

**Universidade de Évora - Escola de Ciências e Tecnologia Universidade
Nova de Lisboa - Faculdade de Ciências e Tecnologias**

Mestrado em Paleontologia

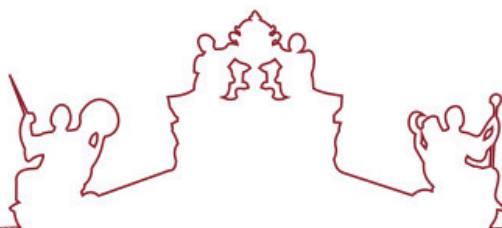
Dissertação

A Importância dos Métodos Geoquímicos no Estudo da Paleontologia de Vertebrados

Roberto Pereira da Silva

Orientador(es) | Carlos Alexandre Ribeiro
Ausenda Cáceres Balbino
Pedro Miguel Barrulas

Évora 2022



**Universidade de Évora - Escola de Ciências e Tecnologia Universidade
Nova de Lisboa - Faculdade de Ciências e Tecnologias**

Mestrado em Paleontologia

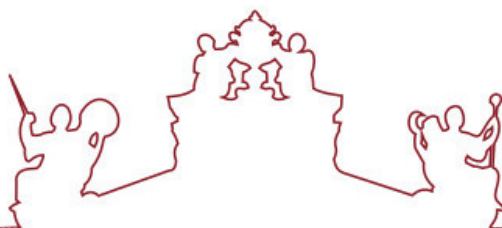
Dissertação

**A Importância dos Métodos Geoquímicos no Estudo da
Paleontologia de Vertebrados**

Roberto Pereira da Silva

Orientador(es) | Carlos Alexandre Ribeiro
Ausenda Cáceres Balbino
Pedro Miguel Barrulas

Évora 2022



A dissertação foi objeto de apreciação e discussão pública pelo seguinte júri nomeado pelo Diretor da Escola de Ciências e Tecnologia:

Presidente | Ausenda Cáceres Balbino (Universidade de Évora)

Vogais | Carlos Alexandre Ribeiro (Universidade de Évora) (Orientador)
Cristina lopes (Instituto Português do Mar e da Atmosfera (IPMA)) (Arguente)

Agradecimentos

É com uma enorme felicidade que me expresso aqui, perante todas as pessoas e entidades que, de uma forma mais direta ou indireta, estiveram envolvidas no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus orientadores, Professor Doutor Carlos Alexandre Ribeiro, Professora Doutora Ausenda da Assunção Cascalheira de Cáceres Balbino e Doutor Pedro Miguel Cambeiro Barrulas, pelos seus ensinamentos, partilha de conhecimento e experiências, tanto pessoais como científicas e, acima de tudo, pela paciência e dedicação que demonstraram para comigo em todas as etapas.

À Sociedade de História Natural de Torres Vedras, especialmente ao Dr. Bruno Camilo Silva, por me terem acolhido de braços abertos e ajudado, tanto com material e ferramentas, mas também com a partilha do conhecimento científico e de investigação, crassos para o desenvolvimento deste trabalho. Por todo o seu entusiasmo, força e preocupação, por ter estado sempre presente e demonstrado todo o seu apoio. Um grande obrigado!

Ao Laboratório HERCULES, da Universidade de Évora, principalmente ao Professor Doutor José António Paulo Mirão, por sempre ter acreditado em mim e contribuído para o incremento do meu interesse pela investigação laboratorial. À Doutora Mafalda Costa, pela sua incansável disponibilidade em acompanhar todo o meu processo de investigação laboratorial, pela sua dedicação, preocupação, apoio e amizade. Que surjam muitas mais oportunidades de cruzarmos os nossos caminhos, para queimarmos mais umas quantas pestanas em frente aos ecrãs do SEM-EDS. E claro, ao Doutor Luís Dias pelas conversas, incentivos e força que me deu ao longo deste trabalho.

Ao Museu Virtual da Biodiversidade, da Universidade de Évora, pela disponibilidade do David Germano e ajudar-me com as sessões fotográficas e edição de imagem dos espécimes aqui estudados.

Ao Arteria_Lab, da Universidade de Évora, também pela sua disponibilidade através do Dr. Marius Araújo, em me receberem no seu estúdio. Obrigado pela dedicação e ensinamentos no ramo da digitalização e novas tecnologias de imagem 3D.

Ao meu grande amigo, Pedro Fialho, o meu parceiro nas loucuras e devaneios científicos. Provavelmente a pessoa que mais força me deu e nunca me deixou desistir de realizar esta tese. Por todo o conhecimento e experiência que partilhaste comigo ao longo destes anos, por todas as horas a fio de conversas e apoio mútuo para a realização dos

nossos projetos, mas acima de tudo pela grande amizade que levo e que sei que poderei sempre contar! Que continuemos a trabalhar juntos e que venham mais Paleo Fall Meeting's. Mas só após repormos os nossos níveis de sanidade mental à estaca normal. Agradecer-te por aqui, é muito pouco!

À fantástica Sandra Velez, a quem devo muito! Amiga que esteve sempre presente e disposta a ajudar em todas as circunstâncias que este trabalho causou. Pelo todo o conhecimento que partilhou comigo, pelo apoio incondicional que demonstrou ao longo dos vários dias de trabalho nos laboratórios de Geociências. Pelas brincadeiras, conversas e risos que partilhamos, até nos dias em que tudo nos parecia errado. Um enorme obrigado!

À minha namorada, Helena Cândido, pela sua incansável paciência e compreensão ao longo de cada dia que passou no processo deste estudo. Que sempre me apoiou e me abraçou nos piores momentos, por ter mostrado sempre o caminho certo e pelos 'puxões de orelhas' fictícios que me deu sempre que a vontade de avançar e continuar em frente parecia desaparecer. Pelo amor e dedicação e por ter estado sempre presente e ao meu lado. Um pilar na minha vida pessoal e profissional, por quem demonstro toda a minha gratidão e amor.

E, como não poderia faltar, aos que realmente permitiram que tudo isto se realizasse. A minha família! Aos meus pais, Elisa e Carlos, e ao meu irmão, Miguel, pelos enormes sacrifícios que têm feito ao longo de todos estes anos de "Honesto estudo com longa experiência misturado". Por estar tão longe deles todo este tempo, mas que sei que estiveram sempre comigo, que acreditaram e sempre demonstraram paciência e compreensão, mas, acima de tudo, me forneceram a base sólida para conseguir estar a fazer o que sempre desejei desde criança, trabalhar no ramo das geociências e estudar dinossauros.

Por fim, a todas as pessoas que cruzaram o meu caminho e influenciaram a minha passagem por Évora, a todas as amigas que fiz e que permanecerão para o resto da vida, tornando-me na pessoa que sou hoje. Obrigado!

Resumo

“A Importância dos Métodos Geoquímicos no Estudo da Paleontologia de Vertebrados”

A paleontologia debruça-se sobre a evolução da fauna e flora ao longo da história do planeta Terra, relacionando sempre com os processos geológicos, ligando tectónica de placas e causalidade ecológica e climática à evolução das espécies, que foram apresentando variações adaptativas e morfológicas, base da sistemática filogenética, como resposta às adversidades ambientais. A caracterização geoquímica e isotópica dos fósseis, fornece um conhecimento mais detalhado dos ambientes ocupados pelas diferentes espécies.

A partir do estudo de dentes de Saurópodes, recolhidos em formações de transição do Jurássico Superior da Bacia Lusitaniana, na zona de Torres Vedras – Lourinhã – Peniche – Foz do Arelho, analisados por difração de raios-X, fluorescência de raios-X, SEM-EDS, e LA-ICP-MS, ficou demonstrado que a distribuição dos elementos-traço constitui um bom indicador das transformações diagenéticas sofridas pelos exemplares estudados, mais do que a sua constituição mineralógica (dominada quer por hidroxiapatite e fluorapatite) ou distribuição dos elementos maiores.

Palavras-Chave: Saurópodes; Jurássico Superior; Mineralogia; Geoquímica; Diagenese.

Abstract

“The importance of Geochemical Methods in the Study of Vertebrate Paleontology”

Paleontology focuses on the evolution of fauna and flora throughout the history of planet Earth, always related to geological processes, linking plate tectonics and ecological and climatic causality to the evolution of species, that show adaptive and morphological variations, constituting the base of phylogenetic systematics, as a response to environmental adversities. The geochemical and isotopic characterization of fossils provides a more detailed knowledge of the environments occupied by different species.

From the study of Sauropod teeth, collected in transitional formations of the Upper Jurassic of the Lusitanian Basin, at the area of Torres Vedras – Lourinhã – Peniche – Foz do Arelho, analyzed by X-ray diffraction, X-ray fluorescence, SEM -EDS, and LA-ICP-MS, it was demonstrated that the distribution of trace elements is a good indicator of the diagenetic transformations undergone by the studied specimens, more than their mineralogical constitution (dominated by either hydroxyapatite and fluorapatite) or distribution of major elements.

Keywords: Sauropods; Upper Jurassic; Mineralogy; Geochemistry; Diagenesis.

Índice

Agradecimentos	II
Resumo	IV
Abstract	VI
Índice de Figuras	IX
Índice de Tabelas	XIII
Lista de Abreviaturas	XIV
1. Introdução e Objetivos	1
2. Enquadramento	3
2.1. Enquadramento Geológico	3
Bacia Lusitaniana	3
2.2. Enquadramento Paleontológico	7
Sauropoda	7
3. Metodologia	10
3.1. Recolha e Preparação da Amostragem	10
3.1.1. Recolha no campo e Preparação	10
3.1.2. Registo Fotográfico	11
3.1.3. Digitalização e Impressão 3D	12
3.1.4. Moldagem por Silicone	14
3.1.5. Impregnação e Corte	16
3.2. Métodos analíticos	18
3.2.1. Difração de Raios-X	18
3.2.2. Fluorescência de Raios-X	20
3.2.3. Microscopia Eletrónica de Varrimento com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (SEM-EDS)	22
3.2.4. Espectrometria de Massa Acoplado a Plasma Induzido com Ablação a Laser (LA-ICP-MS)	24
4. Estudo Sistemática	27
4.1. Introdução	27
4.1.1. Descrição do Morfotipo <i>Heart-Shaped</i>	28
4.1.2. Descrição do Morfotipo <i>Compressed Cone-Chisel-Shaped</i>	33
4.1.3. Descrição do Morfotipo <i>Spatulate</i>	39
5. Resultados - Geoquímica	42
5.1. Difração de Raios-X	42
5.2. Fluorescência de Raios-X	46

5.3. Microscopia Eletrônica de Varrimento com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (SEM-EDS).....	53
6. Discussão dos Resultados.....	85
6.1. Difração de Raios- X.....	85
6.2. Fluorescência de Raios-X.....	86
6.3. Microscopia Eletrônica de Varrimento com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (SEM-EDS).....	87
6.4. Espectrometria de Massa Acoplado a Plasma Induzido com Ablação a Laser (LA-ICP-MS)	89
7. Conclusões Finais.....	91
8. Referências Bibliográficas	93
9. Anexos	101
9.1. Estampas.....	101
9.2. Gráficos e Tabelas	111
Gráficos	111
Difração de Raios-X (Gráficos A-I)	111
Tabelas	116
Fluorescência de Raios-X (Tabela I).....	116

Índice de Figuras

Figura 1. Bacia Lusitaniana. Adaptado de 'The Geology of Iberia: Geodynamic Approach, Volume 3: Alpine Cycle', por Cecilio Cesada & José Tomás Oliveira, 2019. Regional Geology Reviews, ISBN 978-3-030-11294-3.

Figura 2. Bacia Central Lusitaniana. Adaptado de 'The Lourinhã Formation: The Upper Jurassic to lower most Cretaceous of the Lusitanian Basin, Portugal – landscapes where dinosaurs walked', por Mateus, O. et al., 2017. Ciências da Terra - Earth Sciences Journal, v. 19, p. 77.

Figura 3. Unidades litostratigráficas do Jurássico Sup. da Bacia Lusitaniana. Adaptado de 'A Bacia Lusitaniana: Estratigrafia, Paleogeografia e Tectónica', por Kullberg, J. C. et al., 2006. In Geologia de Portugal no contexto da Ibéria (R. Dias, A. Araújo, P. Terrinha, J. C. Kullberg, Eds.). Univ. Évora, pp. 317-368

Figura 4. Adaptado de 'The evolutionary history of sauropod dinosaurs', por Upchurch, P., 1995, Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences, v. 349, p. 366.

Figura 5. Filogenética calibrada pelo tempo, demonstrando as relações evolucionárias entre Saurópodes aqui estudados e os seus relativos mais próximos.

Figura 6. Duas metodologias de captura de fotografia. A- Captura de fotografias através da Camara Fotográfica Digital Panasonic Lumix G DC-G9L. Museu Virtual da Biodiversidade, Universidade de Évora; B- Captura de fotografias de alta resolução através do Microscópio Stereozoom Leica M205C. Laboratório HERCULES, Universidade de Évora.

Figura 7. Digitalização através do Scanner 3D Artec Space Spider. Arteria_Lab, Universidade de Évora.

Figura 8. Resultados de imagens 3D em diversas opções de visualização de superfícies. Visualização da amostra SHN550 com opção de superfície de relevo e: A- superfície lisa monocromática; C- malha de pontos; E- textura e cor real. Visualização da amostra SBB14 com opção de superfície de relevo e: B- superfície lisa monocromática; D- malha de pontos; F- textura e cor real.

Figura 9. Amostra SHN139 a ser pincelada com vaselina líquida.

Figura 10. Imersão da amostra SHN144 na solução de silicone.

Figura 11. (Esquerda) formação de bolhas durante a impregnação da amostra SBB14 em epóxi; (direita) a amostra com as bolhas controladas.

Figura 12. Corte do dente impregnado em epóxi com recurso à Discoplan-TS da Struers. Laboratórios do Departamento de Geociências, Universidade de Évora.

Figura 13. Interior do sistema de microdifração de raios-X Bruker™ D8 Discover®. Laboratório HERCULES, Universidade de Évora.

Figura 14. Ilustração da reação física para aquisição dos dados através do Espectrómetro de Fluorescência de Raios-X.

Figura 15. Método de trabalho com o sistema de fluorescência de raios-X portátil Bruker™ Tracer III SD®. Laboratório HERCULES, Universidade de Évora.

Figura 16. Microscópio eletrónico de varrimento HITACHI™ S3700N acoplado a um detetor de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X Bruker™ Xflash 5010 SDD. Laboratório HERCULES, Uni. de Évora.

Figura 17. Sistema de Ablação a Laser LSX-213 G2+system da CETAC technologies. Laboratório HERCULES, Universidade de Évora.

Figura 18. Sistema de ICP-MS Agilent 8800 Triple Quadrupole da Agilent Technologies. Laboratório HERCULES, Universidade de Évora.

Figura 19. Mapas elementares do lantânio (acima) e cálcio (abaixo).

Figura 20. Adaptado de ‘Sauropod tooth morphotypes from the Upper Jurassic of the Lusitanian Basin (Portugal)’, por Mocho, P. et al., 2017, Papers in Palaeontology, v. 3, p. 5.

Figura 21. Dente SBB14 com demonstração do limite do que se acredita ser a transição raiz-coroa.

Figura 22. Dente SHN550 com demonstração da estrutura que se considera como sendo o “cingulum”.

Figura 23. Localização das análises por DRX. A-B, SBB14 em que: A- coroa (ápex); B- coroa (base). C-E, SHN139 em que: C- coroa (ápex); D- raiz (labial); E- raiz (mesial). F-G, SHN143 em que: F- coroa (ápex); G- raiz (lingual). H-I, SHN144 em que: H- coroa (labial); I- raiz (labial). J-K, SHN517 em que: J- coroa (ápex); K- raiz. L-M, SHN519 em que: L- coroa (ápex); M- coroa (base). N-O, SHN550 em que: N- coroa (labial); O- preenchimento sedimentar de fratura. P-Q, SHN554 em que: P- coroa (centro); Q- coroa (base). R-S, SHN578 em que: R- coroa (centro); S- coroa (base).

Figura 24. Exemplos dos difractogramas obtidos. A- SHN519 (L), espectro de hidroxiapatite; B- SHN139 (E), espectro de fluorapatite; C- SHN578(S), espectro hidroxiapatite e fluorapatite como fase secundária; D, SHN550(O), espectro do quartzo e plagioclases; E- SHN517(K), espectro moscovites. (Para maior detalhe dos difractogramas, ver anexo 10.2)

Figura 25. Diagramas de dispersão para os pares de elementos com coeficientes de correlação superiores a 0,7 e inferiores a -0,7.

Figura 26. Imagens obtidas através do SEM (eletrões retrodifundidos). A- SBB14, região da raiz à superfície do dente. Estrutura do dente (1) exposto com sedimentos agregados nas fissuras do dente (2); B- SBB14, região da raiz nas faces internas do dente, pós-corte. Estrutura do dente (1) com vénulas de calcite (2); C- SHN144, região central da coroa à superfície do dente, com relevo da textura do esmalte bem visível e alguns sedimentos ainda agregados ao dente (1); D- SHN144, região da raiz à superfície do dente. Porosidade destacada por pequenas manchas escuras.

Figura. 27. Imagens obtidas através do SEM (eletrões retrodifundidos). A- SHN143, transição entre a coroa (1) e raiz (2); B- SHN517, textura rugosa da coroa (1) na região da sua base, transicionando para a raiz (2); C- SHN554, textura fibrosa da coroa na região do ápex; D- SHN144, textura rugosa da coroa, em forma de escamas, na região do ápex; E- SHN144, textura rugosa em forma de gotas de água, na região do centro da coroa; F- SHN144, textura porosa da raiz.

Figura 28. Imagens obtidas através do SEM (eletrões retrodifundidos). A- SBB14, transição entre esmalte (1) e dentina (2); B- SHN139 transição entre esmalte (1) e dentina (2) no ápex; C- SHN139 porosidade dentina; D- SHN517 transição entre esmalte (1) e dentina (2) com inclusão (3) na estrutura do esmalte; E- SHN517 porosidade dentina; F- SHN517 inclusão na estrutura do esmalte (EDS acusou presença de enxofre e ferro).

Figura 29. Diagramas de dispersão para os elementos com coeficientes de correlação superiores a 0,7. A- Ca vs. P; B- Al vs. Si; C- Si vs. K; D- S vs. Cl; E- Al vs. k.

Figura 30. Diagramas de dispersão reavaliados ignorando os dados das amostras SBB14 e SHN517. A- Al vs. Si; B- Si vs. K; C- S vs. Cl; D- Al vs. K.

Figura 31. Imagens compostas dos resultados obtidos por linescans. Gráficos de linhas-cálcio a laranja e fósforo a cinzento. Diagramas de Dispersão: A- SBB14; B- SHN143; C- SHN144; D- SHN517; E- SHN550; F- SHN578.

Figura 32. Diagramas de dispersão da correlação entre sódio e cloro. A- Geral com todas as amostras; B- SBB14; C- SHN143; D- SHN550; E- SHN578; F- SHN144; G- SHN517.

Figura 33. Espectros elementares obtidos através de análise por EDS em dentina, onde é visível a presença de Ce e Nd (A) e Co (B). A- espectro e área de estudo da amostra SHN550; B- espectro e área de estudo da amostra SHN139.

Figura 34. Espectros elementares obtidos através de análise por EDS em esmalte, onde é visível apenas a presença dos elementos Ca e P, comuns à composição da bio-apatite no dente. A- espectro e área de estudo da amostra SHN550; B- espectro e área de estudo da amostra SHN139.

Figura 35. Demonstração das seções analisadas em cada dente com o exemplo dos mapas de lítio. A- SHN550; B- SHN139; C- SHN517; D- SBB14.

Figura 36. Resultados do LA-ICP-MS da amostra SBB14. (CPS- Contagens por segundo)

Figura 37. Resultados do LA-ICP-MS da amostra SHN139. (CPS- Contagens por segundo)

Figura 38. Resultados do LA-ICP-MS da amostra SHN517. (CPS- Contagens por segundo)

Figura 39. Resultados do LA-ICP-MS da amostra SHN550. (CPS- Contagens por segundo)

Figura 40. Mapas de fósforo (esquerda) e cálcio (direita) referente à mesma amostra, SHN550.

Figura 41. Mapas de fósforo (esquerdo) e cálcio (direita) referente à mesma amostra, SBB14.

Figura 42. Mapas de fósforo (esquerda) e cálcio (direita) referente à mesma amostra, SHN517.

Figura 43. Distribuições elementares do bário nas zonas centrais dos quatro dentes analisados. A- SBB14; B- SHN139; C- SHN517; D- SHN550.

Figura 44. Mapas de distribuição das terras raras presentes na raiz da amostra SHN517 (esquerda) e na zona central do dente da amostra SHN139 (direita). A- esmalte; B- preenchimento de fissuras.

Figura 45. Mapas de distribuição de U vs. La com destaque para alguns dos zonamentos preferenciais de alteração na dentina (1), com maior intensidade destes na região da raiz e ausência no esmalte (2). A- SHN139, B- SHN517.

Figura 46. Diagrama de dispersão da correlação entre o cálcio e fósforo com base nos dados obtidos da fluorescência de raios-X. (u.a.)

Índice de Tabelas

Tabela 1. Condições operacionais usadas no sistema de ablação a laser.

Tabela 2. Composição mineralógica dos exemplares estudados por difração de raios-X.

Tabela 3. Variação de valores máximos e mínimos das contagens elementares obtidas para cada amostra.

Tabela 4. Matriz de Correlação de Pearson dos elementos presentes nas amostras estudadas.

Tabela 5. Razões entre elementos definidos pela matriz de correlação, para cada amostra.

Tabela 6. Resultados (wt%) obtidos nas análises pontuais com recurso ao EDS.

Tabela 7. Resultados (wt%) obtidos nas análises por áreas com recurso ao EDS.

Tabela 8. Matriz de correlação de Pearson dos elementos obtidos através da análise por linescan.

Lista de Abreviaturas

A.L.D. – Abaixo do Limite de Detecção

BCL – Bacia Central Lusitaniana

BL – Bacia Lusitaniana

BSE – *Backscatter Electrons*

CPS – Contagens por Segundo

ETR – Elementos do grupo das Terras Raras

FPS – *Frames per second*

IC – Índice de Cristalinidade

LILE – *Large-Ion Lithophile Elements*

LP/MM – *Line Pairs per millimeter*

LTVM – Lineamento de Torres Vedras-Montejunto

SHN – Sociedade de História Natural

SI – *Slenderness Index*

TPN – Temperaturas e Pressões Normais

1. Introdução e Objetivos

A geoquímica, desde o século passado que se tem demonstrado como uma ferramenta cada vez mais importante para o estudo de questões relacionadas com a paleontologia de vertebrados (Barghoorn et al., 1965; Stephenson, 1985). Usada para estudos de datação absoluta tão bem como no estudo da fauna e flora presente em substratos geológicos, ou na obtenção de dados nos campos da paleoclimatologia, paleobiogeografia e na determinação de paleodietas (Chu et al., 2016; Lehman et al., 2006; Macfadden & Cerling, 1996; Trueman et al., 2003). Serve esta dissertação de tese para identificar e dar a conhecer alguns mecanismos, dentro da área da geoquímica, que podem valorizar o estudo de fósseis de seres vertebrados.

Dos principais materiais de estudo para a paleontologia, ossos e dentes fossilizados, estes são compostos maioritariamente por hidroxiapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$) associada a carbonatos (Legeros & Legeros, 1984). É nestes tecidos duros que os seres vivos registam, ao longo do tempo, as diversas características do meio ambiente em que vivem, como o clima e a dieta que praticam (Person et al., 1995) e eventualmente de transumância. Porém, no início do processo de fossilização, os ossos e dentes em contacto com o substrato geológico, iniciam uma estabilização química através da troca e incorporação de elementos químicos presentes no meio onde ficaram depositados (Henderson et al., 1983). Estas alterações químicas representam, portanto, uma ferramenta ideal para uma compreensão mais aprofundada dos processos tafonómicos (Trueman et al., 1999).

O presente trabalho foca-se em material fóssil de Saurópodes proveniente das formações do Jurássico Superior de Portugal, aflorantes na Bacia Lusitaniana, cuja extensão vai da Serra da Arrábida a Aveiro. Esta bacia soma já mais de 150 anos de estudo, tendo-se sido iniciado por Sharpe (1850), onde se encontra um vasto afloramento de formações rochosas do Jurássico Superior (Schneider et al., 2009).

A diversidade da fauna de Saurópodes em Portugal, conta já com um número considerável de espécimes identificados, com referência a quatro morfotipos de diferente dentição (Mocho et al., 2017a; Mocho et al., 2017b; Mocho et al., 2019).

A presente dissertação pretende contribuir para a discussão do valor da Geoquímica quando aplicada à Paleontologia de Vertebrados. Para isso, foram analisados nove fósseis de dentes de Saurópodes, descobertos na Bacia Lusitaniana, na região de Torres Vedras – Lourinhã – Peniche – Foz do Arelho.

Observou-se inicialmente a morfologia dos espécimes e foram identificados os diferentes morfotipos presentes. Posteriormente, os métodos geoquímicos serviram-nos através de uma compreensão meticulosa de registos químicos presentes na diversidade do registo fóssil, fornecendo informação impossível de ser retirada apenas pela análise morfológica de somatofósseis e icnofósseis.

Desta forma, para análise de ultra-estruturas e determinação da composição química em elementos-traço e em elementos maiores, realizaram-se as seguintes análises geoquímicas: Microscopia Eletrónica de Varrimento com Espectroscopia de Dispersão de Energia (SEM-EDS); Espectrometria de Massa por Ablação a Laser com Fonte de Plasma Induzido (LA-ICP-MS); Difração de Raios-X e Fluorescência de Raios-X. Pretendendo-se desta forma recolher o máximo de informação possível e compreender se existe correlação com os seus hábitos alimentares e preferências ecológicas durante o período de vida destes, tal como entender o impacto diagenético sofrido ao longo do tempo.

2. Enquadramento

2.1. Enquadramento Geológico

Bacia Lusitaniana

A Bacia Lusitaniana (BL) é uma bacia de *rift* cujo desenvolvimento se iniciou durante o Triásico Superior, nos primeiros estádios da fragmentação da Pangeia, com preenchimento sedimentar até ao Cenomaniano.

Situada na margem continental passiva Oeste Ibérica (fig. 1), a BL prolonga-se ao longo da costa oeste de Portugal por cerca de 300 km em comprimento e 180 km em largura (Hill, 1989), desde Aveiro, a norte, até à Serra da Arrábida-Cabo Espichel, a sul do Rio Tejo. A sul do Arco Troia-Sines, encontra-se o prolongamento meridional da bacia, designada por alguns autores por Bacia do Alentejo, cujas afinidades litológicas e estratigráficas permitem considerá-la como integrante da BL.

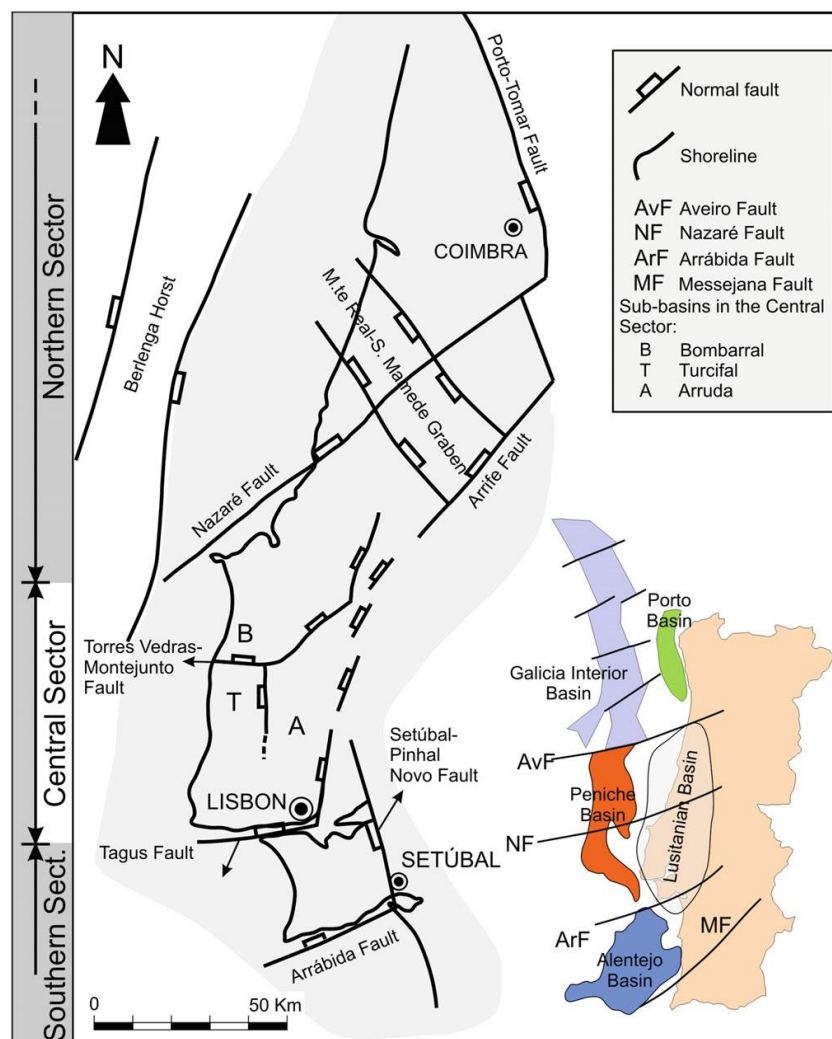


Figura 1. Bacia Lusitaniana. Adaptado de 'The Geology of Iberia: Geodynamic Approach, Volume 3: Alpine Cycle', por Cecilio Cesada & José Tomás Oliveira, 2019. Regional Geology Reviews, ISBN 978-3-030-11294-3.

A Bacia Lusitaniana é limitada, a Este, pelas rochas paleozoicas constituintes da Meseta Ibérica e pelas falhas de Arrife e Porto-Tomar do desenvolvimento da orogenia Varisca (Kullberg et al., 2006), e, a Oeste, por um bloco ígneo composto essencialmente por granitos biotíticos de grão grosseiro (Bento dos Santos et al., 2010), no designado Horst das Berlengas, que consiste da ascensão das camadas do paleozoico e proterozoico durante a fase de *rifting* e abertura do oceano atlântico (Carvalho et al., 2005). O Jurássico (Inferior e Médio) está representado por sequências maioritariamente calcárias e margosas, características de ambiente marinho, tornando-se mais detríticas para o Jurássico Superior, durante o qual a sedimentação de arenitos foi intensa (Schneider et al., 2009; Davison & Barreto, 2019), demonstrando uma discordância na deposição sedimentar, causada pela alteração dos ambientes de deposição marinha para lacustre/fluvial (Alves et al., 2002).

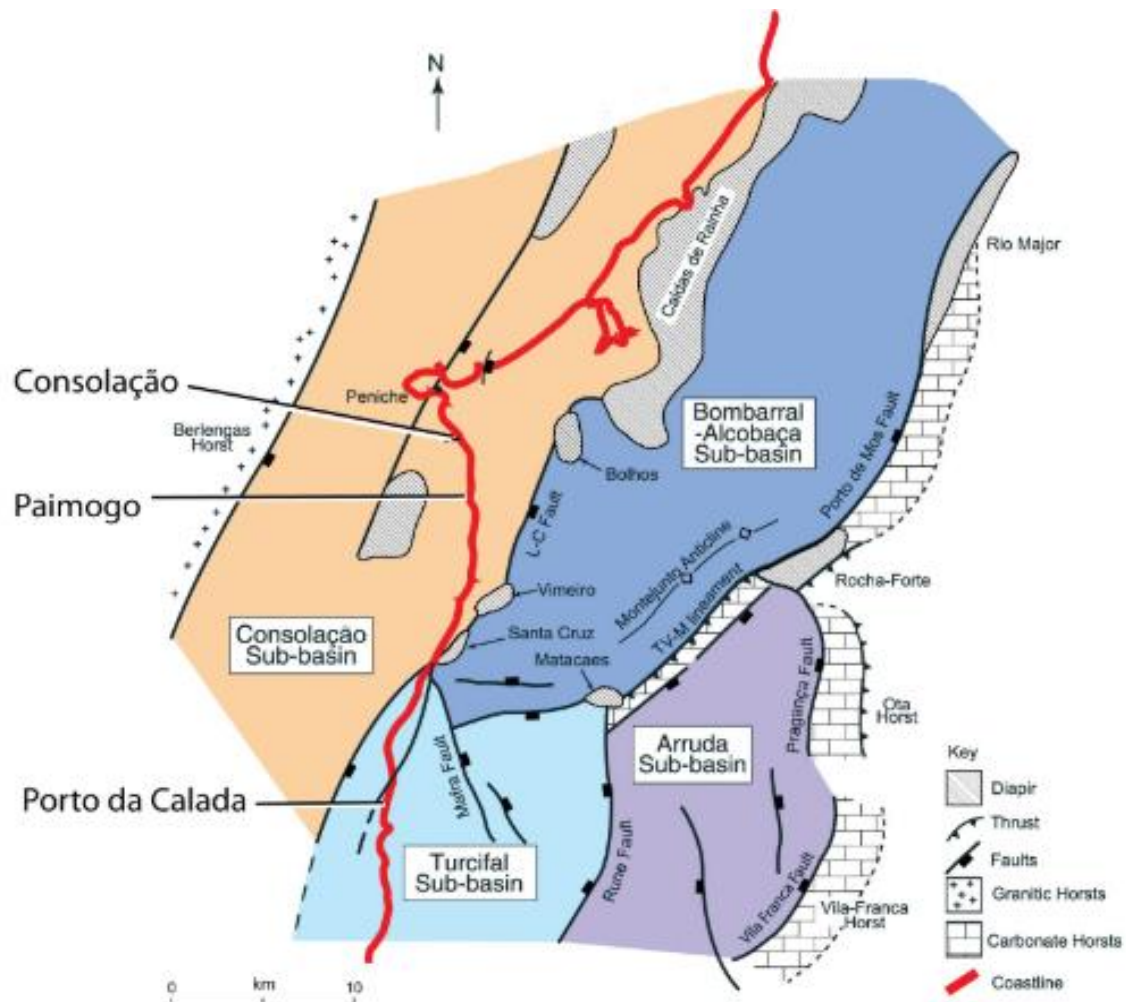


Figura 2. Bacia Central Lusitaniana. Adaptado de 'The Lourinhã Formation: The Upper Jurassic to lower most Cretaceous of the Lusitanian Basin, Portugal – landscapes where dinosaurs walked', por Mateus, O. et al., 2017. Ciências da Terra - Earth Sciences Journal, v. 19, p. 77.

Grande parte do Jurássico Superior, presente na BL, conta com uma espessura que poderá variar entre os 1500 e 3000 metros, tendo sido depositado durante a megassequência J3, desde o Oxfordiano Inferior ao Berriasiano (Alves et al., 2013). Trata-se de uma bacia de regime de transição e marinho, com inclinação geral de toda a sequência estratigráfica para SSW e é formada geralmente em regimes de baixa salinidade (Schneider et al., 2009) devido ao limitado acesso da bacia ao proto-Atlântico, em formação durante este período geológico (Kullberg et al., 2006).

O desenvolvimento da BL ocorreu em 3 fases durante o Mesozoico. A primeira fase estende-se desde o Triássico Superior ao Sinemuriano (Kullberg et al., 2006), ocorrendo um evento de *rifting* intracratónico. Durante o Oxfordiano Superior, ocorre uma nova fase de *rifting* mais heterogénea seguida pela terceira fase de *rifting*, mais prolongada, que se estende do Cretácico Inferior até ao Aptiano (Pena dos Reis et al., 2000).

Ao longo da sua extensão, a Bacia Lusitaniana é dividida em três sub-bacias principais através de 2 falhas principais, a falha da Nazaré e a falha do Tejo, ambas associadas aos estádios finais da orogenia Varisca e reativadas durante o Mesozoico, e por domos salinos (Carvalho et al., 2005).

O crescimento rápido dos diapiros ao longo de lineamentos herdados da orogenia Varisca, despoletados pela tectónica extensional relacionada à fragmentação do supercontinente Pangeia, que também originou a abertura do *rift* do Atlântico Norte, (Carvalho et al., 2005; Mateus et al., 2017) promovendo a divisão da BL em sub-bacias durante o Jurássico Superior (Rasmussen et al., 1998).

São estas sub-bacias a Bacia de Monte Real (BMR), a Bacia Central Lusitaniana (BCL) e Bacia do Baixo Tejo (Schneider et al., 2009). A BMR, que se situa mais a norte na Bacia Lusitaniana, é separada da BCL através da falha da Nazaré. A BCL, é consequentemente dividida em outras 4 sub-bacias: a sub-bacia da Consolação, a sub-bacia do Bombarral-Alcobaça, a sub-bacia da Arruda e a sub-bacia do Turcifal (fig. 2), situadas entre a falha da Nazaré e sistema de falhas do Arrife-Tejo (Quesada & Oliveira, 2019). A zona sul da BL é dividida da BCL através do sistema de falhas do Arrife-Tejo e é referida como Bacia do Baixo Tejo (Schneider et al., 2009).

As quatro sub-bacias que compõem a BCL estão limitadas por falhas e diapiros (Alves et al., 2002), onde as sub-bacias da Arruda e Turcifal se encontram separadas pela falha de Runa, com cerca de 20km de extensão e, ambas separadas da sub-bacia do Bombarral-Alcobaça por uma estrutura com cerca de 70km de comprimento, denominada de lineamento de Torres Vedras-Montejunto (LTVM) (Quesada & Oliveira, 2019).

Durante a fase de *pre-rift* predominavam, em toda a BCL, formações rochosas típicas de ambiente marinho profundo como argilitos e calcários, passando a rochas siliciclásticas marinhas a norte do LTVM e, turbiditos carbonatados a sul do LTVM durante a fase de *syn-rift*. Numa fase *pos-rift*, a sul do LTVM predominam as margas e arenitos finos e, a norte do LTVM, os calcários areníticos, correspondendo a uma tendência de evolução da bacia para uma deposição de registo mais sedimentar de transição (Quesada & Oliveira, 2019).

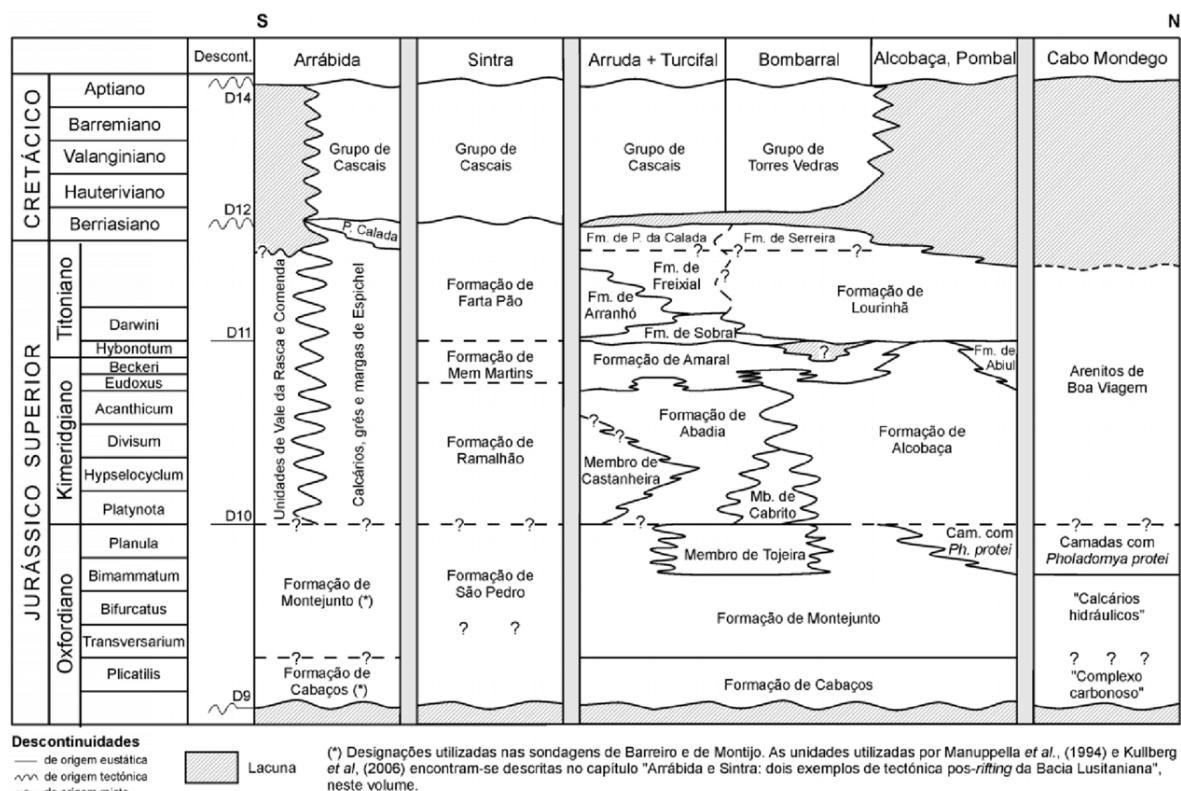


Figura 3. Unidades litostratigráficas do Jurássico Sup. da Bacia Lusitaniana. Adaptado de 'A Bacia Lusitaniana: Estratigrafia, Paleogeografia e Tectónica', por Kullberg, J. C. et al., 2006. In Geologia de Portugal no contexto da Ibéria (R. Dias, A. Araújo, P. Terrinha, J. C. Kullberg, Eds.). Univ. Évora, pp. 317-368

A BL deposita-se sobre o soco Varisco, onde após a deposição inicial das formações do Triássico, como é caso das sequências clásticas do grupo de Silves no início do período e, da deposição das formações dolomíticas de Dagorda e Coimbra no fim do mesmo, surge a deposição dos primeiros sedimentos clásticos finos do Jurássico, intercalados com os calcários de BRENHA e Candeeiros (Davison & Barreto, 2019). No Jurássico superior surgem, juntamente com os eventos diapíricos acentuados, as formações de Lourinhã, Alcobaça, Amaral, Abadia, Sobral e Freixial (fig. 3), que constituem a generalidade litológica das sub-bacias presentes na BCL (Azerêdo et al., 2003; Davison & Barreto, 2019).

2.2. Enquadramento Paleontológico

Sauropoda

Os Saurópodes são um grupo de dinossauros, reconhecidos pelas suas proporções corporais gigantescas, mas de crânio relativamente pequeno quando comparado com a massa total do corpo, pelo pescoço comprido e longa cauda, por serem quadrúpedes e com uma dieta exclusivamente fitófaga. Othniel Charles Marsh (1896) dividiu Sauropoda em 6 famílias: Atlantosauridae e Diplodocidae (atualmente considerados uma linhagem com bastante diversidade de formas); Morosauridae (Camarasauridae), Pleurocoelidae (atualmente inseridos em Brachiosauridae); Titanosauridae e Cardiodontidae. Friedrich von Huene, realizou uma outra divisão em 1927, diferenciando-se apenas no acoplamento das famílias Brachiosauridae e Cardiodontidae dentro da superfamília Cetiosauridae e ainda a designação de outra família independente, Dicraeosauridae (Upchurch, 1995).

Sauropoda evoluiu de outros dinossauros primitivos do Triásico Superior, designados de Prosauropoda, que posteriormente deram origem ao clado Vulcanodontidae (fig.4), sendo este último então, uma das formas mais primitivas de Saurópodes (Upchurch, 1995). Posteriormente, surge Eusauropoda, que contém o clado Turiasauria e as linhagens Brachiosauridae, Camarasauridae e Diplodocidae, inclusas no clado Neosauropoda (fig.5), grupos de dinossauros dos quais os dentes aqui estudados fazem parte e que surgiram durante o Jurássico Superior (Mocho et al., 2017b). Tiveram o seu auge de dispersão no Jurássico Superior, mas mostram-se ter sido um grupo dominante da 'Megafauna' até ao fim do Cretácico, como demonstra a diversidade do grupo com base em descobertas efetuadas na Argentina (Upchurch, 1995).

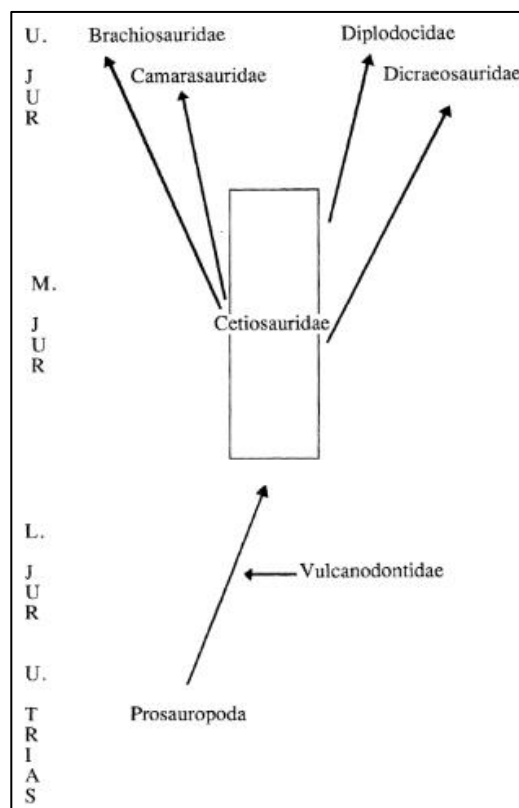


Figura 4. Adaptado de 'The evolutionary history of sauropod dinosaurs', por Upchurch, P., 1995, Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences, v. 349, p. 366.

Em Portugal foram referenciados pela primeira vez por SAUVAGE (1897-1898), estudo que foi reavaliado mais tarde por Lapparent & Zbyszewski (1957) revelando correlações de forte similariedade com os registos do Jurássico Superior da Formação de Morrison, nos Estados Unidos da América (Mocho et al., 2011).

É um grupo com uma representação bastante significativa na Bacia Lusitaniana (Mocho et al., 2017a) com representação em diversas formações geológicas como nas de Alcobaça e Bombarral (Mateus et al., 2017) da Praia da Amoreira-Porto Novo (Tschopp et al., 2015) e nos membros do Sobral e Freixial (Taylor et al., 2014), que se estendem desde a zona da Lourinhã e Torres Vedras, mais a sul, até Peniche, Caldas da Rainha e Serra do Bouro mais a norte.

São conhecidas, até à data, cinco espécies de Saurópodes portugueses, o eusaurópode não-neosaurópode *Zby atlanticus* Mateus et al., 2014, um Turiasaurus com registo na bacia Lusitaniana (Mateus et al., 2014) e em Espanha também (Royo-Torres & Upchurch, 2012); o macronário basal *Lourinhasaurus alenquerensis*, Lapparent & Zbyszewski, 1957, um Camarasaurideo com registos desde as Caldas da Rainha a Torres Vedras (Mocho et al., 2014); os Titanosauriformes *Lusotitan atalaiensis* Lapparent & Zbyszewski, 1957, da região da Lourinhã e Peniche (Mannion et al., 2013) e *Oceanotitan dantasi* Mocho et al., 2019, do grupo de Saurópodes denominado Somphospondyli, descoberto na Praia de Valmitão, Lourinhã (Mocho et al., 2019); por fim o Diplodocídeo *Dinheirosaurus lourinhanensis* Bonaparte & Mateus, 1999, descoberto na Praia de Porto Dinheiro (Bonaparte & Mateus, 1999; Mannion et al., 2012). Todas estes espécimes descobertos encontravam-se preservados em rochas do Jurássico Superior, ao longo da sequência sedimentar Kimmeridgiano-Tithoniano (fig. 5) (Mocho et al., 2016a; Mocho, et al., 2017a).

