geociências), Universidade do Vale do Rio dos Sinos, 2005.



DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. 1992. **Minerais Constituintes das Rochas - Uma Introdução**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 727p.

ELLIOTT, J.C.; HOLCOMB, D.W.; YOUNG, R.A. 1985. Infrared determination of the degree of substitution of hydroxyl by carbonate ions in human dental enamel. **Calcified Tissue International**, v. 37, p.372-375.

HEDGES, R. E. M., 2002. Bone diagenesis: an overview of the process. **Achaeometry**, v. 44, p. 319-328.

HEDGES, R. E. M.; MILLARD, A. R., 1995. Bones and groundwater: Towards the modeling of diagenetic process. **Journal of Achealogical Science**, v. 22, p. 155-164.

HOLZ, M.; BARBERENA, M. C., 1994. Taphonomy of the south Brazilian Triassic paleoherpetofauna: patterns of death, transport and burial. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, Amsterdam, v. 107, p. 179-197.

HOLZ, M.; SOUTO RIBEIRO, A., 2000. Taphonomy of the South-Brazilian Triassic vertebrates. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 30, p. 491-494.

HOLZ, M.; SCHULTZ, C.L. 1998. Taphonomy of the South Brazilian Triassic herpetofauna: fossilization mode and implications for morphological studies. **Lethaia**, Oslo, v. 31, p. 335-345.

HOLZ, M.; SIMÕES, M.G. 2002. **Elementos Fundamentais de Tafonomia**. 1ª ed. Porto Alegre:Editora da Universidade/ UFRGS, 231 p.

HUENE, F. 1936. **Die fossilen Reptilien des südamerikanischen Gondwanalandes. Ergebnisse der Sauriergrabungen in Südbrasilien 1928–29**. Lieferung 2. Tübingen: Verlag Franz F. Heine, p. 93–159.

JUNQUEIRA, L. C.; CARNEIRO, J. 2005. **Basic Histology**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan Editora. 520p.

KARDONG, K. V. 2002. **Vertebrates: comparative anatomy, function, evolution**. 3ªed. New York: McGraw-Hill Editora. 762p.

LANGER, M. C.; SCHULTZ, C. L. 2000. Rincossauros: herbívoros cosmopolitas do Triássico. In: HOLZ, M.; DE ROS, L. F. (Eds.). **Paleontologia do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: CIGO/UFRGS Editora. p. 244-270.

LEGEROS, R.; LEGEROS, J. P. 1984. Phosphate minerals in human tissues. In: NRIAGU, J.O.; MOORE, P. B. (Ed.) **Phosphate Minerals**. Springer Verlag. p. 351-385.

LEGEROS, R. *et al.*1968. Carbonate substitution in the apatite structure. Colloque International sur les phosphates minéraux solides, 1967, Toulouse. **Bulletin de la Société Chimique de France**, número especial, p.1712-1718.

- MENDES, J. C. 1988. **Paleontologia básica**. São Paulo: T.A. Queiroz Editora e Editora da Universidade de São Paulo. 368p.
- PATE, F.D.; HUTTON, J. T.; NORRISH, K., 1989. Ionic exchange between soil solution and bone: toward a predictive model. **Applied Geochemistry**, v.4, p.303-316.
- PERSON, A. *et al.* 1995. Diagenetic evolution of bone phosphate: an X-ray diffractometry analysis. **Journal of Archaeological Science**, v. 22, p.211-221.
- PIEPENBRINK, H., 1989. Examples of chemical changes during fossilization. **Applied Geochemistry**, v.4, p. 273-280.
- PIGA, G. *et al.* 2011. A multi-technique approach by XRD, XRF, FT-IR to characterize the diagenesis of dinosaur bones from Spain. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, Amsterdam, v. 310, p. 92-107.
- PFRETZSCHER, H.-U. 2001. Iron oxides in fossil bone. **Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie-Abhandlungen**, v. 220, p.417-429.
- PFRETZSCHER, H.-U. 2004. Fossilization of Haversian bone on aquatic environments. **Comptes Rendus Palevol**, v.3, p. 605-616.
- PFRETZSCHER, H.-U.; TÜTKEN, T., 2011. Rolling bones: Taphonomy of Jurassic dinosaur bones inferred from diagenetic microcracks and mineral infillings. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, Amsterdam, v. 310, p. 117-123.
- POSNER A.S.; BLUMENTHAL N.C.; BETTS F. 1984. Chemistry and structure of precipitated hydroxyapatites. In: NRIAGU J.O.; MOORE P.B. (Ed.) **Phosphate minerals**. Springer-Verlag. p. 330–350.
- OWEN, R. 1861. **Palaeontology, or a systematic summary of extinct animals and their geological relations**. Edinburgh.
- REICHEL, M.; SCHULTZ, C.L.; PEREIRA, V.P. 2005. Diagenetic pattern of the vertebrate fossils from the Traversodontid Biozone, Santa Maria Formation (middle Triassic of Rio Grande do Sul, southern Brazil). **Revista Brasileira de Paleontologia**, v.8, n.3, p. 173-180.
- SCHERER C.M.S. 1994. **Análise faciologica e bioestratigrafica do Triassico Superior (topo da Formação Santa Maria) na região de Candelaria-RS.** Dissertação (Mestrado em Geociências), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 100 pp.

- SCHULTZ, C. L.; SCHERER, C. M. S.; BARBERENA, M. C. 2000. Biostratigraphy of Southern Brazilian Middle-Upper Triassic. **Revista Brasileira de Geociências**, v.30, n.3, p. 495-498.
- SCHULTZ, C. L.; LANGER, M. C. 2007. Tetrápodes triássicos do Rio Grande do Sul. In: CARVALHO, I. S. (Ed.) **Paleontologia: Cenários de Vida**. v.1, p. 269-282.
- SCHWANKE, C.; ARAÚJO-BARBERENA, D. C. 2000. Dicinodontes: os grandes herbívoros do Triássico. In: HOLZ, M.; DE ROS, L. F. (Eds.). **Paleontologia do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: CIGO/UFRGS Editora. p. 344-375.
- SLANSKY, M. 1980. **Géologie des phosphates sédimentaires**. Mém. BRGM, n. 114, 92p.
- SOARES, M. B.; SCHULTZ, C. L.; HORN, B. L. D. 2011. New information on *Riograndia guaibensis* Bonaparte, Ferigolo & Ribeiro, 2001 (Eucynodontia, Tritheledontidae) from the Late Triassic of southern Brazil: anatomical and biostratigraphic implications. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v.83, n.1, p. 329-354.
- TOLEDO, M. C. M.; PEREIRA, V. P. 2001. A variabilidade de composição da apatita associada a carbonatitos. **Revista do Instituto Geológico**, São Paulo, v. 22, n. ½, p. 27-64.
- WINGS, O. 2004. Authigenic minerals in fossil bones from the Mesozoic of England: poor correlation with depositional environments. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, Amsterdam, v.204, p. 15-32.
- WILSON, R.M.; ELLIOTT, J.C.; DOWKER, S.E.P. 1999. Rietveld refinement of the crystallographic structure of human dental enamel apatites. **American Mineralogist**, v.84, p. 1406–1414.
- ZERFASS, H. *et al.* 2000. Análise de proveniência dos arenitos neopermianos e triássicos da Bacia do Paraná na região de São Pedro do Sul (RS): uma contribuição para o conhecimento da arquitetura estratigráfica e da evolução tectono-sedimentar. **Acta Geologica Leopoldensia**, v.51, p.61-84.
- ZERFASS, H. *et al.* 2003. Sequence stratigraphy of continental Triassic strata of Southernmost Brazil: a contribution to Southwestern Gondwana palaeogeography and palaeoclimate. **Sedimentary Geology**, v.161, p. 85-105.

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30

## PARTE II

A segunda parte desta dissertação consiste no artigo intitulado “**A fossildiagenetic model for vertebrates from Santa Maria Supersequence (Rio Grande do Sul, Brazil)**”, submetido para avaliação na revista *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, em 24/01/2013

.



Bruno Horn &lt;brunoldhorn@gmail.com&gt;

---

## Acknowledgement of receipt of your submitted article

1 mensagem

---

**Palaeo-3** <palaeo-eo@elsevier.com>

24 de janeiro de 2013 13:20

Para: brunoldhorn@gmail.com

Dear Mr. Horn,

Your submission entitled "A fossildiagenetic model for vertebrates from Santa Maria Supersequence (Rio Grande do Sul, Brazil)" has been received by Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology.

Your paper will be considered as belonging to the category Research Paper. Please contact us if this is not correct.

Please note that submission of an article is understood to imply that the article is original and is not being considered for publication elsewhere. Submission also implies that all authors have approved the paper for release and are in agreement with its content.

