



UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
ESCOLA DE MINAS
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**PROCESSOS DE PRESERVAÇÃO DE FÓSSEIS DE
VERTEBRADOS QUATERNÁRIOS COLETADOS EM CAVERNAS
CARBONÁTICAS DE MINAS GERAIS E BAHIA**

Ingrid Fernandes

MONOGRAFIA nº 362

Ouro Preto, março de 2020

**PROCESSOS DE PRESERVAÇÃO DE FÓSSEIS DE VERTEBRADOS
QUATERNÁRIOS COLETADOS EM CAVERNAS
CARBONÁTICAS DE MINAS GERAIS E BAHIA**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO

Reitora

Prof.^a Dr.^a Cláudia Aparecida Marlière de Lima

Vice-Reitor

Prof. Dr. Hermínio Arias Nalini Júnior

Pró-Reitora de Graduação

Prof.^a Dr.^a Tânia Rossi Garbin

ESCOLA DE MINAS

Diretor

Prof. Dr. Issamu Endo

Vice-Diretor

Prof. Dr. Hernani Mota Lima

DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA

Chefe

Prof. M. Sc. Edson Tazava

MONOGRAFIA

Nº 362

**PROCESSOS DE PRESERVAÇÃO DE FÓSSEIS DE VERTEBRADOS
QUATERNÁRIOS COLETADOS EM CAVERNAS CARBONÁTICAS DE
MINAS GERAIS E BAHIA**

Ingrid Fernandes

Orientadora

Prof.^a Dr.^a Mariangela Garcia Praça Leite

Co-Orientador

M. Sc. André Gomide Vasconcelos

Monografia do Trabalho de Conclusão de curso apresentado ao Departamento de Geologia da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para avaliação da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso – TCC 402, ano 2019/02

OURO PRETO

2020

Universidade Federal de Ouro Preto – <http://www.ufop.br>
Escola de Minas - <http://www.em.ufop.br>
Departamento de Geologia - <http://www.degeo.ufop.br/>
Campus Morro do Cruzeiro s/n - Bauxita
35.400-000 Ouro Preto, Minas Gerais
Tel. (31) 3559-1600, Fax: (31) 3559-1606

Direitos de tradução e reprodução reservados.

Nenhuma parte desta publicação poderá ser gravada, armazenada em sistemas eletrônicos, fotocopiada ou reproduzida por meios mecânicos ou eletrônicos ou utilizada sem a observância das normas de direito autoral.

Revisão geral: Ingrid Fernandes

Catálogo elaborado pela Biblioteca Prof. Luciano Jacques de Moraes do
Sistema de Bibliotecas e Informação - SISBIN - Universidade Federal de Ouro Preto

F363p Fernandes, Ingrid .

Processos de preservação de fósseis de vertebrados quaternários
coletados em cavernas carbonáticas de Minas Gerais e Bahia .
[manuscrito] / Ingrid Fernandes. - 2020.

132 f.: il.: color., gráf., tab..(Série: 362)

Orientadora: Profa. Dra. Mariangela Garcia Praça Leite.

Coorientador: Dr. André Gomide Vasconcelos.

Monografia (Bacharelado). Universidade Federal de Ouro Preto.
Escola de Minas. Graduação em Engenharia Geológica .

1. Fossilização. 2. Vertebrados. 3. Cavernas. 4. Cimentação. I. Leite,
Mariangela Garcia Praça. II. Vasconcelos, André Gomide. III. Universidade
Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU 567/569:551.44

<http://www.sisbin.ufop.br>

Ficha de Aprovação

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

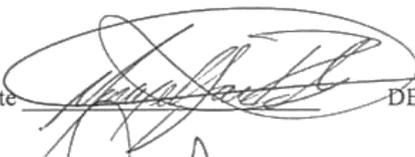
TÍTULO: Processos de preservação de fósseis de vertebrados quaternários coletados em cavernas carbonáticas de Minas Gerais e Bahia

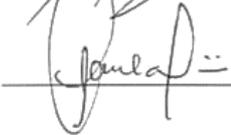
AUTORA: INGRID FERNANDES

ORIENTADOR: Prof.^a Dr.^a Mariangela Garcia Praça Leite

Aprovada em: 05 de março de 2020

BANCA EXAMINADORA:

Prof.^a Dr.^a Mariangela Garcia Praça Leite  _____ DEGEO/UFOP

Prof.^a Dr.^a Maria Paula Delicio  _____ DEGEO/UFOP

Prof.^a Dr.^a Raquel Cassino  _____ DEGEO/UFOP

Ouro Preto, 05/03/2020

Agradecimentos

Agradeço à Mariangela Garcia Praça Leite, pela paciência, atenção, por compartilhar seus saberes e por me estimular a buscar mais conhecimento.

Ao André Gomide Vasconcelos, pela dedicação.

Ao Departamento de Geologia, à Escola de Minas, à Universidade Federal de Ouro Preto, pelo ensino de excelência.

Ao Laboratório integrante da RMic. Rede de Microscopia e Microanálise de Minas Gerais – FAPEMIG.

Ao Centro de Pesquisas Professor Manoel Teixeira da Costa - CPMTC – IGC – UFMG.

Aos meus pais, Idalmo e Sulamy, pela torcida, incentivo e apoio.

À minha irmã, Jéssyca, por estar ao meu lado em todos os momentos.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	viii
SUMÁRIO	x
LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABELAS	xiv
RESUMO	xix
ABSTRACT	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 APRESENTAÇÃO	1
1.2 OBJETIVOS E METAS.....	2
1.3 JUSTIFICATIVA.....	2
2 A PRESERVAÇÃO DE FÓSSEIS EM CAVERNAS	4
2.1 OSSOS DE VERTEBRADOS	4
2.2 FÓSSEIS E SUA PRESERVAÇÃO	6
2.2.1 O que são fósseis	6
2.2.2 Tafonomia.....	7
2.3 DIAGÊNESE	8
2.3.1 Ambientes diagenéticos e seus fluidos	8
2.3.1.2 Eodiagênese.....	9
2.3.1.2 Mesodiagênese.....	10
2.3.1.3 Telodiagênese.....	10
2.3.2 Processos diagenéticos	11
2.3.3 Fossildiagênese.....	14
2.4 CAVERNAS	20
2.4.1 Gênese.....	20
2.4.2 Sedimentos em cavernas.....	21
3 MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1 COLETA E OBTENÇÃO DOS FÓSSEIS	24
3.1.1 Localização.....	24
3.1.2 Geologia.....	24
3.2 ANÁLISES PETROGRÁFICAS	25
3.3 ANÁLISES DE DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	25
3.4 ANÁLISES DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	26

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
4.1 ANÁLISE MACROSCÓPICA.....	27
4.2 ANÁLISES DE DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	29
4.3 ANÁLISES MICROSCÓPICAS.....	30
4.3.1 Processos	30
4.3.1.1 Incrustação	30
4.3.1.2 Permineralização	32
4.3.1.3 Cimentação	36
4.3.1.4 Substituição	36
4.3.2 Materiais e minerais da fossildiagênese	39
4.3.2.1 Calcita (CaCO ₃)	40
4.3.2.2 Aragonita (CaCO ₃)	40
4.3.2.3 Dolomita ((MgCaCO ₃)	40
4.3.2.4 Óxidos/hidróxidos de Fe e Mn	40
4.3.2.5 Argilominerais	41
4.3 A FOSSILDIAGÊNESE DOS RESTOS DE VERTEBRADOS ESTUDADOS.....	41
5 CONCLUSÕES.....	44
REFERÊNCIAS	45
APÊNDICE.....	51

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 2. 1** - Canais de Havers e Volkmann e esquematização do Osso Compacto e Esponjoso (traduzido de National Cancer Institute's (SEER)).5
- Figura 2. 2** - Imagem de um osso humano desmineralizado. As estruturas circulares são osteócitos com diâmetros variados (Atlas Digital de Histologia Básica 2014).. 6
- Figura 2. 3** - Esquema com os estágios entre a morte de um organismo e as diferentes formas de sua fossilização (modificado de Benton & Harper 2009).7
- Figura 2. 4** - Diagrama mostrando os campos de ocorrência de substâncias químicas típicas em sedimentos, em termos de Eh e pH (Krumbein & Garrels 1952). 17
- Figura 2. 5** - A (luz polarizada) aragonita primária acicular; B (nicóis cruzados) - aragonita laminada (seta branca); C (luz polarizada) - cimento de calcita (seta preta); D (nicóis cruzados) - várias superfícies sucessivas de crescimento e descontinuidade associadas à dissolução parcial dos cristais subjacentes; (modificado de Perrin *et al.* 2014). 22
- Figura 4. 1** - Resultado da análise de difratometria de raios X das amostras BAR-001 e TOS-006..... 29
- Figura 4. 2** - Fotomicrografias de exemplos de incrustações encontradas nas amostras analisadas. A (luz polarizada) e B (nicóis cruzados) - processo de incrustação por argilominerais e mosaico fino de calcita; amostra ESC 001; diâmetro do campo 60mm; C (luz polarizada) - processo de incrustação por mosaico fino e grosso de calcita, este na forma de cristais prismáticos inequigranulares e anédricos; amostra ESC 093; diâmetro do campo 60mm; D (nicóis cruzados) - detalhe da incrustação de calcita prismática, amostra ESC 093; diâmetro do campo 4,5mm..... 30
- Figura 4. 3** - Fotomicrografias de exemplos de incrustações encontradas nas amostras analisadas. A (luz polarizada) e B (nicóis cruzados) - processo de incrustação por argilominerais associados a óxidos/hidróxidos de ferro e manganês, incorporando extraclastos, amostra TOS 003; diâmetro do campo 6,5mm. C e D (luz polarizada) – detalhe do mosaico de calcita, amostra TOS-001 e TOS-002; diâmetro do campo 6,5mm; E (luz polarizada) e F (nicóis cruzados) – detalhe dos extraclastos da amostra TOS-008; diâmetro do campo 6,0mm..... 31
- Figura 4. 4** - A análise no MEV da incrustação na amostra, detalhe da incrustação por argilominerais associados a óxidos/hidróxidos de ferro; B difratograma do espectro 1 mostrando óxidos de ferro; C análise no MEV da incrustação na amostra, detalhe da incrustação por argilominerais associados a óxidos/hidróxidos de manganês; D difratograma do espectro 8 mostrando óxidos de manganês; amostra TOS-003. 32
- Figura 4. 5** - Fotomicrografias de exemplos de incrustações encontradas nas amostras analisadas. A (luz polarizada) e B (nicóis cruzados) – diferentes fases de incrustação, iniciando-se com a alternância de mosaico fino de calcita e óxidos/hidróxidos de Fe e finalizando com a precipitação de aragonita, diâmetro do campo 60mm; C (luz polarizada) - detalhe da precipitação aragonita acicular, diâmetro do campo 4,4mm; D fotografia com elétrons secundários mostrando a