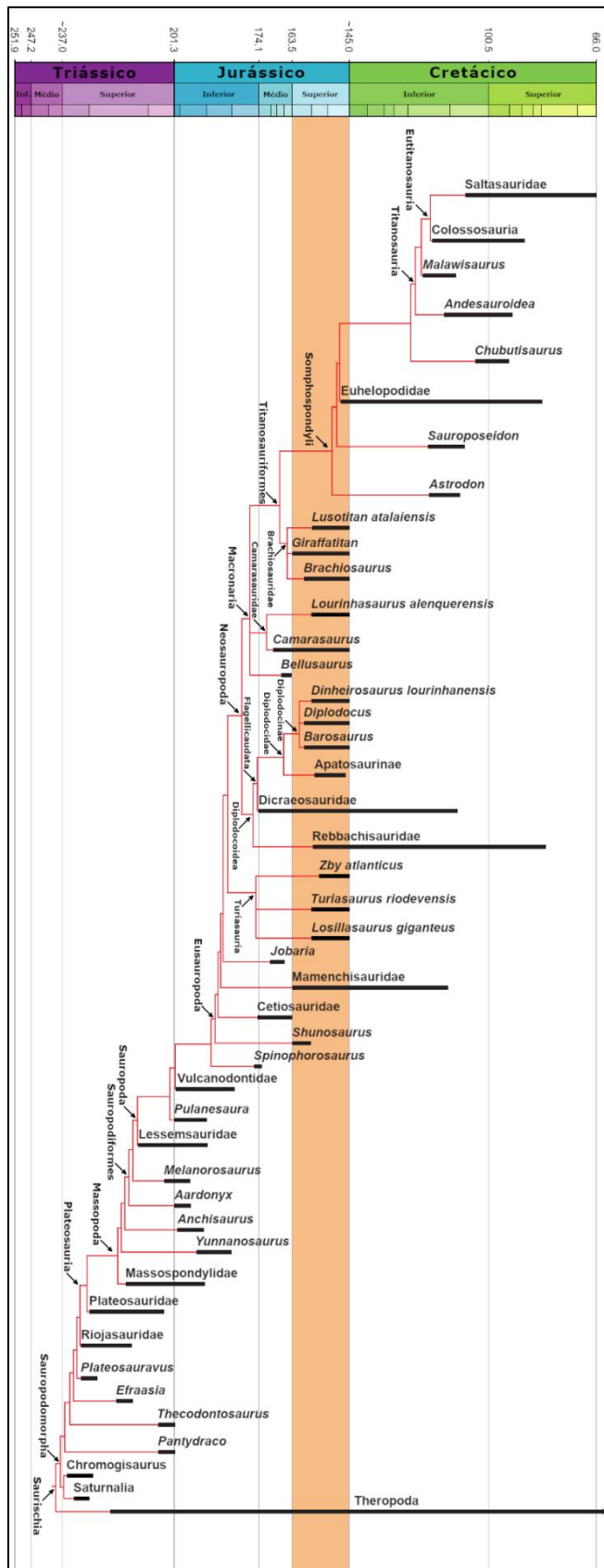


Figura 5. Filogenética calibrada pelo tempo, demonstrando as relações evolucionárias entre Saurópodes aqui estudados e os seus relativos mais próximos.

3. Metodologia

3.1. Recolha e Preparação da Amostragem

3.1.1. Recolha no campo e Preparação

As amostras estudadas, foram selecionadas do repositório da Sociedade de História Natural (SHN), em Torres Vedras, onde estavam armazenadas e preservadas após a sua descoberta durante os trabalhos de campo ou, por doação dos espécimes, descobertas por indivíduos externos à instituição.

O processo passa pela sua obtenção cuidadosa nos afloramentos, após serem observadas no substrato geológico. A recolha foi realizada com recurso a martelo de geólogo, pincel e cinzel, recipientes de armazenamento e etiquetas identificadoras, onde se colocam os dados de aquisição no terreno, tais como: Data; Identificação do Operador, Nº de Espécime, Descrição da amostra, Determinação Taxonómica e informações adicionais de localização geográfica e enquadramento geológico, entre outras informações adicionais que cada instituição/indivíduo possa achar relevante registar.

Após a extração das amostras do substrato geológico, da sua catalogação e transporte para a instituição, estas passam por um processo de preparação e preservação, durante o qual são limpas, removendo-se total ou parcialmente o sedimento presente na amostra, dependendo do seu estado de fragilidade. Esta preparação e preservação é realizada com a ajuda de ferramentas de extração de sedimento. Com a ajuda de uma resina termoplástica denominada de Paraloid B-72, as amostras são consolidadas em zonas frágeis, de fratura ou até mesmo quebradas.

Dependendo do tipo de sedimento, poderão ser utilizadas ferramentas distintas e técnicas de remoção de sedimento diferentes, tais como espátula de madeira, escova e cinzel de tamanho reduzido, para sedimentos mais finos e fáceis de desagregar da amostra como, por exemplo, argilitos e arenitos finos. Para sedimentos que carecem um esforço extra na sua desagregação da amostra são usados *air scribes*, escovas e martelos ou cinzeis.

O seu armazenamento pode ser realizado de diversas formas, tendo sempre em conta uma preservação o mais eficaz possível para a peça. São utilizadas regularmente caixas de madeira ou *tupperwares* para peças mais pequenas, envoltas em ‘plástico-bolha’ ou espuma de poliestireno. Para peças de maior porte são utilizadas diversas técnicas, tais como caixas com placas de poliestireno e “Tivek” para acondicionamento dos fósseis, plástico de alta densidade e polietileno extrudido para moldagem de ‘nichos’ onde armazenar e transportar as peças.

3.1.2. Registo Fotográfico

Outra metodologia eficaz para a preservação das peças de estudo é o registo fotográfico. A fotografia de alta resolução serve de ferramenta para que seja possível adquirir-se imagens bastante pormenorizadas da superfície, morfologia, texturas e cores dos espécimes em estudo. Esta técnica permite-nos armazenar posteriormente estes registos fotográficos em bibliotecas virtuais, para observação futura e também para facilitar a partilha de informação visual das peças para estudos à distância.

A boa qualidade do resultado obtido depende do tipo de material que é usado em combinação do ambiente em que as fotografias são tiradas. No procedimento deste estudo, foram realizados dois procedimentos diferentes de captura de fotografia. Numa primeira fase, o procedimento executado foi de se fotografarem os espécimes através de uma câmara fotográfica digital Panasonic Lumix G DC-G9L (fig. 6a), com uma lente Olympus M. ZUIKO DIGITAL ED 60mm f2,8 Macro; numa segunda fase, e de forma a obter-se uma magnificação superior, os espécimes foram fotografados através de um microscópio ótico Stereozoom Leica M205C (fig. 6b), com um intervalo de magnificação entre 7,8 e 160 vezes, e resolução máxima de 1050 lp/mm.



Para a fotografia usufruiu-se de uma excelente luz natural e também com recurso a um foco de luz estático, uma folha branca para servir como *background* neutro e uma escala métrica para referência. As fotografias foram capturadas manualmente, mas é aconselhável a utilização de um suporte tripé para melhor estabilidade.

Após a captura das fotografias estas foram tratadas com o software de manipulação de imagem GIMP, com o fim de criação de estampas presentes no Anexo 10.1 - Estampas.

3.1.3. Digitalização e Impressão 3D

A Digitalização e modelagem em 3D é também, cada vez mais, uma ferramenta com importância crescente para a preservação de fósseis obtendo, desta forma, modelos virtuais tridimensionais com alta definição, preservando todos os detalhes (Das et al., 2017; Otero et al., 2020) permitindo que sejam estudados à distância, sem ser necessário a deslocação ao local onde o espécime se encontra armazenado.

Através do Arteria_Lab da Universidade de Évora, realizou-se a digitalização de todas as amostras aqui estudadas que sofreram uma destruição mecânica, para realizar análises geoquímicas, contribuindo desta forma para a preservação de informação morfológica.

Para a execução da digitalização das amostras foi utilizado um Scanner 3D Artec Space Spider (fig. 7), com capacidade de registar textura a uma resolução de até 0,1 mm com tecnologia de luz estruturada através de um led azul, um *frame rate* de 7,5 fps, 0,0002 segundos de tempo de exposição e com uma velocidade de aquisição de dados até 1 milhão de pontos por segundo, e uma mesa giratória em torno de si própria em 360°, de forma a facilitar o a ação de fotografar a amostra.

Foi usado o software Artec Studio 15 para o tratamento dos dados obtidos e criação de imagens em três dimensões. Durante a utilização do software, houve limitações na análise dos dados obtidos devido aos picos adquiridos na digitalização, causados pelo brilho das próprias amostras, que influenciaram a nível do detalhe obtido e na correlação dos pontos obtidos pelo scanner. Acontece devido a alguns dos dentes possuírem cores escuras muito próximas da cor preta e de possuírem uma textura polida na coroa, refletindo a luz que causa estes picos de brilho.

Ainda assim foi possível obter um conjunto de dados completos da morfologia e textura dos dentes estudados, de forma a serem observados em todos os pontos de vista: mesial, distal, lingual, labial e apical, e em diferentes superfícies de análise, como por exemplo a observação da superfície de relevo com superfície lisa monocromática (fig. 8a, b), de relevo com malha de pontos (fig. 8c, d) e de relevo com cor e textura real (fig. 8e, f).



Figura 7. Digitalização através do Scanner 3D Artec Space Spider. Arteria_Lab, Universidade de Évora.

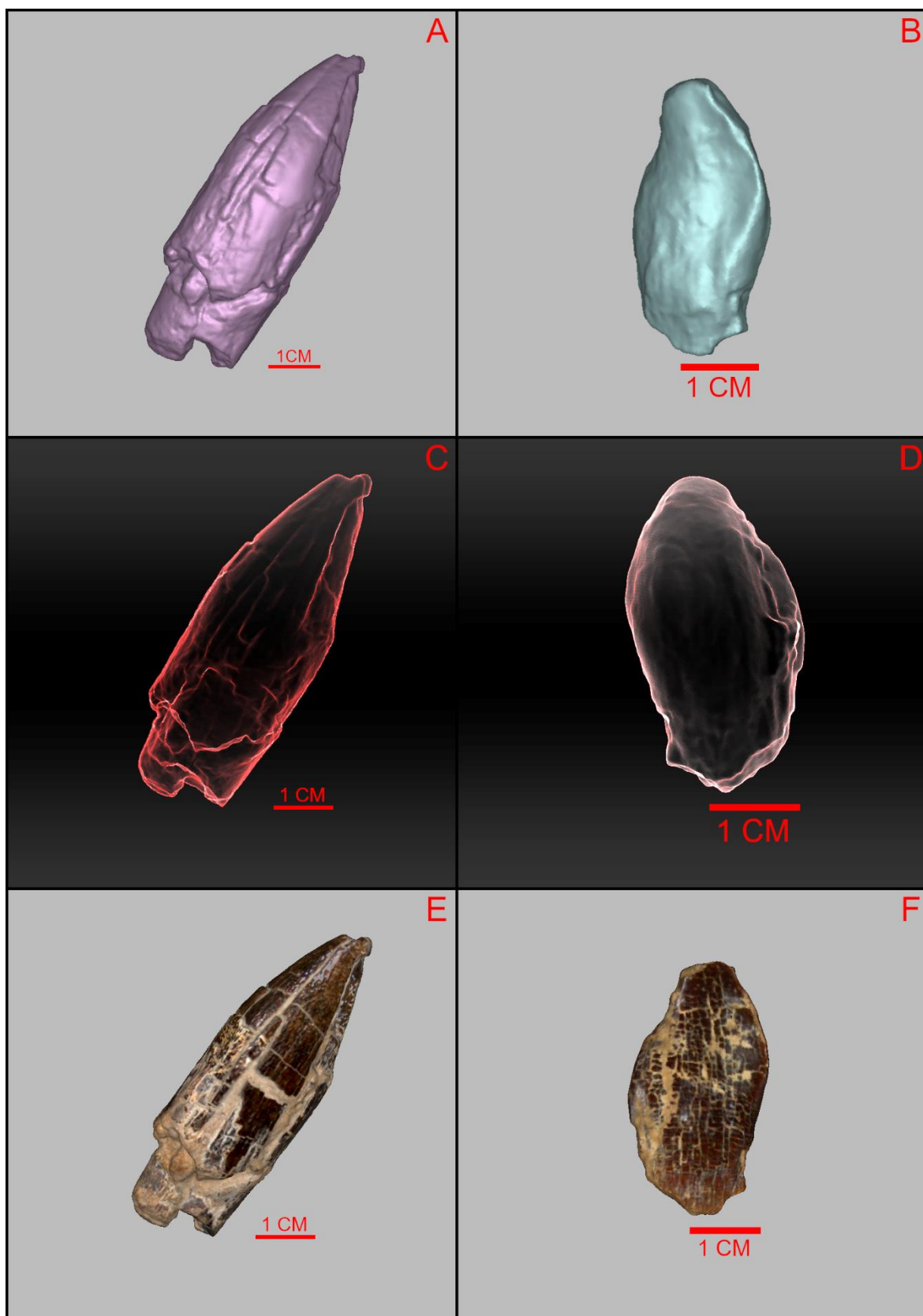


Figura 8. Resultados de imagens 3D em diversas opções de visualização de superfícies. Visualização da amostra SHN550 com opção de superfície de relevo e: A- superfície lisa monocromática; C- malha de pontos; E- textura e cor real. Visualização da amostra SBB14 com opção de superfície de relevo e: B- superfície lisa monocromática; D- malha de pontos; F- textura e cor real.

3.1.4. Moldagem por Silicone

A moldagem por silicone permite a criação de moldes de fósseis com detalhes minuciosos referentes à sua morfologia e textura, preservando desta forma, espécimes em que se pretenda realizar métodos de estudo destrutivos, que impliquem uma destruição total ou parcial que causará a perda de informação observável.

Nesse sentido foi utilizado o kit de silicone de condensação e catalisador RTV PLUS da Glicerina e Parafinas de Portugal, numa proporção de 100/4 partes de silicone/catalisador, respetivamente. Foi preparada uma solução de 500 g de Silicone para 20 g de catalisador, medindo-se rigorosamente com o apoio de uma balança de precisão e misturado, gradualmente e vigorosamente a solução sobre uma placa de aquecimento a 50 °C; posteriormente deixou-se a solução em repouso sobre a mesma placa de aquecimento durante 15 minutos de forma a colmatar a falta de uma câmara de pressurização, para que se libertasse qualquer formação de bolhas de ar.

Após a libertação das bolhas, retirou-se a solução da placa, deixando-se repousar durante 30 minutos à temperatura ambiente de forma a esta ganhar uma consolidação inicial para posteriormente se proceder à imersão das amostras no molde. As amostras foram pinceladas com vaselina líquida (fig. 9) previamente à sua imersão na solução de silicone (fig. 10), para facilitar a sua remoção do molde realizado. Após a imersão e estabilização das amostras no centro de cada recipiente com o silicone, foram aguardadas cerca de 24 horas pela sua total solidificação.



Figura 9. Amostra SHN139 a ser pincelada com vaselina líquida.



Figura 10. Imersão da amostra SHN144 na solução de silicone.

Para remoção das amostras do silicone foi usado um bisturi, realizando-se um corte transversal, apenas o suficiente para permitir a remoção do fóssil, ser limpo e ser armazenado novamente. Os moldes poderão ser futuramente preenchidos com resinas epoxídicas para a criação de réplicas e serem preservados para observação futura referente à sua morfologia, textura, etc. Esta metodologia não preserva as características referentes à cor e peso real dos exemplares originais.

3.1.5. Impregnação e Corte

Com o objetivo de se realizarem análises geoquímicas ao interior dos exemplares estudados, foi necessário realizarem-se cortes longitudinais em amostras selecionadas. Sendo um processo agressivo para materiais frágeis, como é o caso dos exemplares estudados, é necessário proceder à impregnação das amostras, o que garante, através da utilização de uma resina, que não se fragmentarão durante o corte. Para isso realizou-se uma preparação de resina, utilizando o *Epoxy Kit* da Struers, com a fórmula de 25 partes de resina por 3 partes de endurecedor. Assim sendo, para cada amostra, adicionou-se num copo de plástico próprio, a mistura de 25 g de epóxi com 3 g de endurecedor e misturou-se a solução cuidadosamente, para evitar a criação de bolhas, durante 5 minutos. Posteriormente, colocou-se a mistura numa placa de aquecimento a 48 °C durante 2 minutos, para obrigar a ascensão e libertação de bolhas criadas durante a fase de mistura. Por fim, colocaram-se as amostras nos seus devidos recipientes com a ajuda de uma pinça e de forma cuidadosa evitando-se novamente a criação de bolhas, movendo-se a amostra já no interior da solução a fim de se removerem as bolhas que se formam por baixo e deixaram-se consolidar durante 12-16 horas a TPN.

A mistura da resina com o endurecedor provoca uma reação exotérmica que, quando não controlada, pode chegar a atingir 205 °C e libertar fumo tóxico para o ser humano. Esta reação faz parte do processo de cura da resina, ajudando no seu endurecimento, sendo que a sua temperatura ideal durante o processo é por volta de 38 °C. Porém, quando são atingidas temperaturas altas, esta situação pode prejudicar o objetivo final de obter uma amostra impregnada numa resina lisa e cristalina, podendo causar deformações, criação de bolhas de maiores dimensões, má consolidação da amostra com a resina, escurecimento amarelado da resina.

Na impregnação de alguns dos dentes, essa reação ocorreu, elevando a temperatura acima dos 50 °C, tendo criado bolhas um pouco por toda a amostra (fig. 11) mas que, nestas circunstâncias, facilmente é controlada a situação.

Este incremento térmico poderá ter sido resultado de se ter misturado a solução num recipiente alto e fino, onde a superfície de contato da solução com o ar é menor, não permitindo uma fácil dissipação da energia térmica gerado, e de se ter misturado demasiado rápido.



Figura 11. (Esquerda) formação de bolhas durante a impregnação da amostra SBB14 em epóxi; (direita) a amostra com as bolhas controladas.

O uso de recipientes frescos e de material mais denso é aconselhado, tais como frascos de vidro, por exemplo, para que funcionem como dissipadores de calor, ajudando na transferência da energia térmica gerada durante a mistura da resina com o endurecedor. Ou, até mesmo, verter-se a solução por camadas de 1/8 a 1/4, de forma que ocorram reações a escalas menores e que permita a dissipação da energia térmica de forma fracionada, mas sempre com atenção a não deixar cada uma das camadas endurecer, pois caso aconteça, a ligação com a próxima camada será fraca ao ponto de não se unirem.

Com a amostra solidificada na resina, realizou-se o corte desta numa máquina de corte Discoplan-TS da Struers de disco diamantado com recurso a jato de água (fig. 12), que funciona como arrefecimento do disco e evita que se soltem poeiras para o ar. Após o corte das amostras, estas foram polidas manualmente em discos de polimento de carboneto de silício, inicialmente num disco de calibre P#1000 da Buehler e posteriormente num disco de calibre P#2400 FEPA da Struers, acompanhando-se sempre o processo através de uma Lupa Leica ZOOM 2000 equipada com uma fonte de luz Zeiss KL1500 LCD, até se ter obtido o polimento desejado.



Figura 12. Corte do dente impregnado em epóxi com recurso à Discoplan-TS da Struers. Laboratórios do Departamento de Geociências, Universidade de Évora.

3.2. Métodos analíticos

3.2.1. Difração de Raios-X

Foram realizadas análises de difração de raios-X, em modo micro, em todas as amostras de forma a serem identificadas as diversas fases mineralógicas presentes nos dentes, calculando padrões de difração de raios-X.

Este método é importante para a determinação do mineral constituinte predominante nas amostras, bem como do seu maior ou menor grau de cristalinidade através do Índice de Cristalinidade (IC), que corresponde ao volume da fração de cristalinidade numa amostra (Reyes-Gasga et al., 2013). Através da difração de raios-X, é também possível identificar a presença de fases mineralógicas secundárias, que podem ter sido incorporadas durante o período de vida dos exemplares, devido à alimentação e do ambiente em que habitava ou, até mesmo, em situação *pós-mortem*, durante a diagénese, devido à interação com os fluídos existentes nos sedimentos, promotores de trocas químicas com o substrato (Pfretzschner & Tütken, 2011), recriando possíveis processos de mineralização associados ao espécime (Piga et al., 2009; 2011).

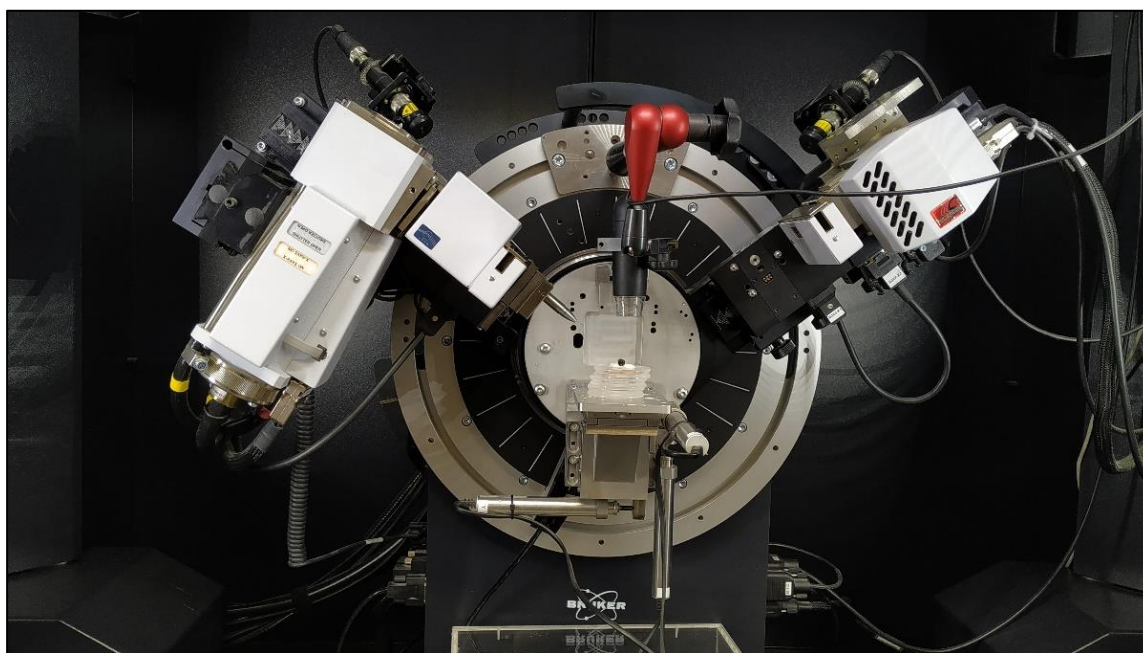


Figura 13. Interior do sistema de microdifração de raios-X Bruker™ D8 Discover®. Laboratório HERCULES, Universidade de Évora.

Os padrões de microdifração de raios-X foram adquiridos através de um difractômetro Bruker™ D8 Discover® (fig. 13), usando radiação Cu K α , tendo-se utilizado uma amplitude angular 2 θ de 3-75° e com 'step' de 0,05° por segundo através de um detetor linear LYNXEYE 1D, atuando como 192 detetores individuais. Para a emissão do feixe de raio-X direcionado na amostra, foram usados na fonte, um espelho de Göebel e um colimador de 1mm (que serve para focar o feixe). Para a identificação das fases cristalinas da amostra, foram usados o software DIFFRAC.SUITE EVA® e a base de dados ICDD PDF-2, que se trata de um documento online atualizável com todas as informações de testes realizados a nível mundial em diversos tipos de amostras, servindo de referência para o presente estudo.

A técnica foi executada com as seguintes características: $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ / 40,0 kV / 40.0 mA e com uma abertura do detetor de 2,945°. Foram realizadas análises de 25 minutos por área, duas áreas por amostra (coroa + raiz) sempre que possível. Executou-se a técnica com base na Lei de Bragg ($n\lambda=2d.\text{sen}\theta$), usando um feixe monocromático que tem como característica um comprimento de onda constante, necessário para que a lei seja funcional.

3.2.2. Fluorescência de Raios-X

A fluorescência de raios-X, é uma técnica de espectroscopia, que permite determinar a composição elementar dos materiais (Omote et al., 1995). Tal como a difração de raios-X, ambas usam uma fonte de raios-X para executar o método, mas enquanto a difração de raios-X usa o fenómeno de difração em que a radiação é refletida pelos planos cristalinos de uma amostra, na fluorescência de raios-X a radiação é absorvida pela amostra.

Esta absorção causa um excitação das nuvens atômicas dos vários átomos presentes na composição (Beckhoff et al., 2007) elementar do objeto de estudo. A energia fornecida incide nas orbitais mais internas da nuvem electrónica, o que causa uma situação de *stress* obrigando à libertação de eletrões que, conseqüentemente, são compensados pelos eletrões presentes nas orbitais subjacentes periféricas e assim sucessivamente. Este acontecimento origina um decaimento energético que produz energia de raios-X, energia essa cuja intensidade está dependente da diferença energética entre as orbitais mais internas e mais externas de cada átomo. As diferentes energias de raios-X emitidas funcionam como assinaturas de cada átomo permitindo o método analisar, identificar e diferenciar os elementos maiores presentes na amostra estudada. (fig. 14).

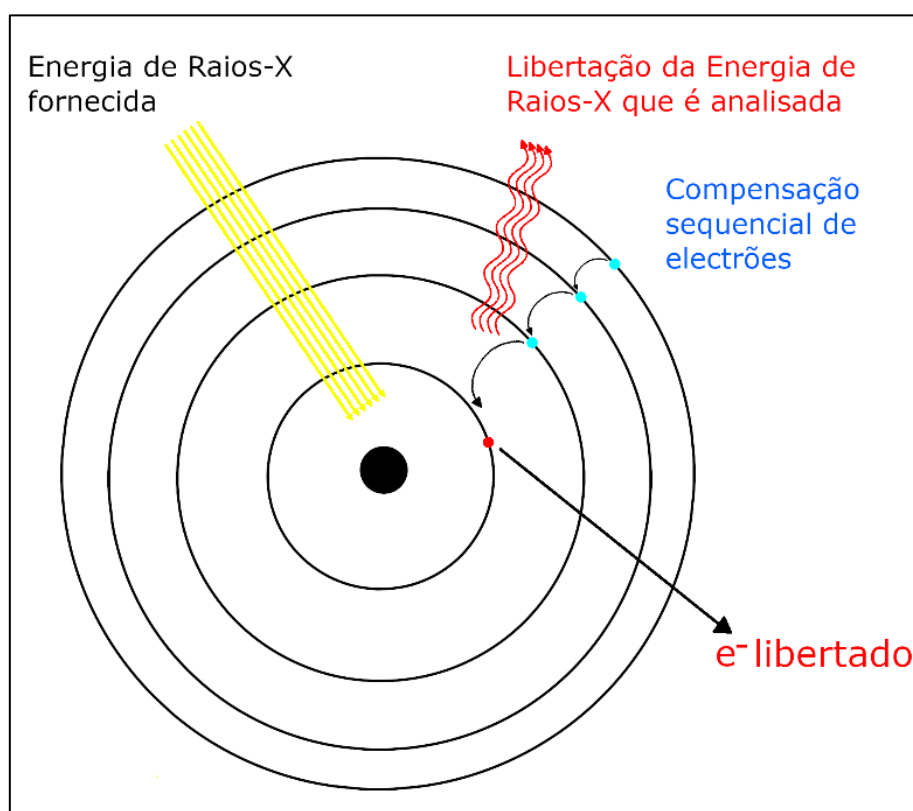


Figura 14. Ilustração da reação física para aquisição dos dados através do Espectrómetro de Fluorescência de Raios-X.

A fluorescência de raios-X poderá ser executada com recurso a um Espectrómetro de Fluorescência, em que se analisa uma amostra, que poderá estar pulverizada e misturada de forma homogénea e que pode ser aplicada em estudos no ramo da Paleontologia para identificar e quantificar a concentração em elementos maiores e em traço, nos espécimes, fornecendo desta forma informação acerca da sua diagénese, aquando da sua fossilização, permitindo recriar-se possíveis processos de mineralização associados ao espécime (Piga et al., 2009; 2011). Existem também equipamentos portáteis de fluorescência que, embora não sejam tão precisos como os equipamentos de bancada de laboratório, são muito expeditos e de fácil utilização. De especial aplicabilidade em casos que não seja possível trazer a amostra do campo para o laboratório, seja pela impossibilidade de esta ser transportada, devido ao seu porte ou ausência de mecanismos de transporte, seja pela dificuldade de ser extraída do afloramento. Também, em situações que não se pretenda danificar o espécime por pulverização, pode ser utilizado o equipamento portátil para a aquisição de dados.

Neste método, foi utilizado um equipamento portátil Bruker™ Tracer III SD® com um detetor SDD Xflash® (fig. 15), de forma a obter uma concentração semi-quantitativa *bulk* das amostras estudadas. Os espectros foram adquiridos com recurso ao software AXS Handheld Inc. S1PXRF Spectrum da Bruker™ e processados com o software Artax também da Bruker™, com as seguintes condições: voltagem de 40 kV, corrente de 11 μ A e um tempo de análise 180 segundos (156 segundos de *live time*), tratando-se do tempo de aquisição dos dados; mais o restante tempo de *dead time*, tempo em que o método demora a processar os dados adquiridos.



Figura 15. Método de trabalho com o sistema de fluorescência de raios-X portátil Bruker™ Tracer III SD®. Laboratório HERCULES, Universidade de Évora.

3.2.3. Microscopia Eletrónica de Varrimento com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (SEM-EDS)

O SEM-EDS, do inglês “Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy”, foi utilizado pela sua versatilidade na aquisição de dados relevantes para este estudo, principalmente pelas suas seguintes duas funções: Obtenção de imagens de ultraestrutura (SEM) e análise química (EDS) de elementos maiores nas amostras estudadas (Bailey et al., 2009).

Um SEM HITACHI™ S3700N acoplado a um detetor EDS Bruker™ Xflash 5010 SDD (fig. 16) foi utilizado para adquirir imagens, com o fim de se observar e analisar a textura das amostras, bem como para determinar a sua composição química. As análises foram realizadas a baixo vácuo (40 Pa), com uma voltagem de 20 kV e uma distância de trabalho de 10-12 mm, tendo-se utilizado o Software Espirit 1.9 para obter os dados composicionais. Como o SEM foi utilizado em modo de pressão variável, recorreu-se ao modo de Backscatter Electrons (BSE Imaging in Low Vacuum Mode), para observar características até à ordem dos micrómetros.



Figura 16. Microscópio eletrónico de varrimento HITACHI™ S3700N acoplado a um detetor de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X Bruker™ Xflash 5010 SDD. Laboratório HERCULES, Uni. de Évora.

Para a caracterização química das fases minerais principais constituintes dos exemplares e de possíveis fases secundárias, foram realizadas análises de vários tipos, nomeadamente *linescan*, multipontos, área, pontual e mapas.

As análises por *linescan*, analisam vários pontos ao longo de uma linha sobre a amostra; no caso do presente trabalho foram realizadas 100 contagens. Este tipo de análise permite verificar a existência de eventuais modificações das composições químicas entre a dentina e o esmalte do dente.

As análises por multipontos, identificam a composição química num conjunto de pontos determinado pelo utilizador, com características similares, com o objetivo de determinar uma composição média de uma zona mais ou menos homogénea das amostras.

As análises por área são realizadas identificando-se uma zona a ser testada na amostra, onde será realizado uma análise da área completa obtendo-se a composição química de todos os elementos aí presentes.

As análises pontuais correspondem à aquisição de dados referentes à composição química presentes apenas num ponto específico da amostra.

Por fim, as análises sob a forma de mapas, servem para obter a noção visual da distribuição dos elementos constituintes dos minerais, em determinada zona da amostra. No caso do presente trabalho pretendeu-se verificar a existência de diferenças de composição química entre as zonas da dentina e o esmalte.

Os exemplares foram estudados em duas etapas, tendo-se adaptado o tipo de análise para cada etapa: (i) nos exemplares inalterados foram analisadas as superfícies externas; (ii) após corte dos exemplares, foram analisadas as superfícies internas dos dentes.

3.2.4. Espectrometria de Massa Acoplado a Plasma Induzido com Ablação a Laser (LA-ICP-MS)

O LA-ICP-MS, do inglês “Laser Ablation – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry”, é uma técnica analítica que permite, analisar a composição química multielementar, desde elementos maiores a menores e em traço, nomeadamente terras raras, e que permite determinar composições isotópicas diretamente de amostras tanto sólidas como líquidas (Rogers et al., 2010).

Para execução desta técnica é usada uma fonte de laser (fig. 17), para ablação da amostra, e um instrumento de análise de ICP-MS (fig. 18). A primeira fase de execução da técnica trata-se da ablação a laser, onde se executa uma remoção de partículas finas, por ação de um laser, na superfície da amostra estudada gerando, desta forma, um aerossol sólido que é posteriormente transportado para o ICP-MS através de um gás de arraste. No ICP essas partículas atravessam um plasma de argon, que se trata de um gás eletricamente carregado com vasto número de elétrons livres, ionizando essas partículas que passam a ficar carregadas eletronicamente, gerando iões positivos (Van Acker et al., 2021). Finalmente, os iões gerados no plasma de argon são transportados até um quadrupolo (analisador de massas) onde os seus iões são separados em função da sua razão massa/carga (m/z). Após a sua separação, os iões são detetados e o seu sinal amplificado através de um detetor, com posterior recolha dos respetivos resultados num computador conectado para o efeito (Longerich et al., 1996; Russo et al., 2002).

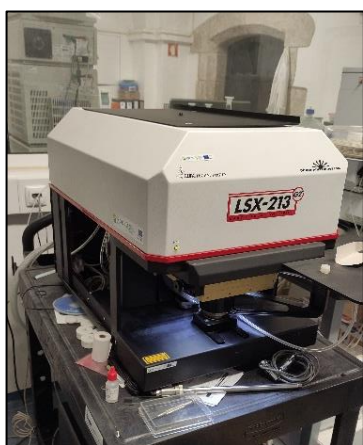


Figura 17. Sistema de Ablação a Laser LSX-213 G2+system da CETAC technologies. Laboratório HERCULES, Universidade de Évora.

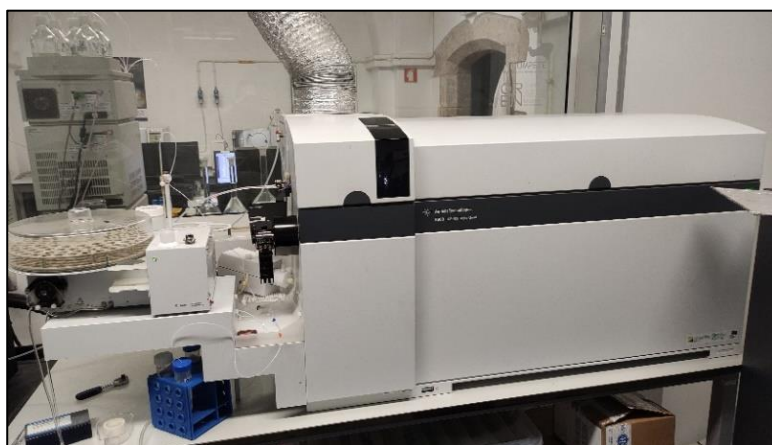


Figura 18. Sistema de ICP-MS Agilent 8800 Triple Quadrupole da Agilent Technologies. Laboratório HERCULES, Universidade de Évora.

A técnica tem diversas aplicações em áreas como a Geologia, Biologia, Química, Farmacêutica entre outras (Bugoi et al., 2004; Guo et al., 2019; Rudovica et al., 2014), tratando-se de uma técnica rápida na aquisição de dados e de elevada sensibilidade, permitindo elaborar perfis de distribuição elementar em 2D. Não necessita de preparação de amostragem em grandes quantidades pois, por ser micro-invasiva e por amplificar a resolução dos dados obtidos, esta técnica permite uma análise com elevada resolução espacial, criando apenas danos superficiais (Pisonero et al., 2009).

No ramo da Paleontologia, esta técnica pode ser aplicada para determinação de elementos-traço em fósseis (Galiová et al., 2013). Através do estudo destes elementos é-nos permitido determinar diferentes contextos de sedimentação que terão ocorrido, durante a fossilização, tais como o tipo e origem dos sedimentos, como também o ambiente de deposição em que os espécimes terão sido fossilizados (Henderson, 1984; Rogers et al., 2010). Por outro lado, através de estudos que têm por base a determinação de terras raras presentes nos espécimes analisados (Duval et al., 2011), permite-nos interpretar alterações diagenéticas que terão ocorrido ao longo da sua fossilização, correlacionando com o tipo de locais de sedimentação onde foram depositados (Trueman, 1999).

Neste estudo foi usado um sistema de ablação a laser LSX-213 G2+ System da CETAC Technologies, acoplado a um ICP-MS Agilent 8800 Triple Quadrupole da Agilent Technologies. As análises foram realizadas nas faces internas dos dentes, expostas através de corte, em zonas distintas (ápex, zona central e raiz). Recorreu-se a uma ablação utilizando linhas paralelas para determinar a distribuição multielementar nas diferentes estruturas que compõem os dentes, desde a dentina ao esmalte.

Tabela 1. Condições operacionais usadas no sistema de ablação a laser.

Parâmetros	Condições
Linhas por área	20
Diâmetro do feixe do laser (μm)	50
Distância entre linhas (μm)	30
Energia do laser (%)	100
Frequência de (Hz)	20
Velocidade ($\mu\text{m/s}$)	50
Fluxo gás transporte (L/min)	1
Isótopos medidos (m/z)	^7Li , ^{23}Na , ^{24}Mg , ^{27}Al , ^{31}P , ^{42}Ca , ^{51}V , ^{55}Mn , ^{57}Fe , ^{63}Cu , ^{66}Zn , ^{88}Sr , ^{137}Ba , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{147}Sm , ^{172}Yb , ^{208}Pb , ^{232}Th , ^{238}U

Após a exportação das contagens por segundo (CPS) obtidas através do ICP-MS, foram realizados mapas de distribuição elementar, executados através do Software iQuant2, desenvolvido pelo Instituto de Tecnologia de Tóquio e Universidade de Kyoto.

Cada mapa é exclusivo, pelo que não são diretamente comparáveis entre si. Cada padrão de cor (baseado num gradiente de cores que representam níveis de intensidade diferentes) não é diretamente correlacionável com a concentração do elemento analisado. Cada padrão pode ser ajustado pelo utilizador, de forma a melhorar o sentido de observação dos dados apresentados, ajustando o gradiente de cores às CPS da análise executada.

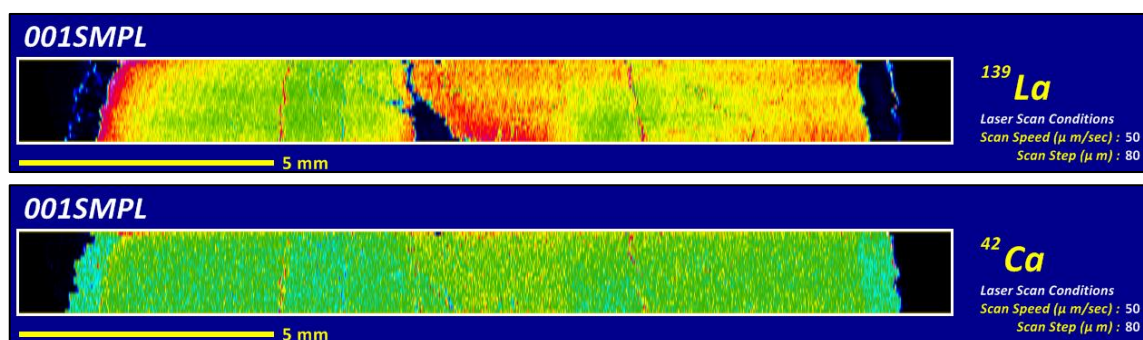


Figura 19. Mapas elementares do lantânio (acima) e cálcio (abaixo).

Observam-se na Figura 19, duas análises à mesma secção da amostra SHN139, em que a cor vermelha presente no mapa elementar do lantânio (^{139}La) não representa maiores quantidades de lantânio em relação ao cálcio (^{42}Ca). Representa sim, uma heterogeneidade desse elemento na sua própria distribuição na amostra, existindo maiores concentrações nas zonas vermelhas face às regiões mais amarelo-esverdeadas. No caso do cálcio, sabe-se que este está muito mais presente na amostra do que o lantânio, apenas se optou por cores mais esverdeadas para representar a homogeneidade deste elemento na sua distribuição ao longo da amostra.

4. Estudo Sistemática

4.1. Introdução

DINOSAURIA Owen, 1842

SAURISCHIA Seeley, 1888

EUSAURISCHIA Seeley, 1888

SAUROPODOMORPHA Huene, 1932

SAUROPODIFORMES Martinez et Al., 2011

SAUROPODA Marsh, 1878

Material Referido: SBB14; SHN139; SHN143; SHN144; SHN517; SHN519; SHN550; SHN554; SHN578.

A maioria destes fósseis, todos eles cedidos pela Sociedade de História Natural para a realização da presente tese de mestrado, foram já previamente estudados, à exceção do dente com a referência SBB14 (Mocho, et al., 2016b; Mocho et al., 2017a; Mocho et al., 2017b).

São aqui apresentados três tipos de morfologias de dentes de Saurópodes: *Heart-shaped*, *Compressed cone-chisel-shaped* e *Spatulate* (fig. 20). A descrição aqui apresentada foi realizada com base na terminologia de Upchurch et al. (2004). O *Slenderness Index* (SI) é comprimento máximo apicobasal da coroa dos dentes dividido pela largura máxima mesiodistal da mesma (Chure et al., 2010; Mocho, 2017b; Upchurch, 1998).

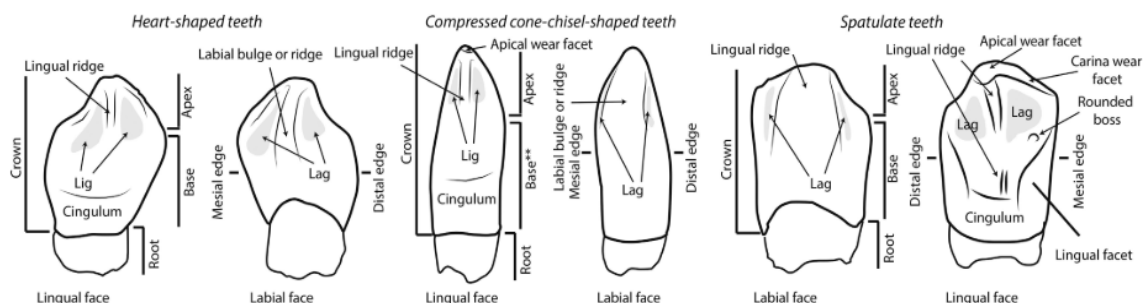
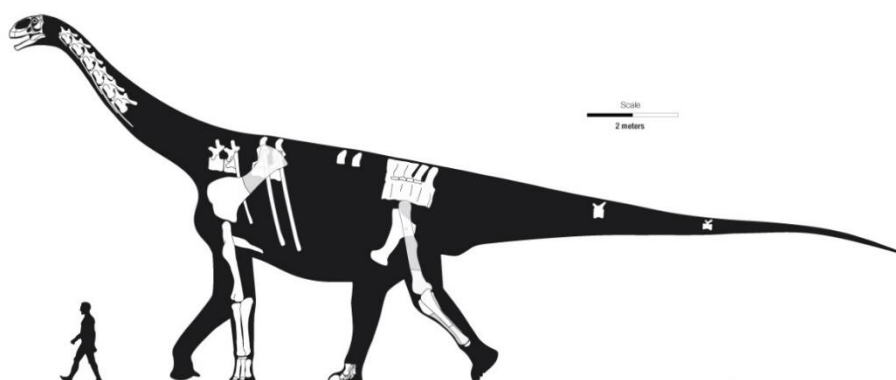


Figura 20. Adaptado de 'Sauropod tooth morphotypes from the Upper Jurassic of the Lusitanian Basin (Portugal)', por Mocho, P. et al., 2017, Papers in Palaeontology, v. 3, p. 5.

4.1.1. Descrição do Morfotipo *Heart-Shaped*

Material- SBB14 (Estampa I), SHN139 (Estampa II), SHN143 (Estampa IV), SHN144 (Estampa V).

Descrição- As amostras aqui descritas – SHN139, SHN143, SHN144 – foram previamente descritas por Mocho et al., 2017b. Subdividindo-se em três morfotipos distintos – H1, H2 e H3, associados ao clado dos Turiasauria (il. A).



Asier Larramendi, 2012

Ilustração A – reconstrução esquelética de Asier Larramendi, do *Turiasaurus riodevensis*, Royo-Torres et al. 2006.

Tal como o nome especifica, os dentes com este tipo de morfologia apresentam uma coroa com uma forma semelhante à de um coração, com as extremidades cortantes, mesial e distal, não paralelas, divergindo da base da coroa para o ápex. São dentes comprimidos labiolingualmente, com uma ligeira concavidade, na face lingual e uma convexidade proeminente na face labial onde o ponto mais extremo dessa convexidade se apresenta na zona de transição do topo da base da coroa para a base do ápex.

Nas zonas centrais de ambas as faces, é possível observar-se uma crista labial e lingual. Definem-se por terem uma certa protuberância vertical ao longo da coroa, separada por dois sulcos nas regiões mais laterais de cada face que acompanham esta protuberância com a mesma orientação. Protuberância esta, muito mais destacada na face labial, que fornece a convexidade acentuada ao dente. Estas características dão ao dente um formato de 'D' assimétrico, caso cortado ao meio labiolingualmente, mesiodistalmente.

A região do ápex é triangular com a ponta arredondada, assimétrica e inclinada distalmente, onde as extremidades cortantes do ápex praticamente retas mesialmente e concavas distalmente. A passagem da raiz para a coroa é bem marcada, com uma transição curva na face labial (est. V, fig. 5i) e retilínea na face lingual (est. V, fig. 5j), onde nesta se nota uma outra protuberância, designada de "cingulum".

Morfotipo H1

Este morfotipo difere-se dos restantes por ter uma coroa, geralmente, mais alongada apicobasalmente e um ápex mais destacado e pontiagudo, com uma convexidade bem marcada mesiodistalmente e, não tão proeminente, apicobasalmente na face labial. Apresenta também uma concavidade pouco marcada na face lingual tanto mesiodistalmente como apicobasalmente com uma crista lingual pouco destacada (est. IV, fig. 4h), mas que se verifica em toda a extensão apicobasal da coroa. As extremidades cortantes, da região do ápex, apresentam uma concavidade na extremidade distal e praticamente reta na extremidade mesial (est. IV, fig. 4b), contendo estas extremidades um desgaste proeminente, tão bem como no ápex propriamente dito (est. IV, fig. 4f). Existe também uma distinção dos restantes morfotipos com uma relação muito próxima do paralelo entre a extremidade cortante mesial e a distal na região da base da coroa.

O dente apresenta a sua largura máxima na região central da coroa, sendo as dimensões as seguintes (raiz não medida por estar danificada):

- Amostra SHN143:
 - Coroa: Mesiodistal – ~2,6cm (extremidade cortante mesial partida)
 - Apicobasal – 2,7cm (face labial) / 3,2cm (face lingual)
 - SI – 1,23

Morfotipo H2

Este morfotipo destaca-se pela apresentação mais bem definida da silhueta de um coração (est. V, fig. 5a). Vértices mais arredondados nas extremidades cortantes e ápex, sem grande desgaste observado (est. V, fig. 5g & 5h) e com as extremidades na região da base da coroa a convergirem para o centro do dente, criando um alargamento do dente na zona central da coroa, mesiodistalmente. A extremidade cortante distal, na zona do ápex, apresenta uma forte concavidade e na extremidade cortante mesial esta é concava também, porém, praticamente reta. Na face lingual, esta apresenta concavidade pouco proeminente, mas suficiente para destacar o “cingulum” na passagem da coroa para a raiz (est. V, fig. 5c), contendo também uma crista lingual, que separa os dois sulcos laterais, sobressaindo apenas na zona superior da face. A crista na face labial é bastante destacada, potenciando a convexidade da face apicobasalmente, mas não tanto mesiodistalmente, como no morfotipo H1, com observação de apenas um sulco na zona mesial (est. V, fig. 5a) da parte superior da coroa.

O dente apresenta a sua largura máxima na região da base do apex, sendo as dimensões as seguintes (raiz não medida por estar danificada):

- Amostra SHN144:
 - Coroa: Mesiodistal – 2,5cm
 - Apicobasal – 2,4cm (face labial) / 3,1cm (face lingual)
 - SI – 1,24

Morfotipo H3

Este morfotipo apresenta uma forma mais quadrangular/arredondada, do que os restantes já mencionados, de maiores proporções, com um ápex mais curto e, como esperado, um SI de valores mais baixos. Observam-se as extremidades cortantes com curvaturas mais destacadas (est. II, fig. 2a), não tão retas quanto nos anteriores morfotipos, e com uma convexidade bastante destacada na face labial, apicobasalmente e mesiodistalmente (est. II, fig. 2d). Na face lingual, a concavidade é mais proeminente apicobasalmente e praticamente reta mesiodistalmente, com uma crista pouco destacada, mas um “cingulum” que sobressai na passagem da coroa para a raiz, porém, não tão proeminente como no morfotipo H2. As extremidades cortantes na região do ápex apresentam uma concavidade bem destacada na face distal e uma face mesial reta, projetando o ápex distalmente de uma forma mais acentuada que nos morfotipos anteriores (est. II, fig. 2b).