Your manuscript will be given a reference number in due course.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Elsevier Editorial System  
Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology

31

32 Title: A fossildiagenetic model for vertebrates from Santa Maria Supersequence  
33 (Rio Grande do Sul, Brazil)

34 B. L. D. HORN, C. L. SCHULTZ and V. P. PEREIRA

35 Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500,  
36 Porto Alegre (RS), Brazil

37 Corresponding author: Bruno Ludovico Dihl Horn

38 Telephone: 55 51 33 08 63 66

39 FAX: 55 51 33 08 73 02

40 E-mail: [brunoldhorn@gmail.com](mailto:brunoldhorn@gmail.com)

41 Address: Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves,  
42 9500, Porto Alegre (RS), Brazil. CEP: 91501-970

43

44

45

46

47

48

49

50

51

52

53

54

55

56

57

58

59

60

## 61 ABSTRACT

62 The preservation of vertebrate bones of the Santa Maria Supersequence varies between very well  
63 preserved bones to poorly preserved ones. The latter may even prevent a taxonomic identification.  
64 This work aimed to study the mineralogy and geochemistry of the fossilization process of the Santa  
65 Maria Sequences I and II in order to understand how these bones were fossilized. Crystalline  
66 refinement and infrared spectroscopy were performed in fossil and non-fossil bones aiming to  
67 understand which chemical and structural changes the bone hydroxylapatite went thru during  
68 fossildiagenesis. Authigenic calcite, hematite and chalcedony, besides fluorapatite and carbonate  
69 fluorapatite as varieties of bone apatite, were identified by petrography and X-ray diffraction analyses.  
70 Also, we observed differences in calcite microfeatures between well preserved bones and badly  
71 preserved ones, indicating distinct precipitation processes. Cracked osteons are a common feature in  
72 both sequences. Based in these results, it was possible to propose two fossildiagenetic models, being  
73 one for the Santa Maria Sequence I and the base of the Santa Maria Sequence II and another for the  
74 top of the Santa Maria Sequence II. In the first model the fossiliferous rock is a floodplain mudstone  
75 and there are two possibilities: 1) after the final burial the bone remained out of the phreatic level,  
76 favoring a good preservation and 2) bone remained in the phreatic oscillation zone resulting in a bad  
77 preservation. These two possibilities may overlap. The cracks in osteons favor expansive micro spatic  
78 calcite to expand bones. The crystalline refinement showed that during the fossilization processes bone  
79 apatite suffers changes in crystallographic parameters, indicating a mineralogical change due to anion  
80 substitution inside crystalline structure. The most common ions are fluor and carbonate, found in any  
81 sedimentary environment. These substitutions are essential for apatite preservation, because the  
82 fluoride ion inside apatite structure diminishes the mineral solubility. Infrared spectroscopy made  
83 possible to observe the carbonate entry and the presence of phosphate in the bone marrow. Due to this,  
84 we concluded that the bone marrow served as the primary conduit for the diagenetic fluids, and the  
85 change of hydroxylapatite for carbonate fluorapatite and fluorapatite occurs from the inside to outside  
86 the bone.

87 Key words: Fossildiagenesis; Santa Maria Supersequence; Santa Maria Sequence; Apatite;

88 Crystallochemistry

89

90

91

92

93

94

95

96

97

98

99

100

101

102

103

104

105

106



## 107 **1. Introduction**

108 Fossils are a valuable source of information on past life and permit the study of the  
109 fossilization processes. Even though fossil bones are the most common preserved structures that  
110 researchers can access to obtain information about bone transformation inside lithosphere, many  
111 aspects of bone diagenesis and preservation are unknown yet. Recent studies have treated the  
112 mineralogy and chemical milieu in which was formed the fossilized bone (Pfretzschner, 2001; Clarke,  
113 2004; Pfretzschner, 2004; Wings, 2004), information that can help to characterize the diagenetic and  
114 depositional process that bone went thru to be preserved. Furthermore, many studies try to understand  
115 the crystallochemical changes in bone apatite during the fossilization (Pate, Hutton and Norrish, 1989;  
116 Piepenbrink, 1989; Hedges and Millard, 1995; Person et al. 1995; Piga et al. 2011.) and how different  
117 the fossil bone is from the original organic bone.

118 The fossil vertebrates of the Supersequence Santa Maria have been studied since the beginning  
119 of the 20th century. Taxonomic studies have revealed a diverse and abundant fauna, including  
120 rhynchosours, dicynodonts, cynodonts and dinosaurs (Barberena, 1977; Scherer, 1994; Schultz et al.,  
121 2000, Schultz and Langer, 2007). The importance of the study of the diagenesis in these fossils has  
122 been noted since early works, which cited the difficulty of a taxonomic assignment to certain  
123 specimens, due to their preservational state.

124 Few works concerning the taphonomy of these materials were published (Holz and Barberena,  
125 1994; Holz and Schultz, 1998; Holz and Souto-Ribeiro, 2000; Da Rosa, Pimentel and Faccini, 2004;  
126 Bertoni-Machado and Holz, 2006; Reichel, Schultz and Pereira, 2005), and they treated mainly of  
127 biostratigraphic aspects. Only two works aimed specifically on the study of the fossil diagenesis of this  
128 fauna: Holz and Schultz (1998) and Reichel, Schultz and Pereira (2005).

129 The present contribution comprises a petrological and geochemical study of the  
130 fossil diagenesis of the Santa Maria I and II Sequences and proposes a model for the fossil formation in  
131 these units. Furthermore, with the use of crystalline refinement by X-ray diffraction analysis (XRDA)

132 and infrared spectroscopy, enables to discuss crystallochemical changes in apatite during the  
133 fossilization process.

## 134 **2. Geological Setting**

135 The Parana Basin is a large intracratonic basin in southwestern Brazil. It is located in the  
136 central eastern part of the South-American Platform and covers a surface area about 1,700,000 km<sup>2</sup>,  
137 with a NE-SW elongated shape, approximately 1,750 km long and 900 km wide. The Santa Maria  
138 Supersequence (*sensu* Zerfass et al., 2003) outcrops in a 400 km W-E belt located in the central  
139 portion of the Rio Grande do Sul, the southernmost Brazilian state (Fig.1).

### 140 **Figure 1**

141 Santa Maria Sequence I (SMS I) comprises orthoconglomerates and cross-bedded sandstones  
142 followed by laminated mudstones, interpreted as a transition from high energy rivers to shallow lakes.  
143 The base of the Santa Maria Sequence II (SMS II) is composed of medium to fine cross-bedded  
144 sandstones and mudstones lenses, gradating to thick mudstone deposits in its middle part, which is  
145 interpreted as a fluvial system with highly sinuous rivers and floodplains. On its top, occurs a  
146 coarsening upward succession, composed by rhythmites intercalated with lenses of fine cross-bedded  
147 and climbing sandstones, representing a lacustrine–deltaic depositional system (former Caturrita Fm,  
148 *sensu* Andreis et al. 1980). The Santa Maria Sequence III (SMS III) consists of cross-stratified and  
149 conglomeratic sandstones with abundant silicified logs. Due to low lateral exposition of the outcrops  
150 and its tectonic framework, this Supersequence is biostratigraphically divided into four vertebrate  
151 Assemblage Zones (Fig. 2), comprising from the Middle to Late Triassic .

### 152 **Figure 2**

153 Zerfass (2000) studied the petrography of these rocks, analyzing diagenesis and provenience  
154 of the sandstones associated with the mudstones of the SMS I and II of and the fossiliferous  
155 sandstones of the SMS II. Based on the petrographic features, the author concluded that these rocks  
156 did not go thru mesodiagenetic conditions, being all the microscopic features a result of eodiagenetic

157 processes. The fossiliferous rocks in the Santa Maria Sequence I and II are red mudstones cemented  
158 by calcite and hematite, with a great quantity of carbonatic concretions. On the top of the Santa Maria  
159 Sequence II fossils are found in fine massive sandstone layers, also cemented by calcite and hematite.

### 160 **3. Materials and Methods**

#### 161 Samples

162 In this work we analyzed 45 bone thin sections from all biozones of the Santa Maria I and II  
163 sequences. These sections and samples belong to the Laboratory of Paleontology of the Universidade  
164 Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). The samples comprised all preservational stages, since we  
165 aimed to cover all the possible fossilization variables. To study the composition and structure of  
166 hydroxylapatite we selected four samples of a well preserved bone, two of a badly preserved bone and  
167 one of a non-fossil bovine bone, only for comparison.

#### 168 Petrography

169 The thin sections were analyzed with optical and scanning electron microscope (SEM). Semi-  
170 quantitative analyses were made in a JEOL® JSM-5800 scanning electronic microscope with  
171 acceleration voltage of 15 kV of the Centro de Microscopia Eletrônica, Universidade Federal do Rio  
172 Grande do Sul (UFRGS).

173 Mineralogy was identified by X-ray powder diffraction analyses, using a Siemens D5000  
174 powder diffractometer (Bragg-Brentano geometry, Cu K $\alpha$ , 40 kV, 25 mA) of the Instituto de  
175 Geociências, UFRGS. The X-ray diffractograms were performed between 2° and 72° 2 $\theta$ , using a step  
176 size of 0.02° per second. A step size of 0.01° per second was utilized to analyze bone apatite. Least  
177 Square refinement was used to establish the crystallographic apatite cell parameters (Burnham, 1993).

178 The FTIR (Fourier Transform Infra-red) spectra were obtained using a Nicolet FTIR  
179 spectrometer, equipped with an IR source, KBr beam splitter, and a DTGS KBr detector. The  
180 equipment belongs to Instituto de Química, UFRGS. For each sample, we made 60 scans between  
181 4000 and 400 cm<sup>-1</sup>, recorded with a resolution of 4 cm<sup>-1</sup>. 2 mg of sample were dispersed in 200 mg of

182 KBr that was pressed to prepare the diameter of the pellets, that were heated in a furnace overnight at  
183 150°C to minimize the adsorbed water.

184

## 185 **4. Results**

### 186 *4.1 Microscopy*

187 Petrographic analyses under the optical microscope permitted to identify and describe the  
188 following minerals in the samples studied:

189 *Calcite*. Calcite occurs in all thin sections. It is the most common authigenic mineral in fossil bones. It  
190 occurs as fine to medium spatic cement, sparry or druzy cement, but also occurs as spatic or fibrous  
191 rims. In well preserved bones, bigger crystals that occupy the bone cavities are the most common  
192 cement, but in deformed or poorly preserved bones it occurs mainly as microspatic cement (Fig. 3).  
193 Calcite also occurs as incrustation on bone surfaces, as spatic or fibrous crystals.