forma acicular da aragonita; E e F análise no MEV da incrustação; difratogramas dos espectros 1, 3 e 6; amostra TBV-001..... 33

Figura 4. 6 - Fotomicrografias de exemplos de incrustações encontradas nas amostras analisadas. A (luz polarizada) e B (nicóis cruzados) – processo de incrustação com diferentes fases de precipitação. Inicia-se por uma alternância de calcita microcristalina e mosaicos finos de calcita, segue-se a precipitação de finos cristais de aragonita, a precipitação de óxidos/hidróxidos de Fe e finaliza-se com a precipitação novamente de aragonita; diâmetro do campo 60mm; C (luz polarizada) - detalhe da precipitação aragonita acicular; diâmetro do campo 4,2mm; D fotografia com elétrons secundários da aragonita mostrando a forma acicular; E difratogramas dos espectros 1, mostrando a fase de incrustação por calcita, 4 e 5 com fases de incrustação por calcita magnesianas; amostra BAR-001..... 34

Figura 4. 7 - Fotomicrografias de exemplos de permineralizações encontradas nas amostras analisadas. A (luz polarizada) e B (nicóis cruzados) - processo de permineralização por mosaico fino de calcita, com cristais inequigranulares e anédricos e por aragonita acicular (formato acicular, em leque) no interior do osso esponjoso, amostra TBV-001; diâmetro do campo 6,0mm; C (luz polarizada) e D (nicóis cruzados) - processo de permineralização por mosaico fino de calcita combinado a extraclastos, preenchendo o osso esponjoso, amostra MCL-021; diâmetro do campo 5,0mm; E (luz polarizada) e F (nicóis cruzados) - processo de permineralização por mosaico fino de calcita, com cristais equigranulares e anédricos, pelo preenchimento do sistema de Havers, no osso compacto (setas vermelhas) e no osso esponjoso; a coloração avermelhada sobre o osso se dá pela presença de óxidos/hidróxidos de ferro, amostra TOS 010; diâmetro do campo 55mm;..... 35

Figura 4. 8 - Fotomicrografias de exemplos de cimentações encontradas nas amostras analisadas. A (luz polarizada) - preenchimento de fratura por uma mistura de argilominerais e óxidos/hidróxidos de ferro, seguido por mosaico de calcita com cristais equigranulares e anédricos; diâmetro do campo 7,0mm; B análise no MEV da cimentação da fratura. Detalhe do preenchimento da fratura. Inicialmente precipitou-se uma mistura de argilominerais e óxido/hidróxido de ferro, seguidos de mosaico de calcita; D difratogramas dos espectros 7, com óxido/hidróxido de ferro e 10, com uma mistura de argilominerais e óxido/hidróxido de ferro; amostra ESC-079. 36

Figura 4. 9 - Fotomicrografias de exemplos de cimentações encontradas nas amostras analisadas. A (luz polarizada) e B (nicóis cruzados) - preenchimento de fratura por dois mosaicos, um de calcita prismática, transparente e com cor de interferência anômala (usual), seguido de outro de mineral opaco, também rico em Ca (ver figura 4.xx); amostra TOS 008; diâmetro do campo 6,5mm; C e D análise no MEV da cimentação da fratura. Reparar que tanto a calcita prismática como o mineral opaco desconhecido são ricos em Ca. A cimentação teve início com a calcita e foi finalizada com o material opaco; difratogramas dos espectros 3, com a presença de calcita, 9, com óxido de manganês e 12, acusando a presença de óxidos/hidróxidos e argilominerais; amostra TOS 008. 37

Figura 4.10 - Fotomicrografias de exemplos de substituições encontradas nas amostras analisadas. A (luz polarizada) e B (nicóis cruzados) - processo de substituição do osso por calcita, notar que a calcita extrapola os limites das estruturas permineralizadas do osso (ver Figura 4.10B, o limite tracejado em vermelho), diâmetro do campo 7,5mm; C e D análise no MEV das substituições. Linha tracejada vermelha representa o limite da estrutura óssea que foi extrapolado; difratogramas dos espectros 15, 14 e 13. Em 15 foram encontradas substâncias comuns a composição óssea. Caminhando do espectro 15 para o 14, observou-se que a quantidade de fósforo diminuiu, mesmo que, microscopicamente o ponto ainda se situa sobre o osso. Diferente dos espectros marcados em 15 e 14, o 13 mostra a composição apenas da calcita, marcando a mudança na composição do osso; amostra TOS-020.....38

Figura 4. 11 Fotomicrografias de exemplos de substituições encontradas nas amostras analisadas. A (luz polarizada) e B (nicóis cruzados) - processo de substituição do osso por calcita, notar que a calcita extrapola os limites das estruturas permineralizadas do osso, diâmetro do campo 7,0mm; C e D análise no MEV das substituições. Linha tracejada vermelha representa o limite da estrutura óssea que foi extrapolado; difratogramas dos espectros 34, 35 e 36. O espectro 34 mostra a composição da calcita, o 36 a composição da hidroxiapatita, já o 35 apresenta menos fósforo em sua composição, podendo ser considerado um local onde o osso foi substituído; amostra TOS-003.....39

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4. 1 - Tabela com o código da amostra, material, fossilização e locais de coleta	27
Tabela 4. 2 – Resultado da análise de difratometria de raios X das amostras.	29
Tabela 4. 3 - Comparação dos processos fossildiagnéticos observados macroscopicamente e microscopicamente.	42

Resumo

Fossildiagênese é o conjunto de processos pelos quais se conservam os restos e/ou vestígios orgânicos incorporados nos sedimentos. No caso de fósseis de vertebrados coletados em cavernas carbonáticas há, basicamente, cinco processos que atuam na preservação das partes duras dos organismos: substituição, permineralização, incrustação, impressões e moldes. Esses processos são geralmente identificados com base em análises macroscópicas visando contribuir para pesquisas de bioestratigrafia, taxonomia, paleoecologia e preservação ambiental. São, porém, poucos os trabalhos paleontológicos que utilizam análises de detalhe para um melhor entendimento dos processos de fossilização. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo principal analisar as feições diagenéticas em fósseis de vertebrados quaternários encontrados em diferentes cavernas calcáreas de Minas Gerais e Bahia. Para tal, foram confeccionadas 31 lâminas de fósseis para avaliação sob microscópio óptico, das quais seis foram analisadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) acoplado a um EDS (Energy- dispersive X-ray spectroscopy) e 12 amostras encaminhadas para a difratometria de raios-X. As análises permitiram a caracterização de seis processos eodiagenéticos, dois físicos (fraturamento e infiltração mecânica de sedimentos - grãos de tamanho silte e argila) e quatro químicos (permineralização, incrustação, substituição e cimentação). Esses processos compartilharam materiais/minerais que incluíram: calcita, calcita magnesiana, aragonita, óxidos/hidróxidos de ferro e/ou manganês e argilominerais. A incrustação foi, sem dúvida, o processo mais interessante, com a sobreposição de camadas com diferentes espessuras, muitas vezes se repetindo. Algumas dessas camadas, em especial as calcáreas, semelhante ao que ocorre na formação de espeleotemas, parecem refletir as variações paleoclimáticas enfrentadas pelos restos dos vertebrados durante sua estada na caverna. Enquanto a precipitação de aragonita e de óxidos/hidróxidos de ferro e manganês representariam tempos mais secos, a calcita e a calcita magnesiana estariam vinculadas aos períodos mais úmidos. Os resultados obtidos demonstraram que estudos, como o presente, permitem entender melhor o conjunto de alterações químicas e físicas sofridas pelos restos dos organismos durante sua fossilização em cavernas. Com isso, é possível avaliar de forma mais segura o grau de preservação do material encontrado, dando maiores subsídios aos trabalhos paleontológicos.