O dente apresenta sua largura máxima na região da central da coroa, sendo as dimensões as seguintes (raiz não medida por estar danificada):

- Amostra SHN139:
 - Coroa: Mesiodistal – 3.4cm
 - Apicobasal – 3,5cm (face labial) / 4cm (face lingual)
 - SI – 1,17

Todos os dentes apresentam uma textura rugosa na coroa. Esta textura é representada por saliências semelhantes a escamas (est. IV, fig. 4j) ou gotas de água (est. V, fig. 5e), orientadas apicobasalmente, na base e centro da coroa de ambas as faces, lingual e labial (est. II, fig. 2f). Porém, próximo das extremidades cortantes mesial e distal estas tendem a orientar-se mesiodistalmente (est. V, fig. 5g & 5h). Em certas regiões da coroa, estas saliências comportam-se como umas cristas que se prolongam por alguns milímetros.

Próximo do ápex da coroa e das extremidades cortantes mesial e distal, notam-se alguns casos de abrasão (est. II, fig. 2g; est. IV, fig. 4f). Nos casos em que esta abrasão não é detetável, permanecendo a textura original do dente, esta textura dá um certo serrilhamento ao dente (est. V, fig. 5f).

Amostra SBB14

A amostra SBB14, primeiramente, encontra-se num estado de pior preservação que os anteriores. Ainda com sedimento acoplado e uma fracturação padronizada causada, muito provavelmente, pelos processos diagenéticos (est. I, fig. 1a), não permite uma observação clara do dente nem uma delineação assertiva da passagem da raiz para a coroa. Porém, observa-se claramente a coroa com um formato *heart-shaped* comprimida labiolingualmente (est. I, fig. 1d), semelhante ao morfotipo H2, porém não tão ‘geométrica’ e mais arredondada. As extremidades cortantes, mesial e distal, não subparalelas na base da coroa, divergentes apicobasalmente da base da coroa até ao centro, e convergentes do centro até ao ápex, de forma assimétrica. Contém o ápex triangular arredondado, com a extremidade cortante distal apresentando uma ligeira concavidade e a extremidade cortante mesial uma convexidade quase reta, projetando distalmente o ápex de forma ligeira (est. I, fig. 1b).

Verifica-se uma concavidade quase reta na face lingual, com dois sulcos separados por uma protuberância apicobasal na zona central da face lingual da coroa, porém o sulco da região mesial é o único que se nota perfeitamente, deixando o sulco da região distal menos acentuado e, a presença do “cingulum” também se observa ser pouco proeminente (est. I, fig. 1h).

Na face labial, denota-se a convexidade bem marcada, formada pela protuberância apicobasal da zona central da coroa e, onde surge novamente a mesma situação e apenas o sulco da zona distal se torna perfeitamente observável (est. I, fig. 1e).

Verifica-se uma subtil texturização do dente, praticamente inexistente, por motivos abrasivos muito provavelmente diagenéticos. É uma textura rugosa subtil, com alguns casos onde se conseguem verificar saliências em forma de veios de poucos milímetros, orientados apicobasalmente (est. I, fig. 1h). Nas extremidades cortantes do dente, mesial, distal e na região do ápex, a textura torna-se inexistente.

Assim como as amostras supramencionadas, o dente SBB14, apresenta a sua largura máxima na região da base do ápex sendo as dimensões, as seguintes (medidas aproximadas ao que se identificou como sendo a passagem de raiz-coroa, não se tendo medido a raiz por estar danificada (fig. 21):

- Amostra SBB14:
 - Coroa: Mesiodistal – 1,9cm
 - Apicobasal – 2,5cm (face labial) / 2,9cm (face lingual)
 - SI – 1,53



Figura 21. Dente SBB14 com demonstração do limite do que se acredita ser a transição raiz-coroa.

4.1.2. Descrição do Morfotipo

Compressed Cone-Chisel-Shaped

Material- SHN550 (Estampa III), SHN554 (Estampa VIII), SHN578 (Estampa IX).

Descrição- As amostras aqui descritas – SHN550, SHN554, SHN578 – foram previamente descritas por Mocho, et al., 2017b. Este autor subdivide este morfotipo em 3 grupos distintos (C1, C2 e C3) nos quais estes dentes aqui estudados englobam apenas os grupos C1 (SHN550, SHN554) associados à família Brachiosauridae (il. B) e C3 (SHN578) associado à família Diplodocidae (il. C).

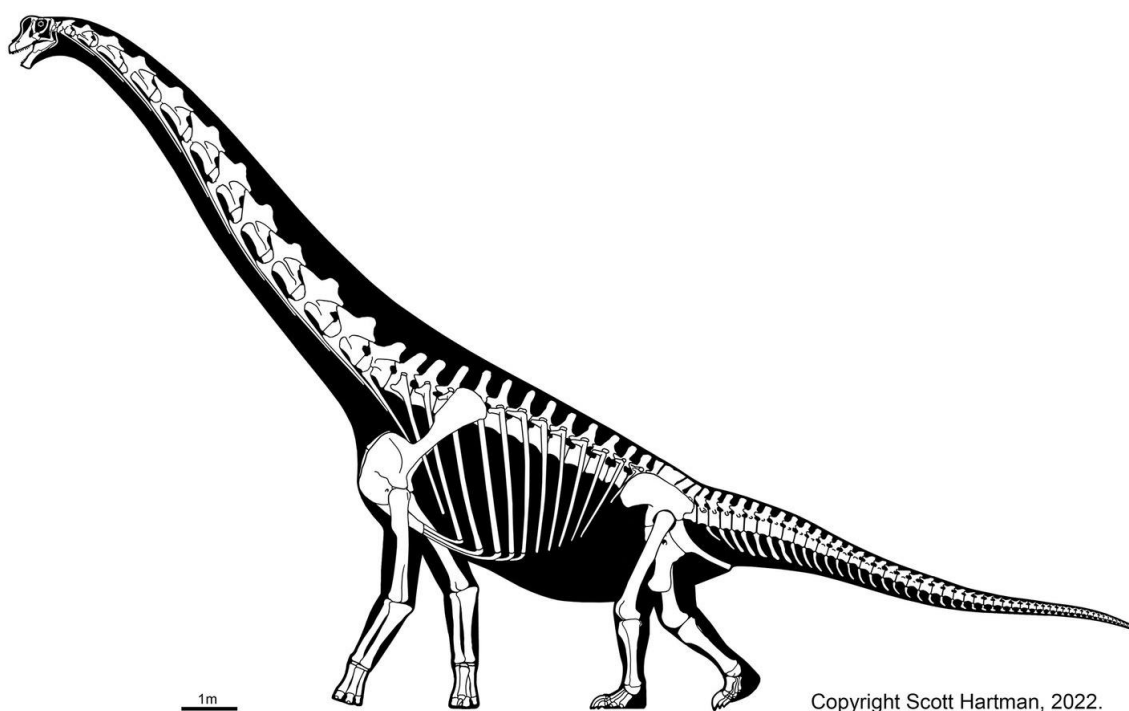


Ilustração B – reconstrução esquelética de Scott Hartman, do *Brachiosaurus altithorax*, por Riggs 1903.

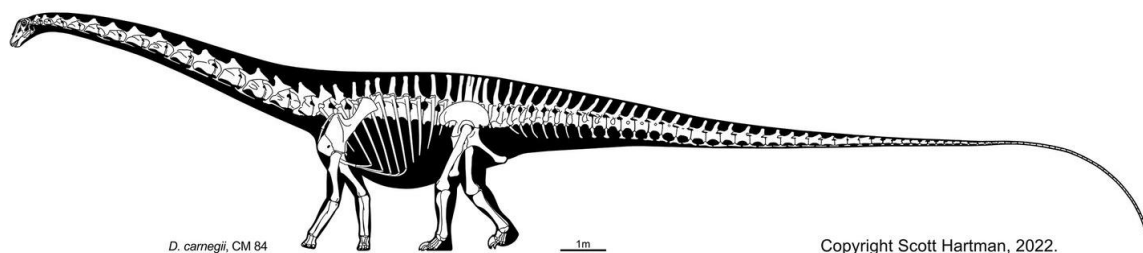


Ilustração C – reconstrução esquelética de Scott Hartman, do *Diplodocus carnegii*, Hatcher 1901.

Morfotipo C1

As amostras deste morfotipo aqui estudadas indicam um elevado impacto diagenético, em que a amostra SHN550 se encontra num estado de deterioração avançado, muito fraturada e significativamente preenchida por sedimento (est. III, fig. 3b). A amostra SHN554 também se encontra bastante fraturada e ainda inclusa no sedimento de onde foi retirada.

Este morfotipo marca-se pelo tamanho dos dentes, muito maiores comparativamente ao morfotipo C3, com coroas compridas, um ápex alongado e pontiagudo (est. III, fig. 3a). Apresenta uma coroa com uma forma semelhante à de um fusível e com uma leve inclinação com orientação labial e distal, que se acentua gradualmente da base da coroa em direção ao ápex. Achatados labiolingualmente (est. III, fig. 3d), com uma maior proeminência na região do ápex, com as extremidades cortantes, mesial e distal subparalelas entre si ao longo da base da coroa, convergindo gradualmente apicalmente. As extremidades cortantes na base da coroa não são bem marcadas, mas sim subarredondadas, criando uma certa continuação homogênea da face labial para a face lingual, notando-se apenas uma demarcação mais acentuada destas extremidades cortantes na zona do ápex.

Na face labial, denota-se uma convexidade acentuada apicobasalmente e mesiodistal, onde nesta última se remarca um prolongamento planar lateral, criando uma espécie de face mesial e, outra distal, principalmente na região da base da coroa, perdendo-se esta característica em direção ao ápex devido à sua forma quase fusiforme. Devido à deterioração das amostras, não é observável na perfeição qualquer protuberância nem sulcos na face labial de ambas as amostras, apenas em SHN554 se verifica uma certa protuberância no ápex que acentua a convexidade da coroa, tal como referido por Mocho et al., 2017b neste tipo de morfologia (est. VIII, fig. 8b).

Na face lingual, em SHN554, não é observável devido à sobreposição do sedimento em toda a face, sendo apenas observável a face labial e, parcialmente, a face mesial e distal (est. VIII, fig. 8a). Observando-se SHN550 denota-se uma concavidade presente na região da base do ápex, fornecendo a inclinação do ápex distalmente, porém no resto da coroa a curvatura é quase mínima, considerando-se uma face praticamente reta. Novamente, devido à deterioração do dente, não é possível observar-se qualquer protuberância nem sulcos, tal como referido por Mocho et al., 2017b, mas verifica-se um possível “cingulum”, sem certezas, devido à fracturação do dente (fig. 22).



Figura 22. Dente SHN550 com demonstração da estrutura que se considera como sendo o “cingulum”.

Desta forma, o dente apresenta um formato entre uma forma elíptica e um 'D' assimétrico caso cortado labiolingualmente, mesiodistalmente e não se verifica qualquer face de desgaste no topo do ápex ou nas faces mesial ou distal do mesmo, em nenhuma das amostras.

Os dentes demonstram, tal como no morfotipo *Heart-Shaped*, uma largura máxima na região da base do ápex, sendo as medidas as seguintes (medidas aproximadas ao que se identificou como sendo a passagem de raiz-coroa, não se tendo medido a raiz por estar danificada):

- Amostra SHN550:
 - Coroa: Mesiodistal – 2,0cm
 - Apicobasal – 6,2cm (face labial) / 5,9cm (face lingual)
 - SI – 3,10

- Amostra SHN554:
 - Coroa: Mesiodistal – 1,7cm
 - Apicobasal – 4,3cm (face labial) / (face lingual não observável)
 - SI – 2,53

Ambas as amostras, apresentam geralmente uma textura fibrosa a escamada com orientação apicobasal em toda a coroa (est. VIII, fig. 8f). Verifica-se que devido ao desgaste presente nos dentes, esta não se observa num estado perfeito, mas consegue-se observar uma textura fibrosa localizada mais na base da coroa da amostra SHN550, com algumas ocasiões em que a textura apresenta pequenas saliências em forma de cristas (est. III, fig. 3g), na região de passagem da coroa para o ápex e, posteriormente, uma passagem gradual para uma textura escamada, da base ao topo do ápex, sendo esta textura mais acentuada no topo (est. III, fig. 3e). Na amostra SHN554, verifica-se uma textura fibrosa em todo o dente, semelhante à textura do carvão (est. VIII, fig. 8d), e a orientação desta textura acompanha o formato do dente na região do ápex, ganhando uma orientação entre o apicobasal e labiolingual, devido à própria inclinação labiolingual do ápex (est. VIII, fig. 8c), porém, na região central da face labial na passagem da base da coroa para o ápex, verifica-se uma pequena ocorrência de uma textura distinta, semelhante às pequenas cristas referidas na amostra SHN550 (est. VIII, fig. 8e). Ao que é observável, e que se identificou como raiz, a textura torna-se, nesta região, numa textura completamente suave sem grande ornamentação, apenas um padrão semelhante à de uma granulometria muito fina.

Morfotipo C3

Este morfotipo apresenta uma morfologia intermediária entre o morfotipo *Compressed Cone-Chisel-Shaped* e o morfotipo *Pencil-Shaped* (Mocho et al., 2017b), um quarto morfotipo não abordado nesta tese.

A amostra aqui estudada, SHN578, é um tipo de dente de dimensões mais reduzidas que os demais apresentados neste trabalho, apresentando uma característica que se destaca, sendo esta a passagem suave e gradual da coroa para a raiz (est. IX, fig. 9a).

Apresenta uma coroa estreita e comprida, com uma convexidade mesiodistal na face labial e com as extremidades cortantes subparalelas entre ambas as extremidades cortantes, porém o dente apresenta uma inclinação distal, na região do ápex, onde esta inclinação é mais proeminente na extremidade cortante distal (est. IX, fig. 9b). É observável um ápex largo e arredondado (est. IX, fig. 9e), praticamente simétrico, com uma face apical de desgaste mais proeminente na região mesial do ápex (est. IX, fig. 9f) e direcionada para a face lingual. O dente apresenta uma rotação sobre si mesmo no sentido anti-horário, observável numa visão apical. Apresenta também uma pequena compressão labiolingualmente, mais proeminente na região do ápex (est. IX, fig. 9d), dando uma forma elíptica ao dente na base da coroa e uma forma tipo 'D' assimétrico na região do ápex, caso cortado labiolingualmente, mesiodistalmente.

Apresenta uma orientação praticamente subvertical na base da coroa, surgindo uma ligeira convexidade na face lingual e uma concavidade na face labial, que ocorrem apenas na região do ápex (est. IX, fig. 9c). Estas características fornecem ao dente um formato tipo 'S' numa visão mesiodistal. Na face labial verifica-se uma certa protuberância central na região do ápex que fornece a convexidade referida anteriormente e na face lingual um "cingulum" na base da coroa, enfatizando a curvatura do dente em formato tipo 'S'.

A amostra demonstra também uma largura máxima na região da base do ápex, sendo as medidas as seguintes (raiz não medida, por se apresentar incompleta):

- Amostra SHN.578:
 - Coroa: Mesiodistal – 0,6cm
 - Apicobasal – 1,6cm (face labial) / 1,8cm (face lingual)
 - SI – 3,00

Esta amostra apresenta uma textura apresenta um misto de texturas, fibrosa e escamada. Verifica-se uma textura fibrosa na base da coroa, tanto na face lingual como labial, formada por um género de cristas apicobasais que se prolongam por poucos milímetros (est. IX, fig. 9g). Mais a topo, na região do ápex, verifica-se uma textura escamada (est. IX, fig. 9e). Esta transição é gradual, verificando-se na zona central da coroa, na passagem da base para o ápex, uma junção de ambas as texturas na face labial, não tão visível na face lingual (est. IX, fig. 9h). Na região do ápex, na zona mesial da coroa (est. IX, fig. 9f), observa-se uma abrasão que impossibilita obter certezas de que todo o ápex apresente uma textura escamada.

4.1.3. Descrição do Morfotipo *Spatulate*

Material- SHN517 (Estampa VI), SHN519 (Estampa VII).

Descrição- As amostras aqui descritas – SHN517 e SHN519 – foram previamente descritas por Mocho et al., 2017b, sendo estes dentes associados à família Camarasauridae (il. D). Nenhum dos dentes se encontra no seu estado completo. SHN519 ainda se encontra inserido na matriz rochosa onde se fossilizou e sem raiz preservada (pelo menos observável). SHN517 encontra-se danificado, apenas com parte da raiz preservada e sem parte do ápex.



Ilustração D – reconstrução esquelética de Scott Hartman, do *Camarasaurus lentus*, Marsh 1889.

É observável um certo achatamento labiolingualmente, semelhantes, mas mais alongados que os dentes do morfotipo *Heart-Shaped*, com a extremidade cortante mesial praticamente reta e, a distal, com uma subtil concavidade. Em SHN517, as extremidades cortantes são subparalelas entre si na base da coroa (est. VI, fig. 6b), mas em SHN519 são totalmente paralelas (est. VII, fig. 7b). São observáveis as faces linguais em ambas as amostras, porém, só em SHN517 se consegue observar a face labial por não estar sujeito à cobertura pelo sedimento hospedeiro, como acontece no caso da amostra SHN519 (est. XII, fig. 7a). Assim sendo, a face lingual, bastante similar em ambas as amostras, demonstra uma subtil concavidade mesiodistal e apicobasal, da base ao topo do ápex, onde se encontra uma pequena protuberância fina na zona central da coroa do dente, orientada apicobasalmente e que separa dois sulcos orientandos de igual forma à protuberância, não muito profundos e de igual grau de incidência em ambos (est. VI, fig. 6b). A base da coroa, é marcada por um “cingulum” mais prolongado até ao início da raiz, criando, de cada lado, uma face mesial e distal em forma de ponta de lança (est. VI, fig. 6c), formando um “cingulum” mais complexo.

A face labial, observável apenas em SHN517, verifica-se uma forte convexidade mesiodistal, prolongada apicobasalmente da base da coroa à base do ápex, onde apenas converge próximo do topo do ápex. Esta convexidade demarca uma protuberância mais larga, orientada apicobasalmente e que separa também dois sulcos próximos às extremidades mesial e distal do dente (est. VI, fig. 6a), orientadas da mesma forma e observáveis ao longo de toda a coroa. Estas características, dão um formato de 'D' assimétrico, caso o dente fosse cortado mesiodistalmente, labiolingualmente. O ápex, observável apenas em SHN519, tem uma forma subtriangular, com a ponta arredondada e pouco inclinada distalmente, com a extremidade mesial mais sobressaída externamente ao dente (est. VII, fig. 7b). As extremidades cortantes, no ápex do dente, convergem minimamente para o interior do dente, sendo a extremidade cortante distal, a mais proeminente na inclinação na base do ápex, tornando se quase reta próximo do topo do ápex. Esta morfologia de dentes contém uma face de desgaste no topo do ápex, prolongada até à curvatura da extremidade cortante distal.

Os dentes apresentam a sua largura máxima na zona central da coroa, na passagem da coroa para o ápex, sendo as dimensões medidas as seguintes:

- Amostra SHN.517:
 - Coroa: Mesiodistal – 1,9cm
 - Apicobasal – ~1,8cm (face labial) / ~2,2cm (face lingual)
 - (ápex danificado, dente completo seria maior)
 - SI – 1,16

- Amostra SHN.519:
 - Coroa: Mesiodistal – 2,3cm
 - Apicobasal – (face labial não observável) / ~4,1cm (face lingual)
 - (delimitou-se a coroa do dente na extremidade do dente, raiz completamente destruída)
 - SI – 1,78

Os dentes apresentam uma textura rugosa/escamada na base da coroa (est. VI, fig. 6g), passando a fibrosa para o topo na face labial (est. VI, fig. 6e); na face lingual, apresentam uma textura rugosa em toda a coroa (est. VI, fig. 6f & est. VII, fig. 7e). A textura rugosa na base da face labial, apresenta uma certa ondulação e é orientada apicobasalmente, passando progressivamente a uma textura mais fibrosa próxima do ápex e junto às extremidades cortantes. Junto às extremidades, a textura reorienta-se de uma forma apicobasal para quase mesiodistal, passando de forma progressiva de uma orientação para a outra (est. VI, fig. 6e).

Na face lingual, a coroa apresenta uma textura mais escamada da base até ao ápex da coroa, com uma orientação apicobasal na região centrado do dente, entre a raiz ao topo da base da coroa passando para uma orientação mesiodistal junto às extremidades cortantes tanto na base da coroa como no seu ápex. O SHN519, apresenta demasiada deterioração, sendo apenas observável a textura em alguns pontos específicos do dente, sendo observável a textura mais fibrosa na região do centro e ápex da coroa, e um remanescente da rugosidade mais próxima à textura escamada próximo da base da coroa (est. VII, fig. 7d).

5. Resultados - Geoquímica

5.1. Difração de Raios-X

Foram realizadas análises por difração de raios-X (DRX) na coroa e na raiz dos dentes, bem como nos preenchimentos sedimentares das fraturas que afetam os exemplares (fig. 23), tendo-se obtido dados referentes à identificação das fases mineralógicas presentes nas amostras. Como expectável o principal constituinte dos dentes é a bio-apatite, geralmente com $(OH)^-$ na sua rede (hidroxilapatite), ocorrendo esporadicamente fluorapatite, na qual o radical hidroxilo é substituído pelo anião F^- .

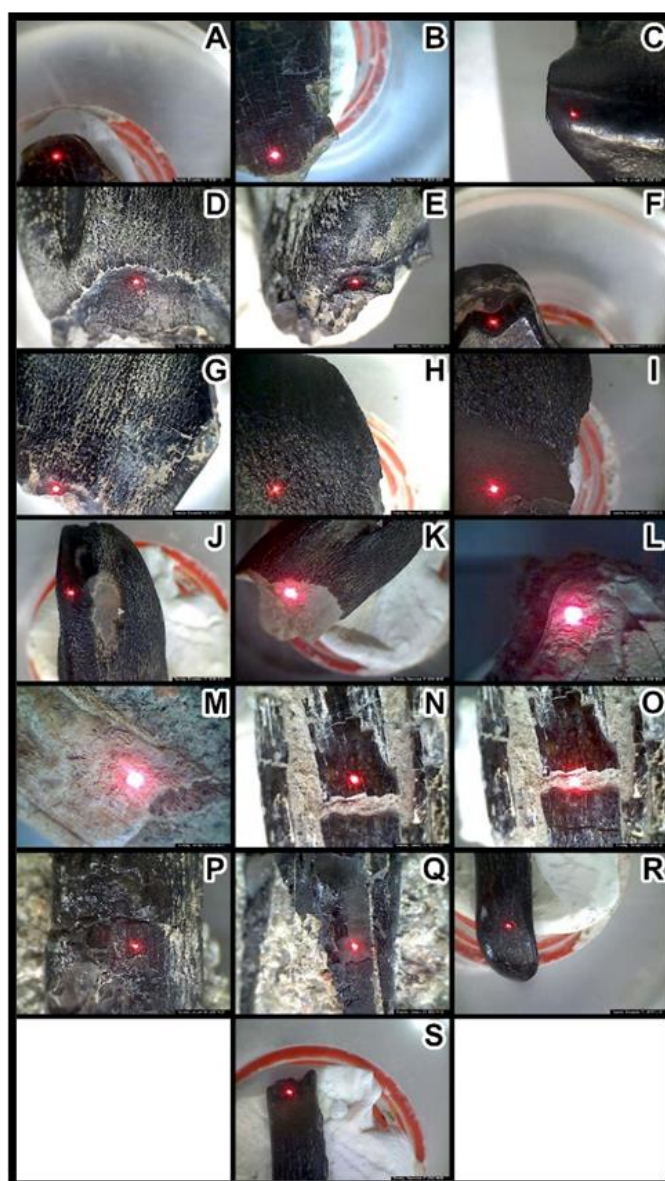


Figura 23. Localização das análises por DRX. A-B, SBB14 em que: A- coroa (ápex); B- coroa (base). C-E, SHN139 em que: C- coroa (ápex); D- raiz (labial); E- raiz (mesial). F-G, SHN143 em que: F- coroa (ápex); G- raiz (lingual). H-I, SHN144 em que: H- coroa (labial); I- raiz (labial). J-K, SHN517 em que: J- coroa (ápex); K- raiz. L-M, SHN519 em que: L- coroa (ápex); M- coroa (base). N-O, SHN550 em que: N- coroa (labial); O- preenchimento sedimentar de fratura. P-Q, SHN554 em que: P- coroa (centro); Q- coroa (base). R-S, SHN578 em que: R- coroa (centro); S- coroa (base).

É apresentada, na Tabela 2, uma síntese dos resultados da difração de raios-X.

Tabela 2. Composição mineralógica dos exemplares estudados por difração de raios-X.

	Amostra	Hidroxiapatite	Fluorapatite	Outros
SBB14	Coroa ápex (A)	X		
	Coroa Base (B)	X		
SHN139	Coroa (C)	X		Anortite
	Raiz (D)	X		
	Raiz (E)		X	
SHN143	Coroa (F)	X		
	Raiz (G)	X		
SHN144	Coroa (H)	X		
	Raiz (I)	X		
SHN517	Coroa (J)	X		
	Raiz (K)	X		Moscovite, Caulinite
SHN519	Coroa ápex (L)	X		
	Coroa base (M)	X		
SHN550	Coroa (N)	X		Anortite
	Matriz geológica (O)			Anortite, Albite, Quartzo
SHN554	Coroa ápex (P)	X		
	Coroa centro (Q)	X		
SHN578	Coroa base (R)	X		Quartzo
	Raiz (S)	X	X	

A Figura 24 apresenta alguns exemplos dos difractogramas obtidos, encontrando-se a totalidade dos espectros no Anexo 10.2 – Gráficos (A-I). A hidroxiapatite é o principal constituinte dos exemplares estudados (fig. 24a), verificando-se apenas duas exceções nas quais a fluorapatite surge como fase mineralógica principal – amostra SHN139 (fig. 24b) – ou em conjunto com a hidroxiapatite – amostra SHN578 (fig. 24c). De realçar que ambas as situações ocorrem em raízes analisadas, não existindo qualquer ocorrência similar nas coroas dos dentes.

O substrato sedimentar da amostra SHN550 foi igualmente analisado tendo revelado, como fases mineralógicas principais, o quartzo, a anortite e a albite (fig. 24d). No caso da amostra SHN517, verificou-se a presença de filossilicatos, nomeadamente a moscovite e caulinite (fig. 24e); não sendo o objetivo principal do trabalho a caracterização mineralógica dos sedimentos hospedeiros dos dentes estudados, optou-se por não realizar estudos mais detalhados da mineralogia dos filossilicatos.

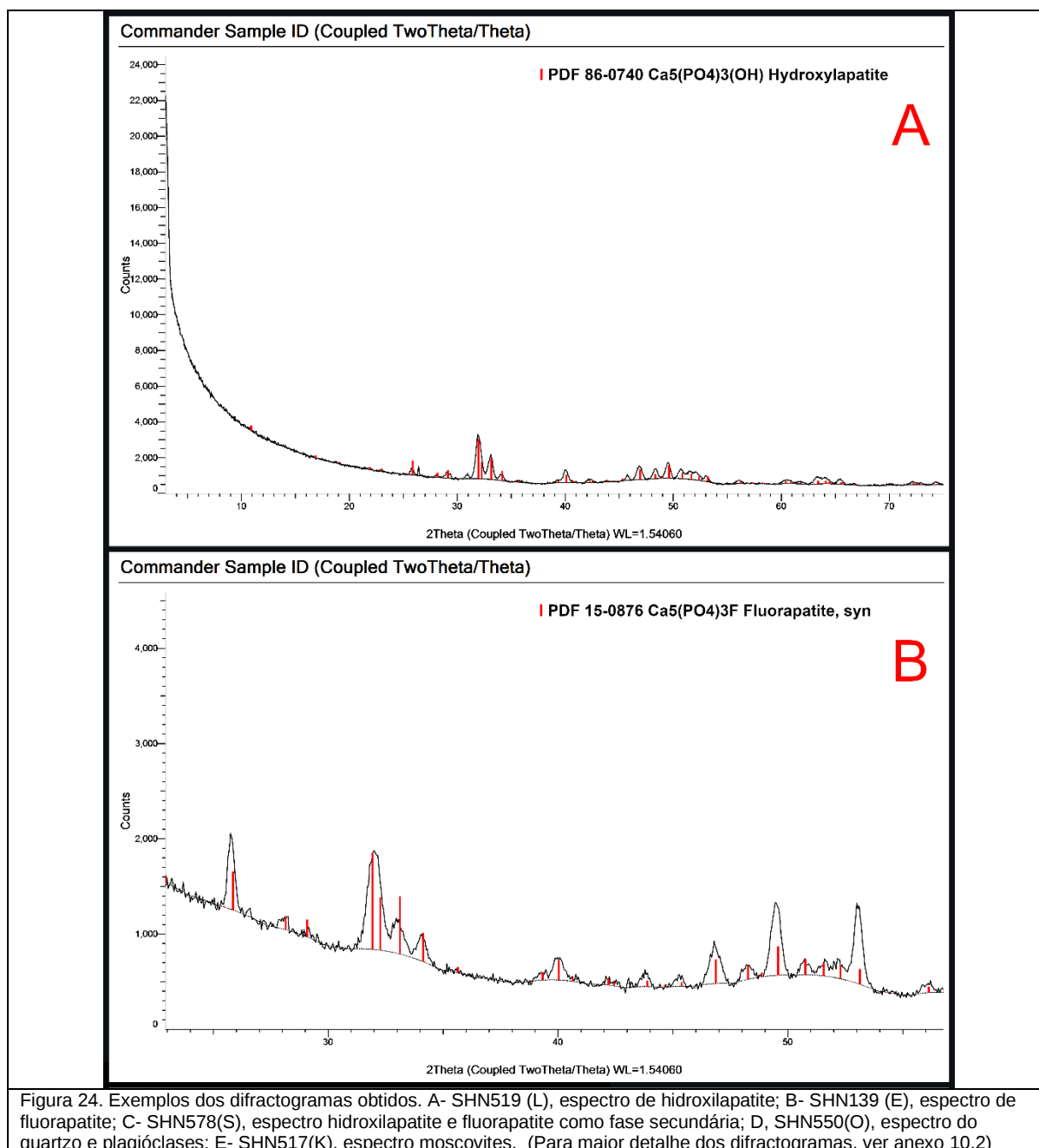
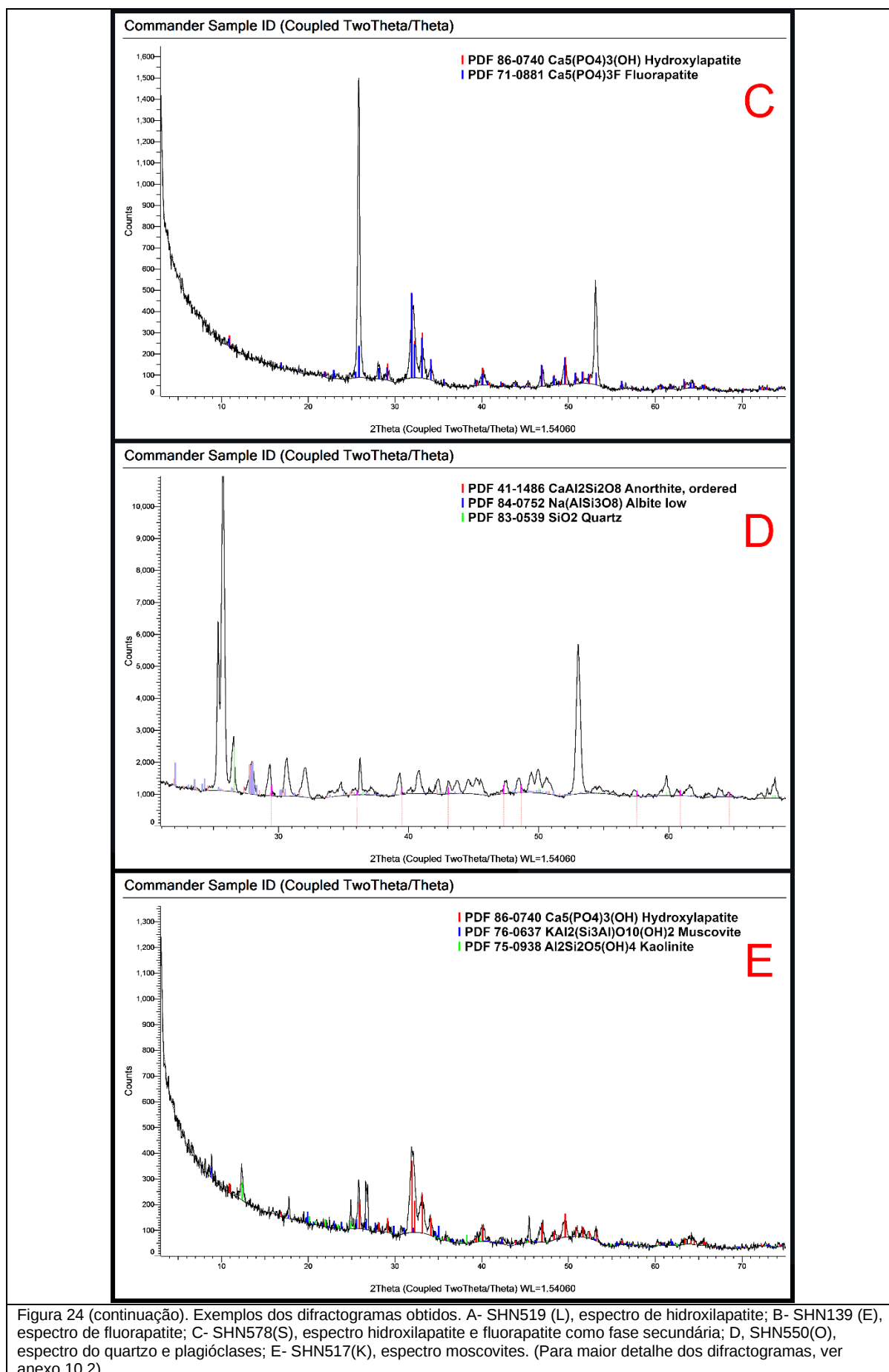


Figura 24. Exemplos dos difractogramas obtidos. A- SHN519 (L), espectro de hidroxiapatite; B- SHN139 (E), espectro de fluorapatite; C- SHN578(S), espectro hidroxiapatite e fluorapatite como fase secundária; D, SHN550(O), espectro do quartzo e plagioclases; E- SHN517(K), espectro moscovites. (Para maior detalhe dos difractogramas, ver anexo 10.2)



5.2. Fluorescência de Raios-X

Com o objetivo de proceder à caracterização dos elementos maiores constituintes dos dentes, foram realizadas análises de fluorescência de raios-X tanto na coroa como na raiz e, nalguns casos, foi igualmente analisada a matriz sedimentar agregada. Os resultados obtidos são apresentados em unidades arbitrárias com base em contagens e não em percentagem de peso. Isto deve-se à ausência de padrões; no entanto, tal limitação não impede que as razões elementares possam ser calculadas e interpretadas à luz do conhecimento da distribuição dos elementos em dentes de dinossauro. Uma síntese dos resultados obtidos encontra-se na Tabela 3, encontrando-se a totalidade dos dados no Anexo 10.2 – Tabela I.

Tabela 3. Variação de valores máximos e mínimos das contagens elementares obtidas para cada amostra.

Elementos		SBB14	SHN139	SHN143	SHN144	SHN517	SHN519	SHN550	SHN554	SHN578
Al	Min.	1201	852	1186	159	415	1847	1247	572	567
	Máx.	2197	3066	3840	1188	3631	2101	4914	2152	2962
Ar	Min.	31628	29705	36608	32503	31684	23997	30239	31759	38363
	Máx.	39739	34977	38109	35516	41382	28681	42135	35070	39230
Ba	Min.	8568	3769	7303	2855	3932	34196	6794	4486	4344
	Máx.	14702	12319	17173	7768	26076	62490	21751	8834	6399
Ca	Min.	2634933	2642353	2919908	3400434	2477164	3028570	2392298	3136818	2223801
	Máx.	3619782	4401814	3663705	4096767	3902813	3329495	3892970	3374244	2879851
Cr	Min.	1784	392	5168	2503	5046	7437	5440	1148	456
	Máx.	5794	3881	10051	25280	16042	11168	12506	6649	3318
Cu	Min.	4635	12051	4463	5566	3744	2954	5255	4973	5802
	Máx.	5515	20318	6246	6009	5102	3179	19431	118105	24432
Fe	Min.	533454	87846	142661	103733	82439	237140	217394	414546	72817
	Máx.	1481312	506761	497965	134741	503945	410495	1405942	422442	493618
K	Min.	18437	7706	8146	1070	1964	9954	11037	38512	3493
	Máx.	40595	76979	48070	5293	53068	14633	97257	*38512	58759
Mn	Min.	18731	9104	35107	22990	15082	18004	39637	34653	16802
	Máx.	30042	22771	52036	51854	37021	18613	165612	44488	40419
Ni	Min.	64257	72213	66545	69261	66818	72065	63449	64945	58313
	Máx.	73434	81748	73426	74200	71439	75002	71906	73473	60338
P	Min.	57714	94552	109075	160826	59628	136839	58912	110660	79029
	Máx.	129862	249215	162241	208772	186413	170645	206948	119023	142493
Pb	Min.	5495	19608	5440	2697	2359	69472	6676	6278	3189
	Máx.	11198	26125	7225	4228	5173	141214	18160	6891	4980
Rb	Min.	1014	336	629	251	536	39597	931	1007	797
	Máx.	2530	5843	2306	836	4815	61836	10967	5631	2507
S	Min.	4268	3467	1994	2084	2186	4788	1506	3576	2180
	Máx.	14953	12053	3668	8506	6358	6955	6677	11452	3329
Si	Min.	10265	7249	9918	3245	3660	14319	12104	3046	4285
	Máx.	19208	40854	31047	9783	33675	18832	46824	30720	27808
Sr	Min.	135417	202359	131441	168913	113849	146886	175680	197564	85905
	Máx.	171223	217447	136584	192694	140817	161629	362039	202700	126762
Ti	Min.	1933	11629	766	3905	1270	A.L.D.	306	14948	7436
	Máx.	15043	34446	4233	*3905	3690	A.L.D.	35281	*14948	24455
Zn	Min.	2963	5277	2208	2664	2552	1478	4499	2570	3929
	Máx.	8560	16507	5083	4162	5733	1525	9287	4749	7308
Zr	Min.	4265	3344	4012	4162	3588	10352	7610	6694	2605
	Máx.	5683	12622	4596	5199	8494	17103	11070	11498	4878

*Único valor obtido da aquisição de dados.

A.L.D.- Abaixo do Limite de Detecção.

Como é possível constatar-se, com base na Tabela 3, o cálcio e o fósforo representam os elementos principais constituintes dos dentes estudados. O ferro e o estrôncio também representam também valores significativos.

De forma a verificar a existência de correlações estatisticamente significantes entre os diferentes elementos químicos, constituintes dos dentes, calculou-se a matriz de correlação de Pearson (Tabela 4), referente à totalidade dos dados obtidos, identificando-se quais pares elementares apresentam melhores coeficientes de correlação entre si. Foram ignorados os valores referentes à matriz sedimentar hospedeira dos exemplares, com o fim de caracterizar os dentes, não introduzindo um enviesamento resultante de estar a misturar amostras de populações diferentes.

Tabela 4. Matriz de Correlação de Pearson dos elementos presentes nas amostras estudadas.

	Al	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Mn	Ni	P	Pb	Rb	S	Si	Sr	Ti	Zn	Zr
Al	1,000																
Ca	-0,597	1,000															
Cr	-0,057	0,123	1,000														
Cu	-0,263	0,063	-0,050	1,000													
Fe	0,668	-0,649	-0,141	-0,080	1,000												
K	0,880	-0,724	-0,163	-0,216	0,771	1,000											
Mn	0,463	-0,445	0,195	-0,042	0,597	0,640	1,000										
Ni	-0,118	0,354	0,011	-0,130	-0,069	0,003	0,125	1,000									
P	-0,552	0,898	0,033	0,076	-0,743	-0,730	-0,627	0,148	1,000								
Pb	0,036	0,113	0,116	-0,084	-0,054	-0,101	-0,183	0,201	0,220	1,000							
Rb	0,221	-0,213	0,115	-0,093	0,137	0,162	0,088	0,178	-0,112	0,894	1,000						
S	-0,455	0,615	0,024	0,370	-0,228	-0,489	-0,363	0,247	0,482	0,106	-0,123	1,000					
Si	0,799	-0,627	-0,126	-0,262	0,629	0,906	0,597	0,314	-0,680	-0,009	0,261	-0,508	1,000				
Sr	-0,259	0,527	0,190	0,229	-0,286	-0,369	-0,231	-0,014	0,494	0,060	-0,226	0,358	-0,400	1,000			
Ti	0,672	-0,556	-0,413	-0,106	0,675	0,853	0,393	-0,089	-0,481	-0,098	0,061	-0,291	0,646	-0,248	1,000		
Zn	0,382	-0,231	-0,174	-0,054	0,211	0,489	0,086	-0,164	-0,154	-0,176	-0,192	-0,036	0,327	0,278	0,594	1,000	
Zr	0,333	-0,266	0,236	0,238	0,250	0,313	0,220	-0,016	-0,208	0,649	0,722	-0,086	0,301	0,226	0,233	0,235	1,000

Para os pares de elementos, cujo coeficiente de correlação é superior a 0,7 ou inferior a -0,7, foram calculadas as razões respetivas, encontrando-se uma síntese dos resultados na tabela 5. Posteriormente foram verificadas as correlações recorrendo a diagramas de dispersão (fig. 23).

Na tabela 5 pode verificar-se então que as razões Ca/P variam entre 17,65 e 56,74 com uma média de 26,74; Si/Al variam entre 5,33 e 20,41 com uma média de 9,29; K/Al entre 4,46 e 25,11 com uma média de 11,62; Ca/K entre 24,60 e 3828,75 com uma média de 483,12; Fe/P entre 0,35 e 25,67 com uma média de 4,20; Fe/K entre 6,58 e 96,95 com uma média de 22,17; P/K entre 0,62 e 195,11 com uma média de 23,19; K/Ti entre 0,65 e 59,10 com uma média de 7,52; K/Si entre 0,33 e 2,11 com uma média de 1,19; Pb/Rb entre 0,64 e 74,06 com uma média de 8,74 e Zr/Rb entre 0,26 e 17,18 com uma média de 4,46.

Tabela 5. Razões entre elementos definidos pela matriz de correlação, para cada amostra.

		SBB14	SHN139	SHN143	SHN144	SHN517	SHN519	SHN550	SHN554	SHN578
Ca/P	Min.	27,87	17,65	22,58	19,62	20,94	19,51	18,81	28,35	19,32
	Máx.	46,25	27,95	26,77	22,47	41,54	22,13	56,74	28,35	28,14
	Méd.	37,14	21,09	24,68	20,71	27,79	20,82	37,55	28,35	22,56
Si/Al	Min.	8,55	6,52	8,09	8,23	7,54	7,75	7,77	5,33	7,39
	Máx.	8,84	13,32	8,36	20,41	9,27	8,96	10,93	14,28	9,39
	Méd.	8,72	9,45	8,22	13,01	8,38	8,36	9,52	9,80	8,11
K/Al	Min.	13,51	6,69	6,87	4,46	4,73	5,39	7,09	17,90	6,16
	Máx.	18,48	25,11	12,52	6,73	14,62	6,96	20,61	17,90	19,84
	Méd.	15,20	13,68	9,69	5,59	8,90	6,18	15,50	17,90	11,90
Ca/K	Min.	65,76	34,33	60,74	642,44	46,68	227,53	24,60	87,62	37,85
	Máx.	176,51	571,22	449,76	3828,75	1669,58	304,26	352,72	87,62	746,54
	Méd.	133,47	387,76	255,25	2235,60	519,37	265,89	147,77	87,62	315,38
Fe/P	Min.	4,38	0,35	0,88	0,50	0,65	1,73	1,24	3,48	0,54
	Máx.	25,67	5,36	4,57	0,81	8,45	2,41	23,18	3,82	6,25
	Méd.	11,27	2,02	2,72	0,70	2,92	2,07	9,78	3,65	2,66
Fe/K	Min.	36,49	6,58	10,36	25,46	9,35	23,82	12,02	10,76	8,40
	Máx.	24,68	11,40	17,51	96,95	41,98	28,05	23,30	10,76	20,85
	Méd.	30,55	9,73	13,94	61,20	18,18	25,94	16,30	10,76	12,90
P/K	Min.	1,42	1,23	2,27	32,05	1,12	11,66	0,62	3,09	1,34
	Máx.	6,33	32,32	19,92	195,11	64,27	13,75	18,75	3,09	38,64
	Méd.	3,91	21,72	11,09	113,58	20,50	12,70	6,16	3,09	15,99
K/Ti	Min.	1,80	0,65	10,63	1,36	13,32	A.L.D.	2,76	2,58	2,39
	Máx.	11,18	2,23	11,36	1,36	14,38	A.L.D.	59,10	2,58	2,40
	Méd.	4,41	1,19	11,00	1,36	13,85	A.L.D.	23,41	2,58	2,40
K/Si	Min.	1,52	1,03	0,82	0,33	0,54	0,70	0,91	1,25	0,82
	Máx.	2,11	1,88	1,55	0,54	1,58	0,78	2,08	1,25	2,11
	Méd.	1,74	1,33	1,18	0,44	1,06	0,74	1,59	1,25	1,41
Pb/Rb	Min.	4,43	3,36	3,13	4,95	0,64	1,75	0,98	1,11	1,91
	Máx.	6,32	74,06	8,65	16,84	9,65	2,28	19,51	6,84	5,22
	Méd.	5,40	38,71	5,89	9,14	3,87	2,02	6,59	3,98	3,04
Zr/Rb	Min.	2,17	2,16	1,99	6,22	1,49	0,26	1,01	2,04	1,63
	Máx.	5,17	9,95	6,38	17,18	6,69	0,28	10,96	6,65	3,27
	Méd.	3,86	6,06	4,19	10,70	3,62	0,27	4,47	4,34	2,60

As razões elementares com valores de coeficiente de correlação positivos e próximos de 1 entre os elementos considerados foram Si/Al; K/Al; Ca/K; Ca/P; Fe/P; Fe/K; P/K; K/Ti; K/Si; Pb/Rb e Zr/Rb, onde se pode observar incrementos proporcionais entre elementos de um determinado grupo composto pelo potássio, alumínio, ferro e silício (fig. 25b, c, f, h, i) e entre elementos de outro grupo composto pelo cálcio e o fósforo (fig. 25a).

Os coeficientes de correlação negativos inferiores a -0,7 correspondem a correlações entre elementos dispares dos dois grupos previamente mencionados, demonstrando que sempre que a presença de um elemento de um dos grupos aumenta, o elemento do outro grupo diminui (fig. 25d, e, g).