194 *Hematite*. Hematite is the second most common mineral in fossil bones and occurs as stains or rims. It  
195 is common near the apatite edge, on the cavities, but it is also found with spatic calcite or alternated  
196 with calcite (Fig. 3B, 3D).

197 *Chalcedony*. Chalcedony occurs only in *Santacruzodon* Assemblage Zone (Fig.2) as stains or rims,  
198 normally replacing calcite (Fig. 3C).

199 *Apatite*. The petrographic analyses of bone material do not permit to determine the apatite end-  
200 members, but with the XRDA, fluor and carbonate fluorapatite were identified. This material can be  
201 well preserved showing all bone structures, like Haversian channels and growth lines, or be fully  
202 destroyed, restricted to few thin section fields.

203 In general, the most internal and spongy bone are not preserved, even in apparently well  
204 preserved bones. This portion is commonly filled with calcite or sediment. Sometimes all the bone is  
205 replaced by calcite and hematite, creating a pseudomorph.

## 206 4.2 X-ray diffraction

### 207 4.2.1 Powder method

208 X-ray diffraction analysis permitted the identification of calcite, hematite, fluorapatite, quartz  
209 and feldspar (Fig. 4). Calcite and apatite were detected in all samples, and those that did not present  
210 calcite, presented barite and quartz instead. Apatite comes from the bone layers, whereas quartz and  
211 feldspar are originated from the sediment. The latter are not found precipitated in the fossil bone  
212 cavities. Hence, they are inherited from sediments and dispersed in the carbonatic matrix while calcite  
213 and barite are authigenic minerals. The comparison of the apatite diffractograms with those of apatite  
214 end-members indicates that fluorapatite is the predominant variety in the Santa Maria Sequences after  
215 fossilization process.

### 216 4.2.2 Crystallographic Structure Refinement

217 The crystallographic structure refinement was performed in order to verify the differences  
218 between the  $a$  and  $c$  parameters of fossil apatite during the fossilization process.

219 The diffractograms permitted to verify that the bone matrix could be constituted of carbonate  
220 fluorapatite or fluorapatite (predominantly). To determine the cell parameters we consider that both  
221 minerals belong to the hexagonal system, Space Group  $P6_3/m$ . Comparison of the XRD patterns  
222 obtained in different analyzes enabled to verify that the portions close to the bone marrow have  
223 diffraction peaks coincident with the carbonate apatite, whereas near the edges of the bone,  
224 composition is similar to the fluorapatite. Due to this, the samples I and II were refined as fluorapatite,  
225 whereas III and IV as carbonate fluorapatite.

226 As the samples approach the bone marrow, apatite changes its variety, from carbonate  
227 fluorapatite to fluorapatite. This reinforces the great ion interaction in the bone marrow. The graphic  
228 (Fig. 5B) shows a contraction on  $a$  axis on fossil bone compared to non-fossil bone (sample A). The  
229 contraction on  $a$  axis are typical of  $\text{CO}_3$  and F ions. In samples I to IV there is an increase on  $a$  axis.

230 This is due the fact that *a* axis of the carbonate fluorapatite is smaller than fluorapatite. The *c* axis did  
 231 not show significant variation between non-fossil bone and fossil samples.

### 232 *4.3 Infrared Spectroscopy*

233 FTIR analysis shows that the CO<sub>3</sub> quantity grows towards the internal bone portion. The  
 234 location of the sample in the bone is shown in figure 5A. We also plotted the sample A, from a non-  
 235 fossil bone, in the figure 5A. The main peaks of all bone samples are 550–600 cm<sup>-1</sup> and 1030 cm<sup>-1</sup>,  
 236 representing  $\nu_4$  and  $\nu_3$  of PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ion, and 873 cm<sup>-1</sup> and 1405/1455 cm<sup>-1</sup> that represents the  $\nu_4$  and  $\nu_3$  of  
 237 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ion. Subordinated peaks in 963 and 469 cm<sup>-1</sup> represent respectively  $\nu_1$  and  $\nu_2$  of internal PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>  
 238 vibration. The main distinguishing feature between the samples is their peak intensity. As shown in  
 239 figure 5, the sample IV has CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> peak intensity higher than the sample I and the non-fossilized bone.  
 240 It shows a growth of carbonate inside apatite structure quantity towards the bone center. According to  
 241 Comodi and Liu (2000), peaks in 873 and 1455/1405 cm<sup>-1</sup> represent CO<sub>3</sub> inside tetrahedron, indicating  
 242 that during the fossilization process apatite suffers type B phosphate to carbonate substitution. Peaks  
 243 between 1400–1660 cm<sup>-1</sup> of sample A are interpreted as organic material incorporated to non-fossil  
 244 bone (Stathopoulou et al., 2008).

245 The peak in 560 cm<sup>-1</sup> from sample A is bigger than the peak in 600 cm<sup>-1</sup>, and this tendency  
 246 reverses in samples I to IV, in which the intensity of the 600 cm<sup>-1</sup> peak surpasses 560 cm<sup>-1</sup>. This  
 247 shows the increasing influence of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ions on PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> vibrational modes. On CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> peaks in 1420 e  
 248 1450 cm<sup>-1</sup>, the latter is more intense than the former, indicating the increasing influence of F on apatite  
 249 structure (Liu e Comodi, 1993). This influence grows towards the bone marrow.

## 250 **5. Santa Maria Sequence I fossilization aspects**

251 As previously described by Holz and Schultz (1998), the main fossilization mineralogy of the  
 252 Santa Maria Sequence is calcite and hematite. In SMS1 the bone condition varies from perfectly  
 253 preserved (fig. 6A; 6B) to totally destroyed material. A peculiarity of these bones is the destruction for  
 254 displacive calcite growth. Despite the tendency of compactational crush, the bones filled with calcite  
 255 expand (Fig. 6C; 6D). There is commonly a calcite/hematite incrustation, even in well preserved

256 bones, which shows great carbonate availability in groundwater. Microscopically, as mentioned  
257 before, calcite in the Santa Maria Supersequence fossils can take two different habits: megacrystalline  
258 or microcrystalline. Hematite is commonly spread in Haversian channels near to the bone apatite, or as  
259 stains inside calcite aggregates. On the top of this sequence, indicated in figure 2 as *Santacruzodon*  
260 AZ, chalcedony and quartz appear as authigenic minerals in fossilization (Reichel et al. 2005) (Fig.  
261 6E; F). Bones can also be cracked, and these fractures are filled with druzey or spatic calcite and  
262 hematite. Both appear as stains associated in general with dissolution features on calcite. Cracked  
263 osteons are common in the fossils. Sometimes, inside the bone marrow cavity, besides calcite and  
264 hematite there is detritic quartz and feldspar, carried inside from the surrounding sediment by the  
265 groundwater flow.

## 266 **6. Santa Maria Sequence II fossilization aspects**

### 267 *6.1 Base*

268 The fossilization process of the base of this sequence is very similar to that of the SMS I, but  
269 without the presence of authigenic silicatic minerals. Here the expansive destruction of the bone is less  
270 common than in the Sequence I.

### 271 *6.2 Top*

272 The top of the SMS II is mainly preserved by calcite, with low percentage of hematite in small  
273 bones (Table 1). Large bones bear calcite and hematite in equal proportions, and all bones bear a thin  
274 incrustated hematite coat. Once more, hematite occurs near the bone apatite (Fig. 6G; 6H). Radial cracks  
275 on osteons are a common feature. The bones are hardly deformed, except for compactational crush  
276 and, in general, they are well preserved (Fig. 7A). Calcite appears only as megacrystals, filling totally  
277 the Havers channels and bone marrow. The presence of detritic minerals as quartz and feldspar inside  
278 the bone is also reported, and it is more common than in other sequences (Fig. 7B).

## 279 **7. Discussion**

### 280 *7.1 Fossildiagenesis*

281           The results presented here corroborate those of Holz and Barberena (1994) and Holz and  
282 Schultz (1998), who proposed that the fossils from the SMS I were preserved in the phreatic level and  
283 not thru mesodiagenetic processes. For the top of the SMS II, there are no mineral evidences that  
284 indicate mesodiagenetic processes, as proposed by Zerfass et al. (2000). The phreatic level variations  
285 generate and mix the authigenic minerals formed during the different stages and produce a complex  
286 diagenetic sequence. All bones of the SMS I display hematite as the first precipitated mineral,  
287 followed by calcite, regardless its preservational state. After that, the diagenetic sequence is not clear.

288           There is a clear difference between calcite features in well and poorly preserved bones. In well  
289 preserved bones, calcite crystals are bigger and occupy all the space in the bone cavities with only one  
290 crystal. In poorly preserved bones, calcite appears as micro sparry crystals. All analyzed samples  
291 showed the same pattern (Fig. 7C). Some of the mineral features present on fossil bone are very  
292 similar to those described for groundwater calcretes, like micro sparry calcite and alternated  
293 precipitation of calcite and hematite. This feature (Fig. 7D) shows clearly that the bone stayed in  
294 groundwater oscillation zone, as described by Moore (1989).

295           Cracked osteons are a common feature in both sequences (Fig. 8A). This feature is interpreted  
296 as desiccation cracks, caused by the loss of water from bone matrix to atmosphere in arid climates  
297 (Pfretzschner, 2011). It also indicates that some bones were exposed before its final burial for some  
298 time.

299           The presence of silica minerals in carbonatic concretions is indicative of abnormal water  
300 availability, i.e., water was available for enough time to precipitate chalcedony (Landmesser, 1988).  
301 Only fossils of the *Santacruzodon* AZ showed this feature, which means that these fossils suffered  
302 fossildiagenesis in wetter conditions, distinguishing them from those originated from the other  
303 assemblage zones.