Palavras chave: Fossildiagênese, Vertebrados, Cavernas Carbonáticas, Minas Gerais, Bahia, Substituição, Permineralização, Incrustação, Cimentação

Abstract

Fossildiagenese comprises a set of processes by which organic remains and/or traces incorporated in the sediments are preserved. Vertebrate fossils collected in carbonate caves are preserved, basically, by five processes: replacement, permineralization, incrustation, impressions and molds. These processes are usually identified based on macroscopic analyzes, in order to contribute to research on biostratigraphy, taxonomy, paleoecology and environmental preservation. Few paleontological works use detailed analysis for a better understanding of fossilization processes. In this context, this work aimed to analyze the diagenetic features in fossils of quaternary vertebrates found in different limestone caves in Minas Gerais and Bahia. To this end, 31 slides of fossils were made for evaluation under an optical microscope, six of which were analyzed in a Scanning Electron Microscope (SEM) coupled to an EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) and 12 samples sent for X ray diffraction analysis. The analyzes allowed the characterization of six eodiagenetic processes, two physical (billing and mechanical infiltration of sediments - silt and clay size grains) and four chemicals (permineralization, incrustation, substitution and cementation). These processes shared materials/minerals that included: calcite, magnesian calcite, aragonite, iron and/or manganese oxides/hydroxides and clay minerals. Incrustation was undoubtedly the most interesting process. Different overlapping layers with different thicknesses, often repeating themselves. Some of these layers, especially those of limestones, seemed to be developed in a similar way to the formation of speleothems, reflecting the paleoclimatic variations faced by the remains of vertebrates during their stay in the cave. While the precipitation of aragonite and iron and manganese oxides/hydroxides would represent drier times, calcite and magnesian calcite would be linked to the wetter periods. The results obtained showed that studies, like the present one, allow a better understanding of the set of chemical and physical changes suffered by the remains of organisms during their fossilization in caves. With this, it is possible to evaluate more safely the degree of preservation of the material, giving greater subsidies to paleontological works.

Keywords: Fossildiagenesis, Vertebrates, Carbonatic Caves, Minas Gerais, Bahia, Substitution, Permineralization, Incrustation, Cementation

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

Fossilização é o conjunto de processos pelos quais se conservam os restos e/ou vestígios orgânicos incorporados nos sedimentos. Inúmeros são os tipos de fossilização que podem propiciar a preservação das partes duras (ex. ossos e conchas) e das partes moles (ex. músculos e pele) dos organismos (Carvalho 2000). Embora esses conceitos estejam amplamente difundidos na literatura, até a bem pouco tempo, a maior parte das observações a respeito desses processos era obtida a partir de análises macroscópicas. Como quase todos estes estudos realizados em ambientes cavernícolas, são focados na causa da morte do ser vivo, na forma que foi depositado na caverna e todos os demais processos bioestratigráficos que podem ter afetado a qualidade dos ossos, há uma carência de estudos voltados para a outra etapa dos processos tafonômicos, que é a fossilização (Behrensmeyer & Kidwell 1985)

Apesar do estudo de restos de organismos e da paleontologia, propriamente dita, existirem há séculos, estudos microscópicos detalhados de restos de vertebrados não são comuns. Como a preservação *post mortem* dos diferentes organismos depende de inúmeros processos, muitos deles complexos (Fernández-Jalvo *et al.* 2010), apenas as análises macroscópicas podem não ser suficientes para determinar o tipo e o grau de preservação de determinado fóssil. Isso é especialmente verdade para restos de tecidos esqueléticos, especificamente aqueles feitos de colágeno mineralizado (ossos, por exemplo), que é transformado após deposição por um conjunto de processos, durante a chamada fossilização. No caso de fósseis de vertebrados coletados em cavernas carbonáticas, basicamente, há cinco processos que atuam na preservação das partes duras dos organismos: substituição, permineralização, incrustação, impressões e moldes (Lund 1836, Cartelle 1994, Vasconcelos *et al.* 2018). Embora mais rara, também pode ocorrer a preservação de tecidos moles dos organismos, como músculos, ou até mesmo fezes e pelo, que podem sofrer processos de mumificação (Prothero 2010).

Por suas peculiaridades, o ambiente cavernícola carbonático é único e apresenta condições ambientais exclusivas que favorecem a preservação excepcional dos fósseis (Jass & George 2010). A umidade e temperatura específicas, a restrição de carniceiros e decompositores nesses ambientes, além de incorporação e aprisionamento de sedimentos e minerais nesses ambientes condicionam um cenário propício para a preservação de restos de vertebrados (Gillieson 1996). A quantidade de água presente no interior da caverna é um agente importante para a conservação dos fósseis e/ou alterações dos tecidos mineralizados (Hedges & Millard 1995). Sua percolação nos restos de organismos é controlada pela presença de poros nas amostras. No caso dos restos de vertebrados, após a perda de tecidos moles e formação de espaços vazios, ocorre a infiltração da água no interior do osso, proporcionando alterações

fossildiagnéticas. À medida que a água corre através do osso, elementos são retirados, podendo este sofrer dissolução parcial ou até desaparecer completamente do registro fóssil (Heckel *et al.* 2016). O aquecimento do conjunto também compromete a longevidade do material. O aumento da temperatura pode deixar os tecidos ósseos mais suscetíveis à degradação por fungos (Piepenbrink 1986); pode levar a perda do colágeno (Ortner *et al.* 1972; VonEndt & Ortner 1984) e ocasionar a diminuição da densidade do osso gerando rachaduras, e assim, permitir a entrada de material exógeno alterando a estrutura mineral (Smith *et al.* 2007). Todos esses fatores vão permitir ou não a preservação de restos de organismos. Muitas das vezes, as transformações são tão sutis, que permanecem dúvidas se houve ou não fossilização. Assim, apenas análises macroscópicas podem não ser suficientes para se responder a essa pergunta.

1.2 OBJETIVOS E METAS

Objetivo geral deste trabalho foi descrever, analisar, interpretar e comparar dados mineralógicos e feições diagenéticas preservadas em fósseis de mamíferos quaternários coletados em cavernas carbonáticas situadas em Minas Gerais e Bahia.

Para tal, os seguintes objetivos específicos foram perseguidos:

- Identificar os minerais que constituem os fósseis (macro e microscopicamente);
- Descrever e identificar os processos responsáveis pela preservação dos fósseis (macro e microscopicamente);

1.3 JUSTIFICATIVA

A carência de estudos que envolvem a descrição dos processos de fossilização em cavernas pode limitar as interpretações tafonômicas sobre um determinado depósito fossilífero. Esse fato pode gerar conclusões equivocadas sobre a história de formação do jazigo, assim como a sequência dos processos envolvidos e o seu tempo de formação (Avilla *et al.* 2007).

Além desses problemas no campo científico, especificamente para o Brasil, a interpretação incorreta de fósseis coletados em cavernas pode comprometer estudos técnicos relacionados a relatórios de impacto ambiental (Knapp 2009). Para a confecção desses relatórios, os restos fossilizados encontrados em cavernas são analisados apenas macroscopicamente e como muitas vezes seu estado de preservação é precário, eles são assinalados como fósseis a partir apenas de suas características gerais, como coloração e peso (Behrensmeyer & Kidwell 1985). Ou seja, parte-se do princípio de que todo fóssil, necessariamente, deve ter passado por processos diagenéticos que de alguma forma tenham alterado suas características macroscópicas. No entanto, resultados preliminares apontam que, mesmo

que o osso se apresente macroscopicamente alterado, quando sua microestrutura é analisada, ele se apresenta inalterado (Padian 2013).

Na área técnica, um dos maiores problemas está relacionado à valoração das cavernas quanto ao seu potencial paleontológico (Lund 1836). Grande parte dos estudos ambientais exige a descrição dos fósseis encontrados nas cavernas. Porém, para isso, o responsável utiliza-se de sua experiência para afirmar que o material aparenta ter sido fossilizado, sem muitas das vezes, ter certeza se este realmente sofreu alterações devido à ação de minerais. Com isso, conclusões precipitadas podem ser tomadas a partir de interpretações incorretas.

Desta forma, o melhor entendimento dos processos diagenéticos em escala microscópica terá grande utilidade prática tanto no campo científico quanto no técnico. Os resultados vão indicar, por exemplo quais são e como os minerais podem afetar a qualidade do registro fóssil. Além disso, esses estudos taxonômicos também podem ter implicações paleoecológicas e paleoclimáticas.

CAPÍTULO 2

A PRESERVAÇÃO DE FÓSSEIS EM CAVERNAS

2.1 OSSOS DE VERTEBRADOS

Vertebrados são animais do filo *chordata*, subfilo *Vertebrata*. O termo vertebrado é derivado da palavra vértebra, ossos dispostos em série para formar a coluna vertebral e que junto com a medula espinhal são características marcantes deste subfilo. Além da maioria dos representantes deste subfilo possuir vértebras, que têm como uma das principais funções a sustentação do organismo, um vertebrado é caracterizado pelas presenças do crânio e de sistemas muscular e nervoso central bem desenvolvidos (Pough *et al.* 2004). Esse subfilo compreende os peixes, anfíbios, répteis, aves e mamíferos (Harper 2019).