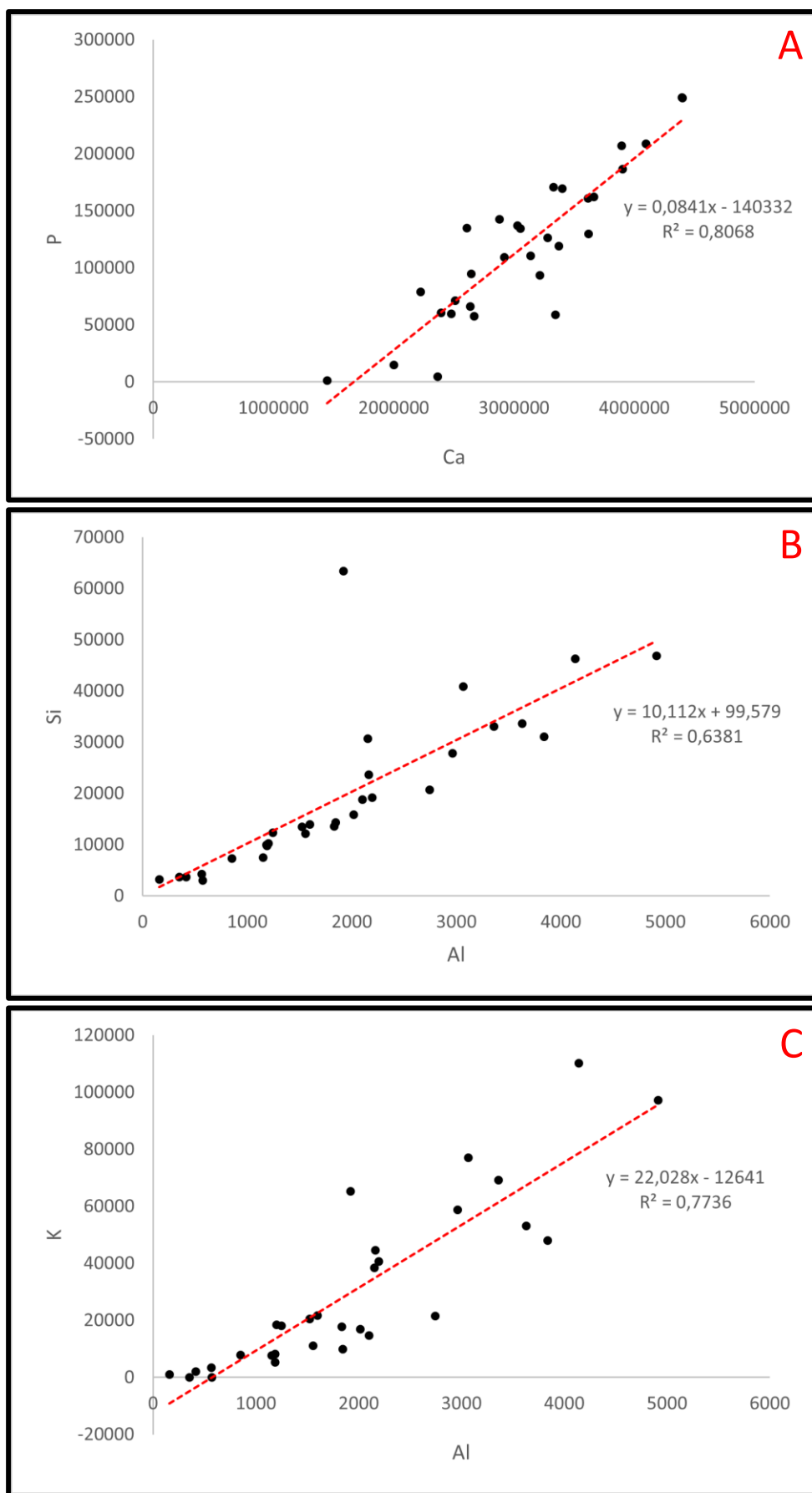


Figura 25. Diagramas de dispersão para os pares de elementos com coeficientes de correlação superiores a 0,7 e inferiores a -0,7. (u.a.)

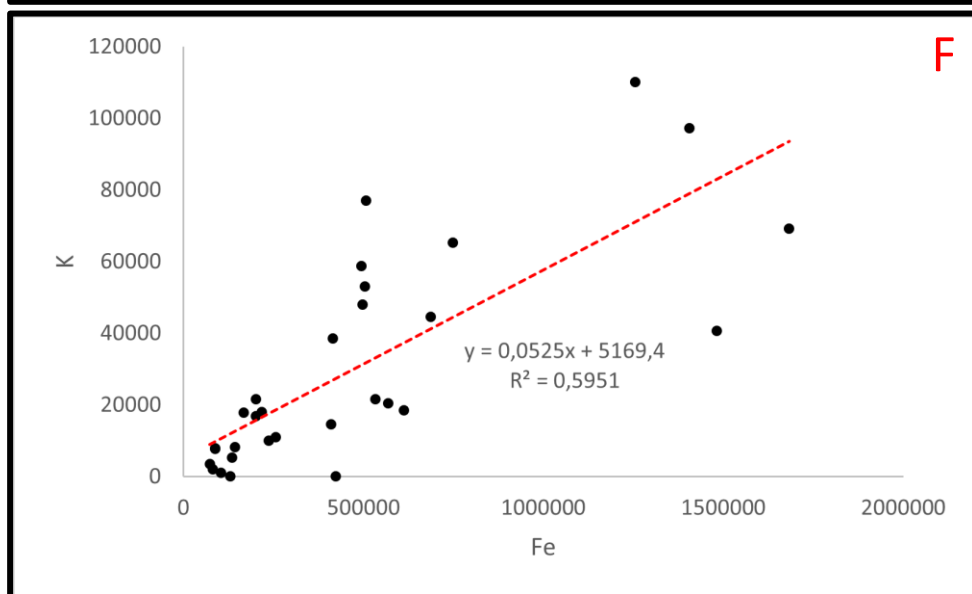
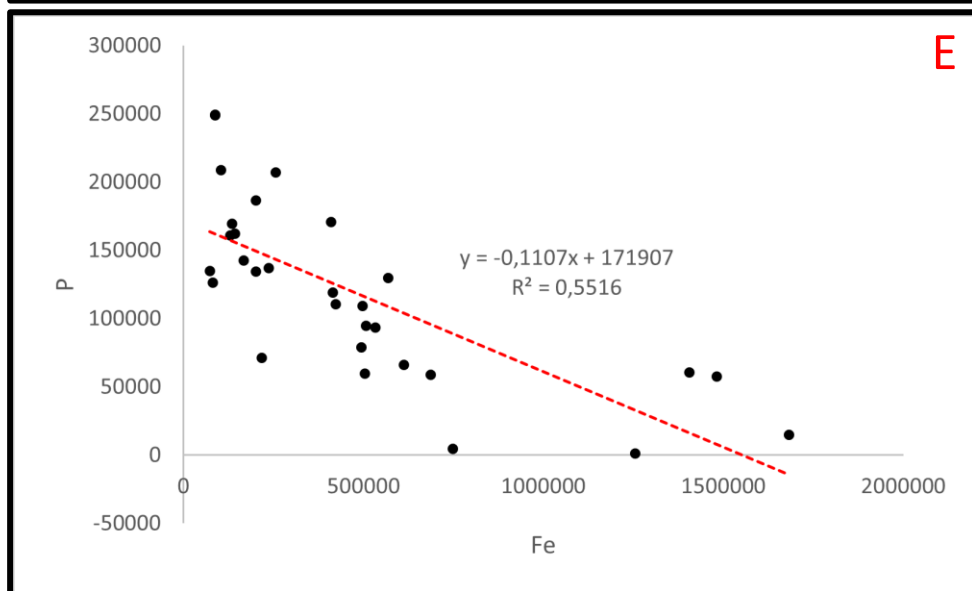
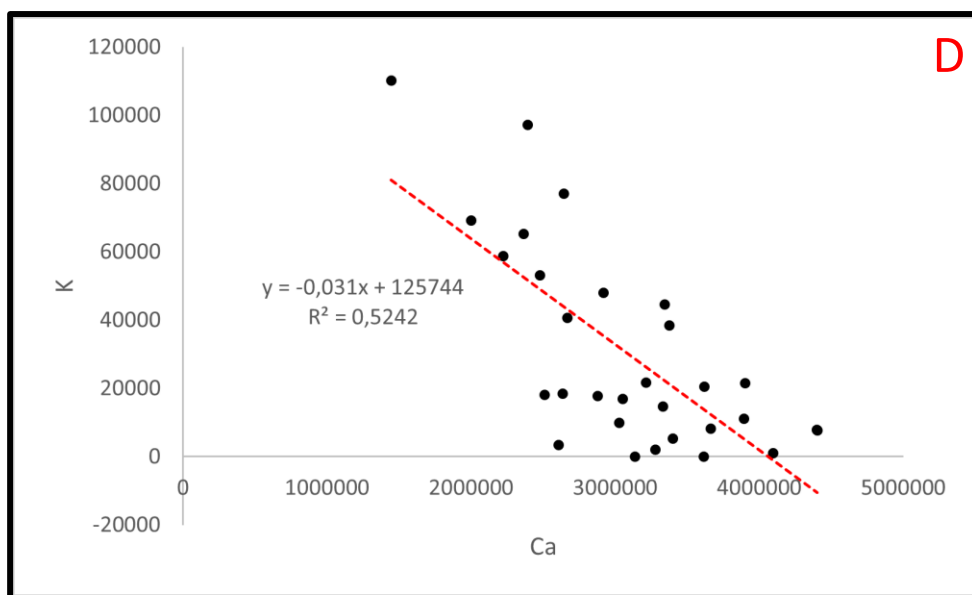


Figura 25 (continuação). Diagramas de dispersão para os pares de elementos com coeficientes de correlação superiores a 0,7 e inferiores a -0,7. (u.a.)

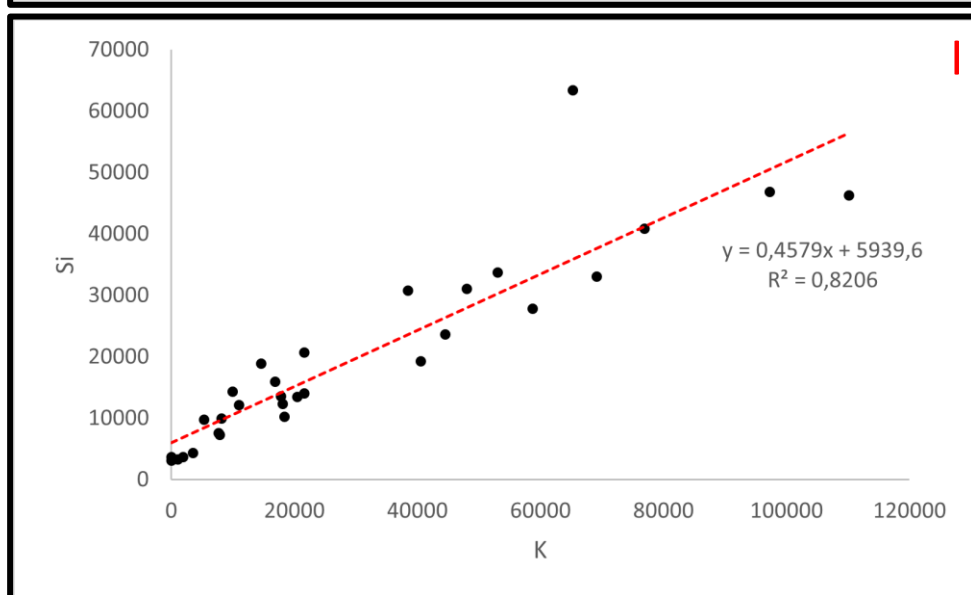
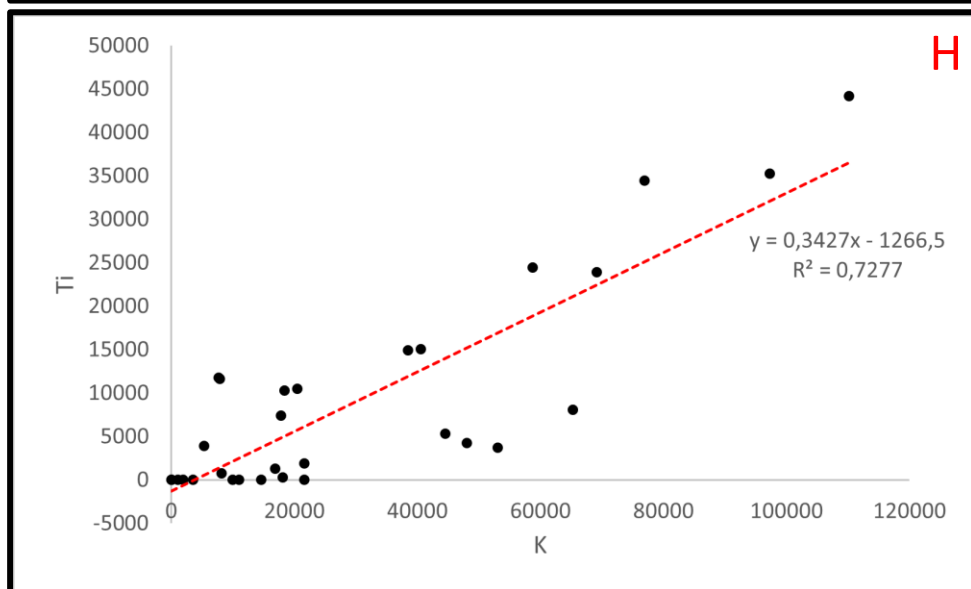
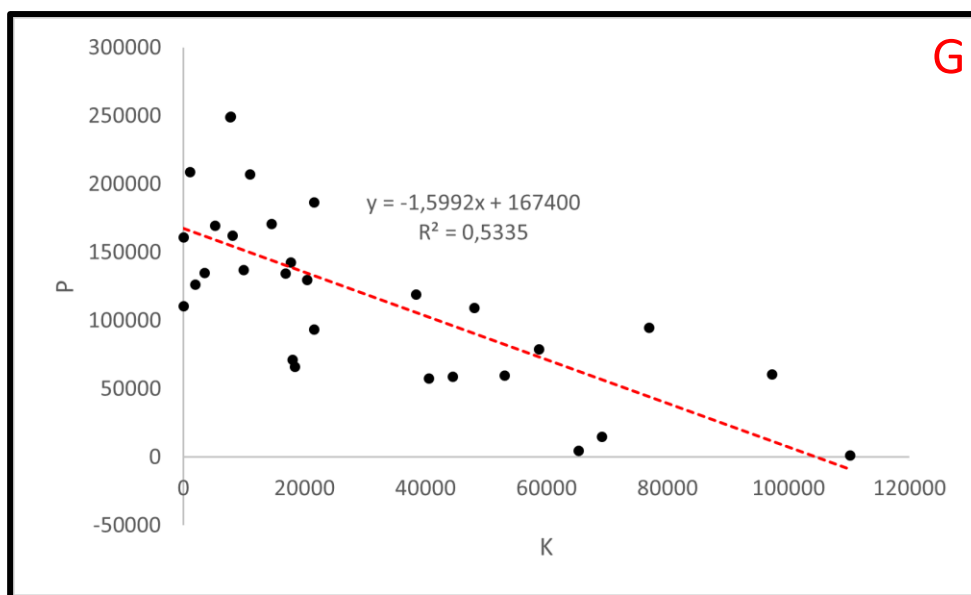


Figura 25 (continuação). Diagramas de dispersão para os pares de elementos com coeficientes de correlação superiores a 0,7 e inferiores a -0,7. (u.a.)

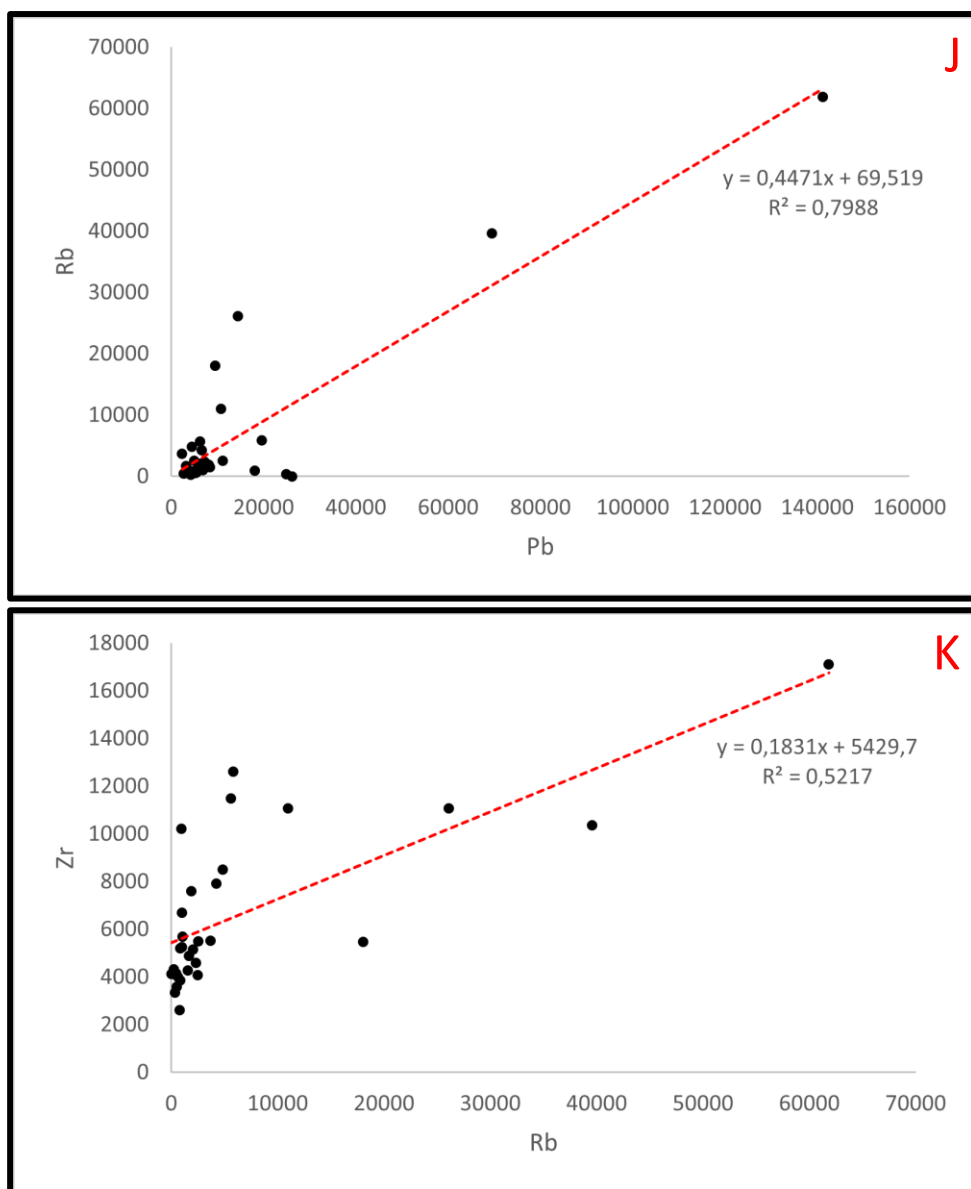


Figura 25 (continuação). Diagramas de dispersão para os pares de elementos com coeficientes de correlação superiores a 0,7 e inferiores a -0,7. (u.a.)

5.3. Microscopia Eletrônica de Varrimento com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (SEM-EDS)

Com o recurso à Microscopia Eletrônica de Varrimento foi possível observar-se, com maior detalhe, as variações texturais e químicas dos dentes estudados. No seguimento deste estudo, foram inicialmente executadas análises à superfície externa dos dentes, antes de estes serem seccionados, tendo-se observado diversas contaminações alheias à constituição do dente (fig. 26a), onde se verifica parte do dente numa escala de tons cinzentos mais claros, a sobressair por entre a agregação do sedimento hospedeiro, em tons mais escuros.

Após o corte das amostras, foram realizadas análises às suas estruturas internas (fig. 26b), que se apresentam mais bem preservadas, tendo-se obtido mais dados relativos à composição química dos dentes. Visualmente, destacam-se também as diferenças texturais entre a coroa (fig. 26c) e a raiz (fig. 26d).

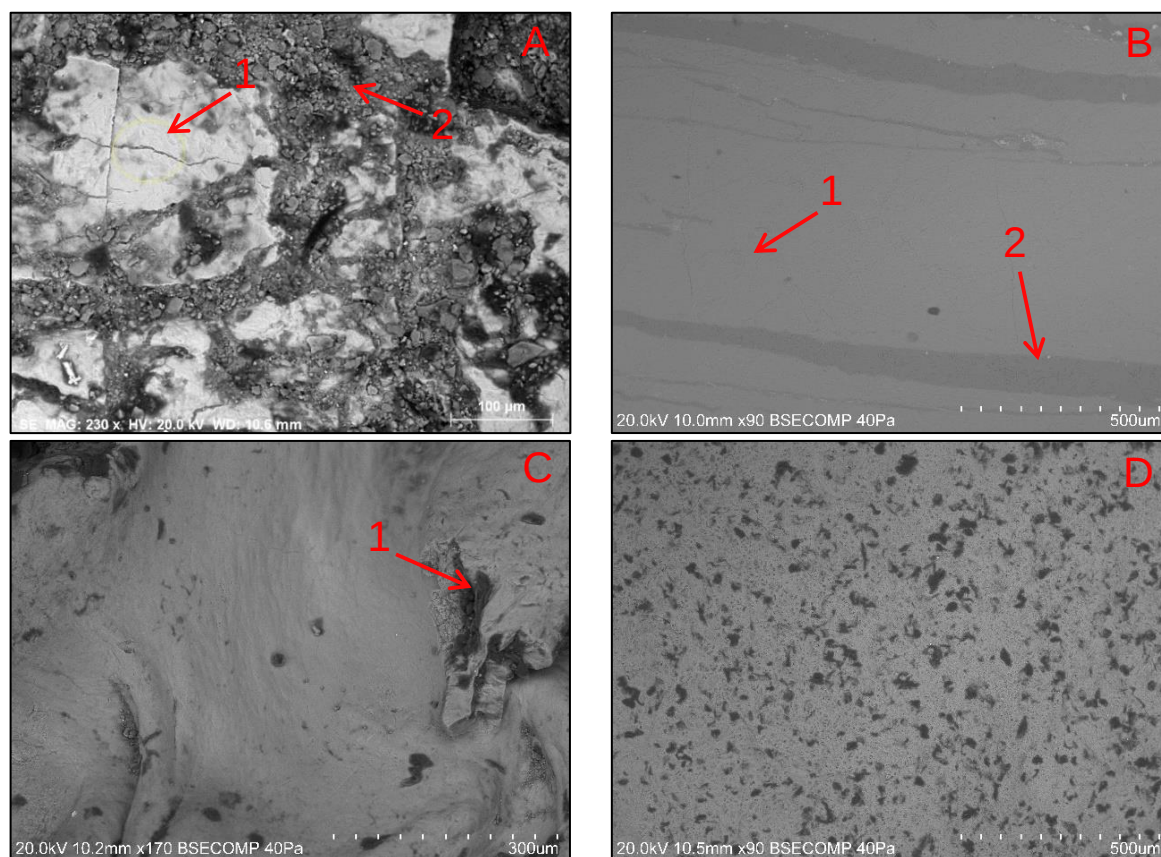


Figura 26. Imagens obtidas através do SEM (eletrões retrodifundidos). A- SBB14, região da raiz à superfície do dente. Estrutura do dente (1) exposto com sedimentos agregados nas fissuras do dente (2); B- SBB14, região da raiz nas faces internas do dente, pós-corte. Estrutura do dente (1) com vénulas de calcite (2); C- SHN144, região central da coroa à superfície do dente, com relevo da textura do esmalte bem visível e alguns sedimentos ainda agregados ao dente (1); D- SHN144, região da raiz à superfície do dente. Porosidade destacada por pequenas manchas escuras.

Diferenças estas que se referem a uma maior porosidade nas regiões associadas à raiz/dentina comparativamente às regiões da Coroa/Esmalte, tanto em zonas superficiais (fig. 27) como nas faces internas dos dentes cortados (fig. 28). Também foi possível observar-se os diversos sulcos presentes na coroa, formando diversos padrões diferenciados entre as distintas espécies, com apresentações de texturas mais escamadas (fig.27d), em forma de gotas de água (fig. 27e), mais rugosas (fig. 27b) ou mais fibrosas (fig. 27c), tão bem como um maior desgaste da textura nas regiões mais próximas ao ápex (fig. 27d) que no centro da coroa (fig. 27e).

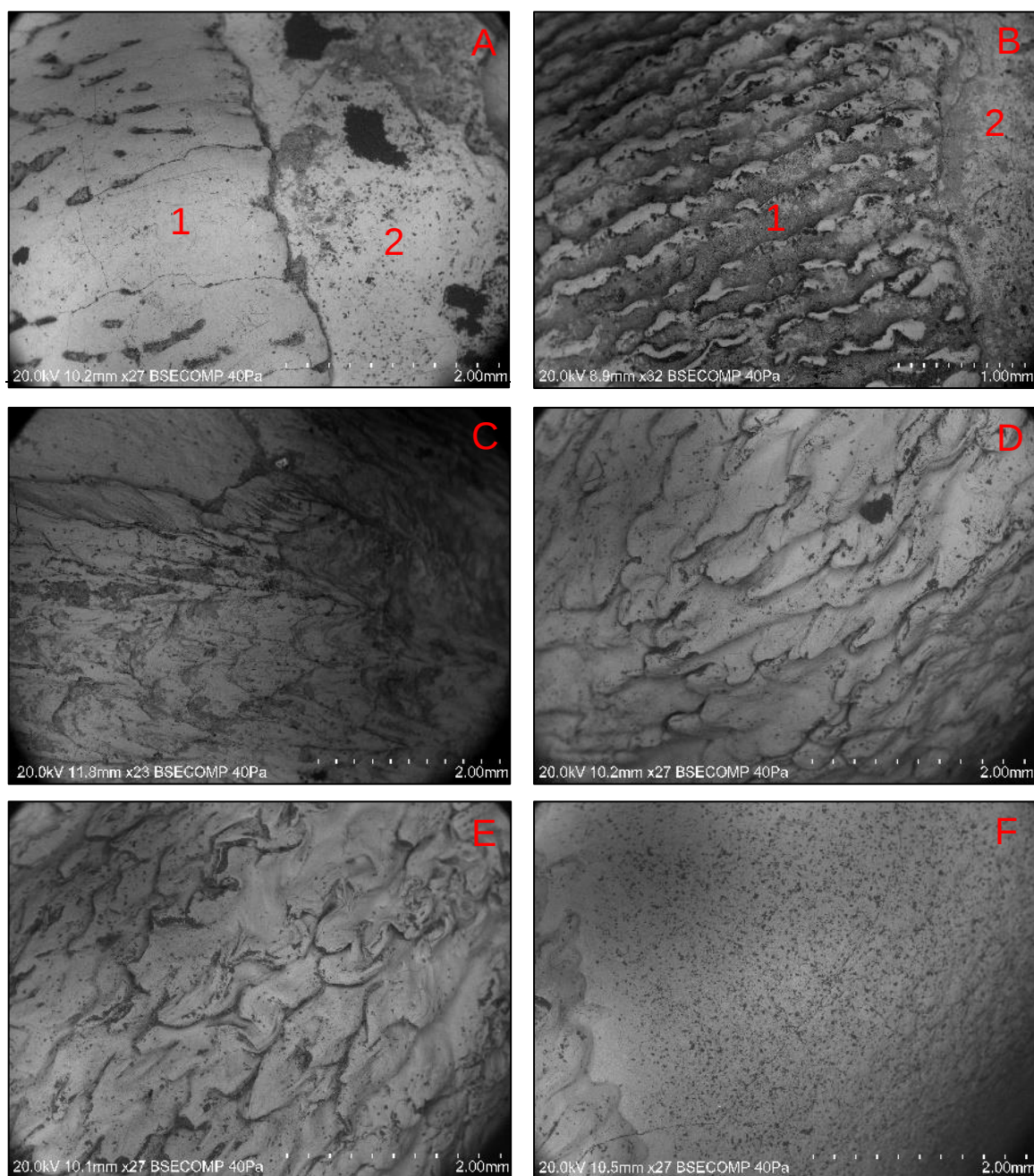


Figura. 27. Imagens obtidas através do SEM (eletrões retrodifundidos). A- SHN143, transição entre a coroa (1) e raiz (2); B- SHN517, textura rugosa da coroa (1) na região da sua base, transicionando para a raiz (2); C- SHN554, textura fibrosa da coroa na região do ápex; D- SHN144, textura rugosa da coroa, em forma de escamas, na região do ápex; E- SHN144, textura rugosa em forma de gotas de água, na região do centro da coroa; F- SHN144, textura porosa da raiz.

É mais facilmente observável, nas imagens da Figura 28 a distinção entre o esmalte e a dentina, verificando-se existência de abundantes poros nesta última (fig. 28c, e) enquanto no esmalte tal não é visível (fig. 28a, b), ao nível de ampliação a que foi possível atingir. Encontram-se presentes na estrutura cristalina dos próprios dentes, diversas inclusões, como por exemplo a inclusão presente no esmalte da amostra SHN517 (fig. 28f) constituída por enxofre e ferro.

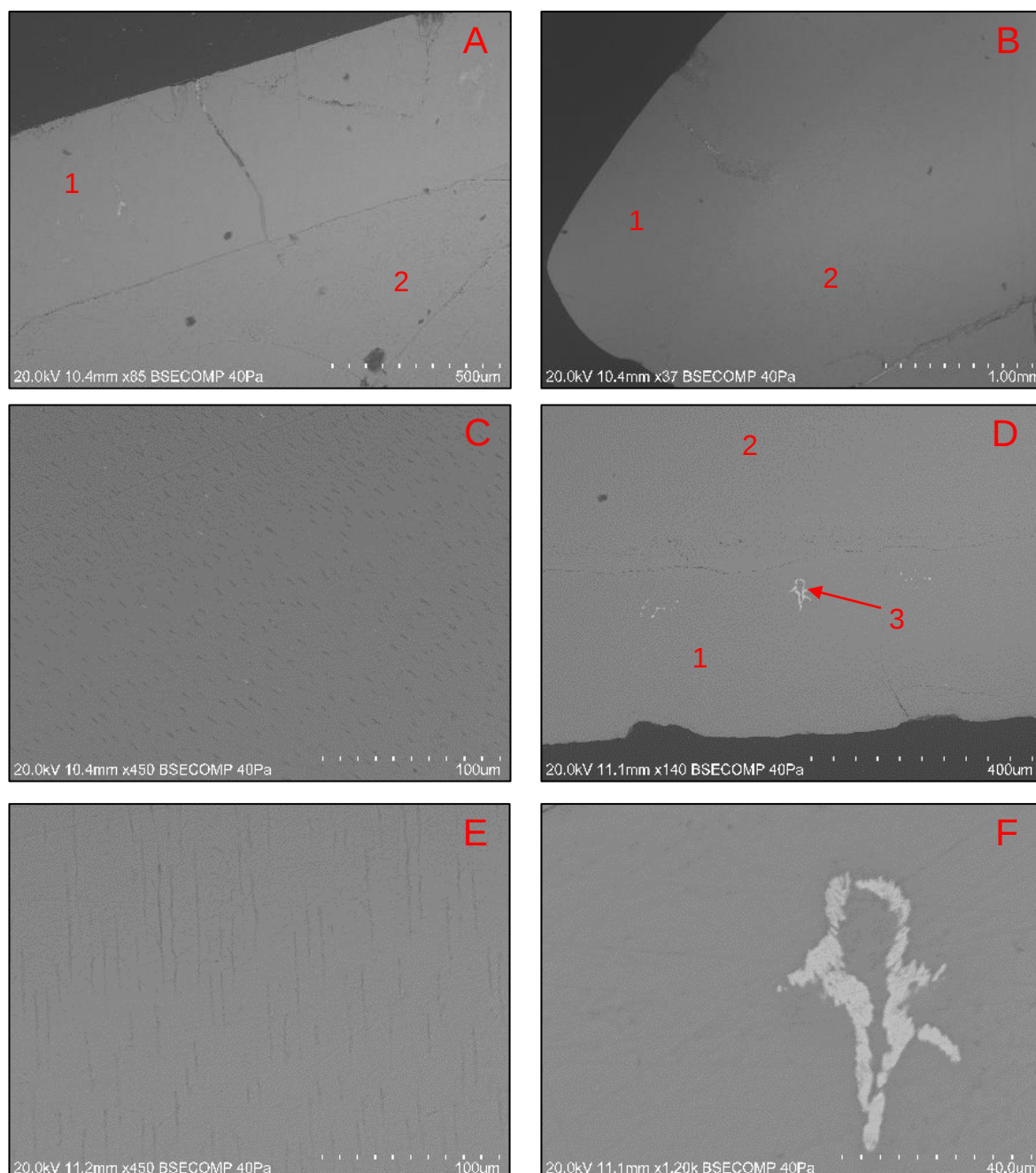


Figura 28. Imagens obtidas através do SEM (eletrões retrodifundidos). A- SBB14, transição entre esmalte (1) e dentina (2); B- SHN139 transição entre esmalte (1) e dentina (2) no ápex; C- SHN139 porosidade dentina; D- SHN517 transição entre esmalte (1) e dentina (2) com inclusão (3) na estrutura do esmalte; E- SHN517 porosidade dentina; F- SHN517 inclusão na estrutura do esmalte (EDS acusou presença de enxofre e ferro).

Com recurso à análise química por EDS foi possível determinar a composição elementar presente nos dentes, assim como a do sedimento agregado à superfície e ao preenchimento das fissuras internas destes. Para além dos já esperados cálcio e fósforo, foi igualmente possível identificar a presença de outros elementos inclusos, também estes, na própria rede cristalina dos dentes. Elementos esses tais como alumínio, cobalto, cloro, enxofre, ferro, flúor, magnésio, potássio, sódio, titânio e zircónio, e terras raras tais como cério e neodímio.

Com bases nos resultados obtidos nas análises EDS (Tabelas 6 e 7), é possível verificar-se uma variedade composicional geralmente menor na região do esmalte comparativamente com as análises na região da dentina, sendo que, na sua totalidade, as concentrações de cálcio variam, respetivamente no esmalte (E) e na dentina (D), entre 60,27 – 74,24 wt% (E) e 55,93 – 71,13 wt% (D); de fósforo entre 19,54 – 28,47 wt% (E) e 18,54 – 26,69 wt% (D); de flúor entre 0,61 – 8,30 wt% (E) e 1,78 – 13,85 wt% (D); de sódio entre 1,07 – 3,29 wt% (E) e 0,66 – 3,78 wt% (D); de magnésio entre A.D.L. – 1,60 wt% (E) e 0,01 – 2,03 wt% (D); de alumínio entre 0,01 – 3,16 wt% (E) e 0,02 – 4,47 wt% (D); de silício entre 0,04 – 3,98 wt% (E) e 0,28 – 5,28 wt% (D); de enxofre entre 0,22 – 2,23 wt% (E) e 0,27 – 1,50 wt% (D); de cloro entre 0,08 – 1,22 wt% (E) e 0,22 – 1,57 wt% (D); de potássio entre 0,13 – 1,23 wt% (E) e 0,70 – 1,18 wt% (D); de ferro entre 0,25 – 2,18 wt% (E) e 0,84 – 5,32 wt% (D).

O cobalto, cério e neodímio surgem apenas pontualmente, exclusivamente associado à dentina, com as seguintes concentrações de 0,96 wt%, 2,08 wt% e 2,95 respetivamente. O zircónio, por sua vez, surge exclusivamente associado ao esmalte e com uma concentração de 0,88 wt%. O titânio varia entre 0,64 – 0,85 wt%, e com uma concentração pontual no esmalte de 0,24 wt%.

Tabela 6. Resultados (wt%) obtidos nas análises pontuais com recurso ao EDS.

		F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Zr
SBB14	Pontos 1-5 C	4,58	2,33	0,03	0,71	1,13	23,96	2,23	0,40	0,13	63,38	A.L.D.	0,25	0,88
	Pontos 6-10 R	4,85	3,19	0,60	1,80	2,11	21,69	1,46	0,29	0,51	63,02	A.L.D.	0,47	A.L.D.
	Ponto 11 C	7,54	1,48	0,04	0,55	1,11	22,69	1,05	0,39	A.L.D.	65,15	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Ponto 12 R	5,81	1,83	0,01	0,22	0,61	20,71	1,17	0,25	0,49	68,91	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
SHN143	Pontos 1-3	5,03	1,86	0,15	A.L.D.	A.L.D.	23,79	0,39	A.L.D.	A.L.D.	68,78	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Pontos 7-10 R	13,85	0,73	0,00	0,01	0,18	15,75	0,14	0,10	1,16	68,08	A.L.D.	A.L.D.	N/R
SHN144	Pontos 1-6 C	5,50	2,95	0,83	0,63	0,95	24,44	0,55	0,15	0,19	63,18	A.L.D.	0,63	A.L.D.
	Pontos 7-11 C	7,94	2,51	0,69	0,48	0,68	23,69	0,37	0,16	A.L.D.	62,84	0,24	0,40	A.L.D.
	Pontos 12-17R	4,28	2,65	0,93	1,38	1,84	23,73	1,04	0,75	0,25	61,32	0,64	1,20	A.L.D.
SHN517	Pontos 1-6 C	4,33	2,44	0,45	0,55	1,00	23,81	0,60	0,34	0,68	65,29	A.L.D.	0,52	A.L.D.
	Pontos 7-11 C	5,29	1,77	0,07	0,18	0,51	22,52	0,44	0,21	0,61	68,40	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Pontos 12-16R	1,78	3,78	2,03	4,47	5,28	21,99	0,94	0,32	1,12	55,85	0,79	1,65	A.L.D.
SHN550	Ponto 1 C	3,23	1,23	0,08	0,35	1,13	23,96	0,26	0,69	0,71	68,35	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Ponto 2 C	3,10	1,79	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.	22,74	0,22	0,29	A.L.D.	71,86	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Ponto 3 C	3,00	1,20	A.L.D.	0,12	0,74	25,07	0,41	0,43	A.L.D.	69,03	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Ponto 4 R	5,01	0,88	0,06	0,15	0,66	20,66	0,17	0,46	0,82	71,13	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Ponto 8 R	6,21	0,66	0,07	0,09	0,66	24,50	0,91	0,42	A.L.D.	66,47	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Pontos 1-3 C	3,93	3,29	0,53	2,10	2,47	24,03	0,68	0,08	0,38	62,17	A.L.D.	0,33	A.L.D.
	Pontos 4-6 R	10,80	1,21	0,09	0,11	0,69	19,39	0,57	A.L.D.	A.L.D.	67,14	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
SHN578	Ponto 1-5 R	7,73	1,46	0,05	0,23	0,47	20,33	1,11	0,10	0,74	66,95	0,85	A.L.D.	A.L.D.
	Pontos 1-5 C	7,94	1,42	0,03	0,06	0,04	21,35	0,36	A.L.D.	A.L.D.	68,81	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Pontos 6-10 C	5,87	1,90	0,11	0,18	0,59	24,56	0,49	A.L.D.	A.L.D.	66,31	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.

A.L.D.- Abaixo do Limite de Detecção.
C- Coroa / R- Raiz

Tabela 7. Resultados (wt%) obtidos nas análises por áreas com recurso ao EDS.

		F	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Co	Ce	Nd
SBB14	Area 1 C	6,23	1,81	A.L.D.	0,32	0,62	21,50	1,20	0,34	A.L.D.	67,98	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Area 2 C	2,55	2,57	A.L.D.	0,50	0,79	25,83	1,56	0,43	A.L.D.	64,71	1,06	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Area 3 R	1,54	3,49	0,92	2,56	2,90	23,75	1,26	0,40	0,83	60,44	1,94	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Area 1 E C	4,20	1,74	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.	23,23	0,65	0,29	A.L.D.	69,89	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Area 2 D C	5,61	1,94	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.	21,77	1,40	0,89	A.L.D.	68,38	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Area 3 D R	5,67	1,66	0,15	0,08	A.L.D.	19,65	1,50	0,66	A.L.D.	70,63	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
SHN139	Area 1 R	7,02	0,93	0,14	0,37	1,13	21,66	0,75	A.L.D.	A.L.D.	67,98	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Area 2 C	3,56	1,66	0,19	0,40	1,07	28,43	0,84	A.L.D.	A.L.D.	63,85	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Area 1 D R	3,54	1,41	0,35	A.L.D.	1,58	24,94	1,00	A.L.D.	A.L.D.	65,87	1,32	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Area 2 E C	3,81	1,48	A.L.D.	A.L.D.	0,75	26,35	0,65	A.L.D.	A.L.D.	66,97	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Area 3 D R	5,05	1,24	0,21	A.L.D.	1,28	25,06	1,46	0,27	A.L.D.	63,62	0,84	0,96	A.L.D.	A.L.D.
	Area 4 E C	2,88	1,35	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.	28,47	0,66	A.L.D.	A.L.D.	66,64	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Area 5 D C	6,59	0,60	0,14	A.L.D.	1,22	24,98	0,96	0,42	A.L.D.	65,09	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
SHN143	Area 1 C	5,46	1,26	A.L.D.	0,05	0,33	25,25	0,28	0,22	A.L.D.	67,14	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Area 2 R	9,59	0,77	0,11	0,15	0,60	20,91	0,55	A.L.D.	A.L.D.	67,32	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
SHN144	Area 1 C	7,72	1,24	0,09	0,03	0,33	24,30	0,28	0,24	A.L.D.	65,76	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Area 2 R	7,76	0,85	0,03	0,15	0,64	19,20	0,64	0,81	0,70	69,22	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
SHN517	Area 1 C	7,29	1,79	0,08	0,18	0,57	20,51	0,48	0,24	1,10	67,77	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Area 2 R	9,05	3,19	1,24	1,93	2,52	23,71	1,10	0,49	0,84	55,93	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Area 3 C	1,54	2,73	1,60	3,16	3,98	23,14	0,85	0,43	0,95	60,27	1,35	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Area 1 D C	7,61	0,95	0,29	0,15	0,49	24,68	0,45	0,67	A.L.D.	64,71	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Area 2 E C	4,71	1,59	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.	24,50	0,74	A.L.D.	A.L.D.	68,46	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Area 3 E C	3,80	1,58	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.	24,36	0,30	A.L.D.	A.L.D.	69,96	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Area 4 D C	7,51	0,71	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.	21,24	0,27	0,22	A.L.D.	70,05	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Area 5 D R	3,43	2,09	1,03	0,52	1,44	25,17	0,79	0,34	A.L.D.	59,87	5,32	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
SHN519	Area 1 C	3,30	1,84	0,70	1,14	2,21	26,28	0,73	1,22	A.L.D.	61,76	0,83	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Area 2 R	1,73	1,48	1,19	2,98	3,82	19,64	0,63	1,57	1,18	63,58	2,20	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Area 3 C	0,61	1,21	0,17	1,01	2,01	19,54	0,32	0,44	1,23	71,28	2,18	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
SHN550	Area 1 C	3,53	1,99	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.	24,52	0,56	A.L.D.	A.L.D.	69,40	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Area 2 R	3,10	2,24	0,78	0,72	1,30	24,65	0,93	A.L.D.	A.L.D.	62,06	4,22	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Area 1 E C	4,33	1,22	A.L.D.	0,22	A.L.D.	19,62	0,37	A.L.D.	A.L.D.	74,24	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Area 2 D C	4,37	1,14	A.L.D.	0,52	1,50	26,69	0,90	A.L.D.	A.L.D.	59,85	A.L.D.	A.L.D.	2,08	2,95
	Area 3 D C	7,52	0,81	0,37	A.L.D.	0,63	24,24	0,74	0,50	A.L.D.	65,19	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Area 4 E C	3,17	1,07	A.L.D.	A.L.D.	0,88	26,11	0,58	A.L.D.	A.L.D.	68,19	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Area 5 D R	7,96	0,54	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.	20,08	0,58	A.L.D.	A.L.D.	70,85	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
SHN554	Area 1 C	3,73	2,49	0,91	0,62	0,90	25,26	1,07	0,60	A.L.D.	63,15	1,26	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Area 2 C	2,41	2,76	1,16	1,18	2,18	26,24	1,01	0,77	A.L.D.	60,68	1,61	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Area 3 C	4,63	1,12	0,01	0,02	0,28	24,51	0,52	A.L.D.	A.L.D.	68,90	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
SHN578	Area 1 C	8,14	1,17	0,01	0,01	0,26	22,36	0,67	0,40	A.L.D.	66,99	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Area 2 R	9,64	1,17	0,01	0,03	0,30	18,54	0,93	0,24	0,79	68,37	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.
	Area 3 C	8,30	1,34	0,00	0,06	0,39	20,10	0,31	0,26	0,69	68,54	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.	A.L.D.

A.L.D.- Abaixo do Limite de Detecção.

C- Coroa / R- Raiz; D- Dentina / E- Esmalte

Para melhor se compreender a heterogeneidade dos dentes e a sua distribuição elementar, foram executadas análises ao longo de linhas – *linescans* –que, neste caso, foram executadas, acompanhando a transição coroa-raiz. Com os dados obtidos dos *linescans*, através das médias elementares de cada amostra, uma matriz de correlação de Pearson foi aplicada (Tabela 8) identificando-se quais os pares elementares que apresentam melhores coeficientes de correlação entre si.

Tabela 8. Matriz de correlação de Pearson dos elementos obtidos através da análise por *linescan*.

	Ca	P	Si	Al	Mg	K	Fe	Na	S	F	Cl
Ca	1,000										
P	0,977	1,000									
Si	-0,455	-0,464	1,000								
Al	-0,388	-0,402	0,909	1,000							
Mg	0,381	0,399	0,395	0,447	1,000						
K	-0,136	-0,167	0,783	0,818	0,506	1,000					
Fe	-0,227	-0,293	0,596	0,614	0,405	0,596	1,000				
Na	0,368	0,421	0,305	0,339	0,685	0,393	0,149	1,000			
S	0,574	0,552	0,043	0,114	0,562	0,228	0,179	0,583	1,000		
F	0,475	0,504	-0,185	-0,150	0,423	-0,071	-0,212	0,112	0,322	1,000	
Cl	0,594	0,589	0,087	0,128	0,691	0,291	0,156	0,645	0,728	0,357	1,000

Desta forma, os pares de elementos obtidos com a matriz de correlação, cujo coeficiente de correlação é superior a 0,7, foram inspecionados mais detalhadamente através de diagramas de dispersão (Fig. 29).

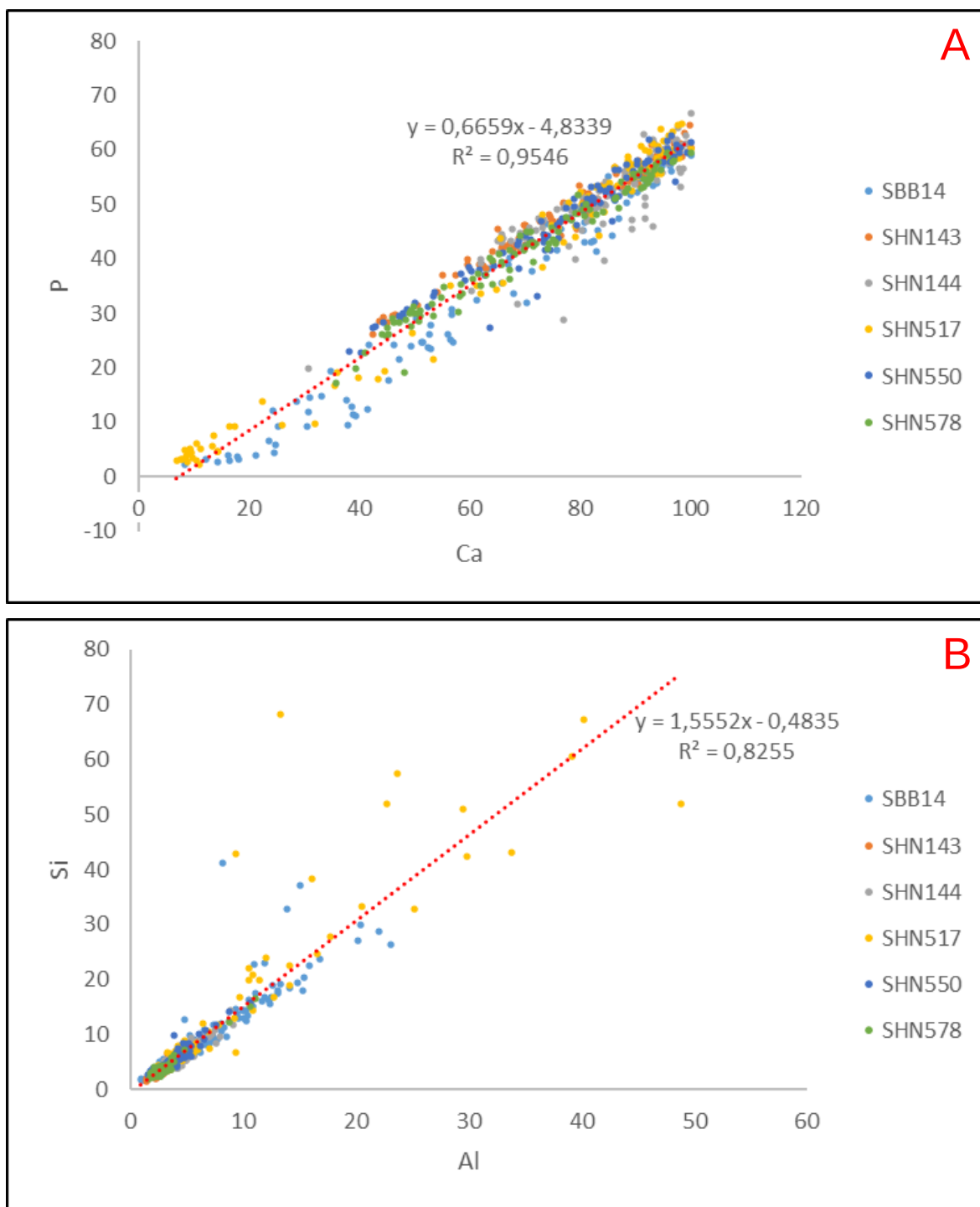


Figura 29. Diagramas de dispersão para os elementos com coeficientes de correlação superiores a 0,7. A- Ca vs. P; B- Al vs. Si; C- Si vs. K; D- S vs. Cl; E- Al vs. K.