304           There is no evidence of a reducing early phase of diagenesis, although these evidences could  
305 have been destroyed by a later oxidizing phase. The mineralogy found in these fossils, from both



306 sequences, indicates that they are precipitated in an environment with pH greater than 8. The absence  
307 of pyrite remains or its pseudomorphosis by hematite indicates that Eh was above 0.

308           Based on the geochemical information discussed above, a fossildiagenetic model is proposed  
309 for the Santa Maria Supersequence. Due to the similarity of fossildiagenetic process and fossiliferous  
310 rocks this Supersequence is divided into: SMS I/SMS II (base) and SMS II (top).

311           In the first model, the fossiliferous rock is a mudstone that belongs to a floodplain deposit.  
312 These rocks are associated with calcretes, some of them formed in groundwater oscillation zone. The  
313 association of calcretes with fossils in the Santa Maria Supersequence was already reported by Holz  
314 and Schultz (1998) and Da Rosa et al. (2004). Before the burial (Fig. 9A), bones could be exposed for  
315 a long period, and due to the arid conditions, developed cracks (Fig. 9B). After the bone final burial,  
316 because of the alkaline conditions inside the bone, it began to accumulate hematite that is commonly  
317 remobilized in groundwater situations (Fig. 9C). As a result of semi-arid climate, the deposition of  
318 calcite is common inside the soil, but it is more concentrated in the groundwater oscillation zone. So  
319 the calcite deposition in soil profile or inside phreatic zone deposited the spatic crystals that do not  
320 expand the bone (Fig. 9D). In the zone of phreatic level oscillation the precipitation rate and the  
321 number of seed crystals is higher than in the other zones, due constant remobilization. Because of this,  
322 a great quantity of calcite small crystals are formed together and alternated with hematite, enough to  
323 expand the bone. The precipitation do not break the compact bone structure, it expands from an  
324 already weakened bone by the cracks made before the final burial (Fig. 8B, 9E ). In the SMS I/SMS II  
325 (base) the calcrete indicates that the groundwater oscillation zone was not deep, so it was possible to  
326 expand the bone despite the sediment column weight. Bones could enter and exit many times the  
327 oscillation zone, thus generating the great variability of preservational stages (Fig. 10).

328           The SMS II top is a deltaic system formed by a fine sandstone deposit that contains fossil  
329 bones. Deltaic systems are unlikely environments to calcrete development and fossil preservation due  
330 to constant erosion and remobilization of sediments. Even though, the sandstone porosity contributes  
331 to groundwater percolation, essential to preserve bones. Before the burial, bones were commonly

332 exposed for a long time, and as a result of the semi-arid conditions, developed cracks. The first  
333 mineral to precipitate is hematite. Unlike the conditions, here calcrete would not be normally formed,  
334 the calcite precipitation is not so intense on groundwater oscillation zone, and calcite precipitates as  
335 big crystals that do not expand the bones. The groundwater that flow inside the sediment can transport  
336 silt-size quartz grains from the surrounding rock to inside the bone, before it is filled with calcite.

337         The abundance of calcite inside the sediment lowers from the SMS I to the SMS II. To form  
338 calcretes is necessary a stable plain, without a constant sedimentation for the soil development and  
339 preservation. In the Santa Maria Supersequence the humidity and sedimentary influx increases from  
340 the Sequences I to II, and the floodplain deposits disappear on the top of the Sequence II. The period  
341 between two depositional episodes gradually diminished, as well as the period for calcrete formation,  
342 decreasing the possibility of bone expansion.

#### 343 *7.2 Bone apatite*

344         Biologic apatite is naturally impure and contains variable quantities of carbonate (Legeros and  
345 Legeros, 1984). Due to the abundance of  $\text{CO}_3^{2-}$  in groundwater, the entrance of carbonate in  
346 hidroxyapatite is common during the fossilization process, as well as the  $\text{OH}^-/\text{F}^-$  substitution  
347 (Piepenbrink, 1989; Hedges, 2002; Piga *et al.*, 2011). The presence of F in apatite has a stabilizing  
348 effect that increases the bone preservation. Biologic hidroxyapatite is not stable under normal  
349 sedimentary conditions. XRDA data presented here shows two apatite types, carbonate fluorapatite  
350 and fluorapatite, despite the growing quantity of  $\text{CO}_3$  inside apatite.

351         The heterogeneity of apatite after fossilization in well preserved bones is normally caused by  
352 differential modification from bone core to the edges. This could be due to the greater porosity of bone  
353 marrow compared with the remainder of the bone. The empty space inside the bone is a preferential  
354 conduct to solutions that percolates the bone. When a solution interacts with the apatite bone  
355 substitutions of ions can occur inside apatite (diadochy), promoting modifications in the crystalline  
356 structure. This heterogeneity tends to disappear with the continuous alteration of the bone, first leading  
357 to a duality between fluorapatite and calcite, followed by a completely bone apatite replacement.

358           The bone marrow is more susceptible to interactions with groundwater; consequently ion  
359 exchanges and substitutions are maximized in this place. In the present contribution it was possible to  
360 verify that the increase of carbonate substitutions in the inner of the bone modifies the apatite cell  
361 parameters. The crystallochemical changes were studied by XRDA and FTIR.

## 362 **8. Conclusions**

363           The petrological and geochemical study of the fossildiagenesis in the Santa Maria  
364 Supersequence permitted to conclude that:

- 365 1. The fossilization mineralogy of the SMS I and SMS II, (former Santa Maria and Caturrita Fms.) is  
366 predominantly calcite and hematite, with the eventual presence of chalcedony in the SMS I, in  
367 agreement with the works of Holz and Barberena (1994), Holz and Schultz (1998) and Reichel,  
368 Schultz and Pereira (2005). Also, there is no evidence of mesodiagenetic processes, as previously  
369 proposed by some authors. In both processes occur osteon cracks, indicating that bones were exposed  
370 before the final burial.
- 371 2. The fossildiagenesis of the SMS I and SMS II (base) is related to calcrete formation. Similar  
372 petrographic features of calcretes and fossils, as sparry calcite and alternated precipitation of calcite  
373 and hematite, indicate a phreatic origin of these cements. Bone swelling is caused by displacive  
374 growth of calcite in groundwater oscillation zone. It occurred through cracks or discontinuities in bone  
375 structure (e.g. growth lines), which are resulting features of the bone exposition prior to the burial. The  
376 variability of preservation modes are a result of the oscillation of the groundwater depth, since there is  
377 distinct preservation stages in the same bone.
- 378 3. XRDA and FTIR analyses showed that hydroxylapatite changed with the fossildiagenetic process,  
379 turning into carbonate fluorapatite or fluorapatite. Carbonate substitutions occur to stabilize apatite  
380 inside the sedimentary circle, since the uptake of  $F^-$  ions by apatite reduces the apatite solubility,  
381 contributing to the bone preservation. The changes of  $a$  axis parameter from a recent to a fossilized  
382 bone indicate that the structural changes caused by ionic exchanges between bone apatite and the  
383 groundwater dissolved ions.

384 4. Petrography data, FTIR and XRDA crystalline refinement showed that the modifications of apatite  
385 structure occurred first in the bone marrow, being this part always the most altered in the bones. This  
386 occurs because the hollow portion of the bone works as a preferential percolation water channel during  
387 the diagenesis that promotes the increase of ion exchanges in this site.

#### 388 **Acknowledgements**

389 This study is the result of a master degree thesis. We thank Prof. Dr. Norberto Dani for  
390 helping with FTIR analysis, Laboratório de Difração de Raios X (UFRGS) for the XRDA data and  
391 Marcelo Campos for thin section preparation. We also thank the Conselho Nacional de  
392 Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) for the financial support.

393

394

395

#### 396 **References**

397 Andreis, R.R., Bossi, G.E., Montardo, D.K. 1980. O Grupo Rosário do Sul (Triássico) no Rio Grande  
398 do Sul. Congresso Brasileiro de Geologia 31, Balneário de Camboriú, Anais, v. 2, pp. 659–  
399 673.

400 Barberena M.C. 1977. Bioestratigrafia preliminar da Formação Santa Maria. Pesquisas 7, pp. 111–  
401 129.

402 Bertoni-Machado, C. ; Holz, M. 2006. Biogenic Fossil Concentration in Fluvial Settings: an Example  
403 of a Cynodont Taphocoenosis from the Middle Triassic of Southern Brazil. Revista Brasileira  
404 de Paleontologia 9, pp. 273–282.

405 Burnham, C.W. 1993. LCLSQ (Least-Squares Refinement of Crystallographic Lattice Parameters),  
406 version 8.5.

- 407 Da Rosa, Á. A. S., Pimentel, N. L. and Faccini, U. F. 2004. Paleoalterações e carbonatos em depósitos  
408 aluviais na região de Santa Maria, Triássico Médio a Superior do sul do Brasil. *Pesquisas em*  
409 *Geociências* 31, 3–16.
- 410 Clarke, J., 2004. A mineralogical method to determine cyclicity in the taphonomic and diagenetic  
411 history of fossilized bones. *Lethaia* 37, pp. 281–284.
- 412 Hedges, R. E. M.; Millard, A. R. 1995. Bones and groundwater: Towards the modeling of diagenetic  
413 process. *Journal of Archeological Science* 22, pp. 155–164.
- 414 Hedges, R. E. M. 2002. Bone diagenesis: an overview of the process. *Archaeometry* 44 (3), pp. 319–  
415 328.
- 416 Holz, M.; Barberena, M. C., 1994. Taphonomy of the south Brazilian Triassic paleoherpetofauna:  
417 patterns of death, transport and burial. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*  
418 107, pp. 179–197.
- 419 Holz, M.; Schultz, C.L. 1998. Taphonomy of the South Brazilian Triassic herpetofauna: fossilization  
420 mode and implications for morphological studies. *Lethaia* 31, pp. 335–345.
- 421 Holz, M.; Souto-Ribeiro, A., 2000. Taphonomy of the South-Brazilian Triassic vertebrates. *Revista*  
422 *Brasileira de Geociências* 30, pp. 491–494.
- 423 Landmesser, M. M. 1988. Transport und Akkumulationsmechanismen des SiO<sub>2</sub> in petrologischen  
424 Systemen: Achate. *Z. Dt. Gemmol. Ges.* 36(4), pp. 101–119.
- 425 Legeros, R.; Legeros, J. P. 1984. Phosphate minerals in human tissues. In: Nriagu, J.O.; Moore, P. B.  
426 (Eds.) *Phosphate Minerals*. Springer Verlag. pp. 351–385.
- 427 Liu, Y.; Comodi, P. 1993. Some aspects of the crystal-chemistry of apatites. *Mineralogical Magazine*  
428 57, pp. 709–719.