É importante destacar que os primeiros vertebrados não possuíam coluna vertebral (Pough *et al.* 1999). Atualmente, alguns fósseis da Fauna de Chenjiang (Cambriano – 525 Ma) são considerados como vertebrados. Assim como os conodontes também do final do Cambriano são considerados vertebrados. (Briggs *et al.* 1994). Os primeiros registros fósseis de vertebrados são do Ordoviciano (peixes), tendo se tornado comuns no Devoniano e desde então sofreram uma grande irradiação. Além das águas, esses animais ocupam o ambiente terrestre e aéreo e são um dos grupos mais bem-sucedidos na história da Terra (Flohr & Breull 1975). Atualmente, existem mais de 63.000 espécies de vertebrados, que vivem na maioria dos habitats da Terra, desde as regiões polares até o Equador, podendo variar de 0,1g até 160.000Kg (Pough *et al.* 1999).

A história evolutiva dos vertebrados é bem conhecida graças aos seus tecidos mineralizados (ossos), que possibilitam uma melhor preservação nas camadas rochosas em relação aos tecidos moles (Benton & Harper 2009). Eles ocorrem no esqueleto dos vertebrados e sua rigidez se deve a presença de minerais, como íons (fosfato e o cálcio que formam a estrutura da hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) e, também, em menor quantidade, magnésio, potássio e sódio. Além da parte inorgânica (50% do peso da matriz), o osso também é formado por matéria orgânica (fibras de colágeno) (Martin *et al.* 1998). Além disso, o osso é altamente vascularizado (canais de Volkman e canais de Havers), fato que permite a circulação sanguínea durante sua vida (Florencio-Silva *et al.* 2015) e ajuda nos processos de preservação após sua morte.

Os dois tipos mais comuns de tecido ósseo encontrados em mamíferos são o osso compacto e o esponjoso (Ortner & Turner-Walker 2003 – Figura 2.1), que aparecem juntos na maioria dos ossos dos vertebrados (Junqueira & Carneiro 2004). O primeiro, o chamado de osso compacto, não apresenta cavidades visíveis e possui pouco espaço medular. É composto por dois conjuntos de canais que são percorridos por nervos e vasos sanguíneos. Os canais de Volkmann, são canais microscópicos, que

começam na superfície externa ou interna do osso, possuem uma trajetória transversal, não apresentam lamelas concêntricas e fazem a ligação entre os canais de Havers, sendo perpendiculares a estes. Já os canais de Havers percorrem o osso no sentido de seu eixo axial, apresentam várias lamelas concêntricas, que formam juntamente com o canal o chamado sistema de Havers (Figuras 2.1 e 2.2). As lamelas são formadas por substâncias intercelulares e células ósseas (osteócitos). O segundo tipo de tecido ósseo apresenta espaços amplos formados por trabéculas, que dão um aspecto poroso ao tecido; essa parte do osso tem a forma de uma grade com cavidades visíveis e intercomunicantes, chamada de osso esponjoso ou reticulado.

O tecido ósseo esponjoso é encontrado nas extremidades dos ossos e nos ossos longos adultos. Outros lugares comuns são vértebras e ossos relativamente planos da pelve e do crânio. O osso compacto compõe o eixo de ossos longos e forma uma fina camada ao redor de ossos irregulares e nos limites dos ossos longos (Ortner & Turner-Walker 2003).

Osso Compacto e Osso Esponjoso

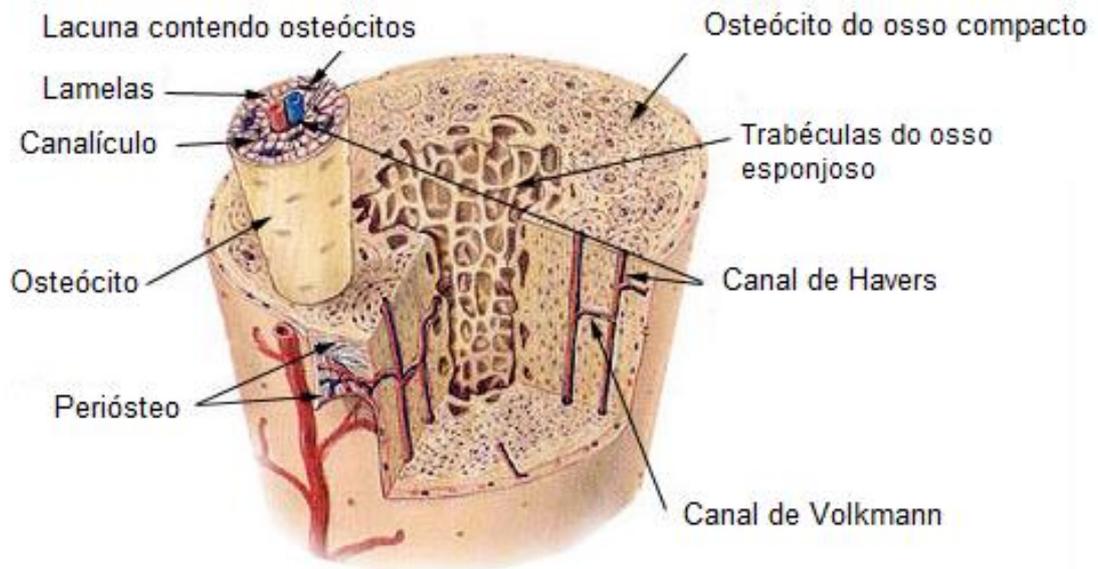


Figura 2. 1 - Canais de Havers e Volkmann e esquematização do Osso Compacto e Esponjoso (traduzido de National Cancer Institute's (SEER)).

Martin *et al.* (1998) mostraram que alguns mamíferos não apresentam osteócitos em sua estrutura, como alguns animais menores do que gatos domésticos. Observaram também que ossos compostos com osteócitos apresentam uma capacidade inferior de suportar o estresse biomecânico, porém, eles são mais resistentes ao microfraturamento. Aparentemente, os ossos com essa característica podem estar ligados não só ao tamanho, mas também à longevidade de diferentes espécies. A renovação

contínua dos tecidos ósseos é um mecanismo para manter a força e integridade estrutural dos ossos ao longo da vida de grandes animais (Johnson 2000).

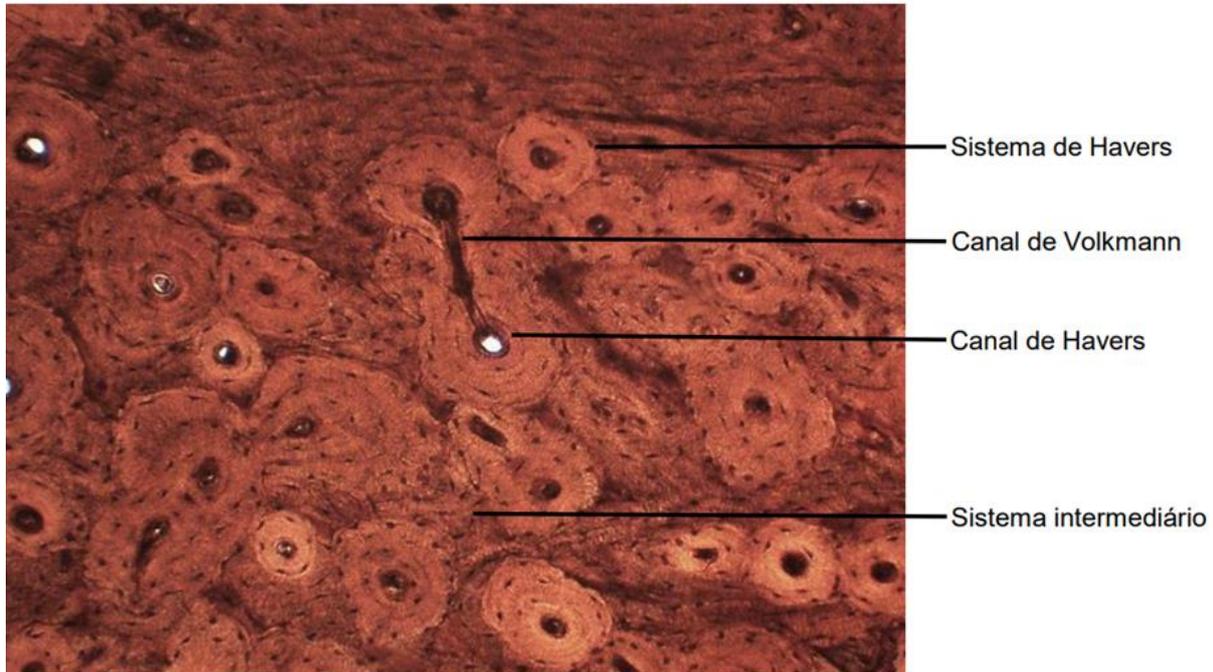


Figura 2.2 - Imagem de um osso humano desmineralizado. As estruturas circulares são osteócitos com diâmetros variados (Atlas Digital de Histologia Básica 2014).

2.2 FÓSSEIS E SUA PRESERVAÇÃO

2.2.1 O que são fósseis

De acordo com as abordagens da Paleontologia contemporânea, a definição de fóssil, deve contemplar todas as variações naturais, são elas: classificação biológica do organismo que produziu o resto ou vestígio, nas idades em que os esqueletos são formados, nas composições químicas (originais e alteradas) próprias, ou na influência antrópica na conservação de restos biológicos. Para que todos os restos de organismos e vestígios sejam considerados objetos de estudo pela paleontologia, a definição deve ser minimamente restritiva (Tomassi & Almeida 2011). Já as estruturas que se parecem com fósseis, mas não o são, são chamadas de *pseudofósseis*. Exemplo dessas estruturas são os dendritos.