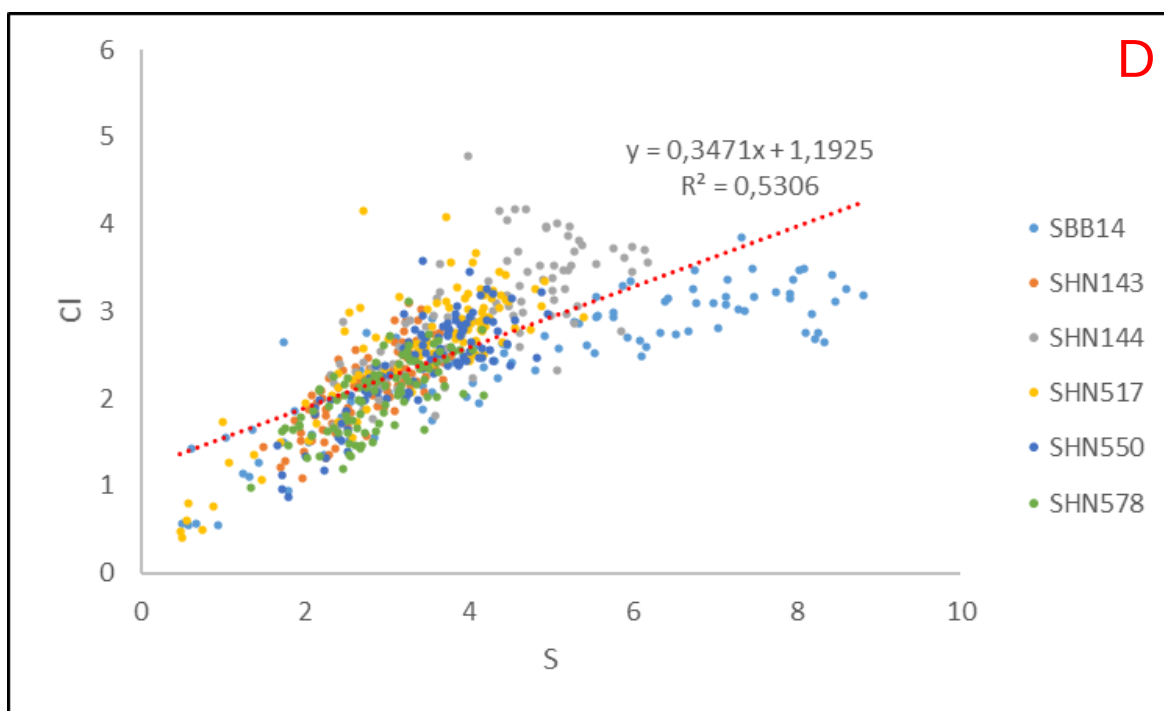
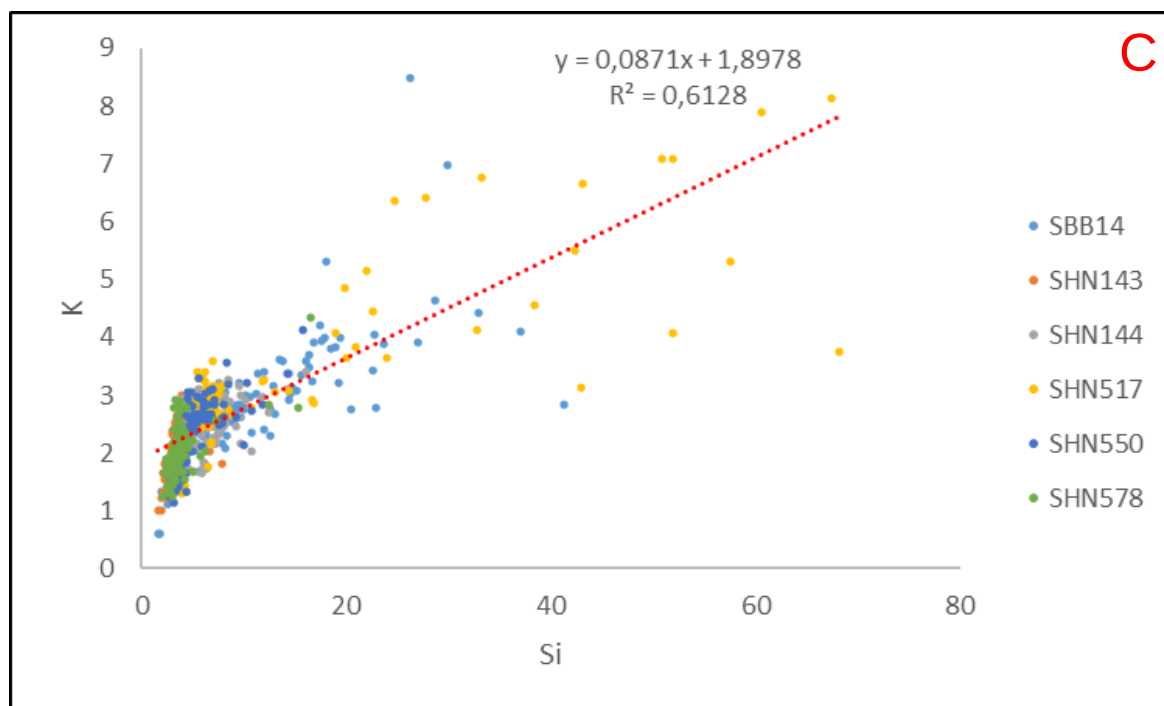


Figura 29 (continuação). Diagramas de dispersão para os elementos com coeficientes de correlação superiores a 0,7. A- Ca vs. P; B- Al vs. Si; C- Si vs. K; D- S vs. Cl; E- Al vs. K.

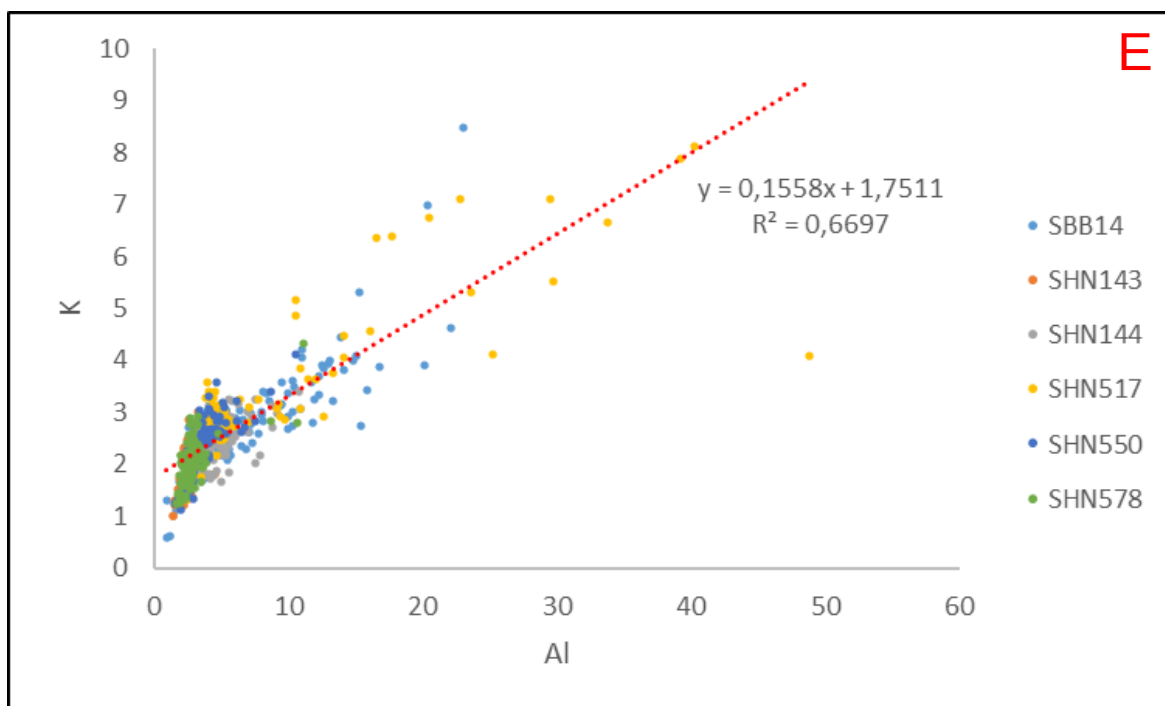


Figura 29 (continuação). Diagramas de dispersão para os elementos com coeficientes de correlação superiores a 0,7. A- Ca vs. P; B- Al vs. Si; C- Si vs. K; D- S vs. Cl; E- Al vs. K.

Verificou-se que as amostras SBB14 e SHN517 promovem uma grande dispersão dos dados, visível nos diagramas de dispersão da Figura 29. Na Figura 30 reproduzem-se os diagramas de dispersão incluídos na Figura 29b a 29e, sem as duas amostras.

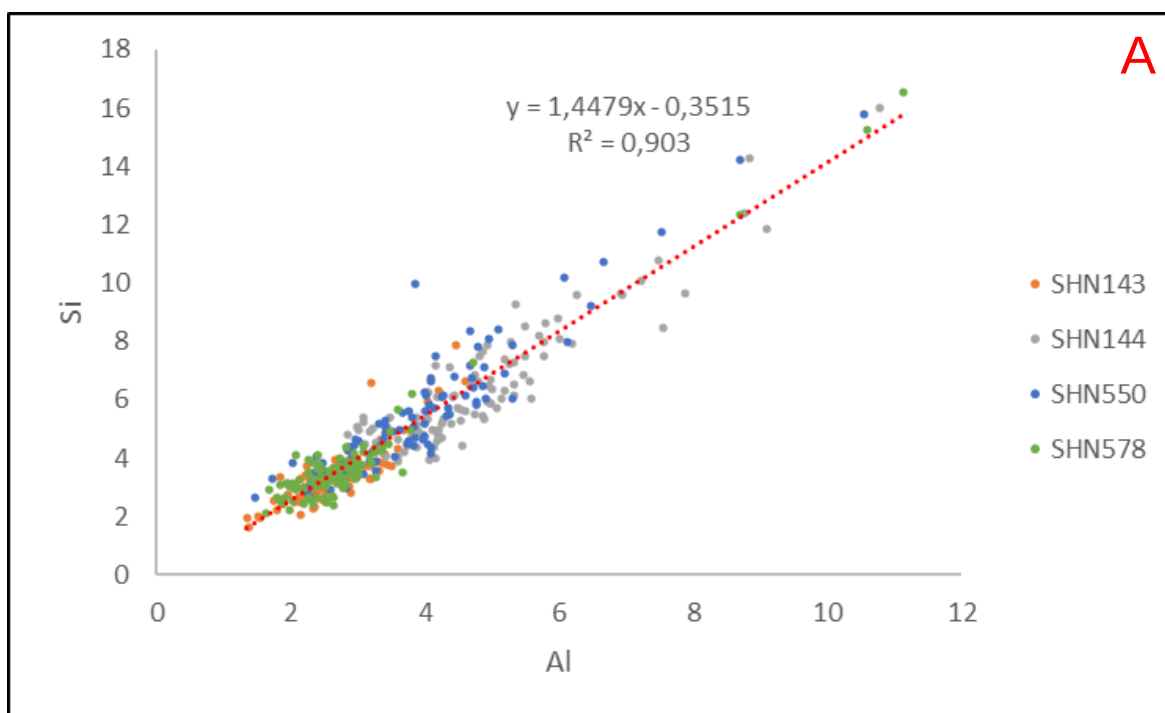


Figura 30. Diagramas de dispersão reavaliados ignorando os dados das amostras SBB14 e SHN517. A- Al vs. Si; B- Si vs. K; C- S vs. Cl; D- Al vs. K.

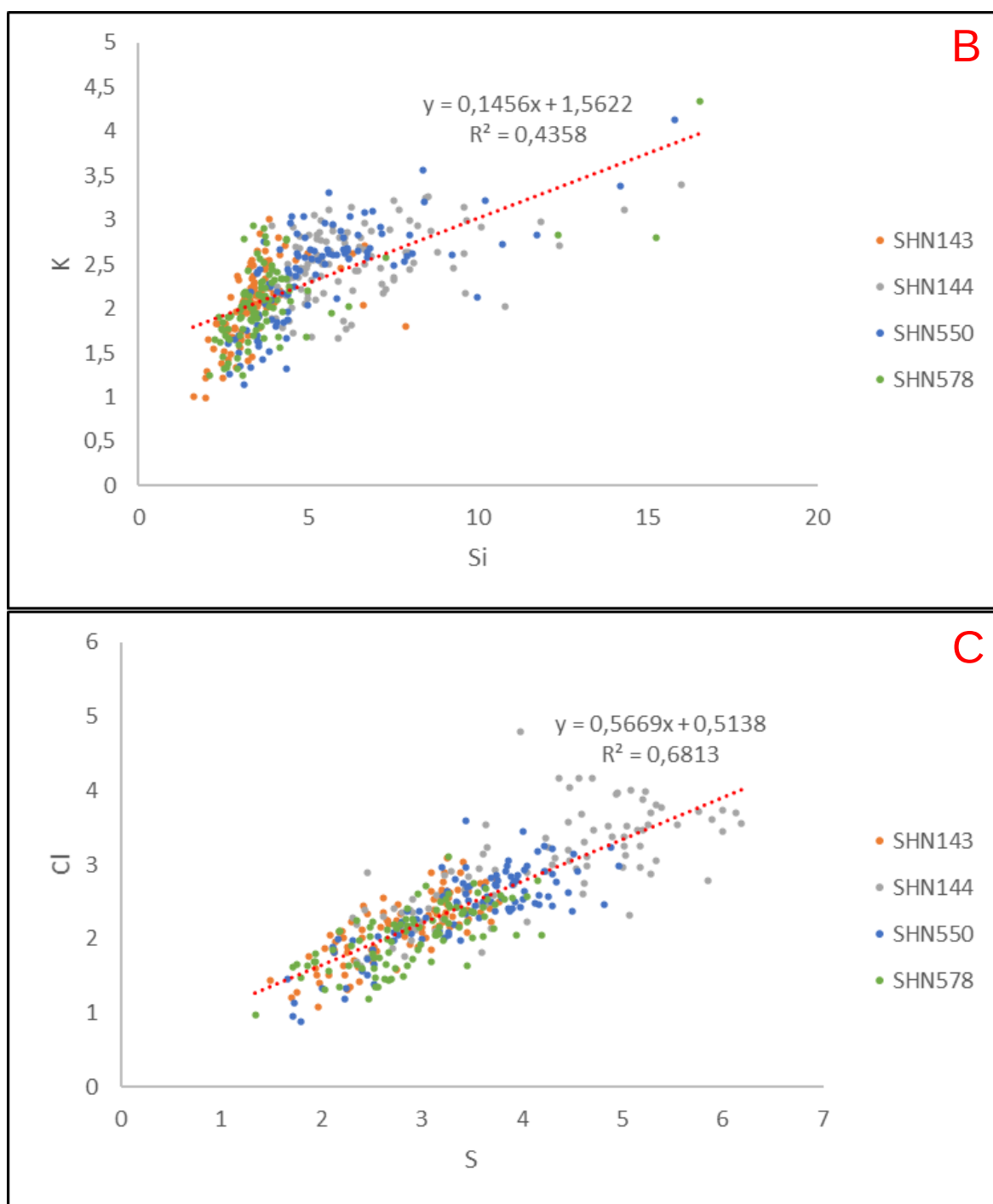


Figura 30 (continuação). Diagramas de dispersão reavaliados ignorando os dados das amostras SBB14 e SHN517. A- Al vs. Si; B- Si vs. K; C- S vs. Cl; D- Al vs. K.

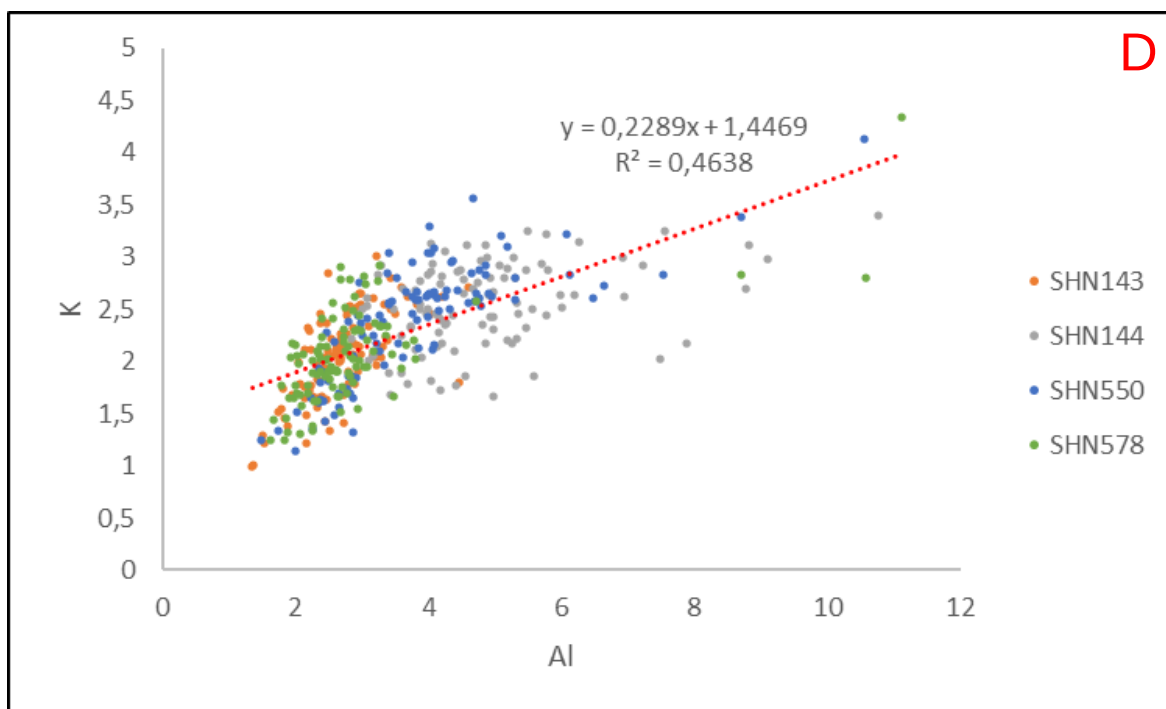


Figura 30 (continuação). Diagramas de dispersão reavaliados ignorando os dados das amostras SBB14 e SHN517. A- Al vs. Si; B- Si vs. K; C- S vs. Cl; D- Al vs. K.

Com base nos dados obtidos, o comportamento do par cálcio-fósforo foi analisado mais aprofundadamente, comparando as tendências presentes nos diagramas individuais para cada amostra com as imagens obtidas aquando da execução de *linescans* (fig. 31). Nos gráficos de linhas verificam-se diversos picos negativos na relação cálcio-fósforo, visíveis também nos diagramas com pontos a apresentarem-se significativamente distanciados da linha de tendência, correspondentes a análises fora da matriz do dente, tal como orifícios (fig. 31c) e/ou fraturas preenchidas (fig. 31e, f).

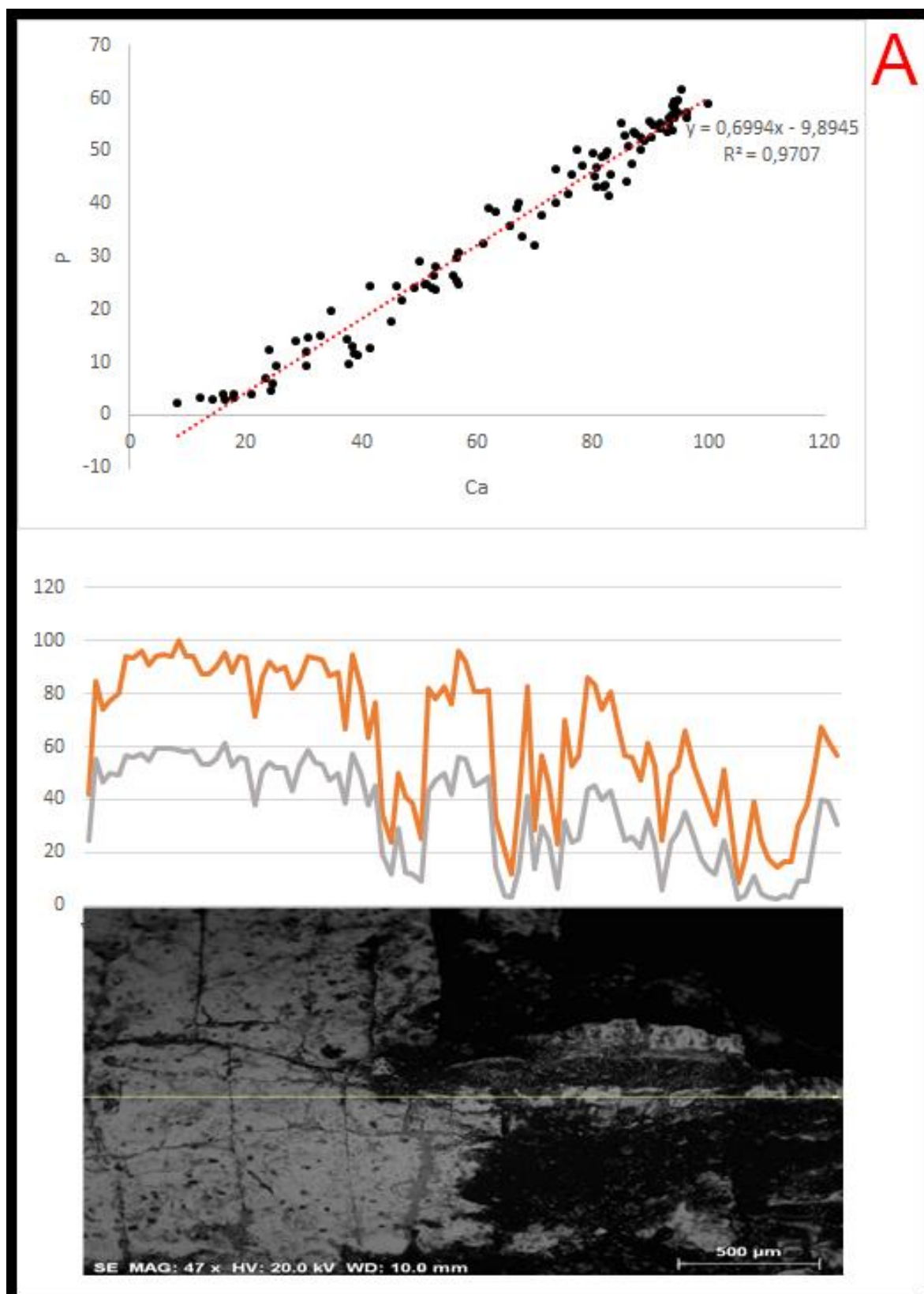


Figura 31. Imagens compostas dos resultados obtidos por *linescans*. Gráficos de linhas- cálcio a laranja e fósforo a cinzento. Diagramas de Dispersão: A- SBB14; B- SHN143; C- SHN144; D- SHN517; E- SHN550; F- SHN578.

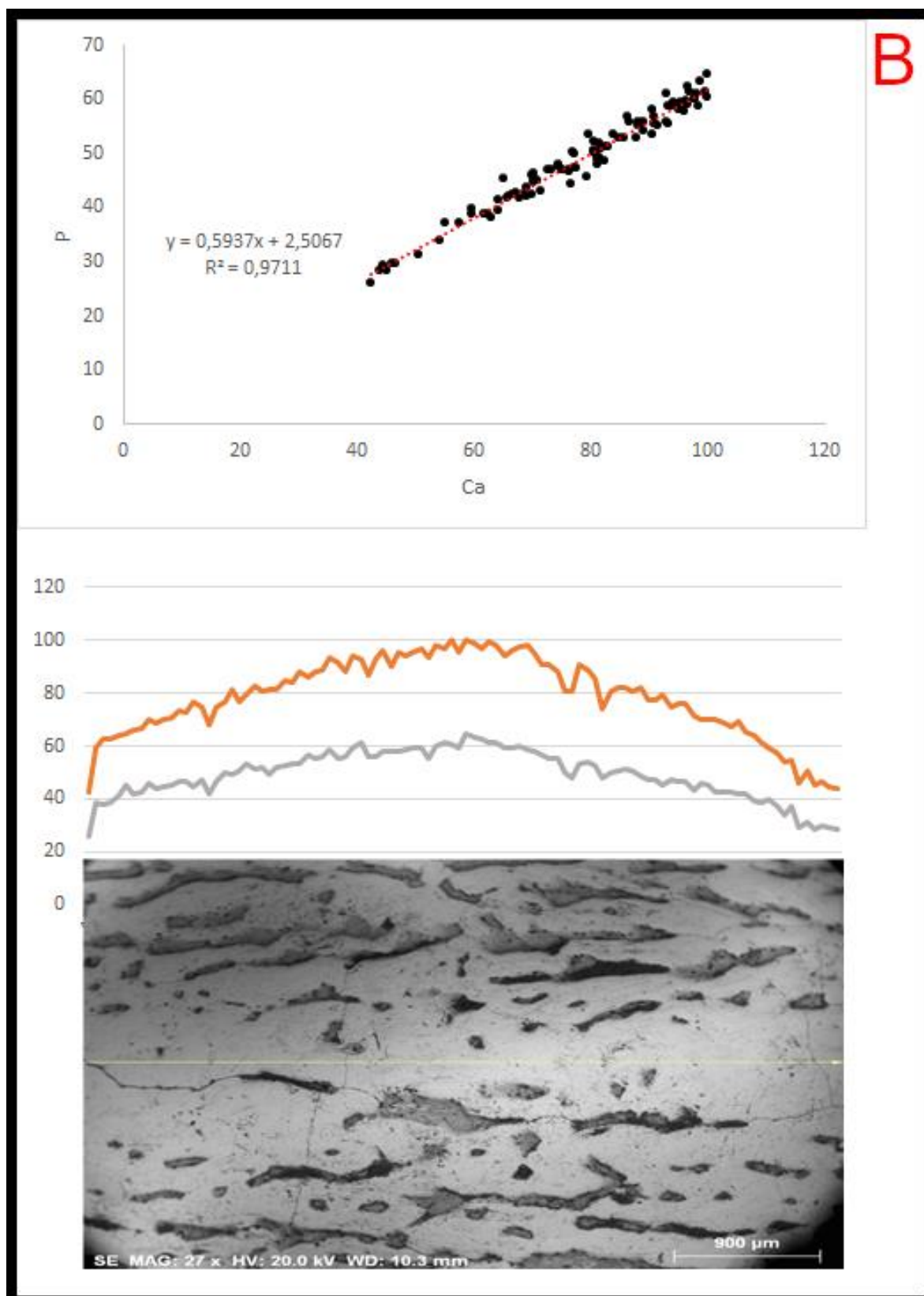


Figura 31 (continuação). Imagens compostas dos resultados obtidos por *linescans*. Gráficos de linhas- cálcio a laranja e fósforo a cinzento. Diagramas de Dispersão: A- SBB14; B- SHN143; C- SHN144; D- SHN517; E- SHN550; F- SHN578.

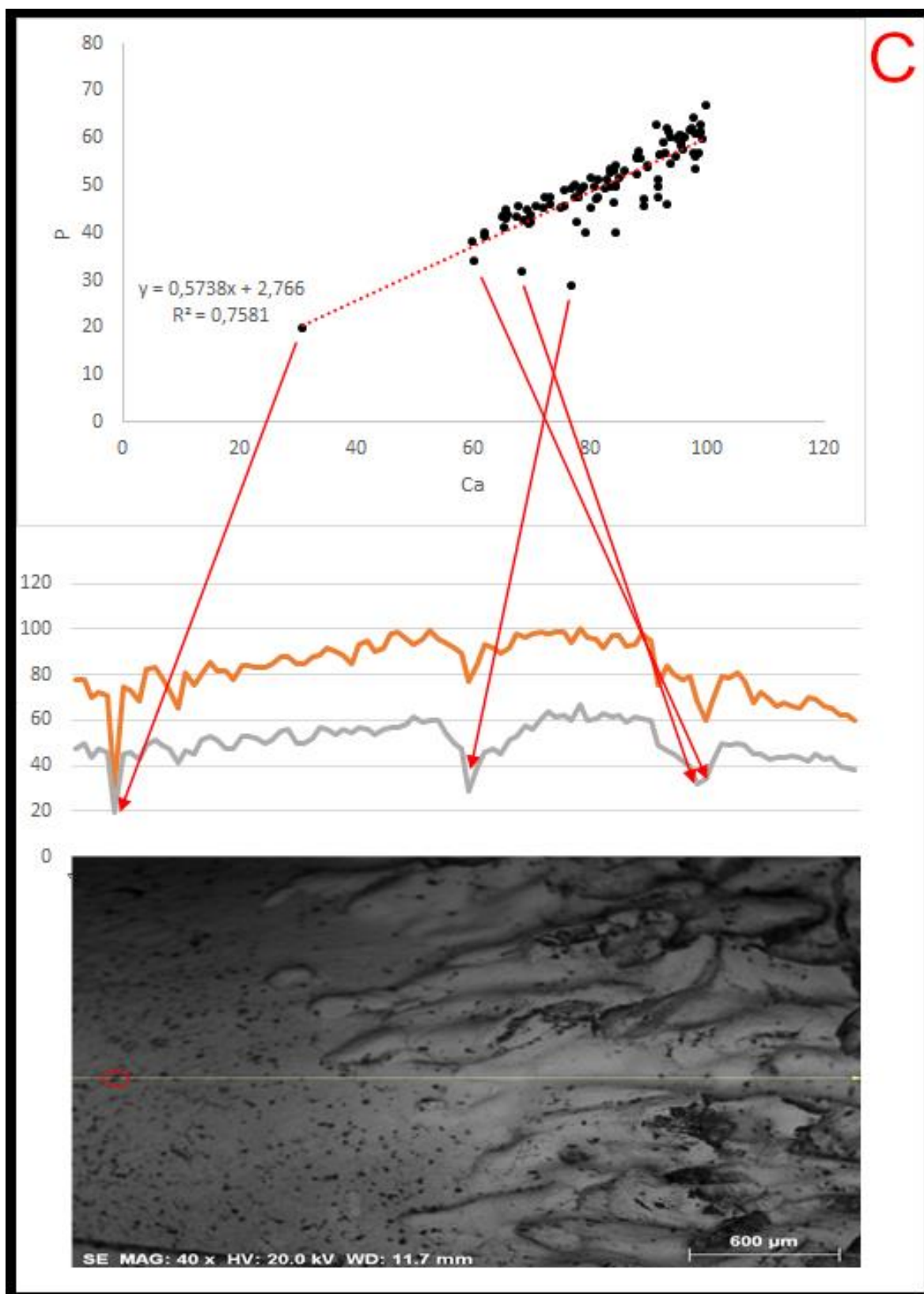


Figura 31 (continuação). Imagens compostas dos resultados obtidos por *linescans*. Gráficos de linhas- cálcio a laranja e fósforo a cinzento. Diagramas de Dispersão: A- SBB14; B- SHN143; C- SHN144; D- SHN517; E- SHN550; F- SHN578.

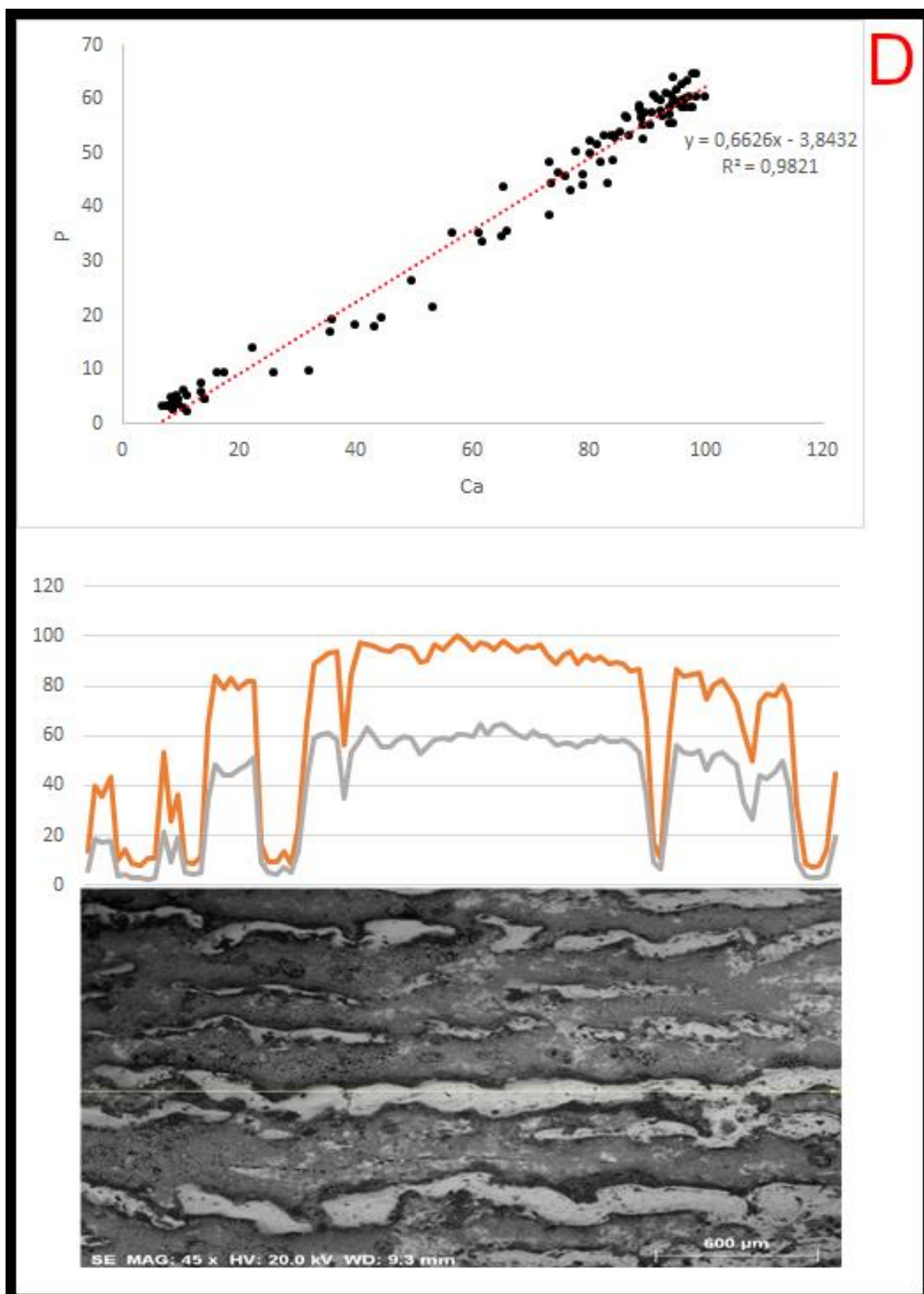


Figura 31 (continuação). Imagens compostas dos resultados obtidos por *linescans*. Gráficos de linhas- cálcio a laranja e fósforo a cinzento. Diagramas de Dispersão: A- SBB14; B- SHN143; C- SHN144; D- SHN517; E- SHN550; F- SHN578.

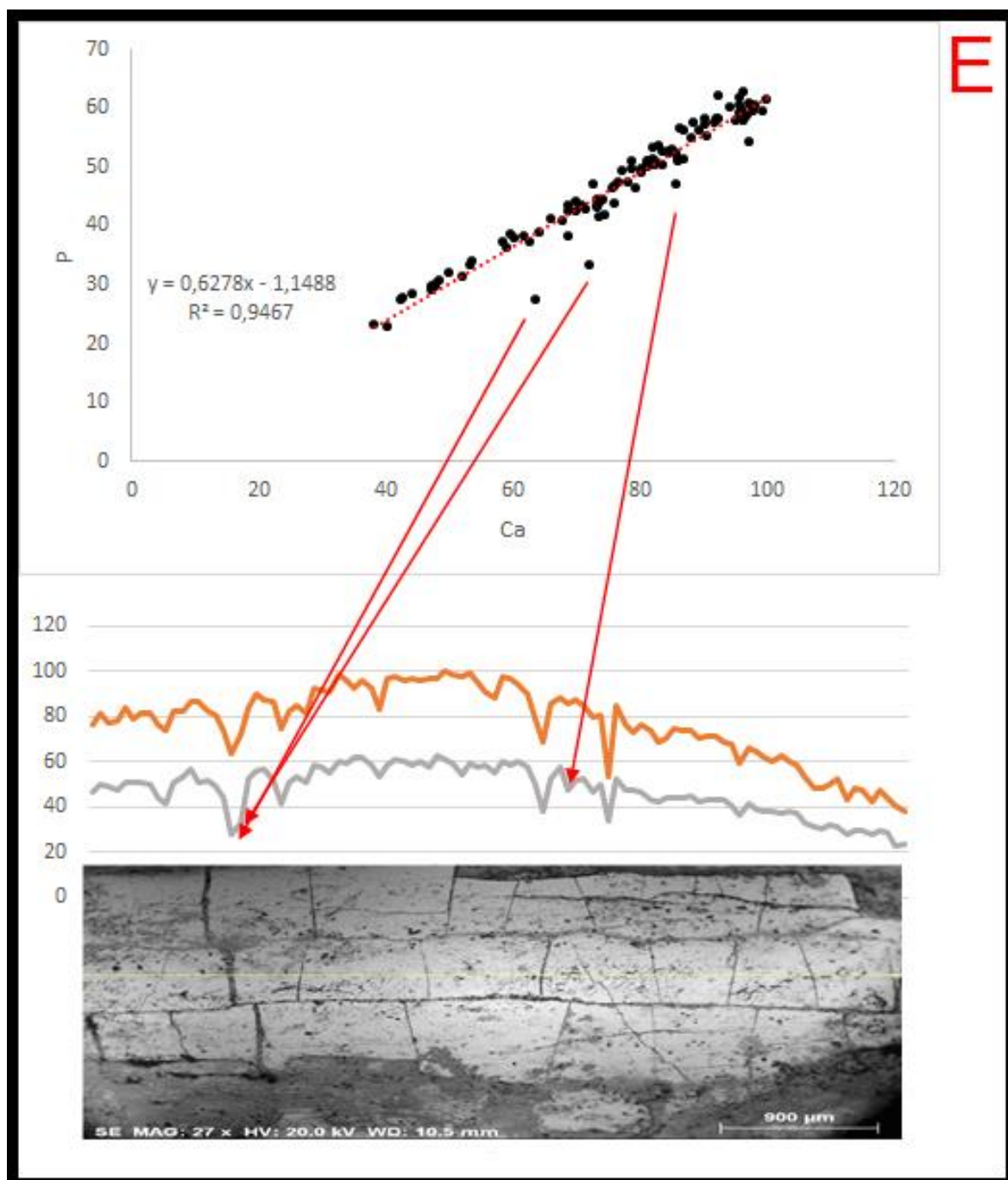


Figura 31 (continuação). Imagens compostas dos resultados obtidos por *linescans*. Gráficos de linhas- cálcio a laranja e fósforo a cinzento. Diagramas de Dispersão: A- SBB14; B- SHN143; C- SHN144; D- SHN517; E- SHN550; F- SHN578.

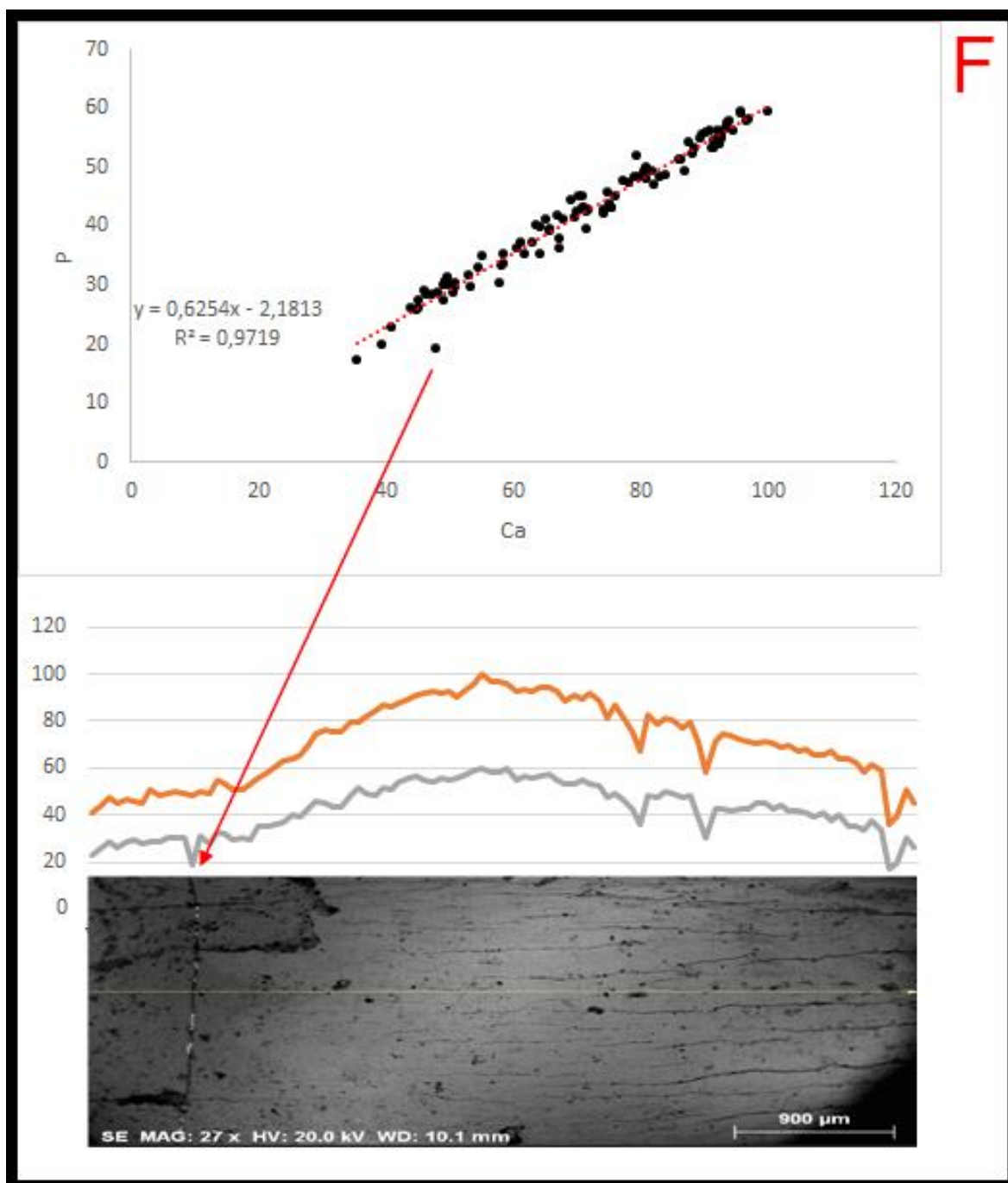


Figura 31 (continuação). Imagens compostas dos resultados obtidos por *linescans*. Gráficos de linhas- cálcio a laranja e fósforo a cinzento. Diagramas de Dispersão: A- SBB14; B- SHN143; C- SHN144; D- SHN517; E- SHN550; F- SHN578.

Outras correlações analisadas com esta metodologia, foram as correlações existentes entre o sódio e o cloro presentes na matriz dos dentes. Apesar de não se verificarem correlações tendencialmente lineares na globalidade das amostras (fig. 32), pode-se admitir a existência de uma melhor correlação nas amostras SBB14, SHN143, SHN550 e SHN578 (fig. 32b, c, f, g), enquanto as amostras SHN144 e SHN517 (fig. 32d, e) apesar da correlação positiva entre as duas variáveis, apresentam uma maior dispersão de dados.

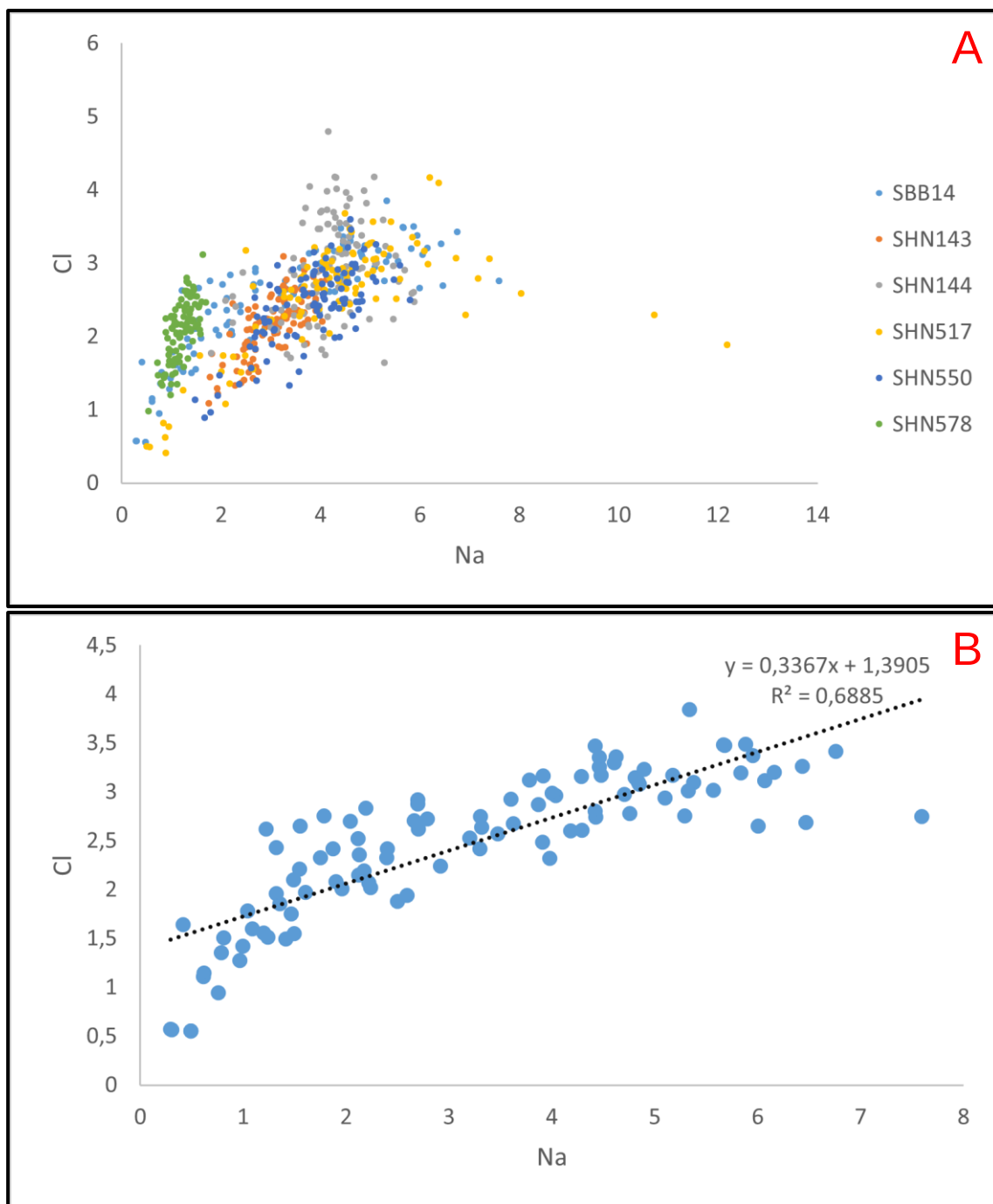


Figura 32. Diagramas de dispersão da correlação entre sódio e cloro. A- Geral com todas as amostras; B- SBB14; C- SHN143; D- SHN550; E- SHN578; F- SHN144; G- SHN517.