- 429 Moore, C. H., 1989. Meteoric diagenetic environments. In: Moore, C. H. (Ed.) Carbonate diagenesis  
430 and porosity. Elsevier. pp. 177–216.
- 431 Pate, F.D.; Hutton, J. T.; Norrish, K. 1989. Ionic exchange between soil solution and bone: toward a  
432 predictive model. Applied Geochemistry 4, pp.303–316.
- 433 Person, A.; Bocherens, H.; Saliège, J.-F. 1995. Diagenetic evolution of bone phosphate: an X-ray  
434 diffractometry analysis. Journal of Archaeological Science 22, pp.211–221.
- 435 Pfretzsch, H.-U. 2001. Iron oxides in fossil bone. Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie-  
436 Abhandlungen 220, pp.417–429.
- 437 Pfretzsch, H.-U. 2004. Fossilization of Haversian bone on aquatic environments. Comptes Rendus  
438 Palevol 3, pp. 605–616.
- 439 Pfretzsch, H.-U.; Tütken, T., 2011. Rolling bones: Taphonomy of Jurassic dinosaur bones inferred  
440 from diagenetic microcracks and mineral infillings. Palaeogeography, Palaeoclimatology,  
441 Palaeoecology 310, pp. 117–123.
- 442 Piepenbrink, H., 1989. Examples of chemical changes during fossilization. Applied Geochemistry 4,  
443 pp. 273–280.
- 444 Piga, G. *et al.* 2011. A multi-technique approach by XRD, XRF, FTIR to characterize the diagenesis  
445 of dinosaur bones from Spain. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 310, pp.  
446 92–107.
- 447 Scherer C.M.S. 1994. Análise faciologica e bioestratigrafica do Triassico Superior (topo da Formação  
448 Santa Maria) na região de Candelaria-RS. M.Sc. Thesis, Universidade Federal do Rio Grande  
449 do Sul, 100 pp.
- 450 Schultz, C. L.; Langer, M. C. 2007. Tetrápodes triássicos do Rio Grande do Sul. In: Carvalho, I. S.  
451 (Eds.) Paleontologia: Cenários de Vida. (1), p. 269–282.

- 452 Schultz, C. L., Scherer, C. M. S., Barberena, M. C. 2000. Biostratigraphy of Southern Brazilian  
453 Middle-Upper Triassic. *Revista Brasileira de Geociências* 30(3), pp. 495–498.
- 454 Soares, M. B., Schultz, C. L., Horn, B. L. D. 2011. New information on *Riograndia guaibensis*  
455 Bonaparte, Ferigolo and Ribeiro, 2001 (Eucynodontia, Tritheledontidae) from the Late  
456 Triassic of southern Brazil: anatomical and biostratigraphic implications. *Anais da Academia*  
457 *Brasileira de Ciências* 83(1), pp. 329–354.
- 458 Stathopoulou, E. T., Psycharis, V., Chryssikos, G. D., Gionis, V., Theodoru, G. 2008. Bone diagenesis:  
459 new data from infrared spectroscopy and X-ray diffraction. *Palaeogeography,*  
460 *Palaeoclimatology, Palaeoecology* 266, pp. 168–174.
- 461 Reichel, M.; Schultz, C.L. and Pereira, V.P. 2005. Diagenetic pattern of the vertebrate fossils from the  
462 Traversodontid Biozone, Santa Maria Formation (middle Triassic of Rio Grande do Sul,  
463 southern Brazil). *Revista Brasileira de Paleontologia* 8(3), pp. 173–180.
- 464 Wings, O. 2004. Authigenic minerals in fossil bones from the Mesozoic of England: poor correlation  
465 with depositional environments. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 204, pp.  
466 15–32.
- 467 Zerfass, H. *et al.* 2000. Análise de proveniência dos arenitos neopermianos e triássicos da Bacia do  
468 Paraná na região de São Pedro do Sul (RS): uma contribuição para o conhecimento da  
469 arquitetura estratigráfica e da evolução tectono-sedimentar. *Acta Geologica Leopoldensia* 51,  
470 pp.61–84.
- 471 Zerfass, H. *et al.* 2003. Sequence stratigraphy of continental Triassic strata of Southernmost Brazil: a  
472 contribution to Southwestern Gondwana palaeogeography and palaeoclimate. *Sedimentary*  
473 *Geology* 161, pp. 85–105.
- 474
- 475

476 **Tables**

477 **Table 1:** Estimates of mineralogy present in fossil bone. (cal: calcite; hem: hematite; ap: apatite; chal:  
478 chalcedony)

479 **Figure captions**

480 **Fig. 1:** Geological setting of the study area.

481 **Fig. 2:** Chronostratigraphy of Southern Brazil Triassic units with vertebrate biozones (modified from  
482 Zerfass et al. 2003). Biostratigraphy after Soares et al. (2011).

483 **Fig. 3:** Plate showing the mineralogy present in fossil bones. A: Sparry microcrystalline calcite and  
484 bone apatite of a badly preserved bone. B: Large calcite crystals, stains of hematite and apatite of a  
485 well preserved bone. C: Fibrous chalcedony, sparry microcrystalline calcite and hematite coatings. D:  
486 Druzy calcite alternately precipitated with hematite. (cal: calcite; hem: hematite; ap: apatite; chal:  
487 chalcedony)

488 **Fig. 4:** Representative diffractogram of the Santa Maria Supersequence fossil bone. (cal: calcite; hem:  
489 hematite; ap: apatite)

490 **Fig. 5:** Results of bone profile analysis. A: Localization of the samples on bone. B: Comparative chart  
491 of the refined  $a$  axis of the samples. (sample A: non-fossil bone). C: Comparative chart of IFTIR  
492 analysis. D: Comparative chart of X-ray diffractions. (cal: calcite; ap: apatite)

493 **Fig. 6:** Different preservational stages of the SMS I and II. A, B: Macro and microphotograph of a  
494 well preserved bone from the SMS I. C, D: Macro and microphotograph of a bad preserved bone from  
495 SMS I. E, F: Macro and microphotograph of a bone with chalcedony from the SMS I *Santacruzodon*  
496 AZ. G, H: Macro and microphotograph of a bone of the top of the SMS II. (cal: calcite; hem:  
497 hematite; ap: apatite; chal:chalcedony)

498 **Fig. 7:** A: Photomicrograph of a well preserved bone with radial microcracks. B: Photomicrograph of  
499 a badly preserved bone with detritic quartz grains inside calcite matrix.

500 **Fig. 8:** Photomicrographs showing the progression of the radial microcracks to cracks filled with  
501 calcite that causes the bone swelling.

502 **Fig. 9:** Schematic drawing showing the proposed fossilization process of the Santa Maria  
503 Supersequence.

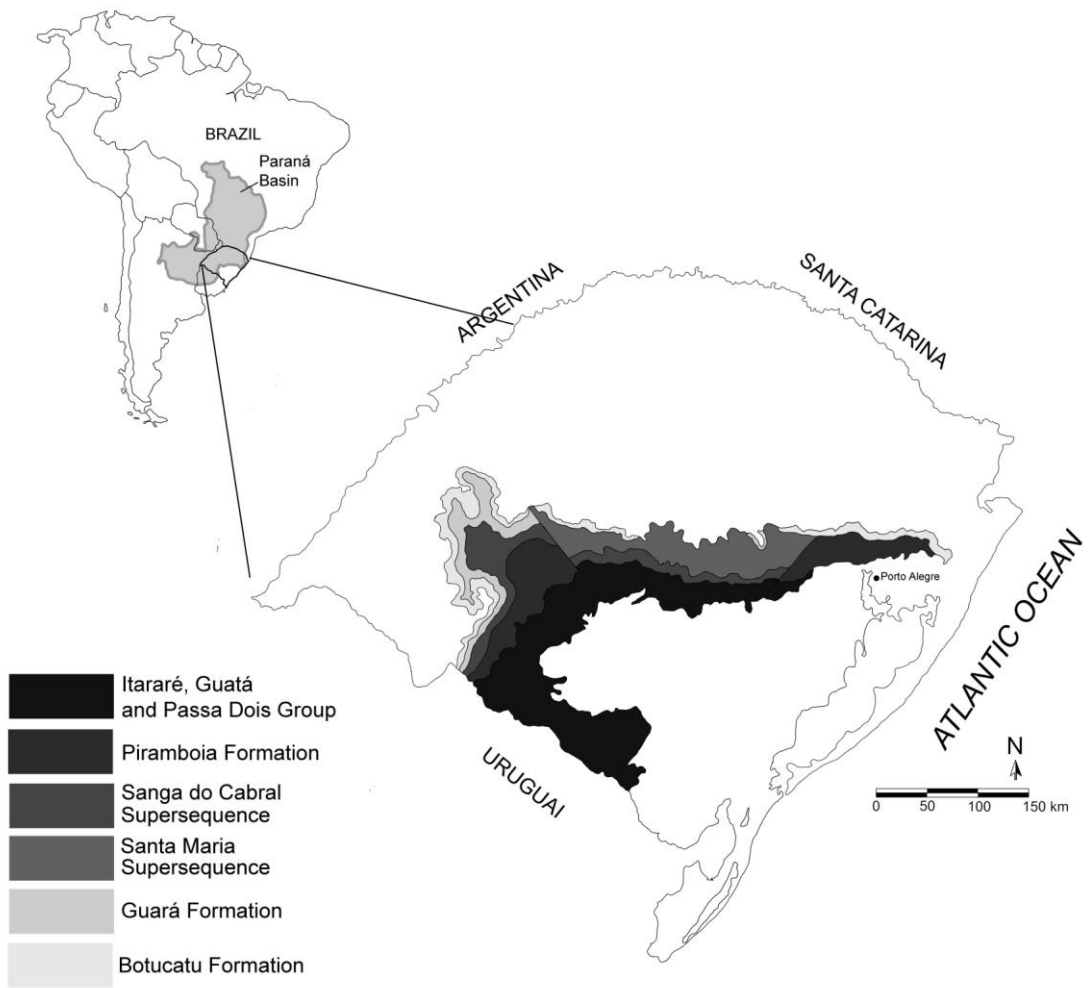
504 **Fig. 10:** Photomicrographs showing the progression of bone swelling and destruction according to its  
505 permanence time in the groundwater oscillation zone.