Os fósseis podem se preservar de diferentes modos, sendo divididos em restos e vestígios (Harper 2019). Os restos representam partes do corpo dos organismos preservadas, já os vestígios são estruturas biogênicas relacionadas à morfologia ou ao comportamento do organismo. Quando os organismos não se preservam, mas deixaram algum indício de sua existência, estes classificam-se como vestígios. Assim, moldes de conchas, impressões de folhas, pegadas, pistas, tubos de anelídeos ou crustáceos quando preservados em rochas, são considerados vestígios fósseis (Cassab 2004). A partir de

um vestígio, é possível se inferir qual organismo o originou, qual sua estrutura externa ou interna ou ainda seu modo de vida.

2.2.2 Tafonomia

A tafonomia é uma das disciplinas da paleontologia (do grego *tafos* = sepultamento + *nomos* = leis), que estuda “a transição (em todos os detalhes) dos restos de um organismo da biosfera para a litosfera” (como definido pelo paleontólogo russo I.A. Efremov). Grosso modo, pode-se dividir a tafonomia em duas etapas ou estágios (Fernández-López & Fernández-Jalvo 2002): a inicial, mais curta, que compreende o intervalo entre a morte do organismo e seu soterramento, chamada de Bioestratinomia; e outra subsequente, mais longa, denominada de Diagenese dos Fósseis ou Fossilização, que inclui as alterações desde a deposição até as transformações derivadas do metamorfismo ou intemperismo (Figura 2.3).

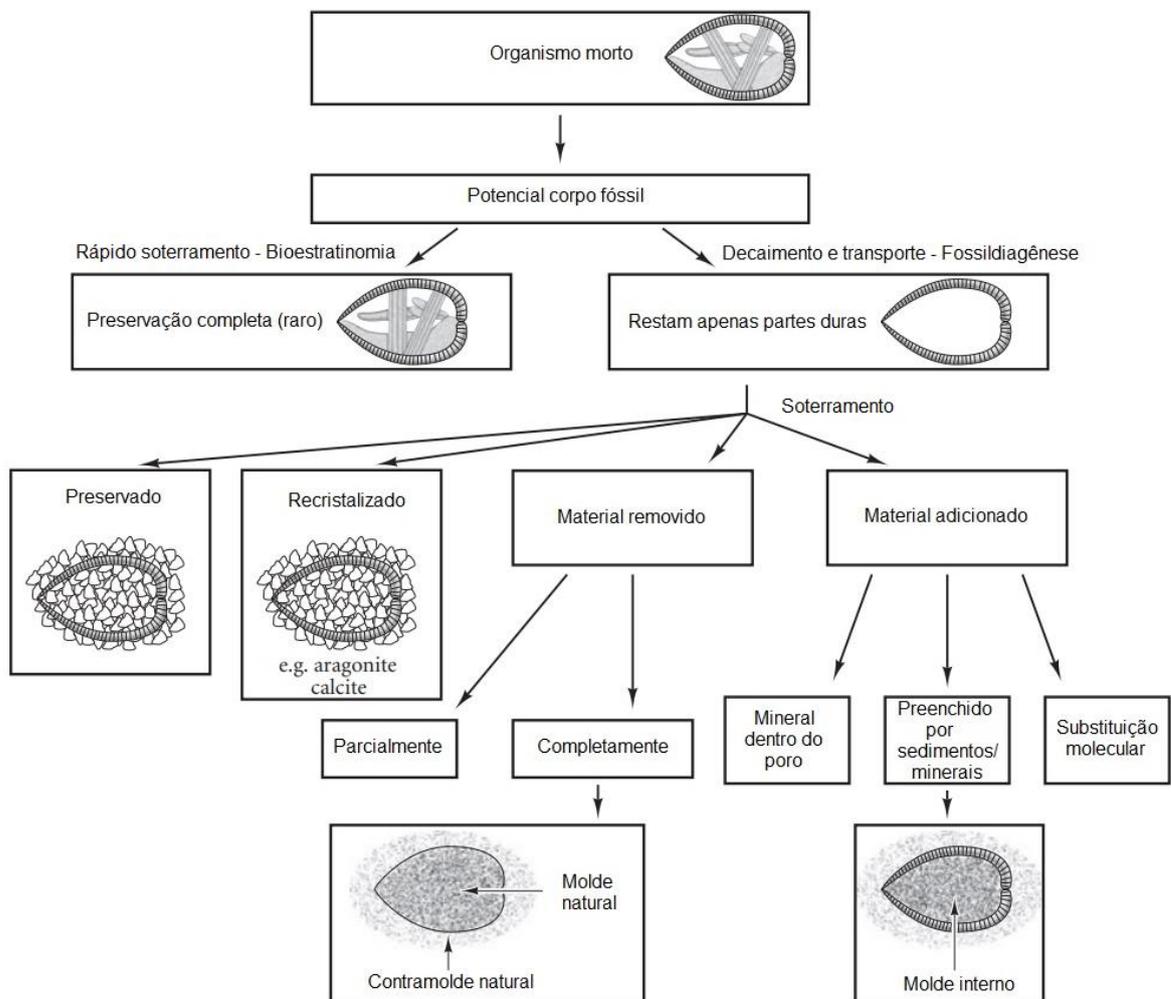


Figura 2.3 - Esquema com os estágios entre a morte de um organismo e as diferentes formas de sua fossilização (modificado de Benton & Harper 2009).

2.3 DIAGÊNESE

Entende-se por diagênese o conjunto de todos os processos (físicos, químicos e biológicos) que tem lugar desde a deposição dos sedimentos até a transformação final da rocha sedimentar, quer seja pelo metamorfismo ou intemperismo (Wilson & Pollard 2002). Como os estudos que envolvem a diagênese de rochas sedimentares abrangem um amplo espaço temporal, desde depósitos recentes até sedimentos totalmente litificados, independente de sua evolução, entre esses extremos os processos diagenéticos não se apresentam em uma ordem específica, ou seja, não existe uma sequência única de eventos, já que as transformações dependem da história de sedimentação, soterramento e subsidência dos sedimentos, distribuição das permoporosidades, composição de fluídos, *etc.* (Berner 1980). Em função disso, as mudanças diagenéticas não são lineares através do tempo.

O material depositado busca entrar em equilíbrio com os fluidos circundantes e, por isso, tende a interagir com estes, provocando reações químicas (Burley *et al.* 1985). A água intersticial pode conter sólidos dissolvidos e gases quimicamente ativos ou oferecer condições de pH e Eh favoráveis a reações químicas. Os valores de pH e Eh, para um dado conjunto de temperatura e pressão, controlam o grau em que organismos biológicos podem participar da diagênese (Baas-Becking *et al.* 1960). Agrupando os fatores como Eh, pH, temperatura, pressão, ação de bactérias, substâncias dissolvidas, dentre outros, são definidos os condicionantes de atuação dos processos diagenéticos (Blatt *et al.* 1980).

2.3.1 Ambientes diagenéticos e seus fluidos

Choquette e Pray (1970) propuseram a divisão de três estágios principais para a ocorrência da diagênese: eodiagênese, onde atuam todos os processos que ocorrem sob a influência direta de fluidos associados aos ambientes deposicionais, próximo à superfície de sedimentação, em temperaturas e pressões baixas (entre 30°C e 70°C); mesodiagênese, durante o pós-soterramento, com o fluido intersticial isolado da influência da superfície onde ocorrem reações envolvendo águas de formação química diferenciada sob condições de soterramento mais efetivo e temperaturas e pressões relativamente mais elevadas e onde os grãos, matrizes e cimentos são submetidos às novas condições, tornam-se instáveis e buscando novo equilíbrio, se transformam; e telodiagênese, que engloba os processos após uma inversão tectônica, com o soerguimento das rochas sedimentares e nova exposição destas às condições superficiais.

Durante a diagênese, diversas características texturais podem mudar e correções devem ser aplicadas na reconstrução das condições originais de deposição das propriedades observadas. Entre as características que podem ser alteradas durante a diagênese estão o tamanho de partícula (alterado pela compactação e por cimentações e dissoluções), a esfericidade (modificada pela compactação e por cimentações e dissoluções), o arredondamento (remodelado pela compactação e por cimentações e dissoluções), a textura da superfície dos grãos (transformada pelas diferentes reações químicas) e a

orientação das partículas (alterada pela compactação). A porosidade e permeabilidade também podem ser modificadas, o que vai controlar a efetividade de processos subsequentes (Krumbein 1942).

2.3.1.1 Eodiagênese

A eodiagênese começa assim que o sedimento é depositado e está relacionada com a proximidade sedimento/superfície. Os processos são o resultado de combinações de mudanças de pH, Eh, saturação de íons e pressão de CO₂, em relação ao equilíbrio termodinâmico (temperaturas entre +50°C e -50°C e pressão atmosférica). Os processos incluem a infiltração de água meteórica, fluxo de água, bioturbação e atividade microbiana. Todos esses processos tendem a ocorrer logo após a deposição e podem resultar em cimentação e litificação generalizada do sedimento primário, além de uma redistribuição das porosidades primárias (presentes quando da deposição). A profundidade, temperatura, pressão litostática efetiva, composição de fluidos e composição mineral são fatores influentes para processos eodiagenéticos, mas a profundidade de soterramento é um dos fatores principais para o controle desses eventos (Morad *et al.* 2000). Em pequenas profundidades, processos microbianos podem ter papel fundamental nas transformações químicas, especialmente em ambientes carbonáticos (Worden & Burley 2003).