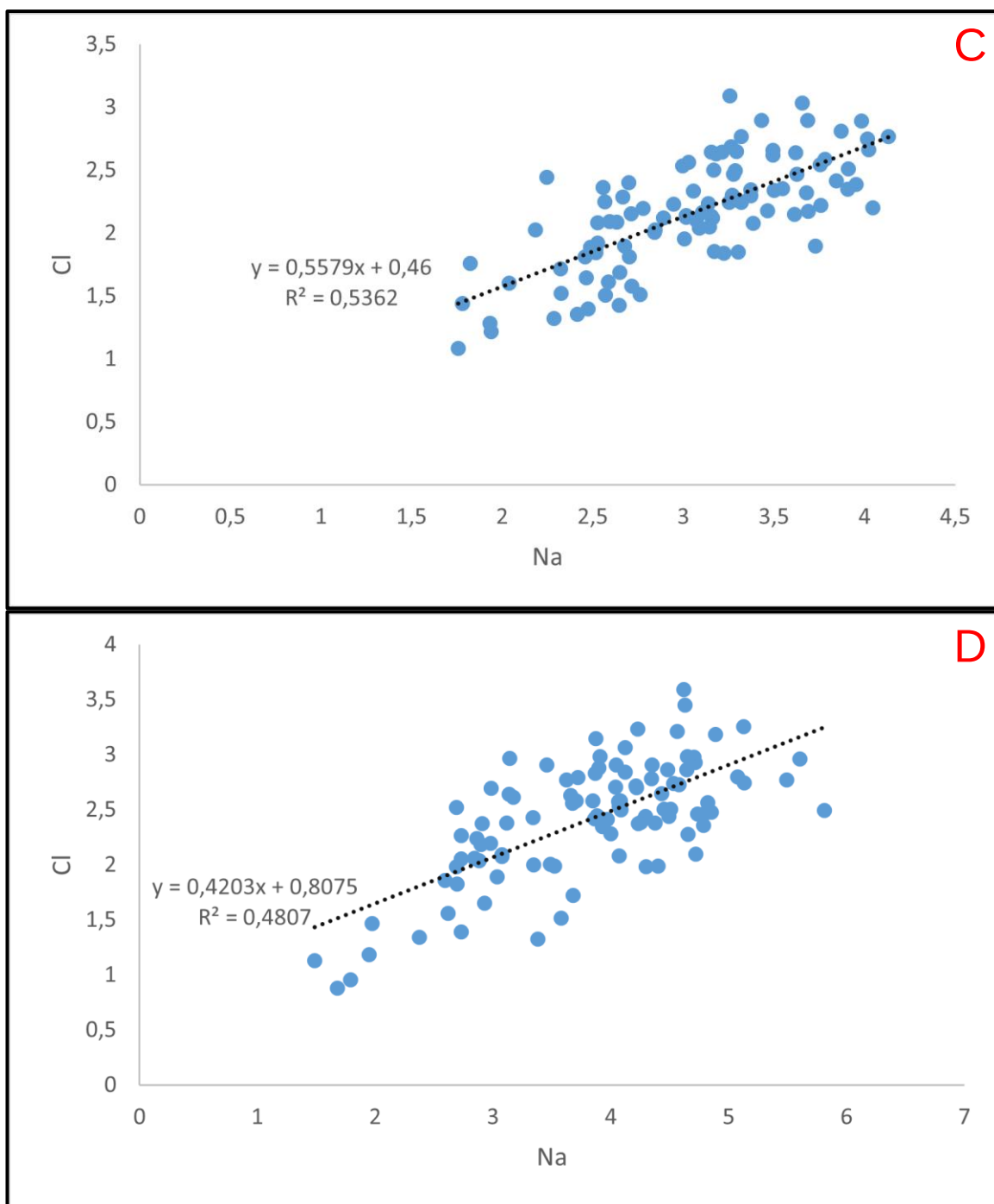


Figura 32 (continuação). Diagramas de dispersão da correlação entre sódio e cloro. A- Geral com todas as amostras; B- SBB14; C- SHN143; D- SHN550; E- SHN578; F- SHN144; G- SHN517.

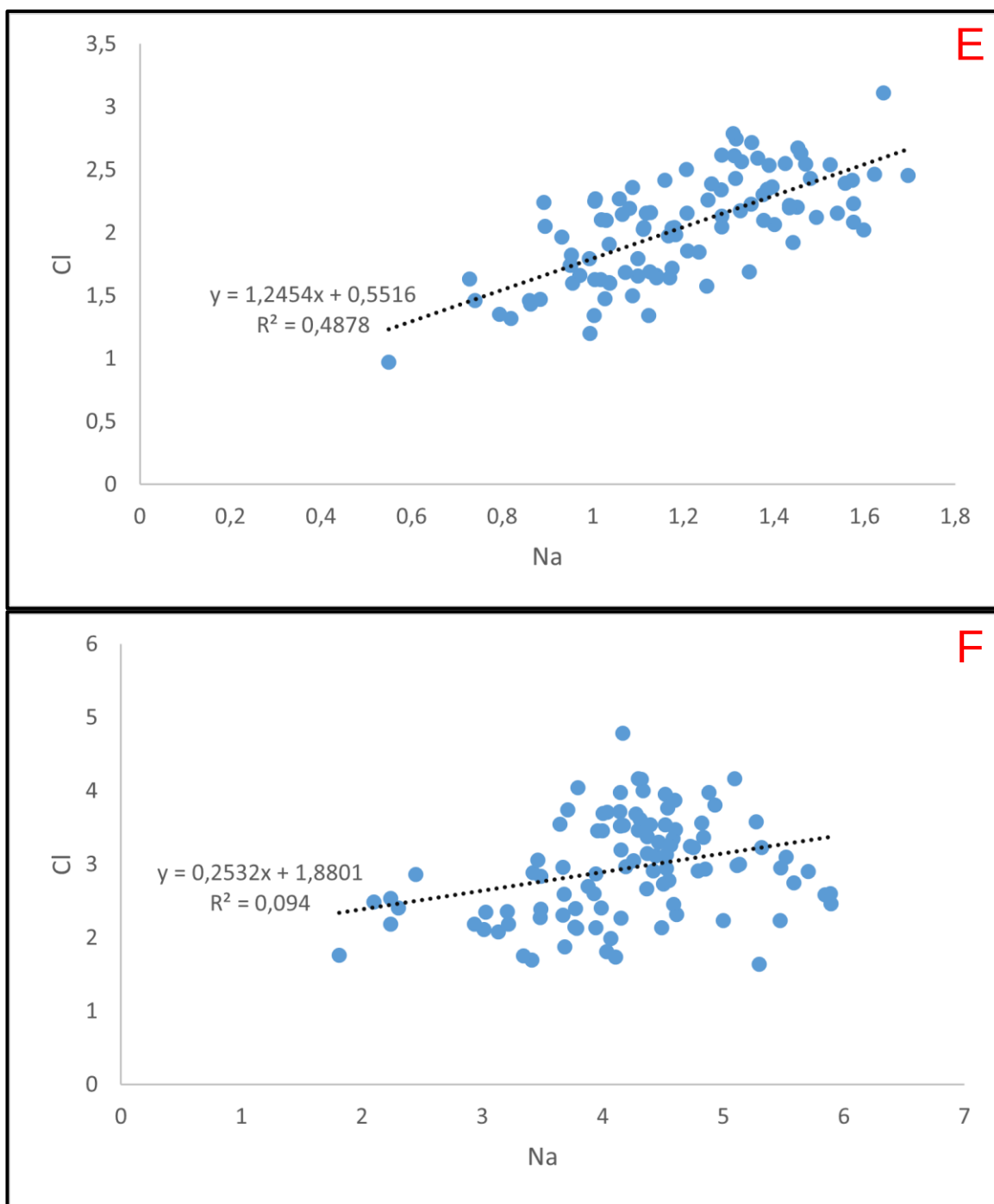


Figura 32 (continuação). Diagramas de dispersão da correlação entre sódio e cloro. A- Geral com todas as amostras; B- SBB14; C- SHN143; D- SHN550; E- SHN578; F- SHN144; G- SHN517.

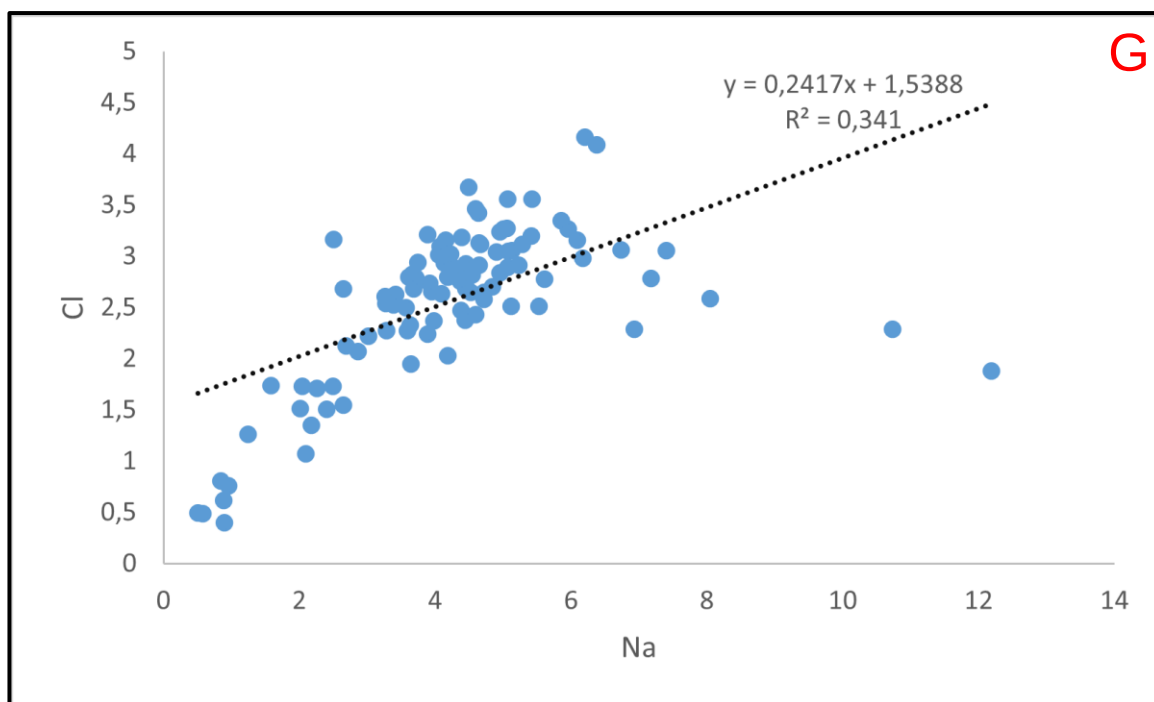


Figura 32 (continuação). Diagramas de dispersão da correlação entre sódio e cloro. A- Geral com todas as amostras; B- SBB14; C- SHN143; D- SHN550; E- SHN578; F- SHN144; G- SHN517.

Com esta metodologia foi ainda possível observar-se a existência de titânio, cobalto e de terras raras, neste caso de cério e neodímio, presentes na matriz dos dentes. Estes elementos surgem essencialmente na dentina, região mais porosa do dente, como se pode constatar na Figura 33, enquanto no esmalte (fig. 34), não foram encontradas o mesmo tipo de ocorrências.

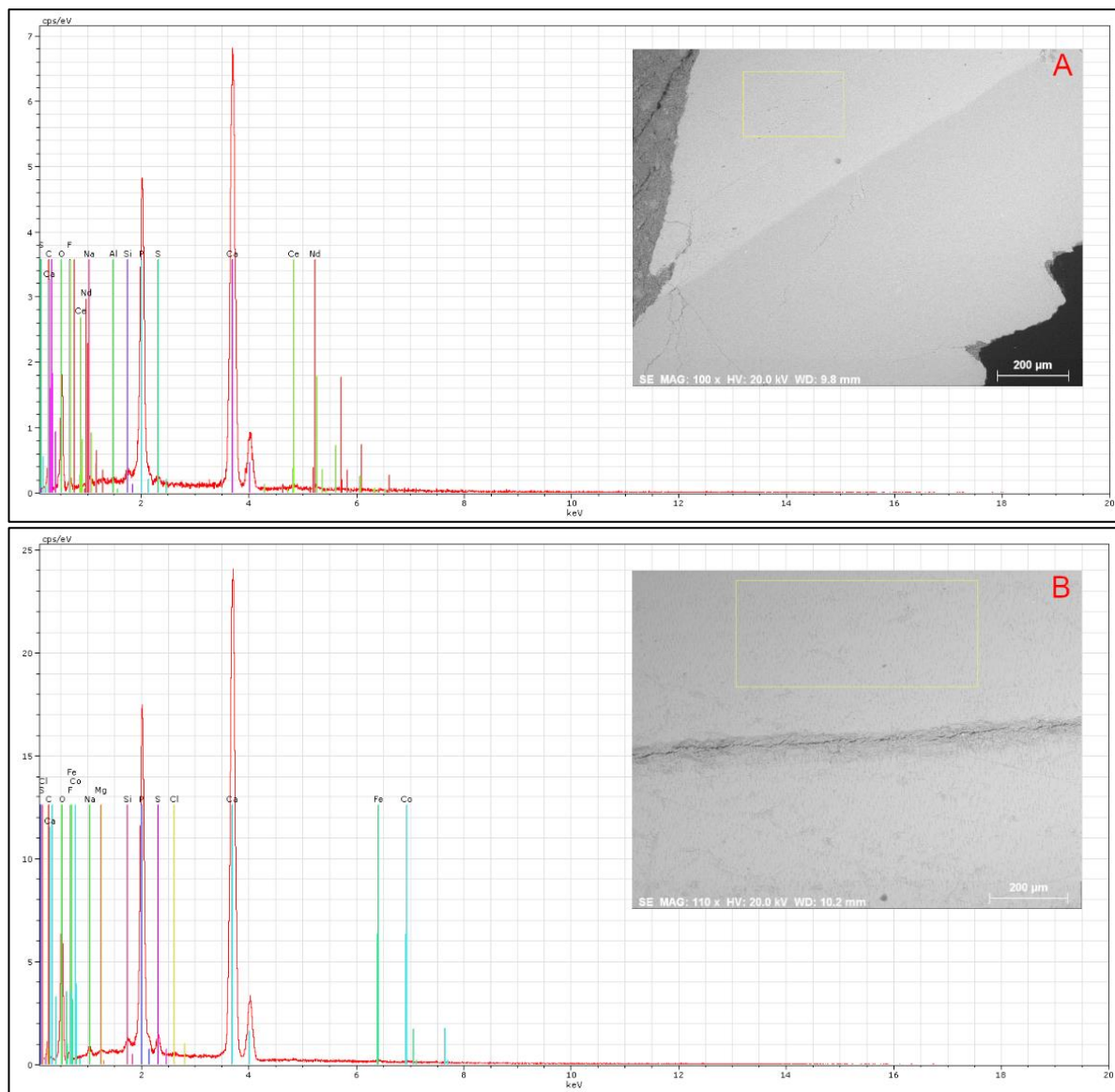


Figura 33. Espectros elementares obtidos através de análise por EDS em dentina, onde é visível a presença de Ce e Nd (A) e Co (B). A- espectro e área de estudo da amostra SHN550; B- espectro e área de estudo da amostra SHN139.

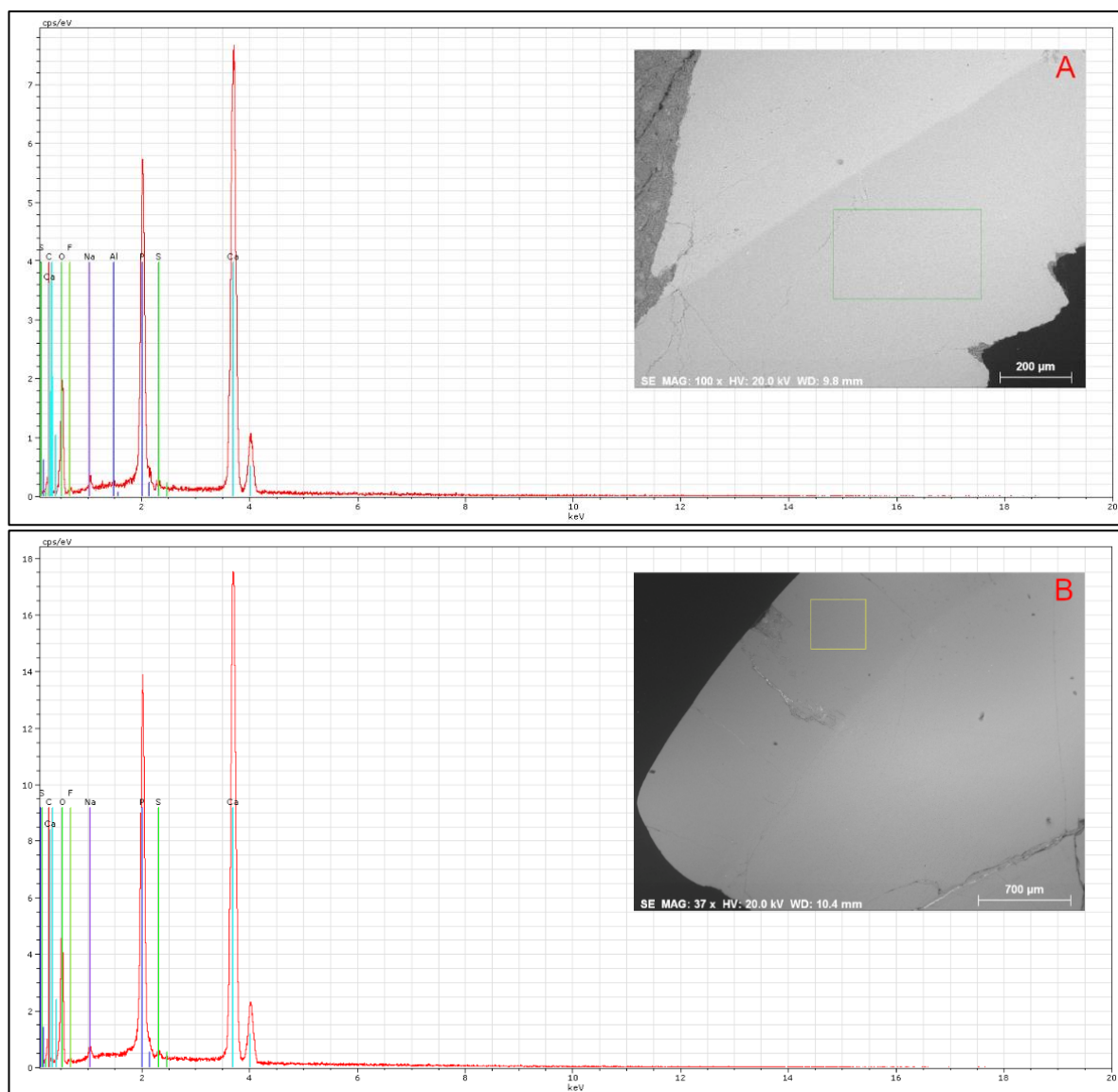


Figura 34. Espectros elementares obtidos através de análise por EDS em esmalte, onde é visível apenas a presença dos elementos Ca e P, comuns à composição da bio-apatite no dente. A- espectro e área de estudo da amostra SHN550; B- espectro e área de estudo da amostra SHN139.

5.4. Espectrometria de Massa Acoplado a Plasma Induzido com Ablação a Laser (LA-ICP-MS)

Foram estudadas quatro amostras – SBB14, SHN139, SHN517 e SHN550 (fig. 35) – de forma a se compreender o comportamento de elementos-traço e sua distribuição. Ademais, relativamente à distribuição de elementos maiores, estes demonstram uma certa padronização na distribuição elementar e uma homogeneidade nas diferentes regiões analisadas.

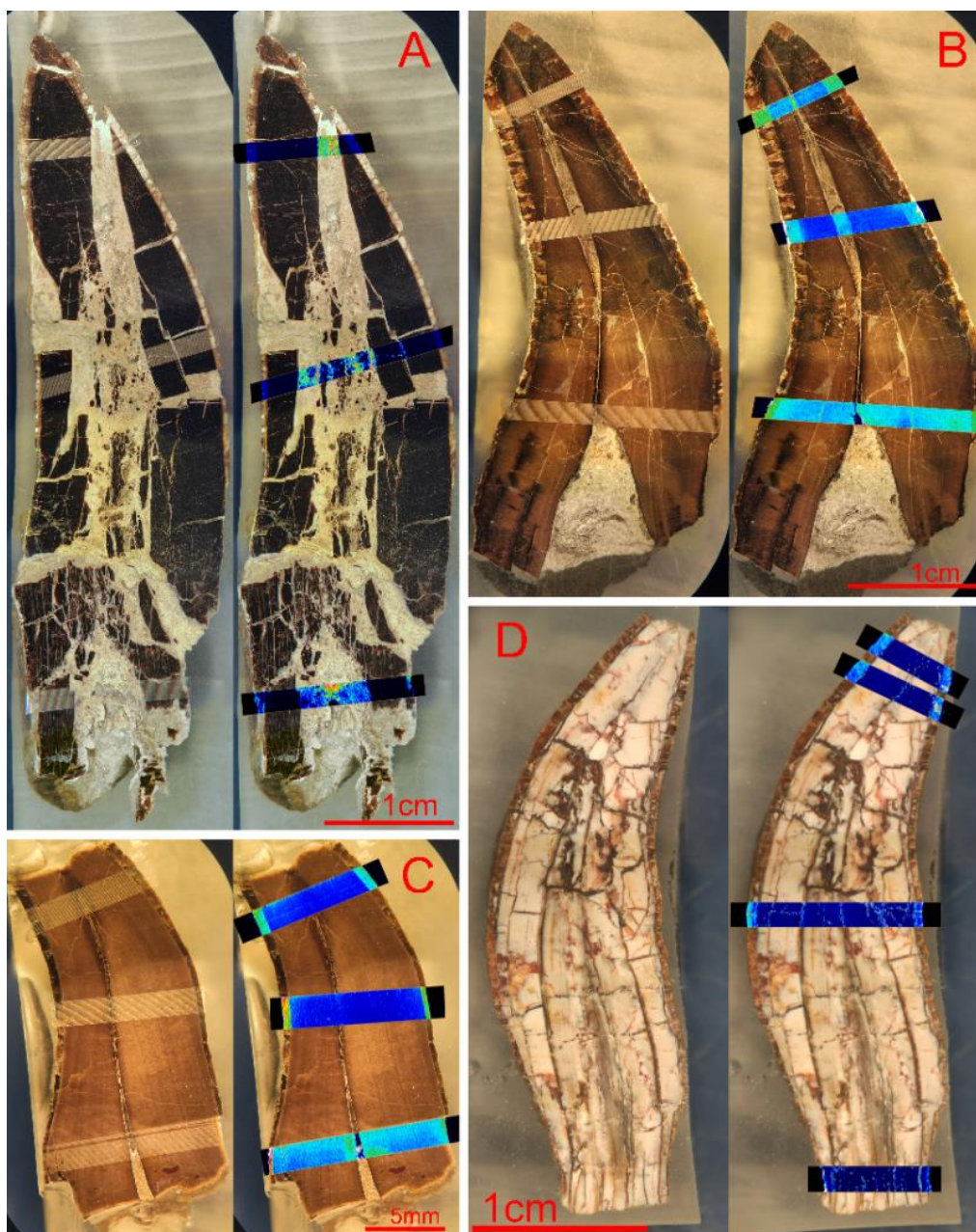


Figura 35. Demonstração das seções analisadas em cada dente com o exemplo dos mapas de lítio. A- SHN550; B- SHN139; C- SHN517; D- SBB14.

Com recurso às potencialidades do LA-ICP-MS, foi possível criar-se grelhas (fig. 36, 37, 38 e 39) com mapeamentos elementares das diversas regiões dos dentes estudados: ápex, centro e base. Os mapas foram discriminados por elemento, de forma a facilitar a observação individual do comportamento de cada um e permitir correlacionar os diversos elementos entre si.

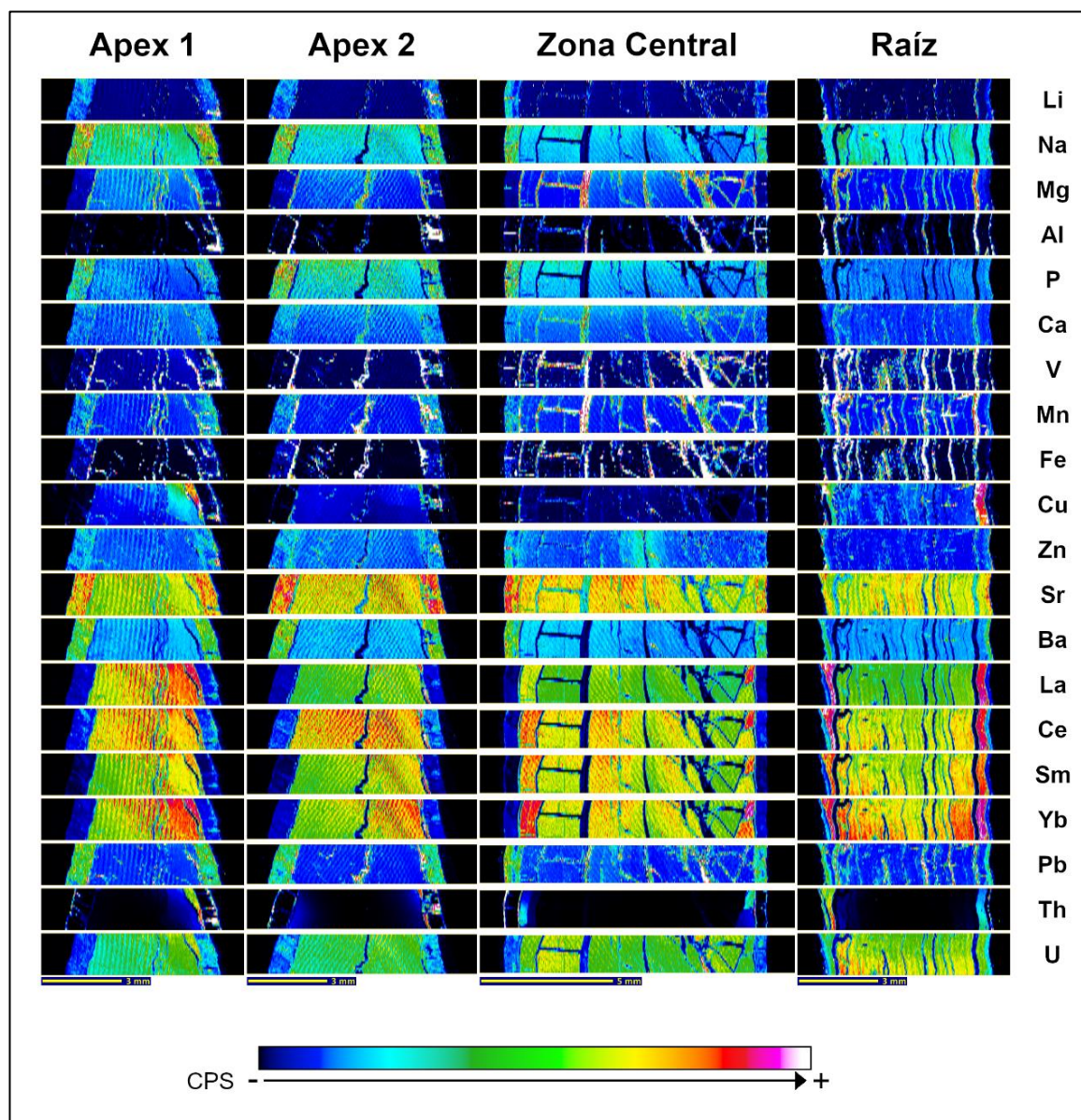


Figura 36. Resultados do LA-ICP-MS da amostra SBB14. (CPS- Contagens por segundo)

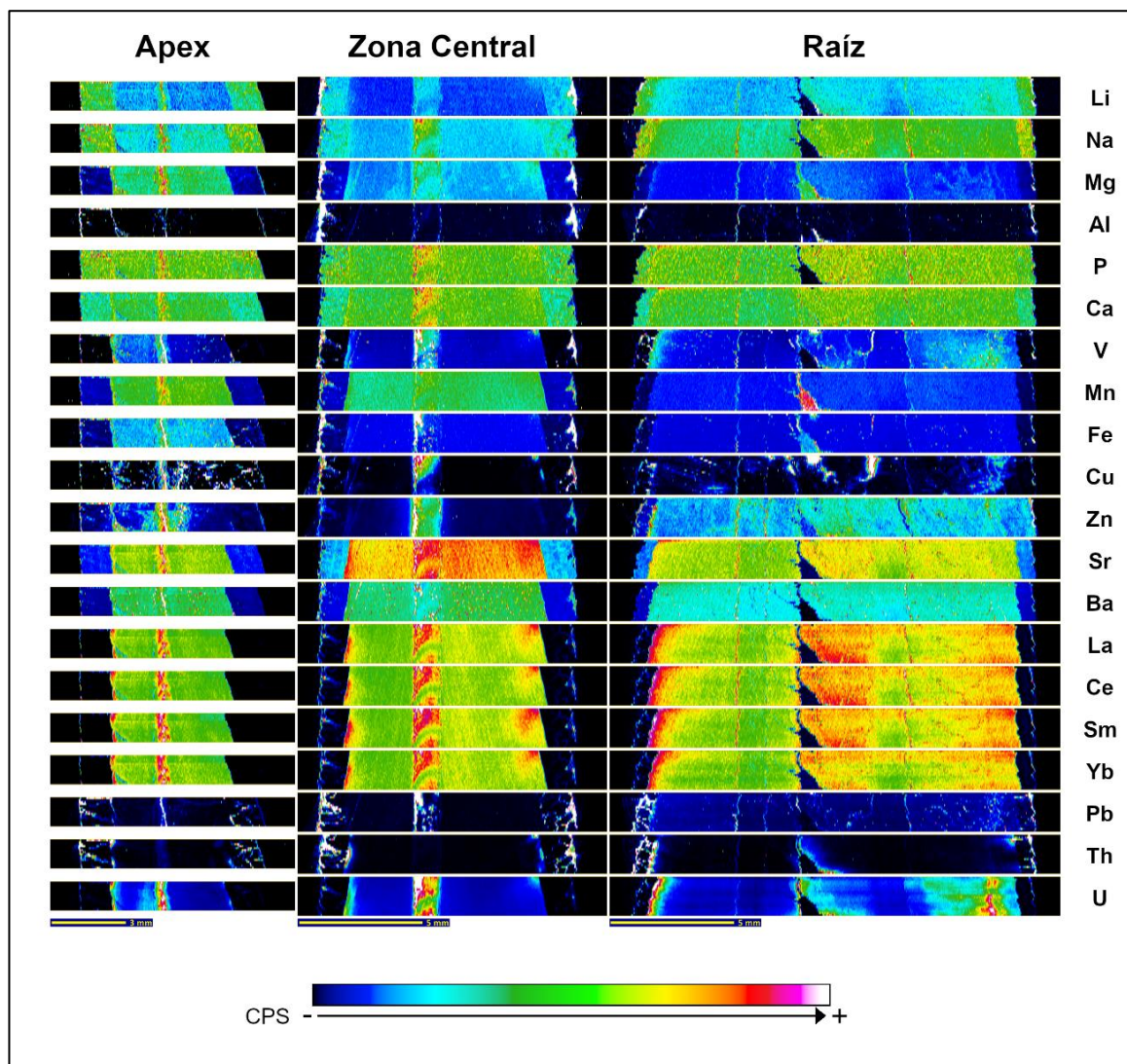


Figura 37. Resultados do LA-ICP-MS da amostra SHN139. (CPS- Contagens por segundo)

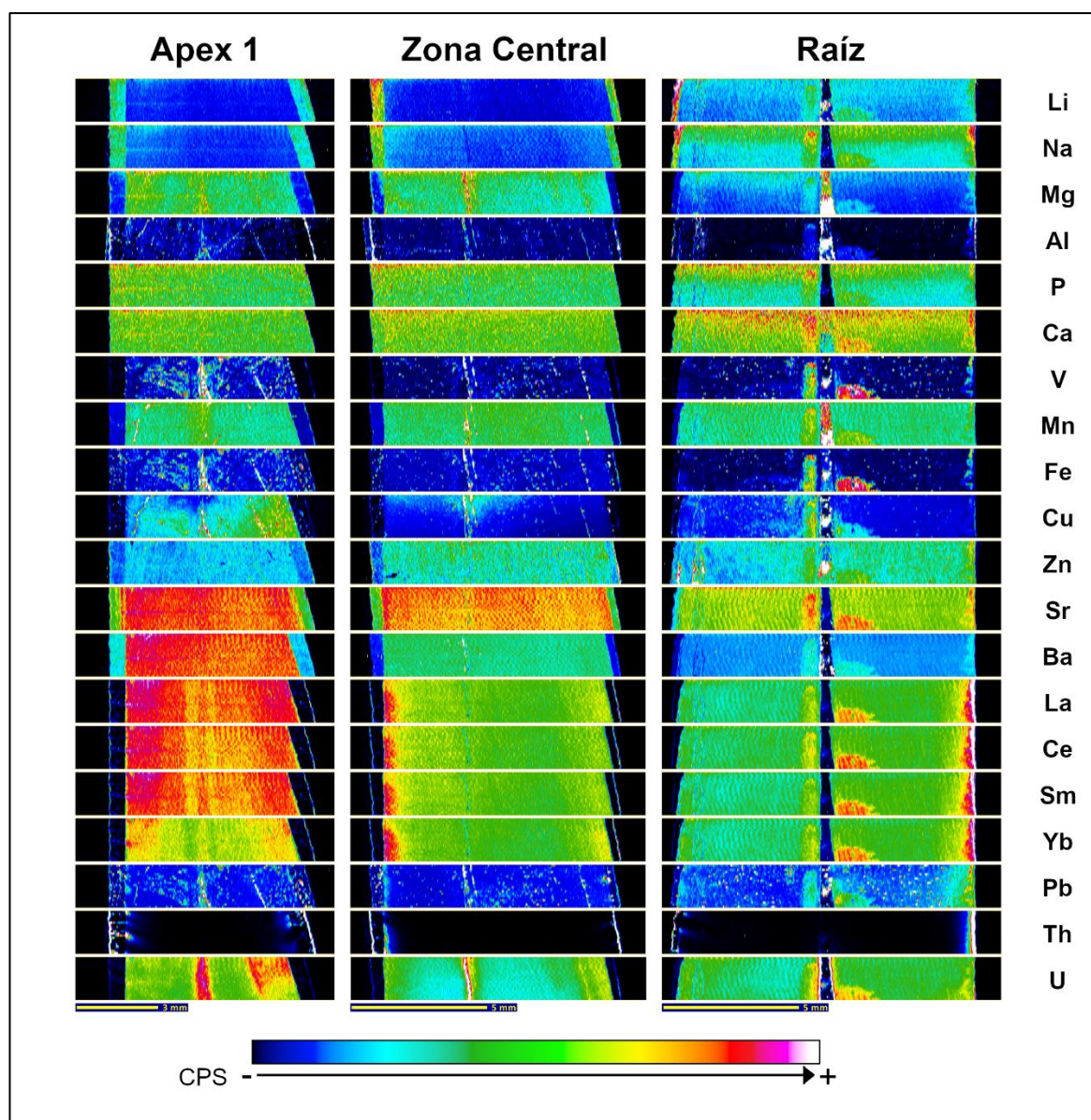


Figura 38. Resultados do LA-ICP-MS da amostra SHN517. (CPS- Contagens por segundo)

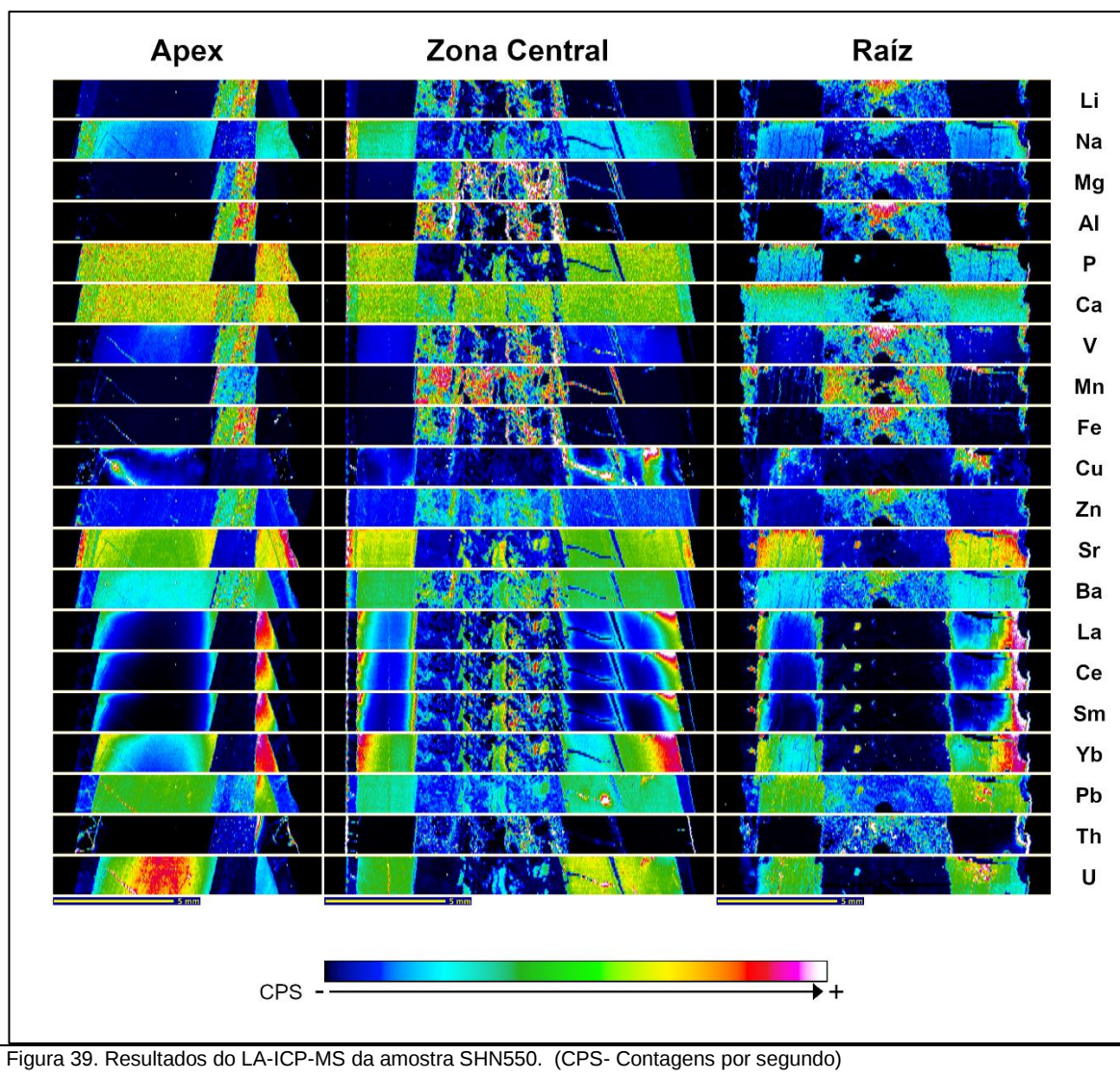


Figura 39. Resultados do LA-ICP-MS da amostra SHN550. (CPS- Contagens por segundo)

Com base nos dados obtidos constata-se, como esperado, uma certa homogeneidade do cálcio e fósforo em todas as amostras estudadas. Contudo, o fósforo apresenta-se apenas relacionado ao material biológico, enquanto o cálcio surge tanto ligado ao dente quanto ao substrato geológico (fig. 40, 41).

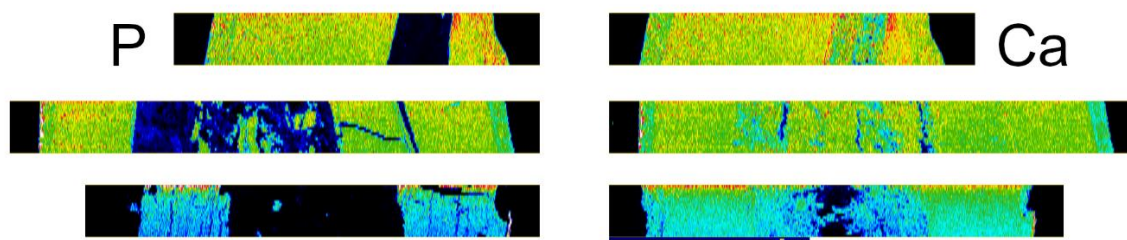


Figura 40. Mapas de fósforo (esquerda) e cálcio (direita) referente à mesma amostra, SHN550.

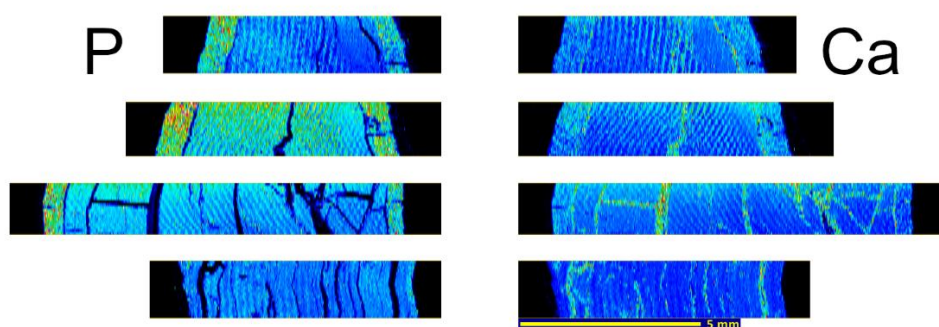


Figura 41. Mapas de fósforo (esquerda) e cálcio (direita) referente à mesma amostra, SBB14.

É de notar, nas análises referentes às amostras SHN517 e SHN550, ocorre uma diferenciação das intensidades, tanto de fósforo como de cálcio, nas regiões associadas à transição entre a coroa, com intensidades mais elevadas, e a raiz, com intensidades mais baixas (fig. 40, 42).

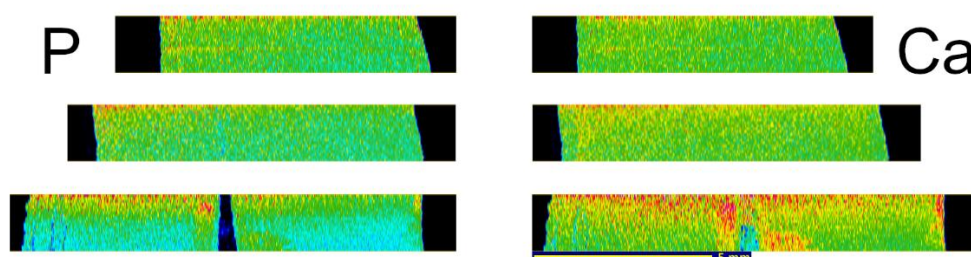


Figura 42. Mapas de fósforo (esquerda) e cálcio (direita) referente à mesma amostra, SHN517.

Ocorrências similares deste tipo de diferenciação de intensidades na mesma região dos dentes, também acontecem no caso do sódio, nas análises realizadas à amostra SHN517 (fig. 38), e do urânio nas análises realizadas à amostra SBB14 (fig. 36).

De entre os vários elementos estudados, apenas em alguns casos se verificaram divergências nas distribuições elementares, tal como é o caso do chumbo, onde se verifica uma predominância deste elemento em diversas ocasiões distintas. Este elemento surge associado ao preenchimento nas fissuras ou ao esmalte no dente SBB14 (fig. 36), ou até mesmo em regiões do dente próximas a fraturas e fissuras que se pode observar nos espécimes SHN139 e SHN517 (fig. 37 e 38), porém, na amostra SHN550, o chumbo encontra-se com maiores concentrações na estrutura interna do dente e de forma homogênea (fig. 39).

Por outro lado, em todas as amostras os elementos magnésio, alumínio, vanádio, ferro e manganês encontram-se predominantemente associados às fissuras. Porém, podem também manifestar-se com baixas intensidades na estrutura interna do dente, associado à dentina, como se pode verificar nas amostras SHN139 e SHN517 (fig. 37 e 38). Os elementos do grupo das terras-raras (ETR) e outros LILE (*large-ion lithophile elements*) como o Ba encontram-se maioritariamente presentes na estrutura cristalina do dente, principalmente associados à dentina, zona mais porosa do dente.

Contudo, o bário apresenta maiores concentrações no esmalte do que na dentina, apenas na amostra SBB14 (fig. 36), mostrando neste caso um comportamento inverso à generalidade pois, na composição dos outros três dentes, é possível observar-se uma maior presença do bário localizada preferencialmente na dentina (fig. 43)

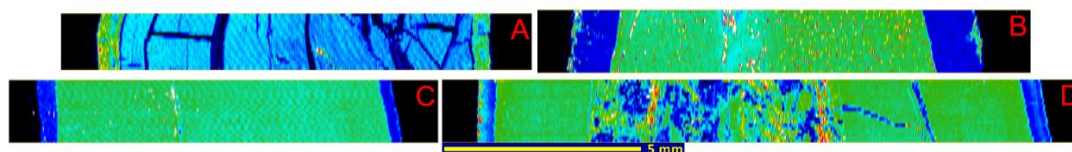


Figura 43. Distribuições elementares do bário nas zonas centrais dos quatro dentes analisados. A- SBB14; B- SHN139; C- SHN517; D- SHN550.

Verifica-se a presença de outros elementos, do grupo das terras raras (La, Ce, Sm, Yb), com padrões de distribuição bastante similares entre si (fig. 44), praticamente ausentes no esmalte e nos preenchimentos nas fissuras internas dos dentes, mas com forte incidência na dentina criando zonamentos preferências de deposição.

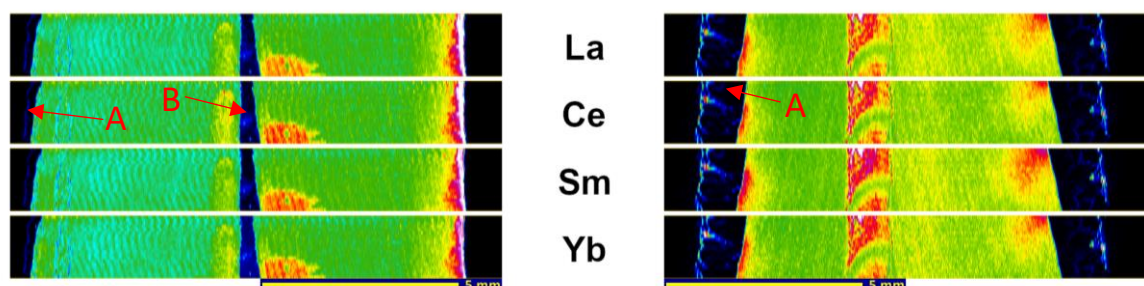


Figura 44. Mapas de distribuição das terras raras presentes na raiz da amostra SHN517 (esquerda) e na zona central do dente da amostra SHN139 (direita). A- esmalte; B- preenchimento de fissuras.

Esses zonamentos preferenciais encontram-se próximos da fratura central e do rebordo da dentina em contacto com o esmalte (fig. 45), destacando estas regiões como locais de alteração mais acentuada na composição original dos exemplares. O urânio, apresenta um comportamento similar aos ETR, presente nas mesmas regiões e ambos sem qualquer representação significativa no esmalte.

Este tipo de alterações verifica-se ser tendencialmente mais intenso quanto mais próximo nos encontramos da região da raiz dos exemplares estudados.

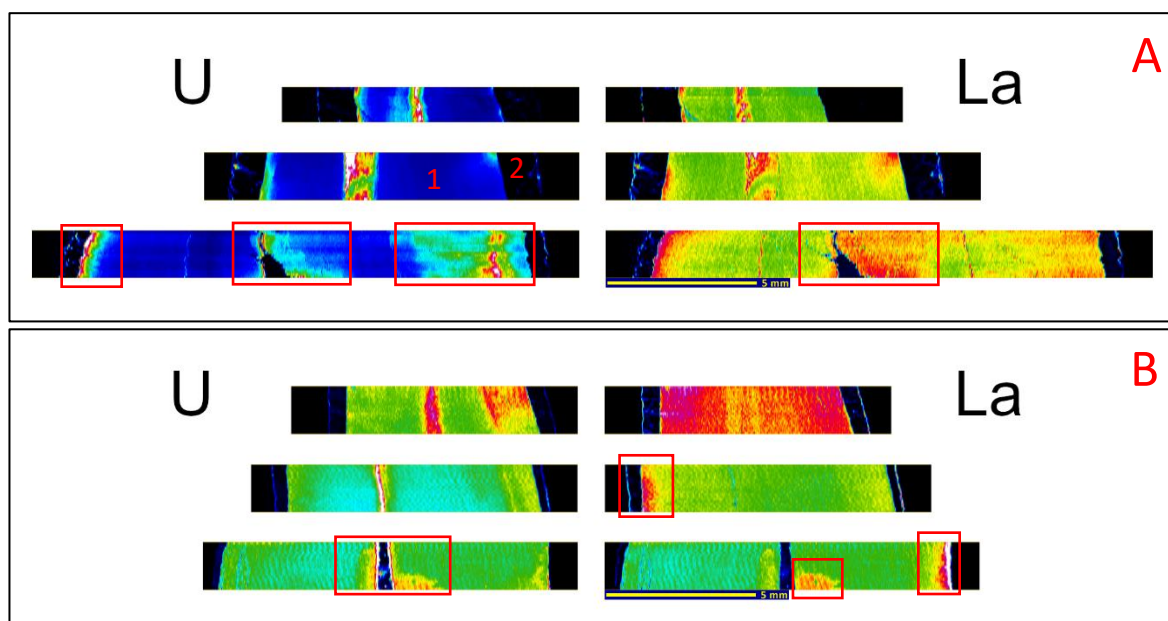


Figura 45. Mapas de distribuição de U vs. La com destaque para alguns dos zonamentos preferenciais de alteração na dentina (1), com maior intensidade destes na região da raiz e ausência no esmalte (2). A- SHN139, B- SHN517.