506

507

508





509

510 Figure 1

511

512

513

514

515

516

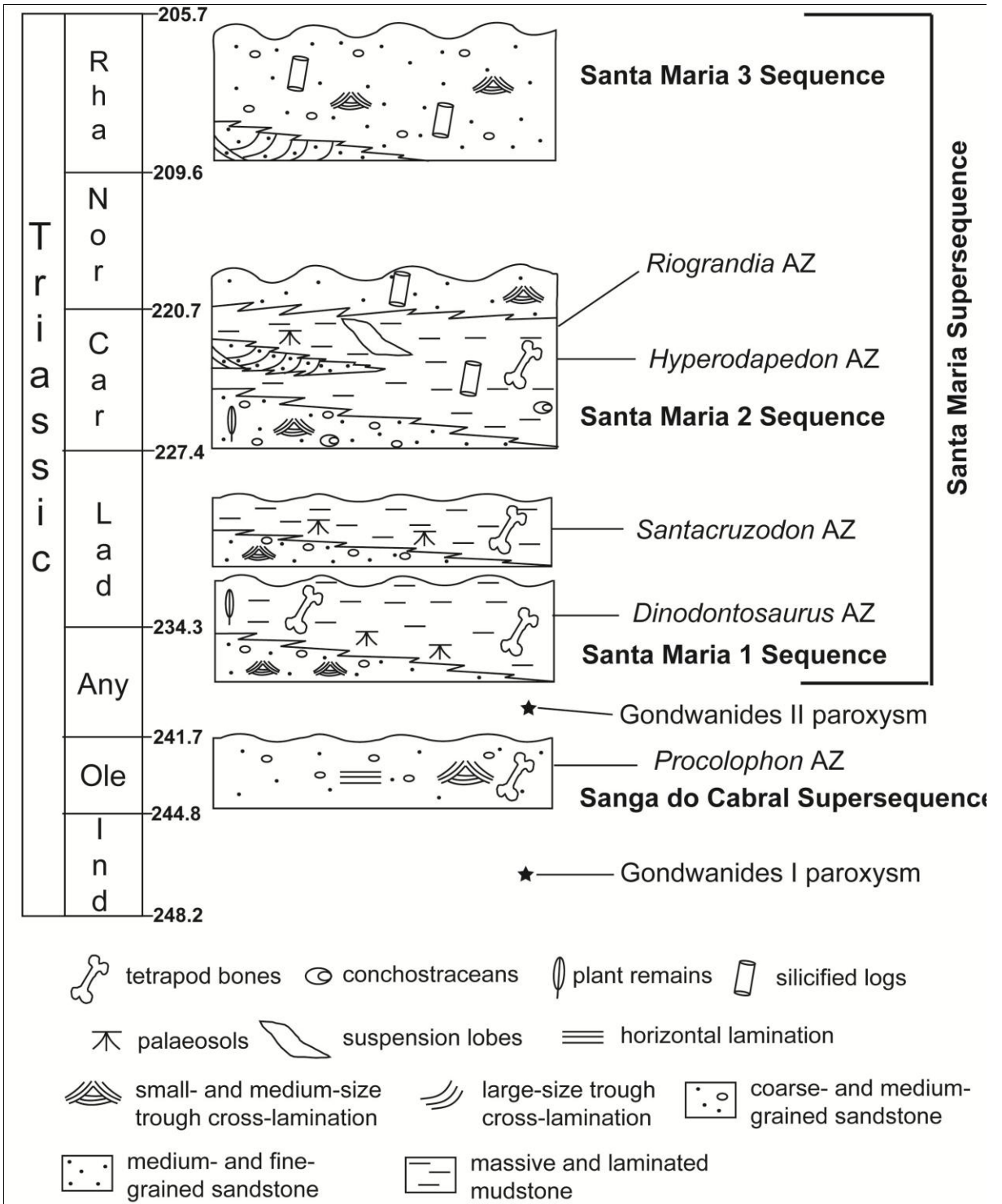
517

518

519

520

521



522 Figure 2

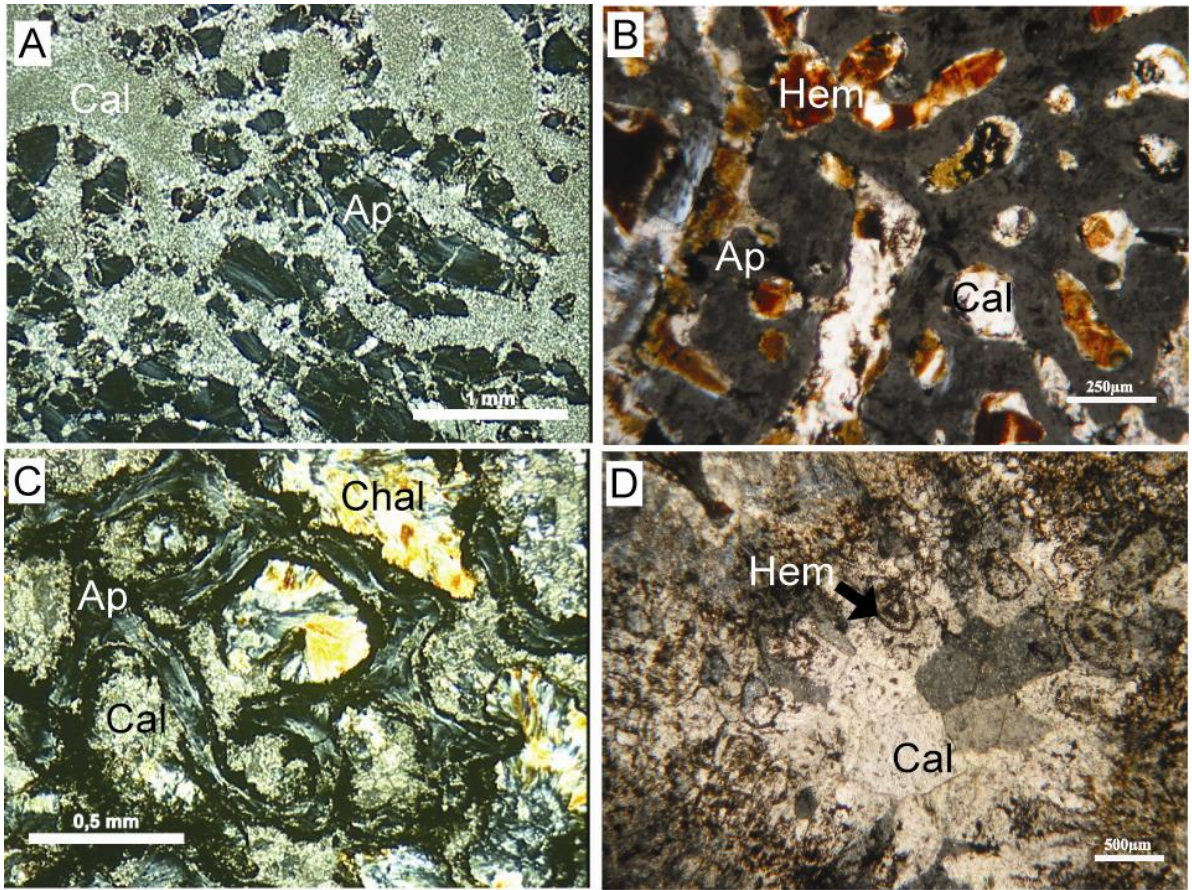
523

524

525

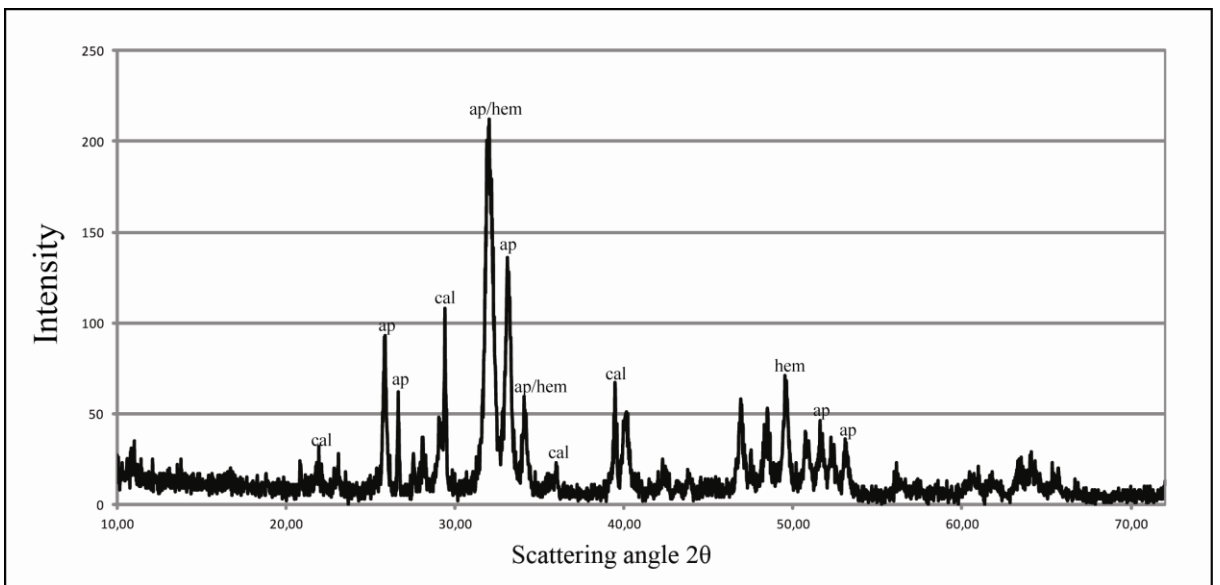
526

527



528 Figure 3

529