Durante períodos de sedimentação reduzida, grãos, matrizes e cimentos podem interagir com águas intersticiais (Dowey *et al.* 2017, Wooldridge *et al.* 2017, Daneshvar & Worden 2017). A composição dos fluidos percolantes é um pouco mais relevante para os carbonatos do que os sedimentos siliciclásticos, porque os minerais carbonatados tendem a ser mais solúveis e a ter taxas de dissolução e precipitação mais rápidas do que os silicatos (Choquette & Pray 1970). O tempo decorrido também desempenha um papel importante, uma vez que a maioria das reações diagenéticas são controladas cineticamente. Assim, as rochas expostas a temperaturas mais baixas por períodos mais longos podem ter características semelhantes a rochas mais jovens sujeitas a temperaturas mais elevadas (Worden & Burley, 2003).

Os processos eodiagenéticos condicionam o comportamento do sedimento/rocha sedimentar nos demais estágios diagenéticos (Ehrenberg *et al.* 2009). Isto porque a eodiagênese pode levar a uma obstrução total ou parcial dos poros devido à cimentação (por exemplo, pela calcita) e pode levar à alteração (substituição) de componentes destrutivos instáveis ou até mesmo à sua dissolução (aragonita, feldspatos, sílica, etc), modificando substancialmente a permoporosidade (Berner 1980). O crescimento precoce de cimentos, mesmo em pequena quantidade, pode inibir a compactação ou ser amplamente disseminado e obliterar totalmente a porosidade. Os principais minerais de cimentação de poros e substituição que se desenvolvem durante a eodiagênese de arenitos e carbonatos são a calcita, dolomita, siderita, pirita, óxido de ferro, gipsita, caulinita, glauconita e sílica amorfa (Morad *et al.* 2012). A eodiagênese dos carbonatos é dominada pelo crescimento de calcita e dolomita (Tucker & Wright 1990).

Os processos eodiagenéticos são os principais responsáveis pela fossilização em ambientes cavernícolas (Karkanis & Kyparissi-Apostolika 1999; Karkanis 2000) já que determinam a existência e a magnitude dos processos posteriores (Fernández *et al.* 2010).

2.3.1.2 Mesodiagênese

Processos mesodiagenéticos dependem do caráter primário do sedimento quanto da combinação de processos eodiagenéticos que foram impostos aos sedimentos e minerais primários dominantes (Morad *et al.* 2000). A mesodiagênese é conhecida como diagênese de soterramento e os processos ocorrem em sedimentos que foram separados das águas com influência atmosférica (Choquette & Pray 1970).

Na maioria dos sedimentos, a temperatura e a pressão são os fatores mais importante na diferenciação entre a eodiagênese e a mesodiagênese, uma vez que poucas reações químicas ocorrem em superfície. Nessas regiões podem ocorrer reações como dissolução da calcita e em menor proporção de feldspato, cimentação de quartzo, crescimento de dolomita e de tecidos orgânicos devido a ação de dióxido de carbono (Choquette & Pray 1970).

A dissolução de constituintes instáveis (grãos e cimento), a partir da reação com fluidos intersticiais subsaturados a uma ou mais fases minerais presentes, tem como resultado a porosidade secundária (Bjørlykke 1989). Esse tipo de porosidade pode formar-se a qualquer momento durante a história diagenética de uma rocha: a) antes do soterramento, sob a influência do ambiente deposicional, eodiagênese; b) a qualquer profundidade de soterramento acima da zona de metamorfismo, mesodiagênese; e c) durante a telodiagênese (Schmidt & McDonald 1979). O maior volume de porosidade é gerado, principalmente, pela dissolução de constituintes carbonáticos de origem autóctone e alóctone. A porosidade secundária pode ser gerada também, por faturamento de grãos e rochas (Hayes 1979).

Basicamente, a mesodiagênese compreende a continuação dos processos eodiagenéticos, que são dependentes do aumento da temperatura e pressão e do ambiente para sua ocorrência. A formação da porosidade secundária, compactação química, crescimento secundário de quartzo e cloritização influenciam na intensidade de transmissão de fluidos no sistema e, conseqüentemente, as transformações que nele ocorrem (Schmidt & McDonald 1979).

2.3.1.3 Telodiagênese

Ocorre quando sucessões sedimentares passam por uma inversão geotectônica da bacia sedimentar e há a conseqüente exposição de rochas sedimentares após um soerguimento (Choquette & Pray 1970; Abdel-Wahab & Turner 1991). O caso mais extremo da telodiagênese é quando a sobrecarga de um determinado conjunto de rochas sedimentares é totalmente erodida, de modo que essas rochas

passam a ficar expostas às águas superficiais. Nessas circunstâncias, os processos da telodiagênese são de difícil separação dos do intemperismo (Worden & Burley 2003). Alguns autores consideram como processos telodiagenéticos apenas os ocorridos durante o soerguimento, outros já tratam a telodiagênese e o intemperismo como semelhantes (Worden *et al.* 2012). O domínio da telodiagênese em rochas não fraturadas e de baixa permeabilidade pode se estender a não mais que alguns metros abaixo da superfície (Armitage *et al.* 2016).

A telodiagênese inclui os processos de oxidação de fases reduzidas, como pirita, minerais de argila e carbonatos; dissolução ou alteração de minerais pelas águas subterrâneas de baixo pH incluindo alteração de feldspato em minerais de caulinita e dissolução de carbonatos e sulfatos (Neuzil, 2003). Durante os primeiros estágios de elevação, antes que as rochas sedimentares cheguem à superfície da Terra, é possível que outros processos comecem a alterar a mineralogia da rocha. A dedolomitização pode ocorrer em carbonatos e esse é um processo pelo qual a dolomita é substituída pela calcita durante a elevação (Jacobson *et al.* 2010).

Há também consequências físicas de elevação e remoção de sobrecarga, como o aparecimento de fraturas, que por sua vez contribuem para a entrada de mais fluidos (Neuzil 2003).

São os processos telodiagenéticos os responsáveis pela formação e alteração das cavernas, sendo especialmente efetivos no caso de cavernas calcárias (Worden *et al.* 2012).

2.3.2 Processos diagenéticos

Uma ampla variedade de alterações diagenéticas pode ser observada como resultado de mudanças nos diferentes estágios da diagênese:

- a) *Infiltração mecânica de argilas*: esse processo é derivado de episódios de grande variação no volume de água em ambientes aluviais de regiões áridas ou semiáridas, como enxurradas episódicas (Walker *et al.* 1978). Nesses eventos, a argila é introduzida em sedimentos mais grossos e porosos, previamente depositados. Assim, a infiltração mecânica de argilas ocorre através da migração de águas ricas em argilominerais que, percolando a zona vadosa deixada pelo rebaixamento do lençol freático nos longos períodos de estiagem, depositam argilominerais na forma de cutículas sobre os grãos, obliterando os poros primários (Crone 1975).
- b) *Compactação mecânica*: compactação de sedimentos é marcada por uma redução do volume total de vazios em relação à porosidade original causada pelo esmagamento ou rearranjo de grãos ou por a criação de porosidades secundárias na forma de fraturas. A compactação ocorre quando são exercidas forças pelo aumento de cargas litostáticas, posteriores à deposição. A magnitude da compactação depende da porosidade, do teor de água, do tamanho e forma das partículas, além das taxas de subsidência e soterramento da bacia sedimentar (Füchtbauer 1967).

- c) *Cimentação*: é uma das mais comuns mudanças diagenéticas. Ocorre quando os interstícios entre os grãos são ocupados por minerais precipitados, estáveis nas novas condições físico-químicas e de saturação (Suguio 2003). O material pode ser derivado da própria rocha ou trazido em solução. Dentre os diferentes tipos de cimentações, destacam-se:
- Carbonatos: de acordo com Folk (1974), aragonita, siderita, calcita e dolomita estão entre os cimentos mais comuns de rochas sedimentares. A precipitação inorgânica de cimento carbonático, a partir de fluidos intersticiais, depende da temperatura, pressão, pH, P_{CO_2} , e das concentrações iônicas. Em geral, os carbonatos se precipitam em condições de pH alcalino, independentemente da temperatura (Berner 1971). A precipitação de siderita ocorre quando a presença de ferro é abundante (Suguio 2003).
 - Silicosos: o mais comum e estável dos cimentos é o quartzo, mas quartzo microcristalino, opala (sílica amorfa hidratada) e calcedônia (sílica microcristalina) também são encontrados. Com o aumento de temperatura e pressão, o cimento de opala pode ser recristalizado para calcedônia e quartzo microcristalino. A sílica é encontrada nos fluidos intersticiais na forma de ácido silícico (H_4SiO_4), sua solubilidade não é influenciada pelo pH na faixa de 2-9, dissolvendo acima desse valor. Pode-se estimar o valor de Eh durante a cimentação silicosa pela inclusão da matéria orgânica (condição redutora) ou de hematita vermelha (condição oxidante - Suguio 2003). A velocidade de precipitação de sílica é extremamente lenta e, por isso, a cimentação silicosa é mais rara em sedimentos recentes (Krauskopf 1956).
 - Sulfatos: são cimentos associados a regiões com águas marinhas e/ou salobras, submetidas a condições climáticas mais secas, com elevada evaporação. A anidrita ($CaSO_4$), a barita ($BaSO_4$) e a gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) são os cimentos encontrados com maior frequência (Baas-Becking *et al.* 1960).
 - Óxidos/hidróxido de Fe e /ou Mn:
 - (1) Óxidos de ferro: Os íons Fe^{+2} podem ser transportados através de líquidos intersticiais redutores e levemente ácidos. Em situações de elevada concentração de enxofre e ferro, a precipitação de pirita (sulfeto de ferro) ocorre em ambiente redutor e a de óxidos ou hidróxidos em ambientes oxidantes (Baas-Becking *et al.* 1960). A hematita pode ser formada em qualquer condição climática, porém em climas quentes e secos sua produção é favorecida. O ambiente mais propício contém pouca água, vegetação escassa e água subterrânea alcalina. Nessas condições, o Eh e o pH do ambiente intersticial, na zona vadosa, são favoráveis à formação e preservação da hematita (Walker 1967). A presença de halos ou cutículas indicam que a hematita foi formada após a deposição do sedimento. Os halos consistem em concentrações de cristais minúsculos de hematita, que formam um cimento adjacente aos grãos, ou são anexados a superfícies de grãos vizinhos, podendo causar manchas (Walker 1967). Halos de