6. Discussão dos Resultados

6.1. Difração de Raios- X

Os resultados da DRX mostram-nos uma predominância da hidroxiapatite nas amostras estudadas, sugerindo que estas mantêm a estrutura original da apatite na matriz química dos dentes, fundamentadas também pela ausência de picos de calcite nos difractogramas, que indicariam o possível desenvolvimento diagenético.

As ocorrências de fluorapatite na raiz das amostras SHN139 e SHN578, podem dever-se a três cenários distintos. Poderá ter sido devido ao tipo de ambiente onde o dinossauro, portador de um destes dentes, habitava e se alimentava. Pois ao habitar numa região com águas mais ricas em flúor, ao ingeri-las incorporaria mais flúor na constituição dos seus dentes. Outro cenário será a possível troca do grupo hidroxilo pelo fluor durante os processos de alteração diagenética. Último cenário possível é tratar-se de erros de leitura do software devido aos padrões da hidroxiapatite e da fluorapatite serem muito similares (Wei et al., 2003). A substituição do grupo hidroxilo pelo flúor gera apenas um ligeiro desvio para valores 2θ mais elevados, podendo gerar confusões.

A presença de outros minerais, tais como a anortite, albite, quartzo, moscovite e caulinite, devem-se às análises incididas, propositadamente e acidentalmente, ao sedimento hospedeiro ainda agregado à amostra.

6.2. Fluorescência de Raios-X

Os resultados da Fluorescência de Raios-X demonstram-nos que os principais elementos da apatite presente nos dentes, o cálcio e o fósforo, têm uma correlação positiva acentuada, como seria de esperar, sendo os constituintes principais maiores (fig. 46).

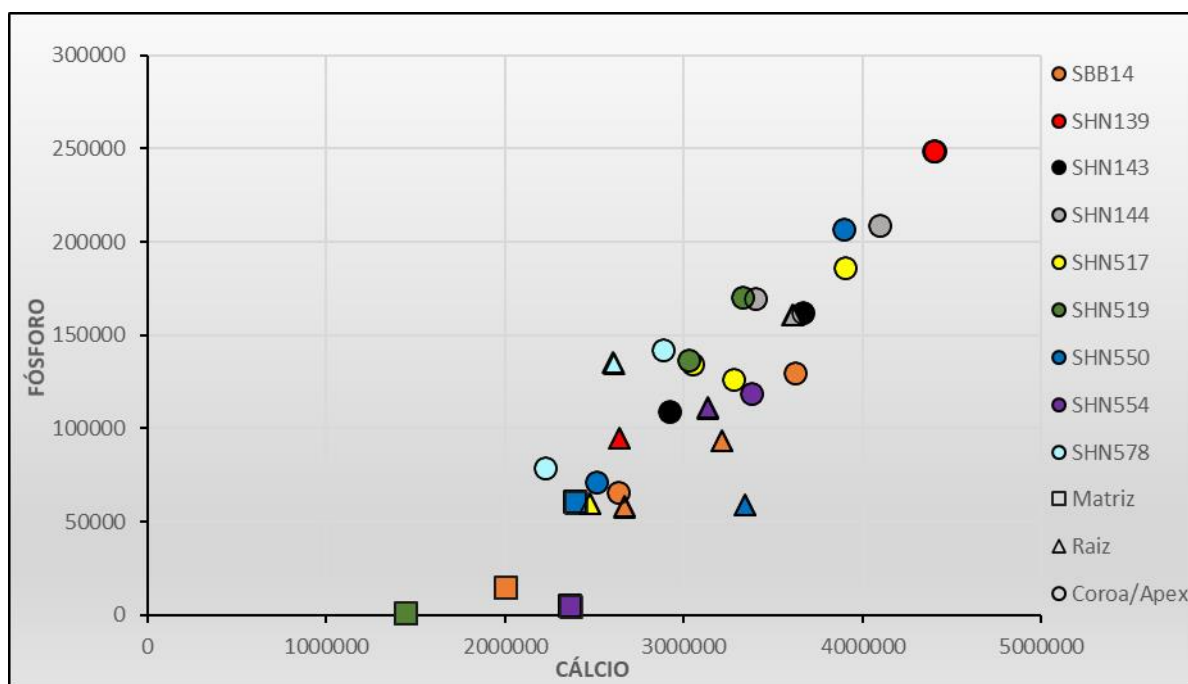


Figura 46. Diagrama de dispersão da correlação entre o cálcio e fósforo com base nos dados obtidos da fluorescência de raios-X. (u.a.)

Nos casos onde a matriz geológica foi acidentalmente analisada, o cálcio não apresenta qualquer correlação com o fósforo, ainda assim, existem casos em que surge influência do fósforo.

As correlações entre o alumínio, silício, potássio e ferro, principalmente nas análises realizadas à matriz geológica, indicam que estes elementos não fazem parte da constituição química do dente, mas sim do substrato ainda agregado a este. Muito provavelmente serão o resultado de se terem analisado carbonatos e minerais de argila, provenientes dos sedimentos. A ausência desses minerais nos difractogramas obtidos, resulta terem apenas sido analisados os dentes por DRX.

6.3. Microscopia Eletrônica de Varrimento com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (SEM-EDS)

O SEM possibilitou a verificação em maior pormenor das texturas dos dentes, permitindo tirar conclusões mais assertivas na sua diferenciação. Permitiu também observar diversos tipos de contaminação, fosse do próprio sedimento ainda agregado à amostra, ou por contaminação atual, devido ao armazenamento e manuseamento das amostras, comprometendo, de certa forma, a aquisição fidedigna das análises de carácter químico. Foi possível ainda comparar-se o nível de porosidade entre a dentina e o esmalte dos dentes, condição esta que pode influenciar a diagénese e culminar contaminações durante esse processo.

Ainda assim, não são casos que se correlacionem ao fato de, nos gráficos elementares SHN550 e SHN139 para cobalto, cério e neodímio estes estarem presentes em análises à dentina (fig. 33) e não existirem casos similares em análises ao esmalte. Nestes casos, poderá tratar-se de micro ou nano-inclusões, pois surgem apenas nesses dentes e não se trata de um caso geral (fig. 34) ou poderão tratar-se, mais provavelmente, de ocorrências causadas por contaminação externa, aquando do corte dos dentes, através da máquina de corte utilizada para o efeito. Não obstante, a textura da dentina poderá ter influência na formação destas possíveis micro/nano-inclusões. Ainda assim e mesmo que raramente, também é possível observar-se estas estruturas presentes no esmalte (fig. 28f), no qual o EDS acusou a forte presença de ferro e enxofre nas análises a esta inclusão.

O objetivo do EDS foi de analisar, qualitativa e quantitativamente, a presença de elementos maiores na constituição química das amostras através de espectrogramas com recurso a análises por multipontos, linhas e mapas de áreas.

Com base nas tabelas apresentadas com os dados obtidos, é possível verificar-se uma certa linearidade dos valores obtidos tanto através da metodologia por pontos, tal como por multipontos ou áreas, onde a variabilidade composicional existente se deve à heterogeneidade da composição elementar da própria amostra.

A tendência geral da correlação entre o cálcio e fósforo representa bem a correlação entre o cálcio e fósforo (fig. 29) no valor bastante próximo de 1 (0,977). Por outro lado, nos dados obtidos em relação às amostras SBB14 e SHN517 (fig.30), verificam-se correlações mais fracas que o esperado para a relação cálcio-fósforo devido à elevada abrangência de regiões referentes a sedimentos agregados à matriz. Nestes casos, a correlação proporcional

e positiva entre os elementos sugeridos pela matriz de correlação, tais como alumínio-silício-potássio, sugere a elevada presença de sedimentos tais como aluminossilicatos, presentes na matriz dos dentes. Nada se devendo diretamente a processos diagenéticos que afetem a constituição dos dentes, diretamente, mas sim às fraturas que os afetam e que terão ocorrido durante a diagénese.

Outras correlações analisadas com esta metodologia, foram as correlações de elementos que possam originar sais, tais como cloro e o sódio. Ambos os elementos estão presentes na matriz de todos os dentes, observam-se tendências de proporcionalidade bem marcada principalmente nas amostras SBB14, SHN143, SHN550 e SHN578 (fig. 32). Estes dados indicam-nos uma relação entre ambos os elementos, tratando-se muito provavelmente do sal cloreto de sódio, presente na matriz dos dentes, excluindo a possibilidade do cloro poder estar associado à possível formação de cloroapatite nos dentes. Considerando a proximidade geográfica entre os afloramentos onde foram recolhidas as amostras e o mar, é provável que a relação Cl vs. Na esteja relacionada com aerossóis marinhos que tenham atingido as formações.

6.4. Espectrometria de Massa Acoplado a Plasma Induzido com Ablação a Laser (LA-ICP-MS)

Com os dados apresentados, através de mapas elementares nas diversas regiões dos dentes analisados, é possível compreender que a distribuição de elementos maiores, em traço e de ETR é heterogênea, verificando-se logo uma acentuada diferença entre o esmalte e a dentina.

Como é possível constatar através do exemplo da distribuição dos ETR (fig. 44), tão como de outros elementos tais como, por exemplo, o bário e urânio, estes ocorrem de uma forma muito localizada. Ocorrem essencialmente na dentina, região mais porosa do dente, e próximo de zonas de fratura ou de ligação com o exterior, revelando que o efeito da diagénese ocorrida nos dentes não terá sido isoquímica e que o esmalte é mais resistente do que a dentina, tendo esta última mais tendência para sofrer alteração diagenética.

Foi possível observar-se a ação dos processos de alteração pós-deposicionais através da ocorrência de pequenas fraturas e fissuras, ao longo das quais precipitou calcite. Foi considerada a calcite, como material precipitado, devido à elevada presença de cálcio que segue um padrão quase homogêneo com o resto do dente, porém, o fato do fósforo não estar presente no substrato geológico, tal como está presente o cálcio (fig. 41) sugere, portanto, a presença de calcite. Por outro lado, em todas as amostras também os elementos magnésio, alumínio, vanádio, ferro e manganês encontram-se predominantemente associados às fissuras que afetaram os dentes ao longo da sua diagénese.

Outra ocorrência que demonstra a ação dos processos de alteração pós-deposicionais é o desfasamento de intensidades de elementos na raiz (fig. 40, 42). Esse desfasamento reflete o quão a zona da raiz, ao contrário de qualquer outra região do dente que esteja protegido pelo esmalte, está sujeita e exposta à facilidade de interação com o sedimento hospedeiro durante os processos diagenéticos, sofrendo dessa forma alteração da sua composição química original.

Os ETR e o urânio são bons indicadores de alteração diagenética pois indicam-nos as zonas onde a composição química original dos dentes está perturbada, ao ocorrerem de forma localizada. Estes elementos ocorrem próximo dos canais de facilitação de disseminação, tais como a fratura central na raiz do dente e os rebordos entre a dentina e esmalte, possivelmente por infiltrações através de fissuras presentes no esmalte.

A análise do urânio complementa essa observação pois apresenta um comportamento e distribuição similar aos ETR e, por se tratar de um elemento não constituinte da composição original e biológica dos dentes e com elevada solubilidade em água, este teve de surgir por transporte via externa ao dente, demonstrando comportamentos de ação diagenética.

O esmalte, por sua vez, não apresenta presença significativa de ETR ou urânio, o que demonstra uma preservação da composição química original, fator importante para estudos isotópicos em que se pretende incidir as análises nas zonas que apresentem melhor estado de preservação.

Com esta metodologia é possível, portanto, localizar as zonas mais afetadas pela diagénese, permitindo-nos evitá-las para estudos isotópicos futuros.

7. Conclusões Finais

Este estudo permitiu compreender em que condição se encontram os dentes estudados; apresentando a composição química primária ou com evidências de modificações diagenéticas.

Confirmou-se que a composição mineralógica dos dentes manteve a estrutura original da apatite, variando entre hidroxilapatite e a fluorapatite, e que demonstra um certo nível de preservação. Esta argumentação é fundamentada pela concentração elevada dos elementos cálcio e fósforo, conjugada com a relação proporcional positiva entre ambos. Por outro lado, outros elementos mostraram ser bons indicadores de aspetos diagenéticos, como foi caso do urânio, lantânio, cério, samário e itérbio.

Desta forma, foi possível identificar o desenvolvimento dos processos de alteração, verificando-se que os dentes resistiram parcialmente à diagénese, preservando parte da sua assinatura geoquímica original.

Ainda assim, verifica-se com clareza, que estes terão sofrido um certo grau de alteração ao longo do tempo, seja através do desenvolvimento de pequenas fraturas preenchidas por carbonatos, tão bem como pela própria deterioração do dente, em termos morfológicos, verificando-se a ausência de partes da estrutura original do dente. Exemplo principal desse acontecimento é a raiz, deteriorada em todas as amostras e praticamente ausente na maioria.

Mas com recurso aos métodos de análise geoquímica, foi possível verificar e confirmar essas alterações sofridas, tendo-se conseguido mapear e identificar as zonas mais afetadas pelas reações fluido-rocha, ocorridas durante a diagénese. Isto permitiu selecionar com precisão as zonas mais bem preservadas, destacando-as das zonas mais alteradas.

Este conhecimento fez compreender e verificar que, para se realizarem estudos futuros de determinação de paleodietas e paleoambientes, tendencialmente realizados com recurso a estudos isotópicos, o esmalte é a melhor zona para extrair material com a finalidade de ser analisado. Pois a dentina, sendo mais porosa, apresenta ter maior tendência a sofrer os efeitos da diagénese, enquanto o esmalte, não sendo tão poroso, apresenta-se mais resistente, mantendo uma assinatura geoquímica próxima da original.

Este é, então, um processo essencial para estudos isotópicos, que visem a determinação de paleodietas e paleoambientes.

Para isso, esta metodologia deverá ser realizada previamente a esse tipo de estudo, tendo em consideração os constrangimentos aqui descritos, por forma a garantir a viabilidade das análises com base em isótopos, tanto estáveis como radioativos.

O objetivo é que se evite estudar material possivelmente afetado pelas reações fluído-rocha pós-deposicionais, para que se obtenham os resultados mais fidedignos possíveis.

8. Referências Bibliográficas

- Alves, T. M., Cunha, T. A., Moita, C., Terrinha, P., Monteiro, J. H., & Manuppella, G. (2013). A evolução de bacias sedimentares tipo-rift em margens continentais passivas: o exemplo da Margem Ocidental Ibérica. In R. Dias, A. Araújo, P. Terrinha & J. C. Kullberg (Eds.), *Geologia de Portugal, Volume II: Geologia Meso-cenozóica de Portugal* (pp. 349–404). Livraria Escolar Editora. <http://hdl.handle.net/10400.9/2255>
- Alves, T. M., Gawthorpe, R. L., Hunt, D. W., & Monteiro, J. H. (2002). Jurassic tectono-sedimentary evolution of the Northern Lusitanian Basin (offshore Portugal). *Marine and Petroleum Geology*, 19(6), 727–754. [https://doi.org/10.1016/S0264-8172\(02\)00036-3](https://doi.org/10.1016/S0264-8172(02)00036-3)
- Azerêdo, A. C., Duarte, L. V., Henriques, M. H. P., & Manuppella, G. (2003). Da dinâmica continental no Triásico aos mares do Jurássico Inferior e Médio (*Cadernos de Geologia de Portugal*, Ed.). Instituto Geológico e Mineiro. <https://www.researchgate.net/publication/258860645>
- Bailey, M. J., Coe, S., Grant, D. M., Grimea, G. W., & Jeynes, C. (2009). Accurate determination of the Ca : P ratio in rough hydroxyapatite samples by SEM-EDS, PIXE and RBS - A comparative study. *X-Ray Spectrometry*, 38(4), 343–347. <https://doi.org/10.1002/xrs.1171>
- Beckhoff, B., Kanngießer, B., Langhoff, N., Wedell, R., & Wolff, H. (Eds.). (2007). *Handbook of practical X-ray fluorescence analysis*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-36722-2>
- Barghoorn, E. S., Meinschein, W. G., & Schopf, J. W. (1965). Paleobiology of a Precambrian Shale: Geology, organic geochemistry, and paleontology are applied to the problem of detection of ancient life. *Science*, 148(3669), 461–472. <https://doi.org/10.1126/science.148.3669.461>
- Bento dos Santos, T., Ribeiro, M. L., Clavijo, E., Díez Montes, A., & Solá, A. R. (2010). Estimativas geotermobarométricas e percursos P-T de migmatitos dos Farrilhões, arquipélago das Berlengas, Oeste de Portugal. *Revista Electrónica de Ciências da Terra*, 16(11), 1–4. <http://hdl.handle.net/10400.9/1161>

- Bonaparte, J. F., & Mateus, O. (1999). A new diplodocid, *Dinheirosaurus lourinhanensis* gen et sp. nov., from the Late Jurassic beds of Portugal. *Revista Del Museo Argentino de Ciencias Naturales "Bernardino Rivadavia"* e Instituto Nacional de Investigaciones de las Ciencias Naturales, 5(2), 13–29.
https://docentes.fct.unl.pt/omateus/files/bonapartemateus1999_sauropod_dinheirosaurus_portugal.pdf
- Bugoi, R., Constantinescu, B., Neelmeijer, C., & Constantin, F. (2004). The potential of external IBA and LA-ICP-MS for obsidian elemental characterization. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 226(1–2), 136–146. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.04.185>
- Carvalho, J., Matias, H., Torres, L., Manupella, G., Pereira, R., & Mendes-Victor, L. (2005). The structural and sedimentary evolution of the Arruda and Lower Tagus sub-basins, Portugal. *Marine and Petroleum Geology*, 22(3), 427–453.
<https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2004.11.004>
- Chu, Z., He, H., Ramezani, J., Bowring, S. A., Hu, D., Zhang, L., Zheng, S., Wang, X., Zhou, Z., Deng, C., & Guo, J. (2016). High-precision U-Pb geochronology of the Jurassic Yanliao Biota from Jianchang (western Liaoning Province, China): Age constraints on the rise of feathered dinosaurs and eutherian mammals. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 17(10), 3983–3992. <https://doi.org/10.1002/2016GC006529>
- Chure, D., Britt, B. B., Whitlock, J. A., & Wilson, J. A. (2010). First complete sauropod dinosaur skull from the Cretaceous of the Americas and the evolution of sauropod dentition. *Naturwissenschaften*, 97(4), 379–391. <https://doi.org/10.1007/s00114-010-0650-6>
- Das, A. J., Murmann, D. C., Cohn, K., & Raskar, R. (2017). A method for rapid 3D scanning and replication of large paleontological specimens. *PLoS ONE*, 12(7), 1–13.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0179264>
- Davison, I., & Barreto, P. (2019). Deformation and sedimentation processes, and hydrocarbon accumulations on upturned salt diapir flanks in the Lusitanian basin, Portugal. *Petroleum Geoscience*, 27(1). <https://doi.org/10.1144/petgeo2019-138>
- Duval, M., Aubert, M., Hellstrom, J., & Grün, R. (2011). High resolution LA-ICP-MS mapping of U and Th isotopes in an early Pleistocene equid tooth from Fuente Nueva-3 (Orce, Andalusia, Spain). *Quaternary Geochronology*, 6(5), 458–467.
<https://doi.org/10.1016/j.quageo.2011.04.002>

- Elorza, J., Astibia, H., Murelaga, X., & Pereda-Suberbiola, X. (1999). Francolite as a diagenetic mineral in dinosaur and other Upper Cretaceous reptile bones (Lano, Iberian Peninsula): Microstructural, petrological and geochemical features. *Cretaceous Research*, 20(2), 169–187. <https://doi.org/10.1006/cres.1999.0144>
- Galiová, M. V., Nývtlová Fišáková, M., Kynický, J., Prokeš, L., Neff, H., Mason, A. Z., Gadas, P., Košler, J., & Kanický, V. (2013). Elemental mapping in fossil tooth root section of *Ursus arctos* by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Talanta*, 105, 235–243. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.12.037>
- Guo, X., Xu, B., Burnett, W. C., Yu, Z., Yang, S., Huang, X., Wang, F., Nan, H., Yao, P., & Sun, F. (2019). A potential proxy for seasonal hypoxia: LA-ICP-MS Mn/Ca ratios in benthic foraminifera from the Yangtze River Estuary. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 245, 290–303. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.11.007>
- Henderson, P. (1984). General Geochemical Properties and Abundances of the Rare Earth Elements. *Rare Earth Element Geochemistry*, 2, 1–32. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-42148-7.50006-X>
- Henderson, P., Marlow, C. A., Molleson, T. I., & Williams, C. T. (1983). Patterns of chemical change during bone fossilization. *Nature*, 306(5941), 358–360. <https://doi.org/10.1038/306358a0>
- Hill, G. (1989). The sedimentology and lithostratigraphy of the Upper Jurassic Lourinha Formation, Lusitanian Basin, Portugal. [Doctoral dissertation, The Open University]. The Open University's repository of research publications and other research outputs. <https://doi.org/10.21954/ou.ro.0000d526>
- Kullberg, J. C., Rocha, R. B., Soares, A. F., Rey, J., Terrinha, P., Callapez, P., & Martins, L. (2006). A Bacia Lusitaniana: Estratigrafia, Paleogeografia e Tectónica. In R. Dias, A. Araújo, P. Terrinha & J. C. Kullberg (Eds.), *Geologia de Portugal no contexto da Ibéria* (pp. 317–368). Universidade de Évora. <http://hdl.handle.net/10174/2609>
- Legeros, R. Z., & Legeros, J. P. (1984). Phosphate minerals in human tissues. In J. O. Nriagu & P. B. Moore (Eds.), *Phosphate Minerals* (pp. 351–385). Springer-Verlag Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-61736-2_12
- Lehman, T. M., Mcdowell, F. W., & Connelly, J. N. (2006). First isotopic (U-Pb) age for the Late Cretaceous Alamosaurus vertebrate fauna of west Texas, and its significance as a link between two faunal provinces. *Journal of Vertebrate Paleontology*, 26(4), 922–928. [https://doi.org/10.1671/0272-4634\(2006\)26\[922:fiuaf\]2.0.co;2](https://doi.org/10.1671/0272-4634(2006)26[922:fiuaf]2.0.co;2)

- Longerich, H. P., Günther, D., & Jackson, S. E. (1996). Elemental fractionation in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 355(5–6), 538–542. <https://doi.org/10.1007/s0021663550538>
- Macfadden, B. J., & Cerling, T. E. (1996). Mammalian herbivore communities, ancient feeding ecology, and carbon isotopes: A 10 million-year sequence from the neogene of Florida. *Journal of Vertebrate Paleontology*, 16(1), 103–115. <https://doi.org/10.1080/02724634.1996.10011288>
- Mannion, P. D., Upchurch, P., Barnes, R. N., & Mateus, O. (2013). Osteology of the Late Jurassic Portuguese sauropod dinosaur *Lusotitan atalaiensis* (Macronaria) and the evolutionary history of basal titanosauriforms. *Zoological Journal of the Linnean Society*, 168(1), 98–206. <https://doi.org/10.1111/zoj.12029>
- Mannion, P. D., Upchurch, P., Mateus, O., Barnes, R. N., & Jones, M. E. H. (2012). New information on the anatomy and systematic position of *Dinheirosaurus lourinhanensis* (Sauropoda: Diplodocoidea) from the Late Jurassic of Portugal, with a review of European diplodocoids. *Journal of Systematic Palaeontology*, 10(3), 521–551. <https://doi.org/10.1080/14772019.2011.595432>
- Mateus, O., Dinis, J., & Cunha, P. P. (2017). The Lourinhã Formation: the Upper Jurassic to lower most Cretaceous of the Lusitanian Basin, Portugal – landscapes where dinosaurs walked. *Ciências da Terra - Earth Sciences Journal*, 19(1), 75–97. <https://doi.org/10.21695/cterra/esj.v19i1.355>
- Mateus, O., Mannion, P. D., & Upchurch, P. (2014). *Zby atlanticus*, a new turiasaurian sauropod (Dinosauria, Eusauropoda) from the Late Jurassic of Portugal. *Journal of Vertebrate Paleontology*, 34(3), 618–634. <https://doi.org/10.1080/02724634.2013.822875>
- Mocho, P., Ortega, F., Royo-Torres, R., & Silva, B. (2011, October 1–4). Estado do conhecimento sobre os dinossáurios saurópodes do Jurássico Superior de Portugal [Paper presentation]. I Congresso Nacional Jovens Investigadores em Geociências, LEG, Estremoz, Portugal. <https://www.researchgate.net/publication/267040927>
- Mocho, P., Royo-Torres, R., Escaso, F., Malafaia, E., de Miguel Chaves, C., Narváez, I., Pérez-García, A., Pimentel, N., Silva, B., & Ortega, F. (2017a). Upper Jurassic Sauropod record in the Lusitanian Basin (Portugal): Geographical and Lithostratigraphical distribution. *Palaeontologia Electronica*, 20(2), 1–50. <https://doi.org/10.26879/662>

- Mocho, P., Royo-Torres, R., Malafaia, E., Escaso, F., & Ortega, F. (2016a). Systematic review of Late Jurassic sauropods from the Museu Geológico collections (Lisboa, Portugal). *Journal of Iberian Geology*, 42(2), 227–250. https://doi.org/10.5209/rev_JIGE.2016.v42.n2.52177
- Mocho, P., Royo-Torres, R., Malafaia, E., Escaso, F., & Ortega, F. (2017b). Sauropod tooth morphotypes from the Upper Jurassic of the Lusitanian Basin (Portugal). *Papers in Palaeontology*, 3(2), 259–295. <https://doi.org/10.1002/spp2.1075>
- Mocho, P., Royo-Torres, R., Malafaia, E., Escaso, F., Silva, B., & Ortega, F. (2016b). Turiasauria-like teeth from the Upper Jurassic of the Lusitanian Basin, Portugal. *Historical Biology*, 28(7), 861–880. <https://doi.org/10.1080/08912963.2015.1049948>
- Mocho, P., Royo-Torres, R., & Ortega, F. (2014). Phylogenetic reassessment of *Lourinhasaurus alenquerensis*, a basal Macronaria (Sauropoda) from the Upper Jurassic of Portugal. *Zoological Journal of the Linnean Society*, 170(4), 875–916. <https://doi.org/10.1111/zoi.12113>
- Mocho, P., Royo-Torres, R., & Ortega, F. (2019). A new macronarian sauropod from the Upper Jurassic of Portugal. *Journal of Vertebrate Paleontology*, 39(1), 1–23. <https://doi.org/10.1080/02724634.2019.1578782>
- Omote, J., Kohno, H., & Toda, K. (1995). X-Ray fluorescence analysis utilizing the fundamental parameter method for the determination of the elemental composition in plant samples. *Analytica Chimica Acta*, 307(1), 117–126. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(95\)00033-V](https://doi.org/10.1016/0003-2670(95)00033-V)
- Otero, A., Pérez Moreno, A., Falkingham, P., Cassini, G., Ruella, A., Militello, M., & Toledo, N. (2020). Three-Dimensional Image Surface Acquisition in Vertebrate Paleontology: a Review of Principal Techniques. *Publicación Electrónica de La Asociación Paleontológica Argentina*, 20(1), 1–14. <https://doi.org/10.5710/peapa.04.04.2020.310>
- Pena dos Reis, R. P. B., Proença Cunha, P., Dinis, J. L., & Trincao, P. R. (2000). Geologic Evolution of the Lusitanian Basin (Portugal) during the Late Jurassic. *Georesearch Forum*, 6, 345–356. <http://hdl.handle.net/10316/15202>
- Person, A., Bocherens, H., Saliège, J. F., Paris, F., Zeitoun, V., & Gérard, M. (1995). Early Diagenetic Evolution of Bone Phosphate: An X-ray Diffractometry Analysis. *Journal of Archaeological Science*, 22(2), 211–221. <https://doi.org/10.1006/jasc.1995.0023>

- Pfretzschner, H. U., & Tütken, T. (2011). Rolling bones - Taphonomy of Jurassic dinosaur bones inferred from diagenetic microcracks and mineral infillings. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 310(1–2), 117–123. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2011.01.026>
- Piga, G., Santos-Cubedo, A., Brunetti, A., Piccinini, M., Malgosa, A., Napolitano, E., & Enzo, S. (2011). A multi-technique approach by XRD, XRF, FT-IR to characterize the diagenesis of dinosaur bones from Spain. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 310(1–2), 92–107. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2011.05.018>
- Piga, G., Santos-Cubedo, A., Moya Solà, S., Brunetti, A., Malgosa, A., & Enzo, S. (2009). An X-ray Diffraction (XRD) and X-ray Fluorescence (XRF) investigation in human and animal fossil bones from Holocene to Middle Triassic. *Journal of Archaeological Science*, 36(9), 1857–1868. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2009.04.013>
- Pisonero, J., Fernández, B., & Günther, D. (2009). Critical revision of GD-MS, LA-ICP-MS and SIMS as inorganic mass spectrometric techniques for direct solid analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24(9), 1145–1160. <https://doi.org/10.1039/b904698d>
- Quesada, C., & Oliveira, J. (Eds.). (2019). *The Geology of Iberia: A Geodynamic Approach: Vol. 2. The Variscan Cycle*. Springer, Cham. <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-030-10519-8#toc>
- Rasmussen, E. S., Lomholt, S., Andersen, C., & Vejrbæk, O. V. (1998). Aspects of the structural evolution of the Lusitanian Basin in Portugal and the shelf and slope area offshore Portugal. *Tectonophysics*, 300(1–4), 199–225. [https://doi.org/10.1016/S0040-1951\(98\)00241-8](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(98)00241-8)
- Reyes-Gasga, J., Martínez-Piñeiro, E. L., Rodríguez-Álvarez, G., Tiznado-Orozco, G. E., García-García, R., & Brès, E. F. (2013). XRD and FTIR crystallinity indices in sound human tooth enamel and synthetic hydroxyapatite. *Materials Science and Engineering C*, 33(8), 4568–4574. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.07.014>
- Rogers, R. R., Fricke, H. C., Addona, V., Canavan, R. R., Dwyer, C. N., Harwood, C. L., Koenig, A. E., Murray, R., Thole, J. T., & Williams, J. (2010). Using laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) to explore geochemical taphonomy of vertebrate fossils in the upper cretaceous two medicine and Judith River formations of Montana. *Palaios*, 25(3), 183–195. <https://doi.org/10.2110/palo.2009.p09-084r>

- Royo-Torres, R., & Upchurch, P. (2012). The cranial anatomy of the sauropod *Turiasaurus riodevensis* and implications for its phylogenetic relationships. *Journal of Systematic Palaeontology*, 10(3), 553–583. <https://doi.org/10.1080/14772019.2011.598577>
- Rudovica, V., Viksna, A., & Actins, A. (2014). Application of LA-ICP-MS as a rapid tool for analysis of elemental impurities in active pharmaceutical ingredients. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 91, 119–122. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2013.12.025>
- Russo, R. E., Mao, X., Gonzalez, J. J., & Mao, S. S. (2002). Femtosecond laser ablation ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17(9), 1072–1075. <https://doi.org/10.1039/b202044k>
- Schneider, S., Fürsich, F. T., & Werner, W. (2009). Sr-isotope stratigraphy of the Upper Jurassic of central Portugal (Lusitanian Basin) based on oyster shells. *International Journal of Earth Sciences*, 98(8), 1949–1970. <https://doi.org/10.1007/s00531-008-0359-3>
- Stephenson, M. S. (1985). The research method used in subfields and the growth of published literature in those subfields: Vertebrate paleontology and geochemistry. *Journal of the American Society for Information Science*, 36(2), 130–133. <https://doi.org/10.1002/asi.4630360207>
- Taylor, A. M., Gowland, S., Leary, S., Keogh, K. J., & Martinius, A. W. (2014). Stratigraphical correlation of the Late Jurassic Lourinhã formation in the consolação sub-basin (Lusitanian Basin), Portugal. *Geological Journal*, 49(2), 143–162. <https://doi.org/10.1002/gj.2505>
- Trueman, C. N., Chenery, C., Eberth, D. A., & Spiro, B. (2003). Diagenetic effects on the oxygen isotope composition of bones of dinosaurs and other vertebrates recovered from terrestrial and marine sediments. *Journal of the Geological Society*, 160(6), 895–901. <https://doi.org/10.1144/0016-764903-019>
- Trueman, C. N. (1999). Rare earth element geochemistry and taphonomy of terrestrial vertebrate assemblages. *Palaios*, 14(6), 555–568. <https://doi.org/10.2307/3515313>
- Tschopp, E., Mateus, O., & Benson, R. B. J. (2015). A specimen-level phylogenetic analysis and taxonomic revision of Diplodocidae (Dinosauria, Sauropoda). *PeerJ*, 3, Article e857. <https://doi.org/10.7717/peerj.857>

- Upchurch, P. (1995). The evolutionary history of sauropod dinosaurs. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 349(1330), 365–390. <https://doi.org/10.1098/rstb.1995.0125>
- Upchurch, Paul. (1998). The phylogenetic relationships of sauropod dinosaurs. *Zoological Journal of the Linnean Society*, 124(1), 43–103. <https://doi.org/10.1111/j.1096-3642.1998.tb00569.x>
- Van Acker, T., Van Malderen, S. J. M., Van Helden, T., Stremtan, C., Šala, M., Van Elteren, J. T., & Vanhaecke, F. (2021). Analytical figures of merit of a low-dispersion aerosol transport system for high-throughput LA-ICP-MS analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 36(6), 1201–1209. <https://doi.org/10.1039/d1ja00110h>
- Wei, M., & Evans, J. H. (2003). Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Nanoparticle. *Malaysian Journal of Analytical Science*, 21(1), 136–148. <https://doi.org/10.17576/mjas-2017-2101-16>

9. Anexos

9.1. Estampas

Estampa 1 – *Heart-Shaped* SBB14

Estampa 2 – *Heart-Shaped* (H3) SHN139

Estampa 3 – *Compressed Cone-Chisel-Shaped* (C1) SHN550

Estampa 4 – *Heart-Shaped* (H1) SHN143

Estampa 5 – *Heart-Shaped* (H2) SHN144

Estampa 6 – *Spatulate* SHN517

Estampa 7 – *Spatulate* SHN519

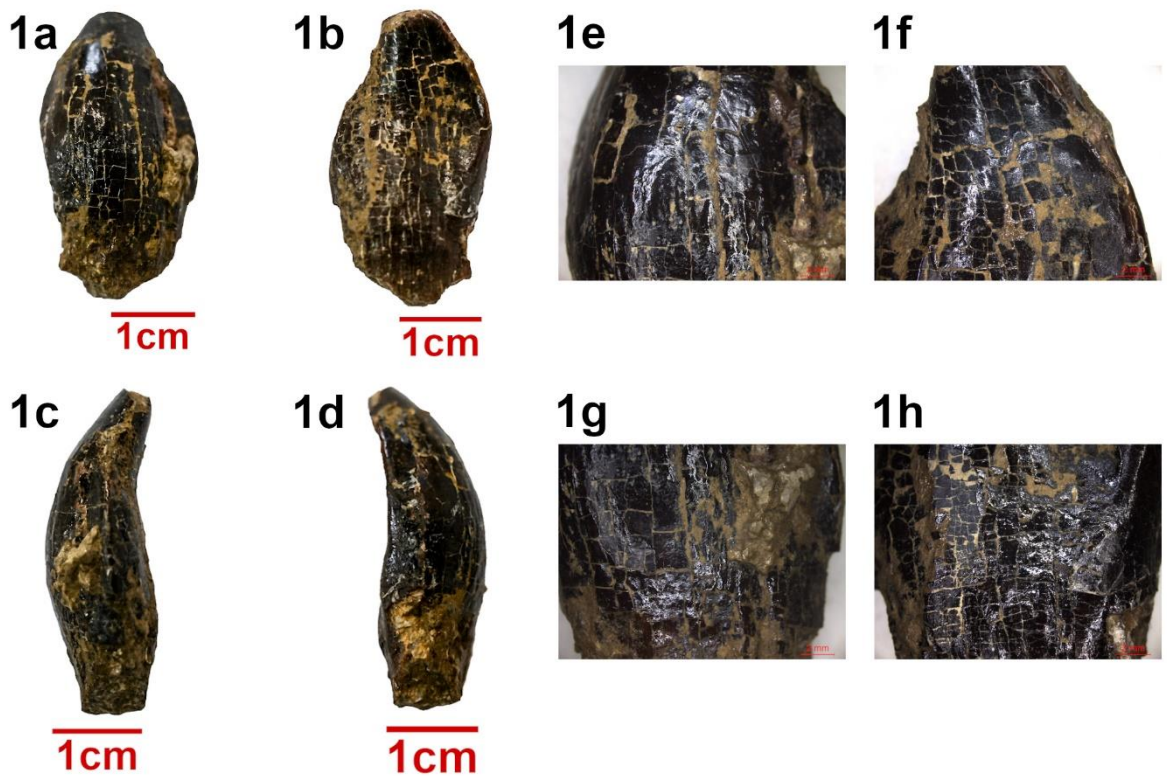
Estampa 8 – *Compressed Cone-Chisel-Shaped* (C1) SHN554

Estampa 9 – *Compressed Cone-Chisel-Shaped* (C3) SHN578

- Estampa I

Fig. 1 - *Heart-Shaped* SBB14

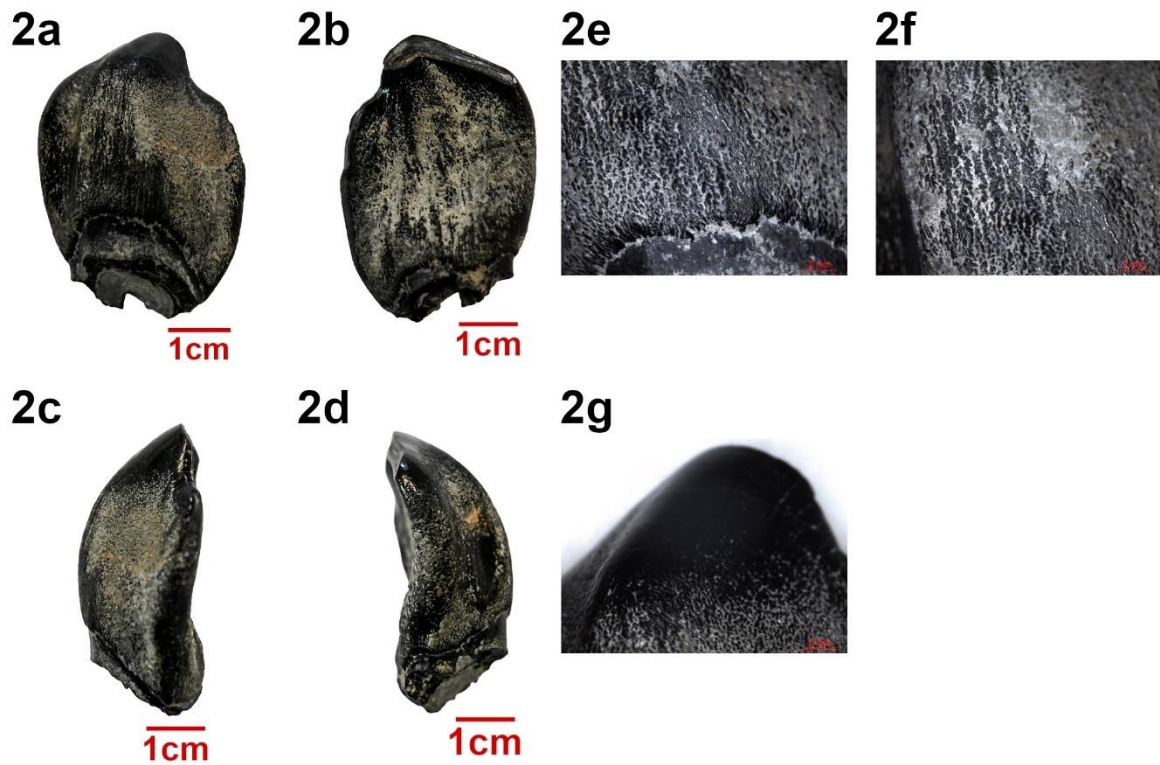
- a) face labial;
- b) face lingual;
- c) face distal;
- d) face mesial;
- e) face labial da transição apicobasal, ampliação 0.78x;
- f) face lingual do ápex, ampliação 0.78x;
- g) face labial da base, ampliação 0.78x;
- h) face lingual da base, ampliação 0.78x;



- Estampa II

Fig. 2 - *Heart-Shaped* (H3) SHN139

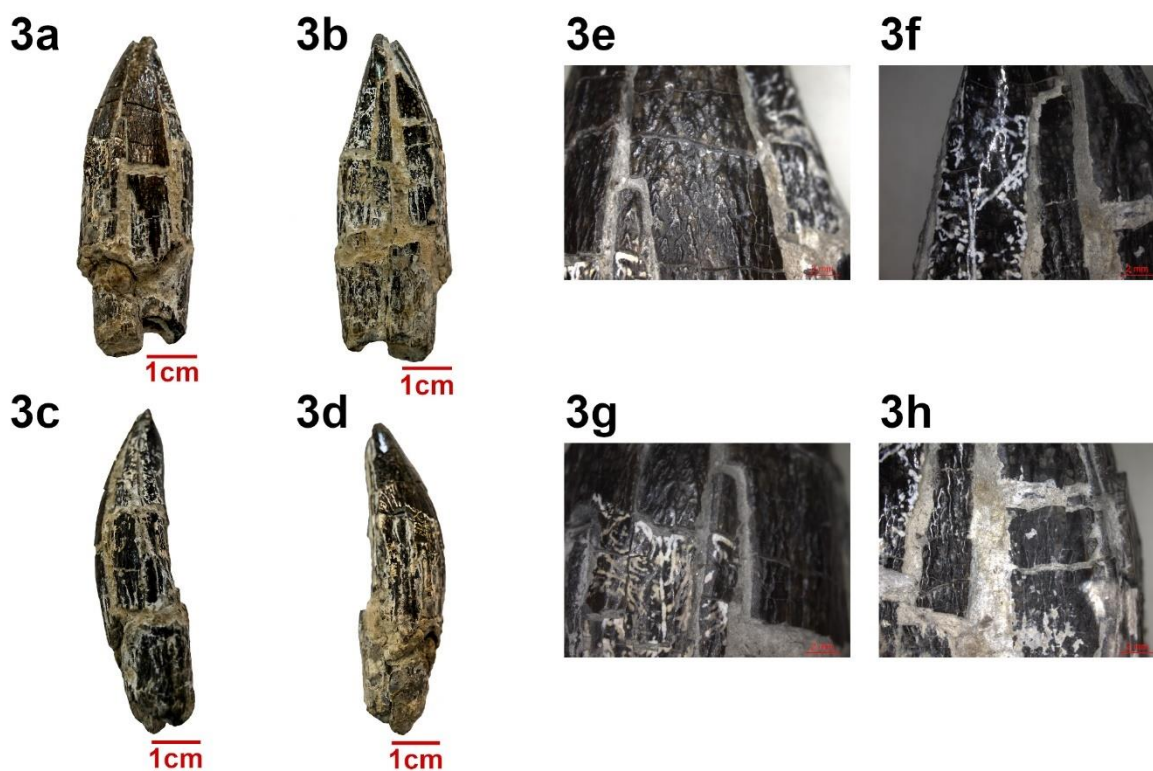
- a) face labial;
- b) face lingual;
- c) face distal;
- d) face mesial;
- e) face labial da base, ampliação 0.78x;
- f) face labial da transição apicobasal, ampliação 0.78x;
- g) face labial do ápex, ampliação 0.78x;



- Estampa III

Fig. 3 - *Compressed Cone-Chisel-Shaped* (C1) SHN550

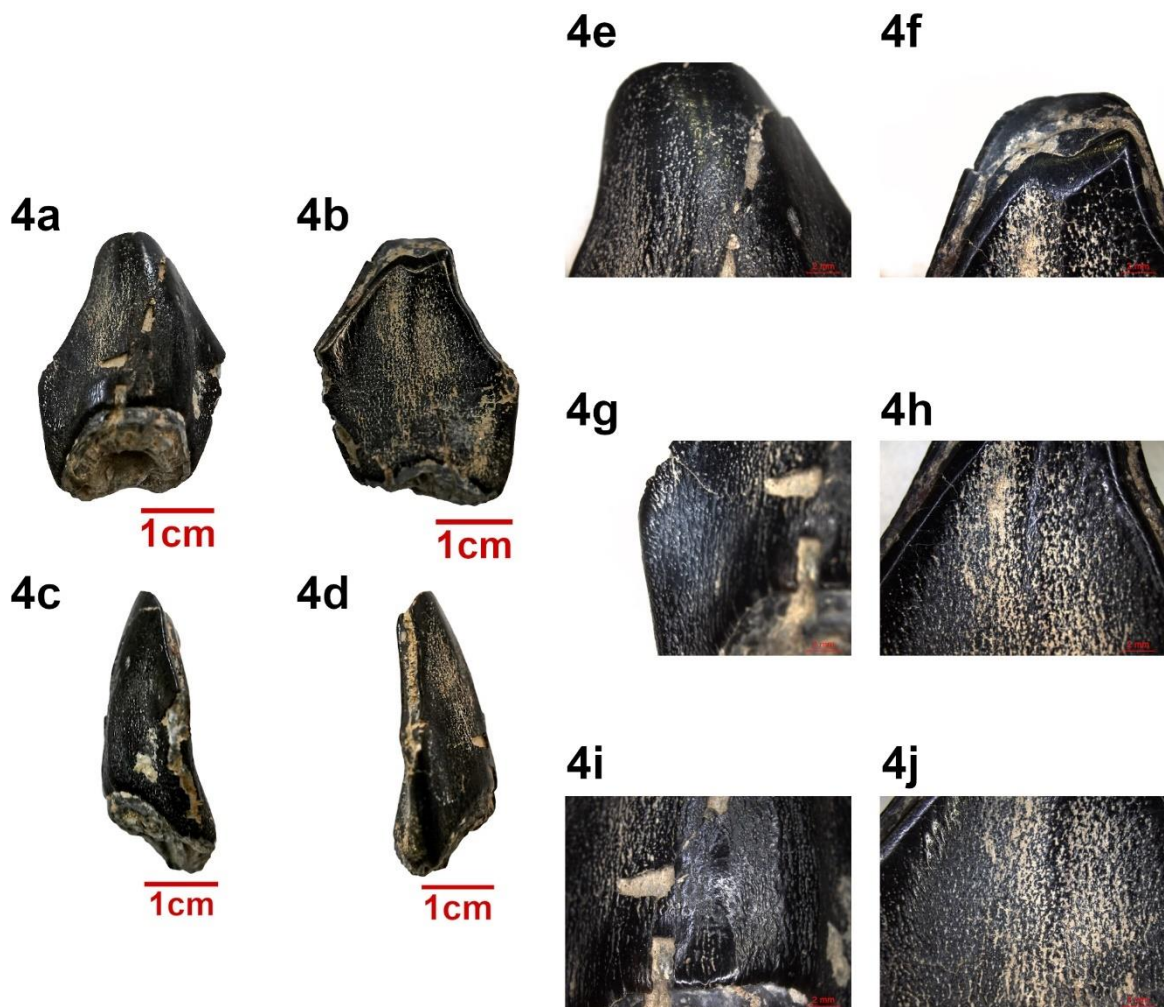
- a) face labial;
- b) face lingual;
- c) face distal;
- d) face mesial;
- e) face labial do ápex, ampliação 0.78x;
- f) face lingual do ápex, ampliação 0.78x;
- g) face labial da transição apicobasal, ampliação 0.78x;
- h) face lingual da transição apicobasal, ampliação 0.78x;