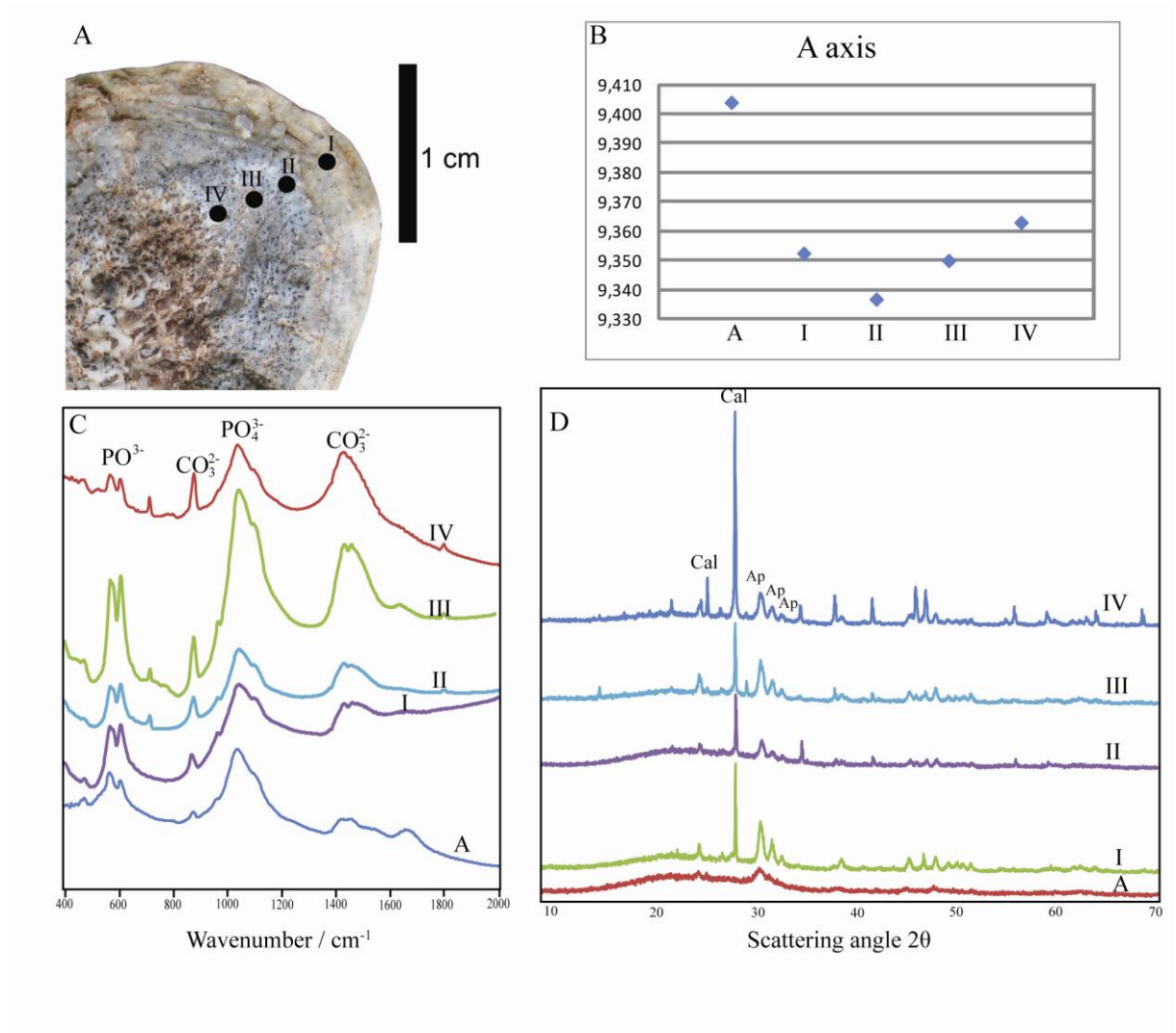
530 Figure 4

531

532

533

534



535 Figure 5

536

537

538

539

540

541

542

543

544

545

546



547  
548  
549  
550  
551  
552  
553  
554  
555  
556  
557  
558  
559  
560  
561  
562  
563  
564  
565  
566  
567  
568  
569  
570  
571  
572  
573