hematita podem cercar grãos detríticos portadores de ferro e gerar alterações “*in situ*” pela desidratação de hidróxidos férricos. Esses hidróxidos geralmente incluem goethita (FeO-OH) ou limonita (Van Houten 1973). Berner (1969) mostrou que a goethita é instável em relação à hematita e, na ausência de água ou em temperatura elevada, desidrata rapidamente tendo como produto hematita e água. A formação de hematita foi descrita por Walker (1967) e Walker *et al.* (1978) durante o estudo de *red beds* e o impulso para esse mecanismo é a alteração de silicatos ferromagnesianos por águas subterrâneas oxigenadas durante o soterramento.

- (2) Óxido de manganês (pirolusita): a precipitação de manganês ocorre a partir de uma sequência de estágios, que se inicia com o fornecimento do metal por uma ou várias fontes, transporte e precipitação (as concentrações são influenciadas por processos diagenéticos - Roy 1997, 2006). Em ambientes anóxicos, de águas profundas, o Mn^{2+} fica dissolvido. Apenas quando há mudança no potencial redox em condições próximas das encontrados na atmosfera, inicia-se a precipitação. Os íons de manganês encontram dificuldade de transporte em condições de alta oxigenação (Buhn & Stainstreet 1997). Por efeito do clima e ácidos orgânicos, o manganês é fixado na água. Após o transporte, as soluções ricas em manganês começam a reagir e formar minerais de manganês, geralmente óxidos e hidróxidos (Calvert & Pedersen 1996; Roy 1997).

d) *Substituição*: é um processo pelo qual um novo mineral se precipita e toma o lugar de outro, sem alterar sua forma externa. Entre os efeitos diagenéticos específicos que envolvem a substituição estão a silicificação, a dolomitização, e a piritização (Suguio 2003). Vale ressaltar que a calcedônia ocorre comumente na substituição de madeira e ossos (Suguio 2003).

Um mineral tem composição química definida, mas não necessariamente fixa (Klein & Dutrow 2008). Os fatores que controlam a intensidade de substituições que podem ocorrer em qualquer estrutura são: a) o tamanho dos íons e o tamanho dos interstícios nos quais eles substituem: geralmente, os íons do mesmo tamanho podem substituir um ao outro, mas se forem diferentes, pode não caber no interstício e comprometer a substituição. Se as cargas forem as mesmas, a estrutura permanece neutra, se não, as substituições continuam até que a estrutura entre em equilíbrio; b) temperatura e a pressão na qual a substituição ocorre: o aumento da temperatura ocasiona maior a taxa de substituição e maior abertura dos espaços cristalográficos, e a pressão pode alterar o tamanho dos interstícios e dos íons, resultando em substituições diferentes das que podem ocorrer em baixas pressões (Deer 1992).

A terminologia para pseudomorfo é “*substituto do original*”, ou seja, quando um mineral é substituído por outro. Geralmente, a forma original do mineral permanece inalterada, mas a cor, a dureza e outras propriedades mudam para as do mineral substituto (Unesp 2020).

- e) *Recristalização*: de acordo com Folk (1965), a recristalização envolve mudanças na orientação dos cristais, textura, nos tamanhos e formas sem alteração da composição mineralógica. Durante a recristalização, devido ao aumento de temperatura e pressão durante a diagênese, é comum que cristais menores, mal formados, tendam a dar origem a cristais maiores, cuja estrutura é mais bem desenvolvida. Destaca-se a recristalização da aragonita para calcita.
- f) *Dissolução*: esse processo ocorre devido à percolação de soluções subsaturadas em determinados elementos (Suguio 2003). Grãos e cimentos que se encontram em desequilíbrio com as condições físico-químicas dos fluidos intersticiais são dissolvidos, dando origem às porosidades secundárias (Choquette & Pray 1970).

2.3.3 Fossildiagênese

Segundo Fernández-López & Fernández-Jalvo (2002), o termo "Fossildiagênese" foi proposto por Müller na década de 1950, para definir o conjunto de processos que atuam sobre o conteúdo fossilífero de sedimentos/rochas sedimentares. Por definição, a fossildiagênese têm início após o sepultamento final do organismo ou suas partes.

O registro de informações paleontológicas geralmente é alterado por processos diagenéticos pós-deposicionais, que podem ser físicos, biológicos ou químicos (Courty 1989). Como a diagênese reflete a busca intensa de equilíbrio do sedimento com o meio, seu entendimento é fundamental para se interpretar os processos responsáveis pela preservação de fósseis (Weiner *et al.* 1993). Os fósseis podem ser preservados através de diferentes processos (Cassab 2004), são eles:

SUBSTITUIÇÃO

O processo em que a concha, dente, osso ou tecido se dissolve liberando os elementos presentes em sua composição e, a partir deles, há uma transformação parcial ou total para outro mineral (Cassab 2004). As substituições mais comuns são por: calcita, sílica, pirita, fosfatos e dolomita.

PERMINERALIZAÇÃO

E o processo mais comum em vertebrados fósseis (Silva 2001; Santos *et al.* 2001). A permineralização ocorre quando substâncias minerais, como cálcio e a sílica, que são capazes de serem carregados pela água, penetram e são precipitadas em cavidades existentes nos restos soterrados, por exemplo, poros e canais. Acredita-se que a permineralização ocorra muito cedo, logo após a deposição, o que permite que estruturas muito delicadas possam ser preservadas. Como o processo de permineralização diminui os espaços vazios primários, levando progressivamente à fossilização do espécime, aumenta a chance de sua preservação.

Os minerais precipitados podem ser compostos por elementos químicos oriundos do próprio local ou trazidos por fluidos (Benton & Harper 2009).

INCRUSTAÇÃO

A dissolução de sedimentos e rochas com a produção de íons em solução e sua posterior precipitação sobre restos de organismos, tem como resultado a incrustação (Medeiros 2010). No caso de ossos, a crosta formada serve como uma camada protetora, que isola a amostra de processos destrutivos (Cartelle 1994, Medeiros 2010). A incrustação ocorre quando substâncias minerais se precipitam na superfície de restos de animais ou de plantas, podendo revestí-los completa ou parcialmente. É comum em animais que morreram no interior de cavernas, a partir de gotejamento de água, tornando habitual a precipitação de minerais pertencentes à rocha de formação, como carbonatos, pirita e sílica (Cassab 2004). Quando os minerais aderem à superfície dos restos de organismos, sedimentos soltos podem ser incorporados à incrustação, colando-se efetivamente em uma massa sólida. Além da calcita, o mineral mais comum em incrustações, cimentos compostos por óxidos e hidróxidos de Fe e Mn também podem ser encontrados incrustando fósseis (Maignien 1966, Tomassini *et al.* 2015). O Fe e Mn refletem condições alcalinas e oxidantes do ambiente de preservação durante períodos de seca (Tomassini *et al.* 2015).

MUMIFICAÇÃO

É um dos tipos mais raros processos de fossilização, ocorrendo em ambientes áridos e quentes ou frios (Tomassi & Almeida 2011). Após a morte do organismo, nestes locais ocorrem eventos como a desidratação, congelamento ou solidificação com o acréscimo de substâncias impermeáveis, que possibilitam a conservação de suas partes duras e moles (Cassab 2004).

MOLDAGEM E CONTRAMOLDAGEM

A moldagem é um tipo de fossilização em que os restos de organismos (incluindo partes duras), após o soterramento, marcam os sedimentos com seus formatos e, posteriormente, sofrem dissolução, deixando o espaço vazio. Quando esses espaços vazios gerados pela dissolução são preenchidos por sedimentos e/ou minerais e consolidados, ocorre a contramoldagem (Cassab 2004).

2.3.3.1 Fatores controladores da fossildiagênese

Após a morte do organismo, partes de seu endo ou exoesqueleto podem ser desagregadas e depositadas. Os elementos químicos que as compõem podem interagir com o meio e ocasionar transformações químicas e/ou texturais (Karkanis 2000). Essas mudanças são facilitadas pela degradação dos tecidos moles e pela atividade biológica (Cobaugh *et al.* 2015). A ação combinada de processos físicos, químicos e biológicos que atuam no ambiente deposicional tem como resultado a fossilização ou não de um organismo. As partes mais duras, ricas em carbonatos, fosfatos ou silicatos têm maiores chances de preservação.