- Estampa IV

Fig. 4 - *Heart-Shaped* (H1) SHN.143

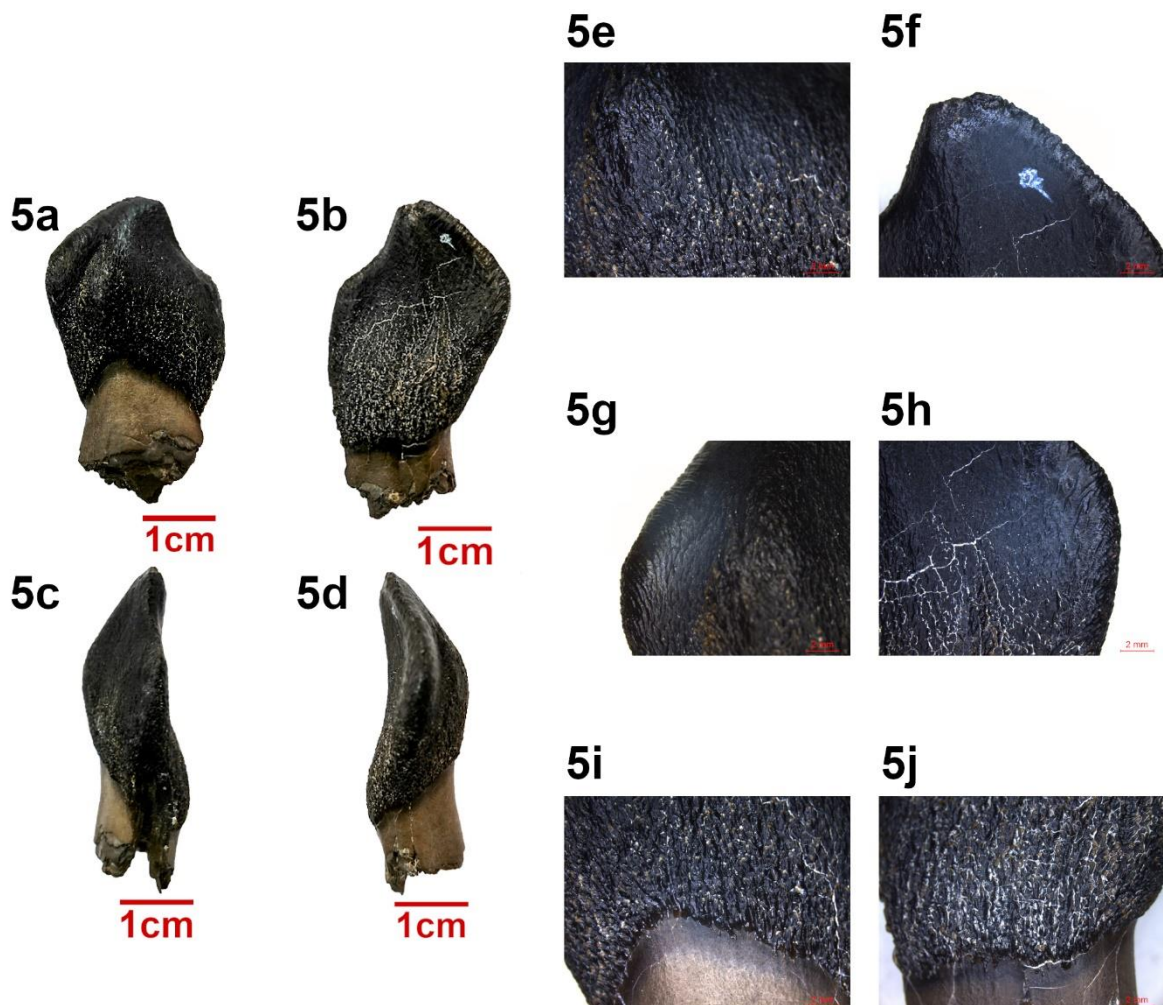
- a) face labial;
- b) face lingual;
- c) face mesial;
- d) face distal;
- e) face labial do ápex, ampliação 0.78x;
- f) face lingual do ápex, ampliação 0.78x;
- g) face labial da transição apicobasal, ampliação 0.78x;
- h) face lingual do ápex, ampliação 0.78x;
- i) face labial da base, ampliação a 0.78x;
- j) face lingual da transição apicobasal, ampliação a 0.78x;



- Estampa V

Fig. 5 - *Heart-Shaped* (H2) SHN.144

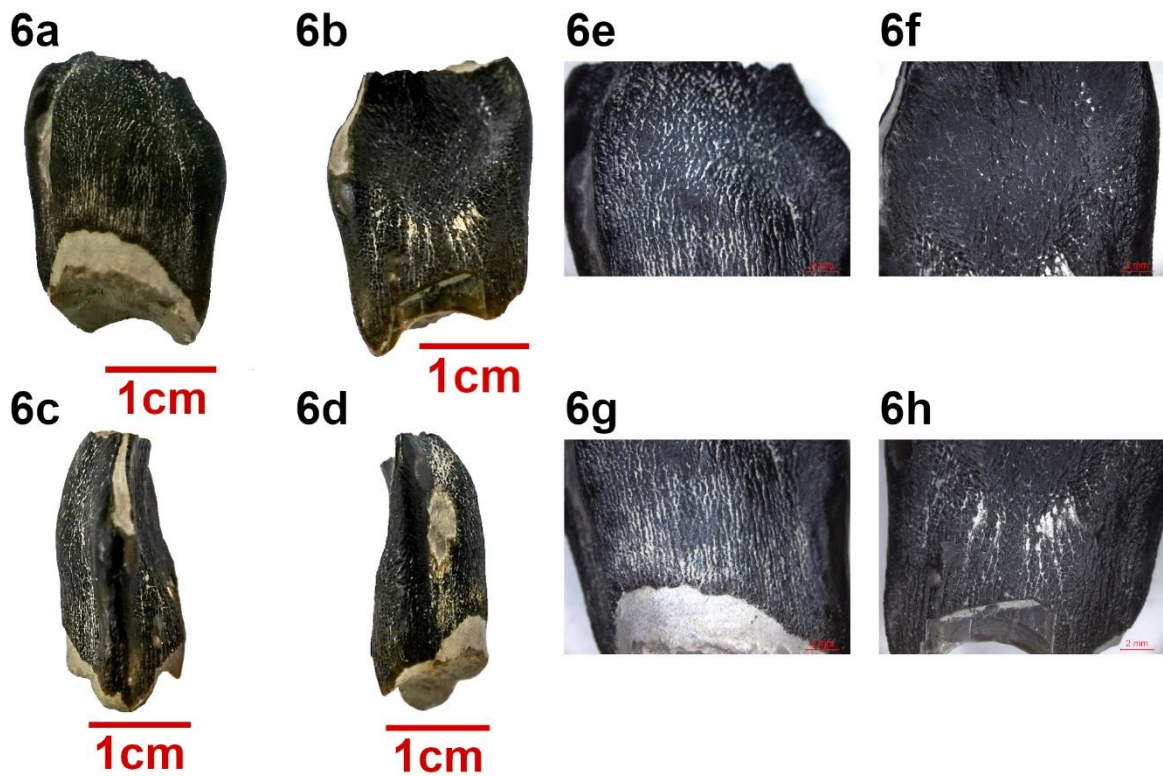
- a) face labial;
- b) face lingual;
- c) face distal;
- d) face mesial;
- e) face labial da transição apicobasal, ampliação 0.78x
- f) face lingual do ápex, ampliação 0.78x
- g) face labial do ápex, ampliação 0.78x
- h) face lingual do ápex, ampliação 0.78x
- i) face labial da base, ampliação a 0.78x
- j) face lingual da base, ampliação a 0.78x



- Estampa VI

Fig. 6 - *Spatulate* SHN.517

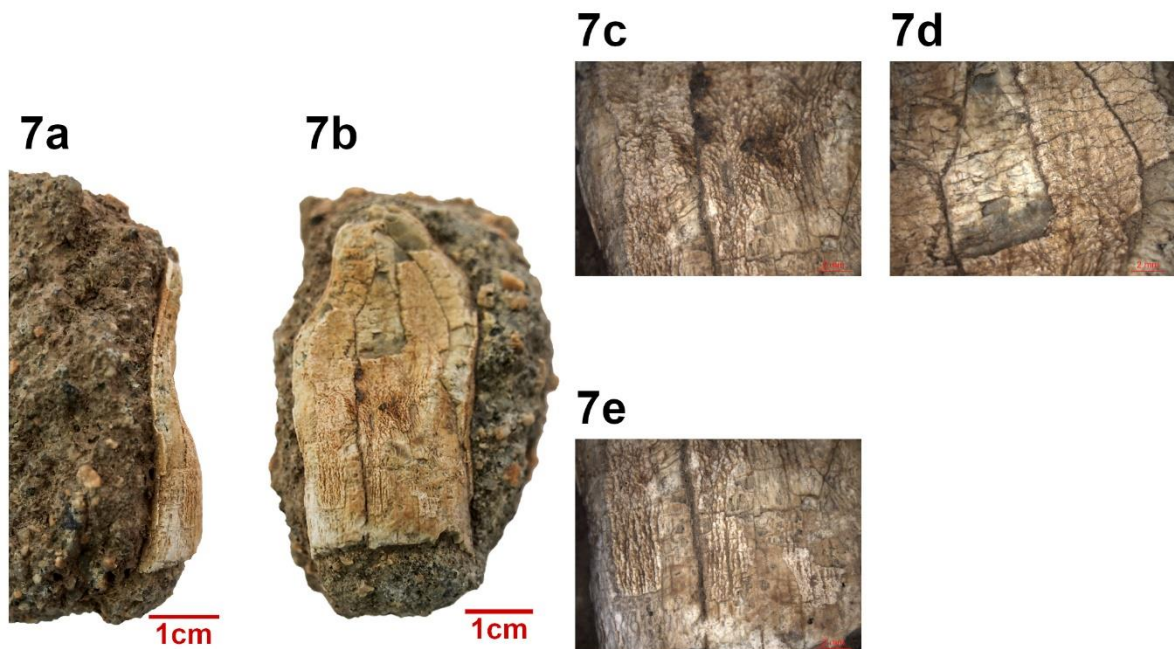
- a) face labial;
- b) face lingual;
- c) face distal;
- d) face mesial;
- e) face labial do ápex, ampliação 0.78x
- f) face lingual do ápex, ampliação 0.78x
- g) face labial da base, ampliação 0.78x
- h) face lingual da base, ampliação 0.78x



- Estampa VII

Fig. 7 - *Spatulate* SHN.519

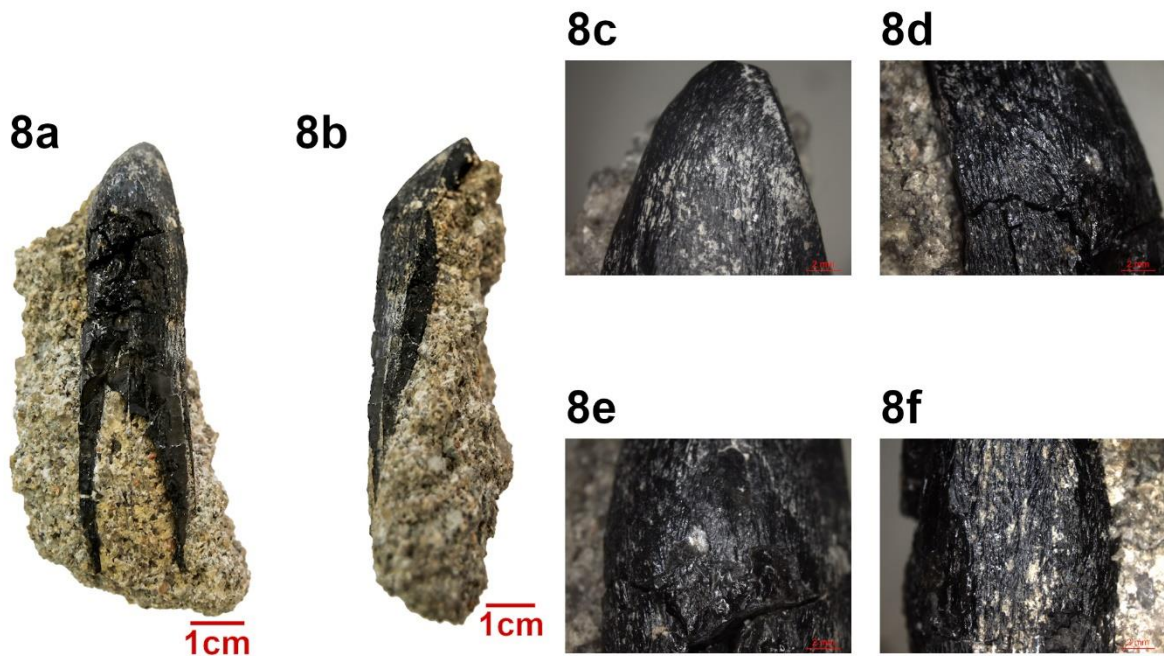
- a) face distal;
- b) face lingual;
- c) face lingual da transição apicobasal, ampliação a 0.78x
- d) face lingual do ápex, ampliação a 0.78x
- e) face lingual da base, ampliação a 0.78x



- Estampa VIII

Fig. 8 - *Compressed Cone-Chisel-Shaped* (C1) SHN.554

- a) face labial;
- b) face distal;
- c) face labial do ápex, ampliação a 0.78x;
- d) face mesial-labial do ápex, ampliação a 0.78x;
- e) face labial da transição apicobasal, ampliação a 0.78x;
- f) face distal-labial da transição apicobasal, ampliação a 0.78x;



- Estampa IX

Fig. 9 - *Compressed Cone-Chisel-Shaped (C3)* SHN.578

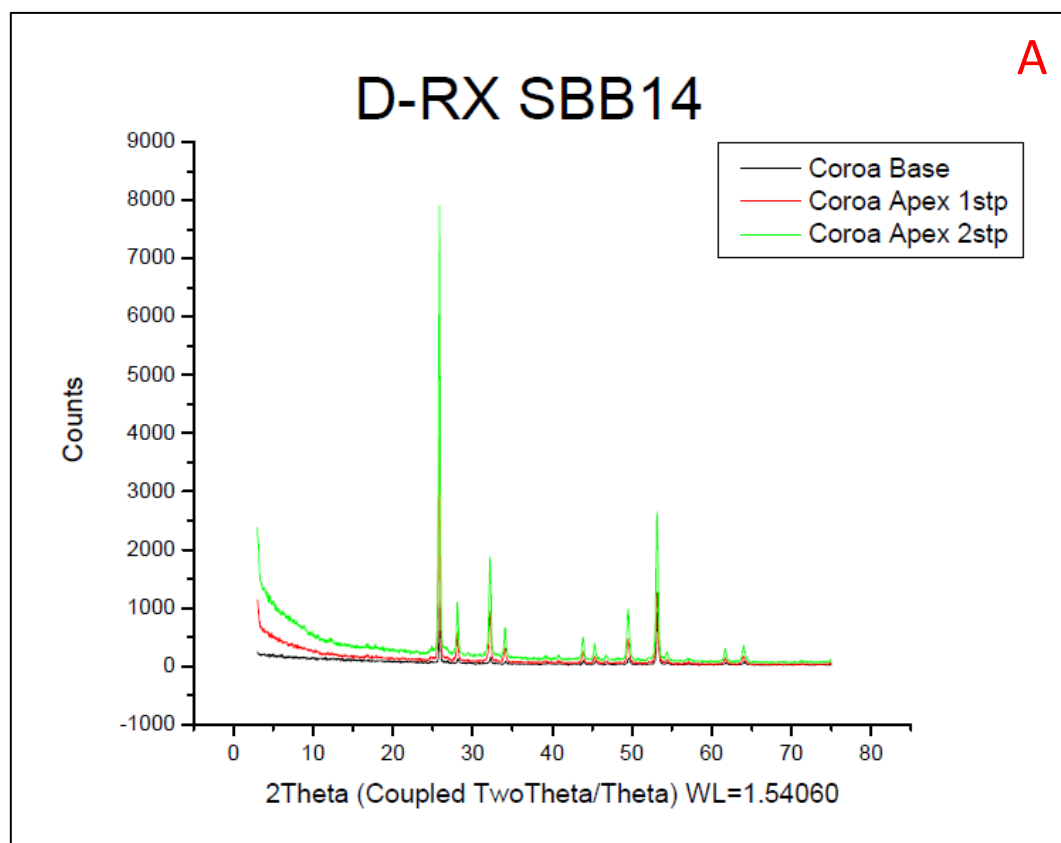
- a) face labial;
- b) face lingual;
- c) face distal;
- d) face mesial;
- e) face labial do ápex, ampliação a 0.78x;
- f) face lingual do ápex, ampliação a 0.78x;
- g) face labial da base, ampliação a 0.78x;
- h) face lingual da base, ampliação a 0.78x;

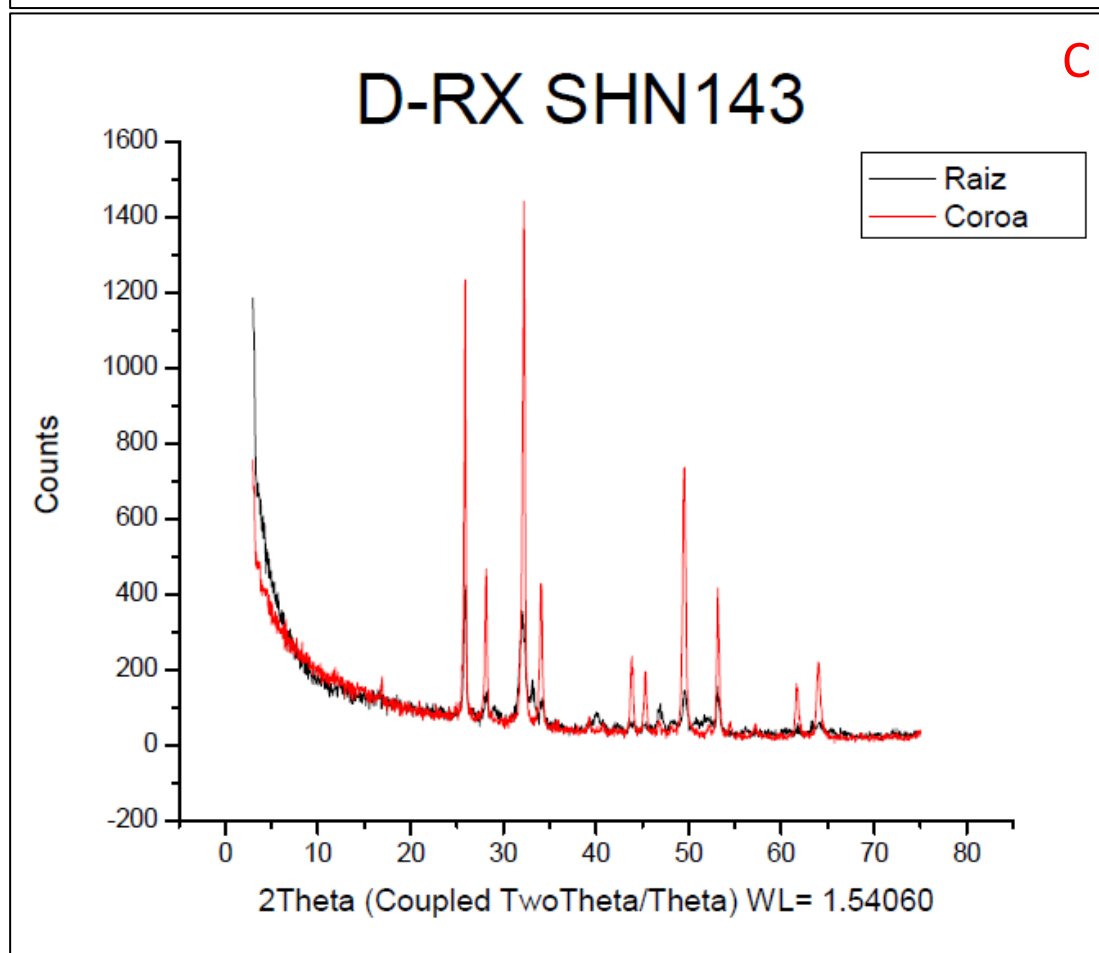
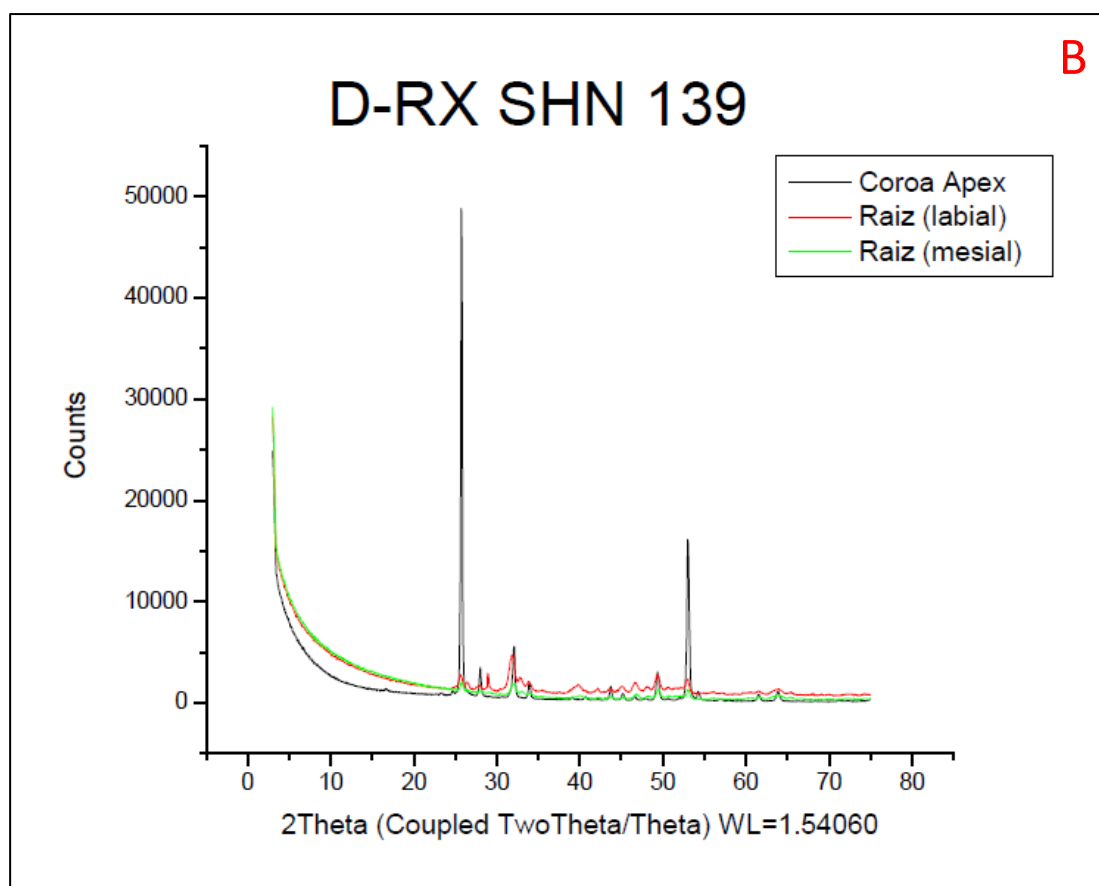


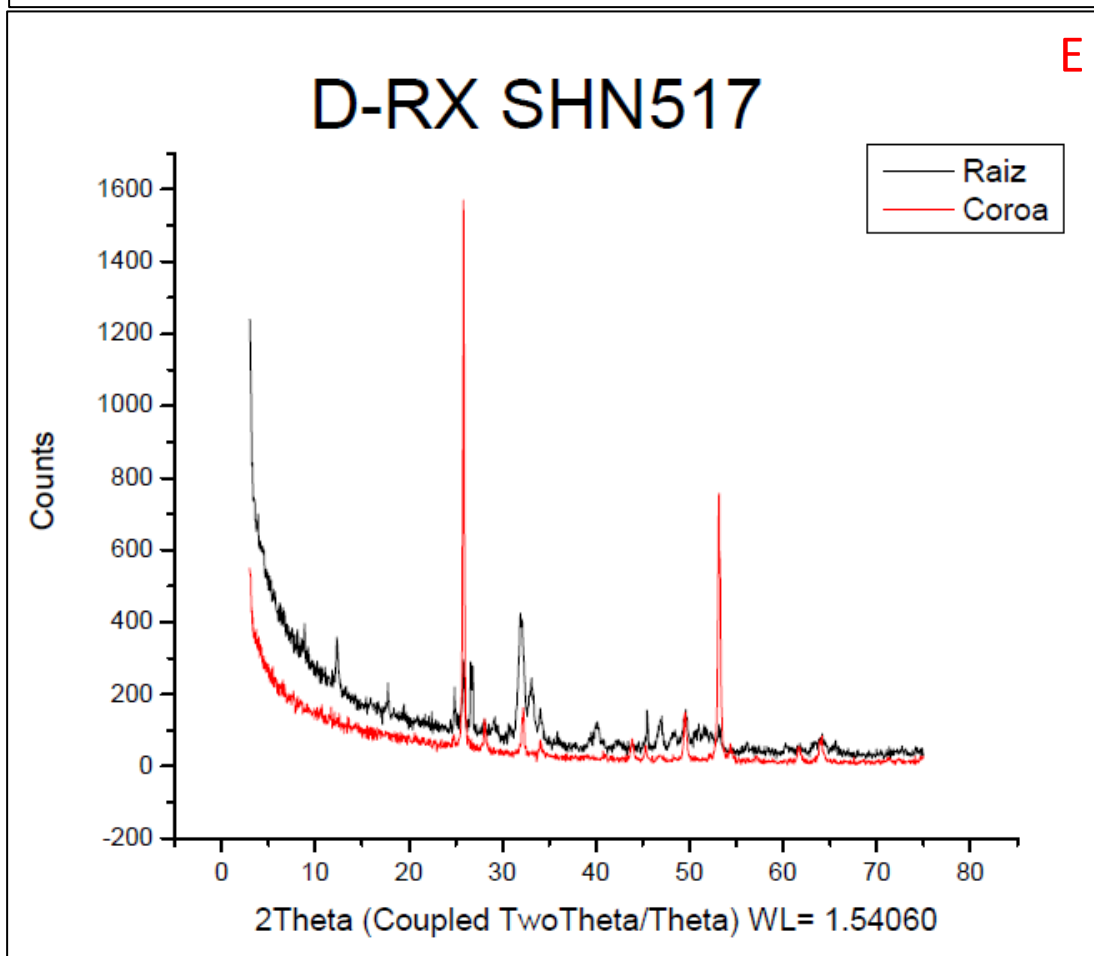
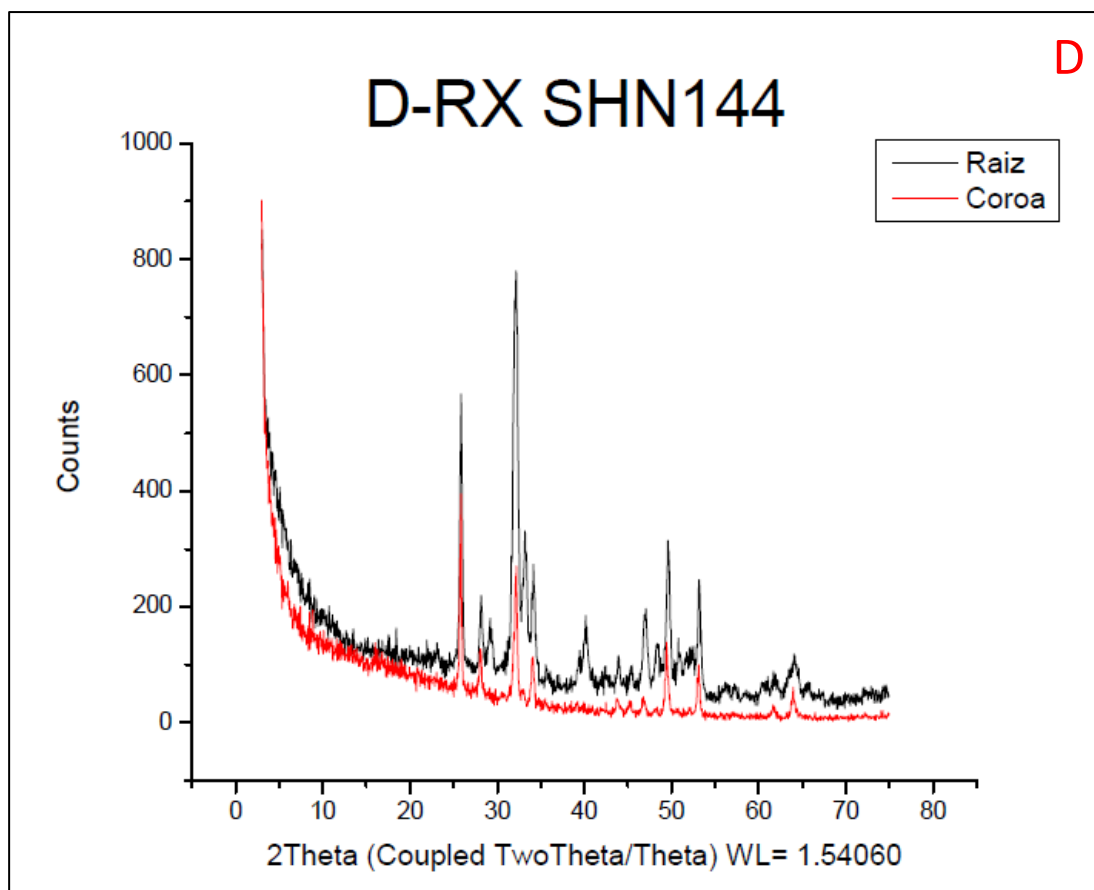
9.2. Gráficos e Tabelas

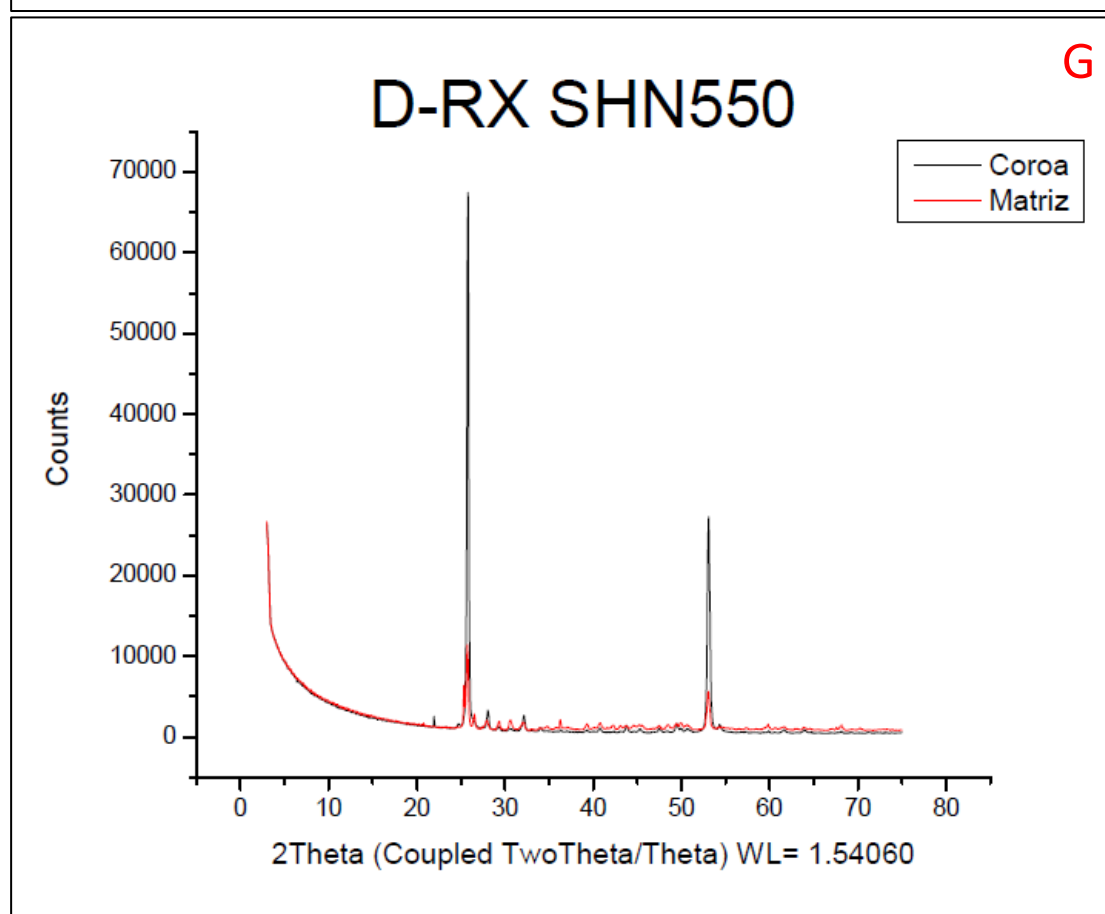
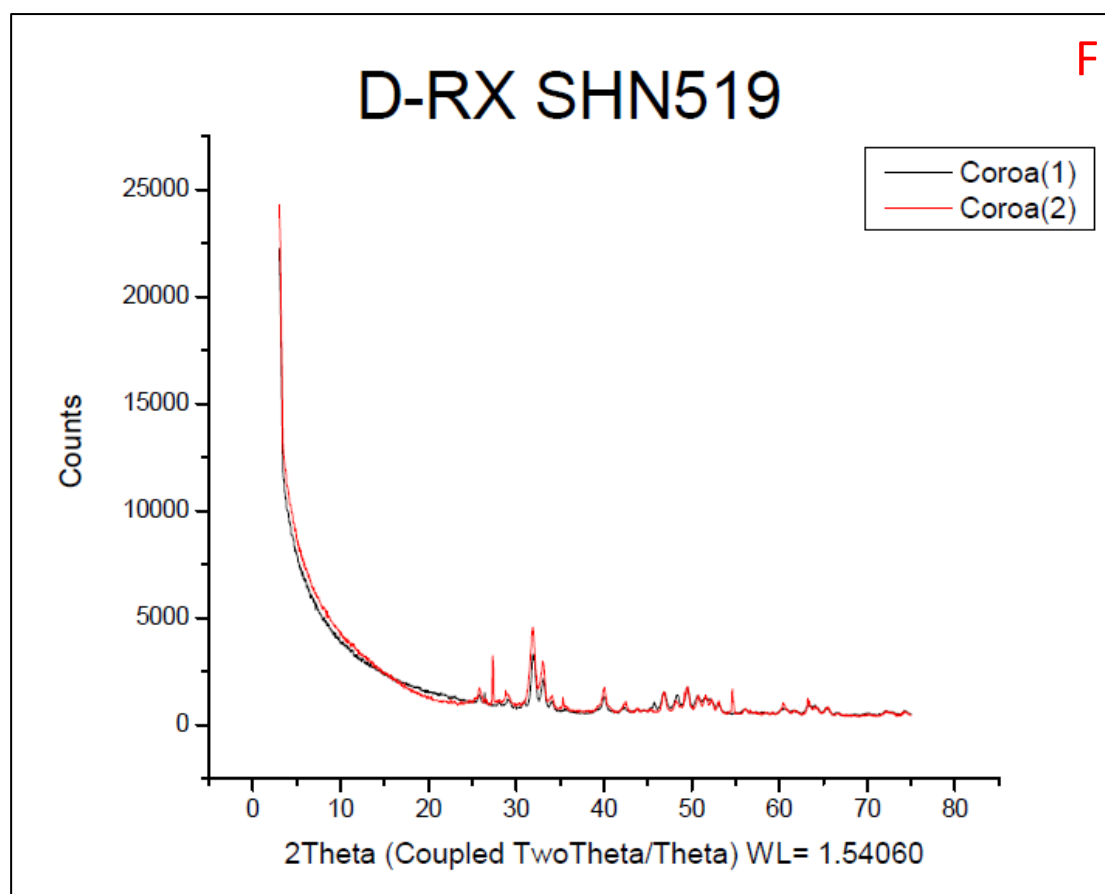
Gráficos

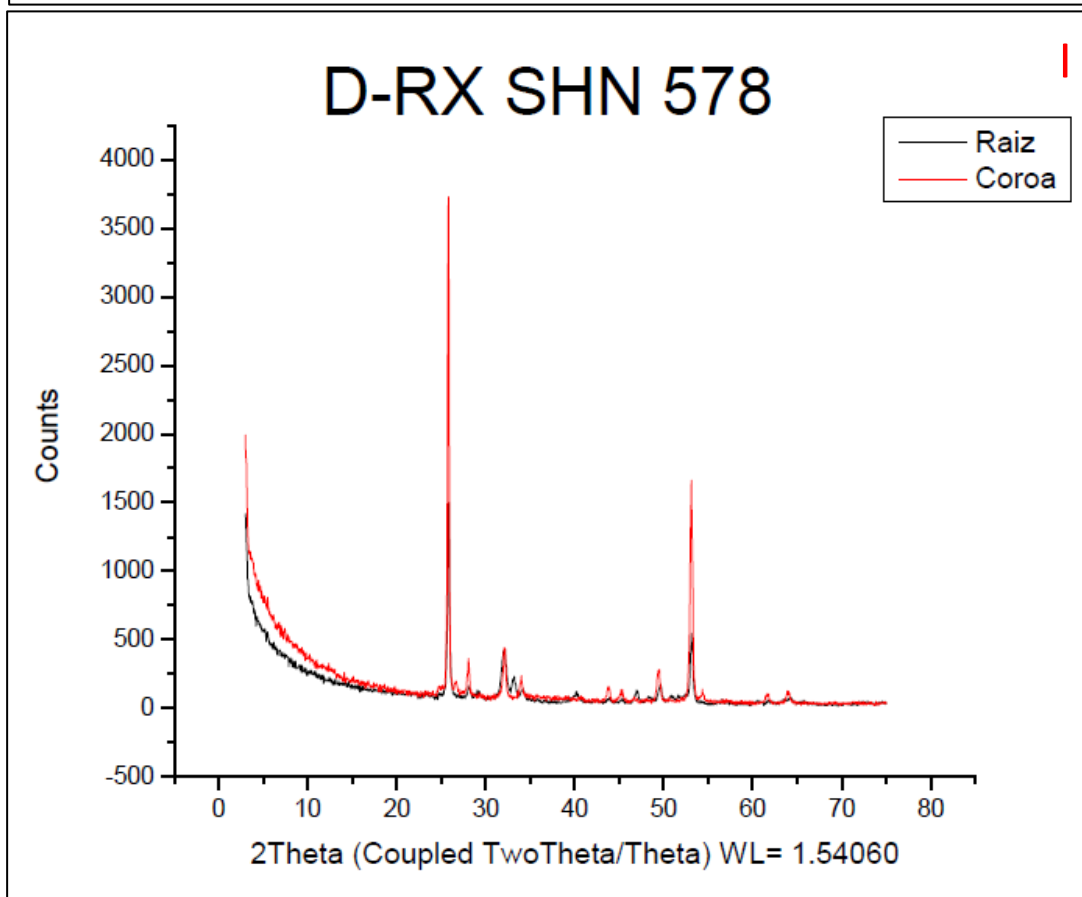
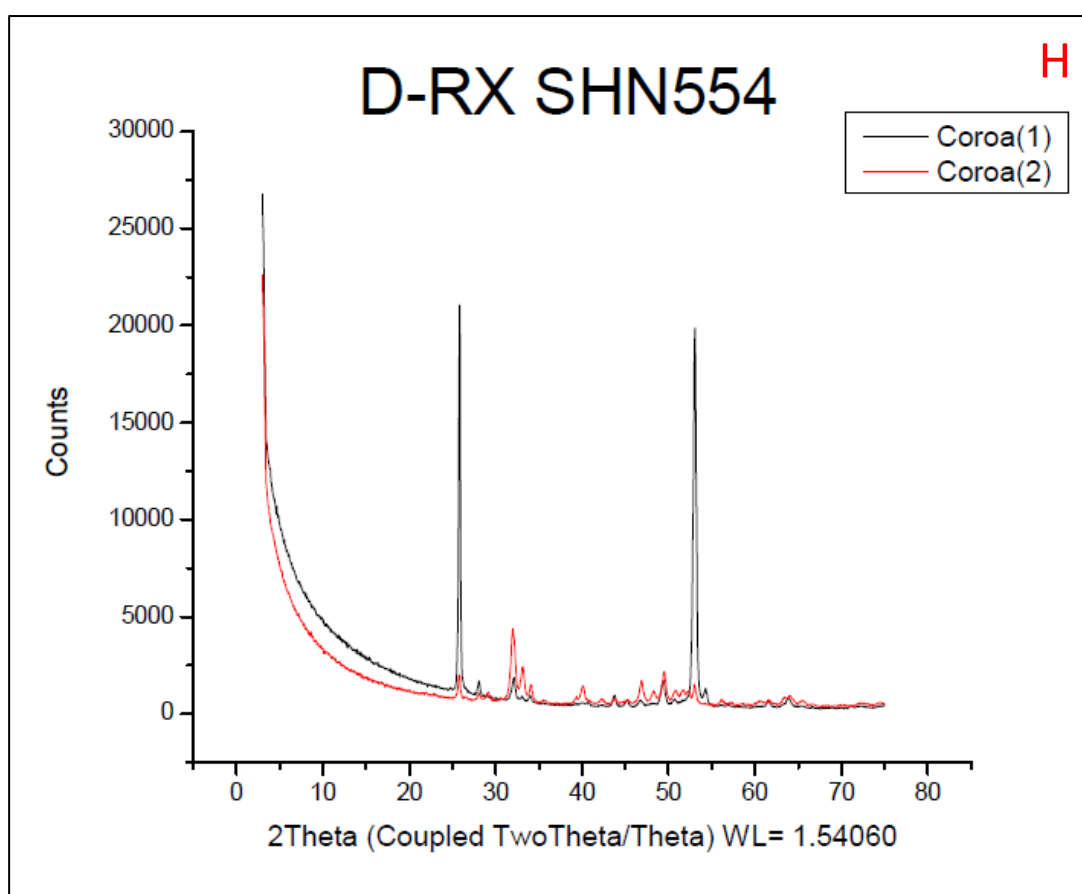
Difração de Raios-X (Gráficos A-I)











Tabelas

Fluorescência de Raios-X (Tabela I)

Amostra	Al K12	Ar K12	Ba K12	Ba L1	Ca K12	Cr K12	Cu K12	Fe K12	K K12	Mn K12	Ni K12	P K12	Pb L1	Pb M1	Pd K12	Pd L1	Rb K12	Rh K12	Rh L1	S K12	Si K12	Sr K12	Ti K12	Zn K12	Zr K12
SBB14																									
SBB14_coroa_apex_labial	1525	31628	461	9336	3619782	1784	4635	569320	20507	18731	73434	129862	8339	0	33459	1	1535	65539	75949	9575	13476	171223	10517	3714	4265
SBB14_coroa_apex_lingual	1201	39739	171	8568	2634933	1794	5338	613245	18437	30430	64257	65902	5495	0	27599	42	1014	48254	68853	4268	10265	135417	10269	2963	5247
SBB14_coroa_base_labial	2197	35495	197	12850	2669338	3123	5066	1481312	40595	30042	64320	57714	11198	0	31601	85	2530	59047	71440	6520	19208	147582	15043	6005	5489
SBB14_coroa_base_lingual	1600	35672	1	14702	3213723	5794	5515	533454	21613	26285	71873	93251	6773	0	32022	1	1072	60673	74449	14953	13990	163345	1933	8550	5683
SHN139																									
SHN139_coroa_labial	1152	30031	229	3769	4401814	392	20318	87846	7706	9104	81748	249054	26125	0	32536	1	1	63480	80894	11822	7511	202359	11802	5277	4136
SHN139_coroa_labial2	852	29705	166	3826	4397813	594	19928	88255	7885	9867	81576	249152	24883	0	31257	1	336	62695	80603	12053	7249	202879	11629	5799	3344
SHN139_coroa-raiz	3066	34977	195	12319	2642353	3881	12051	506761	76979	22771	72213	94552	19608	0	32335	1	5843	58903	76422	3467	40854	217447	34446	16507	12622
SHN143																									
SHN143_coroa_labial	1186	38109	256	7303	3663705	5168	6246	142661	8146	35107	73426	162241	5440	0	30428	1	629	55752	69479	3668	9918	131441	766	2208	4012
SHN143_coroa_lingual	3840	36608	400	17173	2919908	10051	4463	497965	48070	52036	66545	109075	7225	0	30961	1	2306	57942	70777	1994	31047	136584	4233	5083	4596
SHN144																									
SHN144_coroa_labial	159	35516	193	2855	4096767	8714	5745	103733	1070	40736	70988	208723	4228	0	31317	1	251	58023	69208	4479	3245	183944	1	2664	4312
SHN144_coroa_lingual	1188	34164	245	6878	3400434	2503	5566	134741	5293	22990	69261	169628	2697	0	32474	1	478	62936	74012	2084	9783	192694	3905	4162	4162
SHN144_raiz_labial	352	32508	1057	7768	3613654	25380	6099	130038	1	51854	74200	160826	4136	0	28911	1	856	56088	89489	8566	3656	168913	1	4049	5199
SHN517																									
SHN517_coroa_labial	2744	31684	248	9076	3902813	8468	3744	201881	21592	25205	71439	186413	5173	0	31683	1	536	62052	75915	6598	20689	128973	1	5733	3588
SHN517_coroa_lingual	415	41382	189	3932	3279063	6359	5102	82439	1964	15082	66818	126224	3613	0	29308	1	851	50424	62625	3954	3660	113849	1	2552	3856
SHN517_dentina	2018	34788	337	10821	3052079	5046	3799	201384	16913	23571	67683	134535	2359	0	25198	1	3697	47561	81563	3578	15888	135486	1270	4099	5527
SHN517_raiz_base	3631	38533	271	26076	2477164	16042	4560	503945	53068	37021	66935	59628	4509	0	26886	1	4815	53840	73020	2186	33675	140817	3690	2950	8494
SHN519																									
SHN519_coroa_lingual	1847	28681	4755	62490	3028570	7437	3179	237140	9954	18004	72065	136839	69472	0	26354	1	39597	59374	91100	6953	14319	161629	1	1478	10352
SHN519_coroa_lingual	2101	23997	4079	34196	3324995	11168	2954	410495	14633	18613	75002	170645	141214	0	27436	1	61836	66662	98201	4788	18832	146886	1	1525	17103
SHN550																									
SHN550_coroa_labial	4914	33640	222	14363	2392298	5440	10539	1405942	97257	115479	71906	60662	10764	0	37067	72	10967	63916	69819	2033	46824	192016	35281	6999	11070
SHN550_coroa_labial	1557	30239	293	6794	3892970	8927	19431	257158	11037	39637	69019	205948	18160	0	32087	1	931	68555	72747	6671	12104	362039	1	5287	10206
SHN550_coroa_lingual	2162	36880	0	21751	3342914	12506	5255	686950	44568	165612	70866	58512	6676	0	31248	71	4244	58567	69502	4615	23639	175680	5320	4499	7905
SHN550_coroa_lingual	1247	42135	200	13633	2509503	9096	12115	217394	18086	49525	63449	71262	8129	0	26326	5	1886	44675	63331	1506	12286	249873	306	8274	7610
SHN554																									
SHN554_coroa_apex	2152	31759	707	4486	3374244	1148	4973	416546	38512	34653	73473	119023	6881	0	34370	1	1007	66676	73029	3576	30720	202700	14948	4749	6694
SHN554_coroa_base	572	35070	547	8834	3136818	6649	118105	422442	1	44488	64945	110660	6278	0	29564	1	5631	55494	78645	11452	3046	197564	1	2570	11498
SHN578																									
SHN578_coroa_labial	1834	38463	480	4408	2879851	456	5802	168210	17905	16802	59871	142403	4161	0	22917	1	797	42640	73729	2702	13557	85905	7436	4712	2605
SHN578_coroa_lingual	2962	39230	280	6399	2723801	912	12326	493618	58759	40419	60338	79029	4980	0	24105	1	2507	43515	71954	2180	27898	91839	24455	7308	4079
SHN578_raiz_labial	567	38796	129	4344	2607668	3318	24432	78117	3493	2099	58313	134959	3169	0	20563	1	1672	38287	74003	3329	4285	126762	1	3929	4878
Matrizes																									
SBB14_raiz_matriz	3362	35736	213	17138	2001732	5055	8180	1683831	69210	93333	67729	14779	5987	0	29404	5	2026	56253	74164	3179	33057	113552	23900	4497	5161
SHN519_teste_matriz	4140	36803	310	2341	1445437	1672	6185	1254322	110163	114463	60237	1080	14391	0	46911	2030	26089	59123	469	46251	16441	44188	9856	11076	
SHN554_matriz_base	1922	37082	589	2282	2363101	3134	4116	748276	65304	107316	102067	4706	9530	0	48855	75	18066	63159	64953	1622	63363	25144	8045	2479	5478