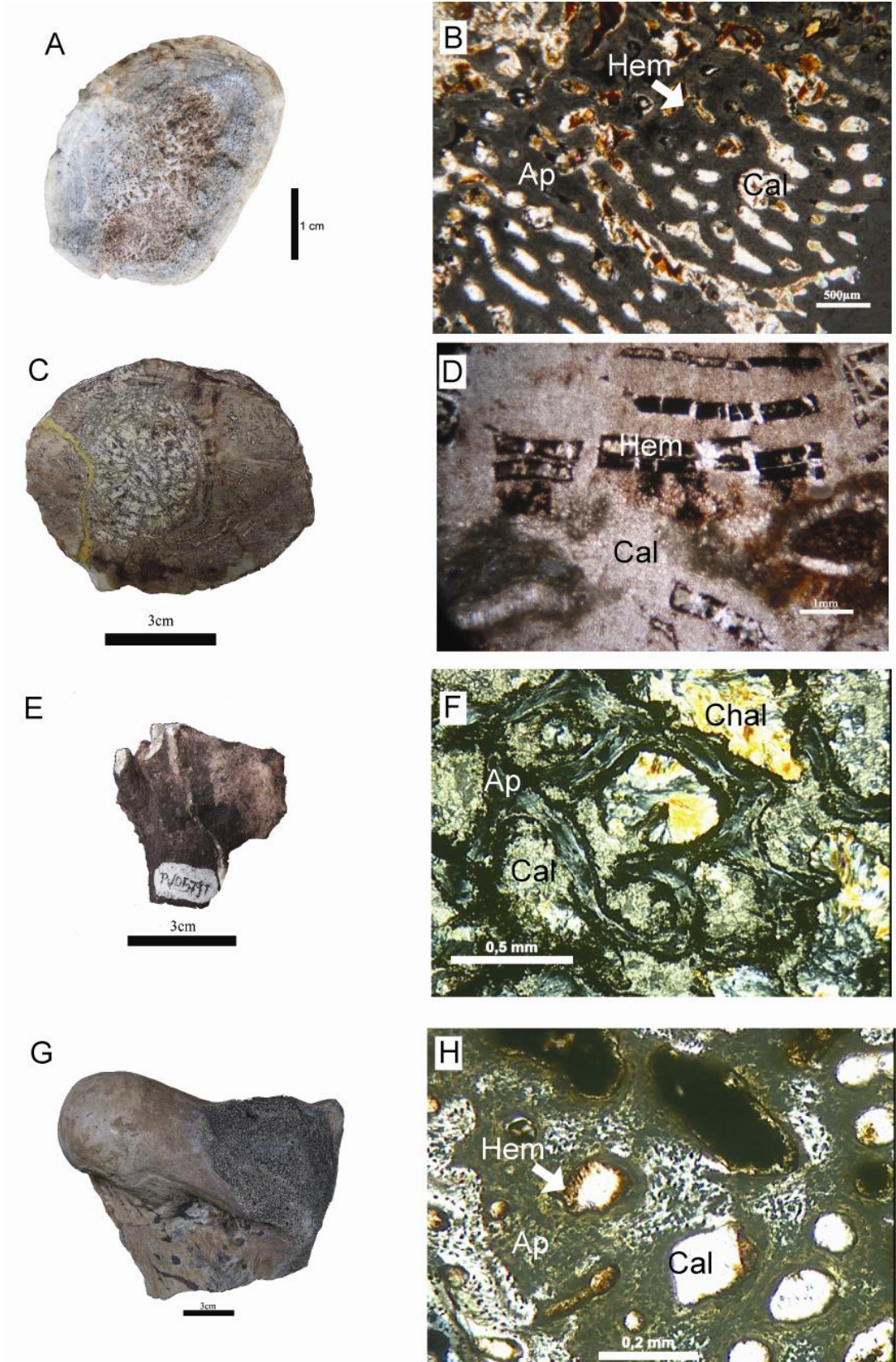
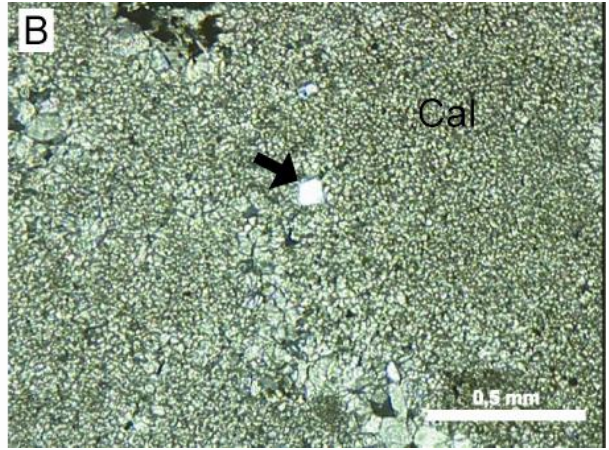
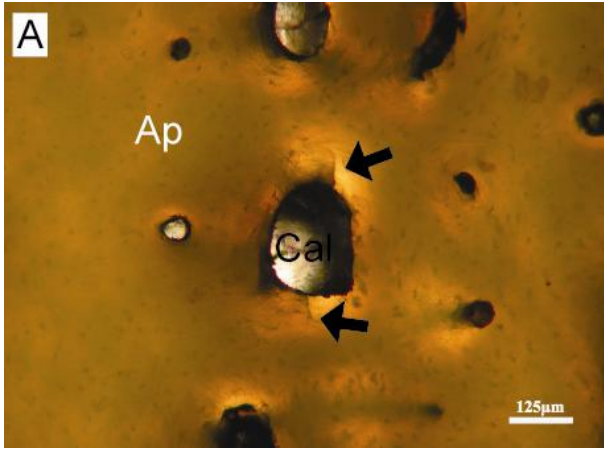
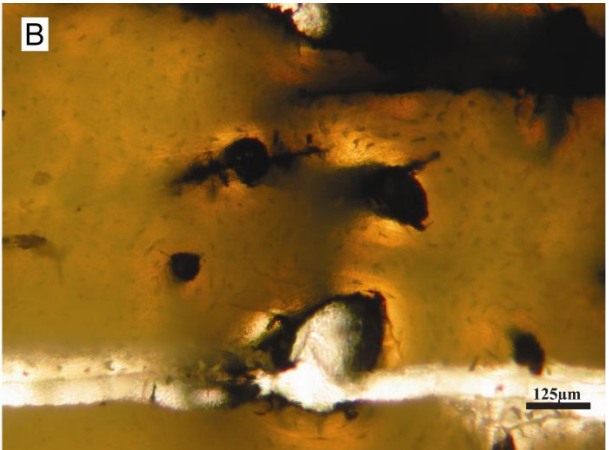
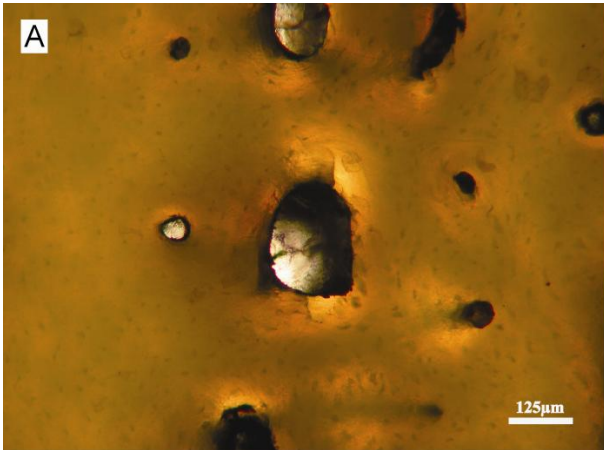


Figure 6



574

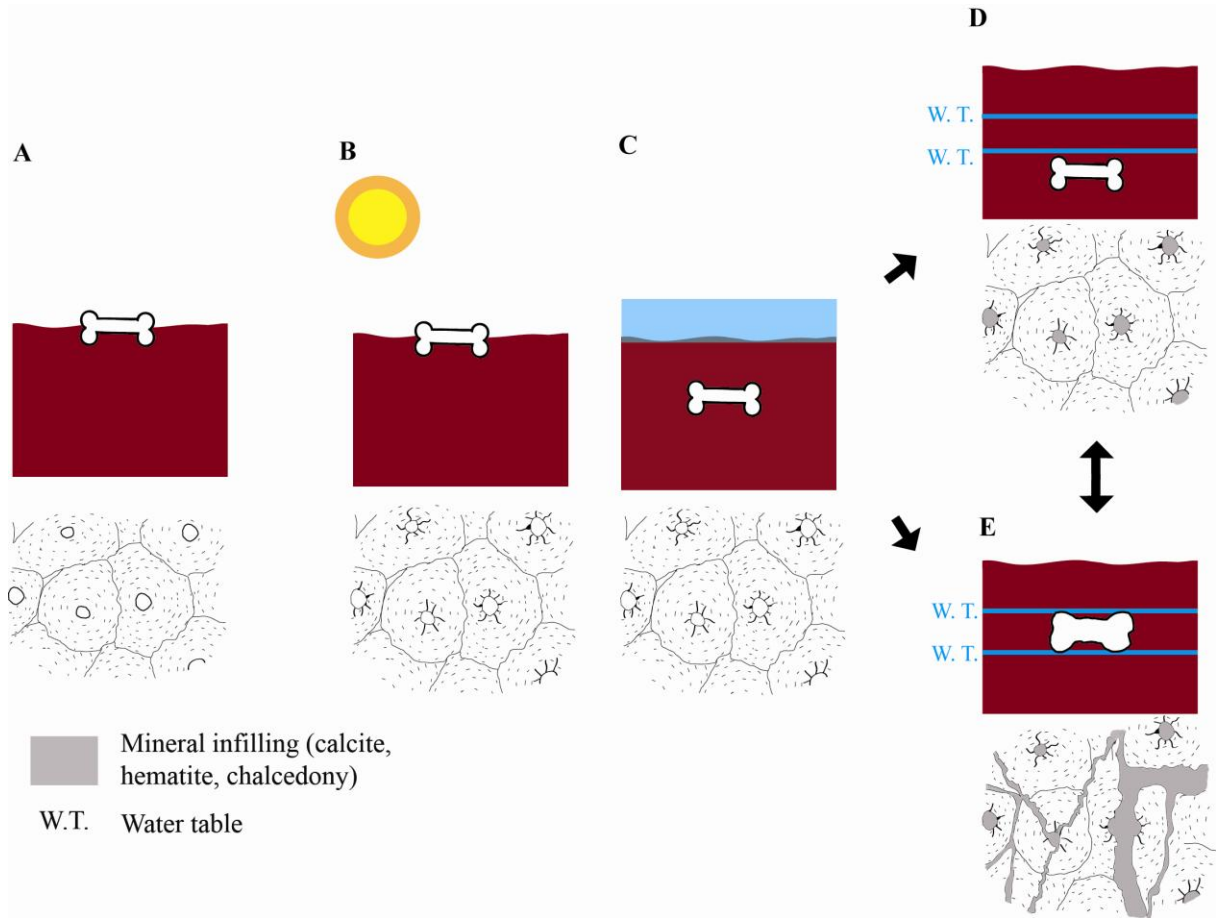
575 Figure 7



576

Figure 8





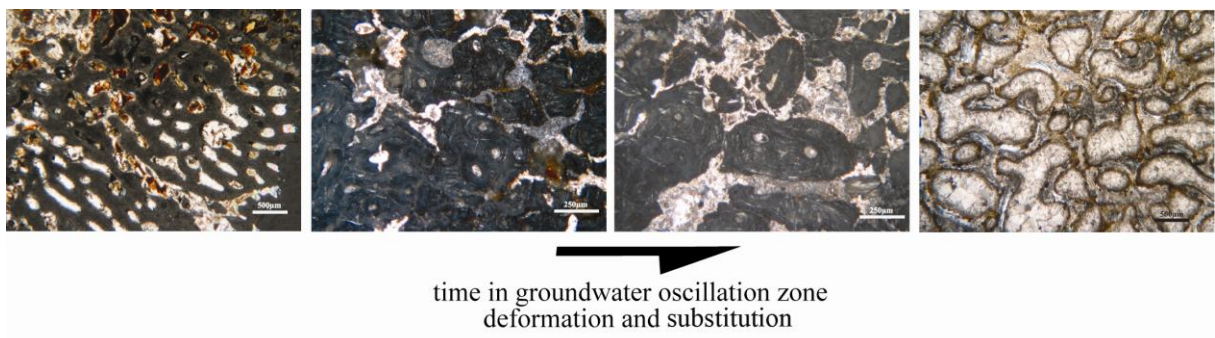
577 Figure 9

578

579

580

581



582

583 Figure 10

584

585

586

Sample	Fase %	Sequence	Age
Jcg2	Cal 46% Hem 44% Ap 10%	SMSI	Middle Triassic
Jc3	Cal 55% Hem 40% Ap 5%	SMSI	Middle Triassic
Jc4	Cal 52% Hem 42% Ap 6%	SMSI	Middle Triassic
Msch	Cal 50% Hem 29% Ap 46% Chal 5%	SMSI	Middle Triassic
222	Cal 42% Hem 21% Ap 30% Chal 6%	SMSI	Middle Triassic
cat1	Cal 19% Hem 1% Ap 80%	SMSII	Upper Triassic
Jac	Cal 27%	SMSII	Upper Triassic

587

588 Table 1