Vários fatores estão associados ao processo de fossilização e vão definir o potencial de preservação dos organismos (Fernández-López & Fernández-Jalvo 2002). Dentre eles destacam-se o tipo de organismo, seu modo de vida, as taxas de sedimentação e os fatores ambientais (Rolfe & Brett 1969).

ÁGUA E SALINIDADE

A água presente no ambiente de sepultamento dos restos dos organismos pode ser considerada um dos principais fatores para o controle da sua modificação e preservação. Foram classificados, por Hedges & Millard (1995), três condições hidrológicas que influenciam nos processos de conservação de fósseis, sendo eles, difusivo, de recarga e de regime de fluxo. Os regimes difusos são caracterizados por pouca movimentação do líquido ou mudança na quantidade de água do ambiente. Os regimes de recarga são observados onde ocorrem subsequentes ciclos de umedecimento e secagem. Já o regime de fluxo ocorre quando a água, saturada ou não em íons, flui através do solo ou como drenagem livre. Ambientes com o regime de drenagem livre são os mais prejudiciais aos tecidos, enquanto ambientes difusivos tendem a produzir menores quantidades de alterações diagenéticas (Fernández-Jalvo *et al.* 2010; Hedges & Millard, 1995).

A água contribui significativamente com a distribuição de elementos pela extensão de ossos, combinando dissolução, precipitação e substituição, numa transformação contínua da composição mineral óssea e tornando-a mais próxima do equilíbrio com o ambiente do soterramento (Lambert *et al.* 1985; Müller & Reiche 2011; Trueman *et al.* 2004). Um fóssil, em geral, possui maior porosidade do que um osso fresco e, por isso, dispõe de uma maior capacidade de adsorver água e em uma maior velocidade, por isso, apresenta uma taxa de dessecção mais elevada (Turner-Walker 1993). A alternância do material entre seco e molhado combinada com a taxa em que a água se move para dentro e através do material determina a manutenção ou destruição de tecidos mineralizados. Os minerais são lixiviados pela água que flui através do osso e a taxa de remoção é controlada pelo pH, Eh e saturação/volume de água circulante (Klont *et al.* 1991).

TEMPERATURA

Dentre as condições ambientais que desempenham um papel fundamental na preservação das propriedades contidas nos ossos, destaca-se a temperatura (Poinar 2003). Como a temperatura de determinado local é, de uma maneira geral, função de sua latitude, nos trópicos, os restos se degradam muito mais rápido do que em zonas temperadas, onde por sua vez, os fósseis se degradam com maior velocidade do que aqueles próximos aos polos (Hackett 1981).

No caso de vertebrados, a destruição de componentes ósseos, como o colágeno, ocorre como resultado do aumento da temperatura (Ortner *et al.* 1972). Como o aquecimento do ambiente pode facilitar transformações na estrutura dos restos de organismos, isso deixa os tecidos ósseos mais suscetíveis à degradação fúngica, por exemplo (Kendall *et al.* 2017). Por isto, cavernas preservam restos

de organismos de forma mais eficaz, já que têm temperaturas baixas e estáveis durante todo ano (Karkanas 2000).

Eh E pH

Os potenciais de oxiredução (Eh) e o potencial Hidrogeniônico (pH) são importantes fatores para a delimitação de campos de estabilidade de sedimentos e restos de organismos. É importante lembrar que Eh e pH são variáveis dependentes, respondendo às reações biológicas e químicas que estão ocorrendo no meio (Rolfe & Brett 1969). Por outro lado, as espécies minerais presentes em um fóssil e/ou em seus sedimentos circundantes podem ajudar a reconstituir as condições de Eh-pH existentes quando de suas transformações (Krumbein & Garrels 1952 – Figura 2.4).

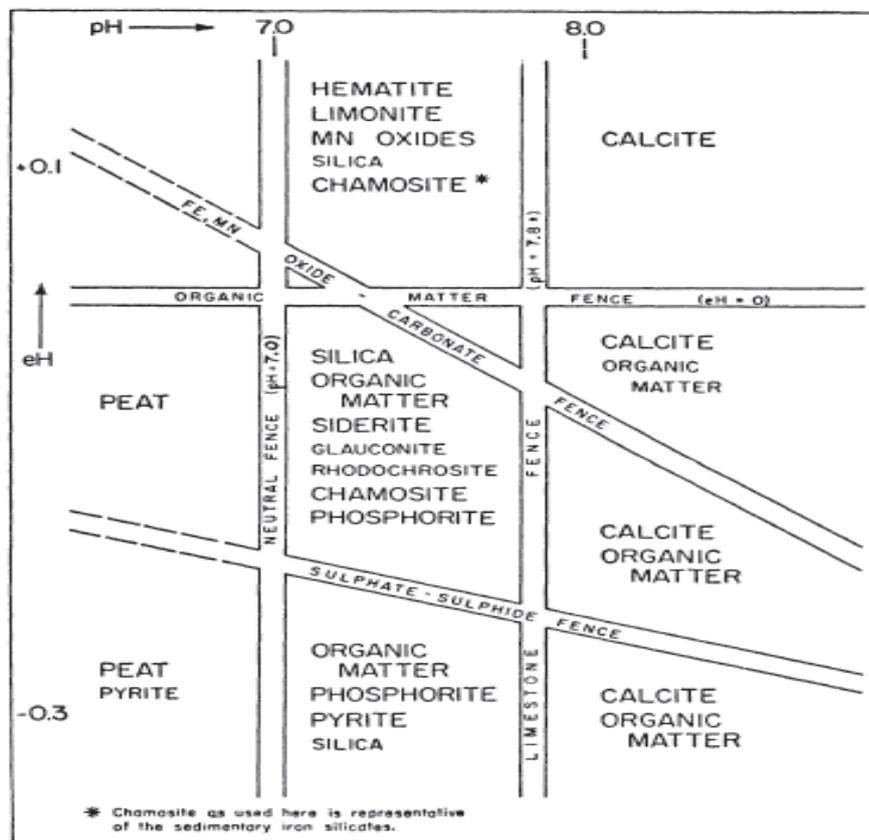


Figura 2. 4 - Diagrama mostrando os campos de ocorrência de substâncias químicas típicas em sedimentos, em termos de Eh e pH (Krumbein & Garrels 1952).

O acesso ao oxigênio (Eh) pode controlar a conservação das amostras. Na presença de oxigênio (ambiente aeróbio com Eh positivo), ocorre uma rápida decomposição e o conteúdo orgânico é amplamente destruído, mesmo o partes mais resistentes. Assim, ossos enterrados em maiores profundidades (maior temperatura e ambiente anóxico) tendem a se conservar por mais tempo do que aqueles em depositados em ambientes mais rasos (Hackett 1981).

O pH da água em uma caverna é, grosso modo, controlado pela concentração de CO₂ dissolvido. Geralmente, essa água possui pH neutro a alcalino (pH 7–8,5). Quanto mais CO₂ dissolvido, menor é o

pH (Krauskopf 1979). O conteúdo de CO₂ aumenta quando a água passa por uma cobertura de solo rica em materiais orgânicos acima da caverna, ou quando a temperatura diminui (Palmer 1991). Ambientes ácidos tendem a contribuir mais para a bioerosão e a dissolução do material fossilífero (Kendall *et al.* 2017); em contrapartida, o ambiente alcalino é capaz de proteger a apatita óssea da dissolução (Bollongino *et al.* 2008).

ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO

Organismos com partes duras têm mais probabilidade de serem preservados como fósseis do que aqueles sem. No caso dos ossos, a quantidade de colágeno e sua degradação têm participação determinante em sua preservação. A degradação química e a perda de colágeno podem ser identificadas com o aumento porosidade em muitos fósseis (Turner-Walker & Syversen 2002). Portanto, colágeno e minerais existentes nos ossos são mutuamente protetores, levando à sobrevivência a longo prazo de tecidos mineralizados no ambiente de soterramento. A interrupção dessas associações torna o tecido ósseo mais suscetível à diagênese (Turner-Walker 2008).

Juntamente com a destruição do colágeno, condições tafonômicas, intempéricas ou estruturais relacionadas a densidade podem ocasionar fraturas nos fragmentos ósseos. Ossos menos densos são mais propensos a fraturar ao longo do tempo (Lyman 2014), e estruturas fraturadas proporcionam perda de colágeno mais rápida do que as não fraturadas (Boaks *et al.* 2014; Trueman *et al.* 2004). Ossos fraturados permitem a entrada de materiais, alterando drasticamente estrutura mineral (Smith *et al.* 2007) e provocando alterações diagenéticas (Collins *et al.* 2002).

A natureza e a velocidade das alterações post-mortem são influenciadas pela porosidade presente nos tecidos mineralizados. Isto porque o diâmetro e conectividade dos poros determinam a facilidade com que água percola o osso (Hedges & Millard 1995). Verificou-se que a porosidade óssea varia consideravelmente durante a fossildiagênese entre diferentes espécies de vertebrados (Figueiredo *et al.* 2010). O aumento da porosidade em um osso decorre da destruição de tecido mole nos vasos sanguíneos e células ósseas. Após perda dos tecidos moles, a presença de canalículos permite a infiltração da água, juntamente com íons e microrganismos associados, independente da direção do fluxo de água dentro do sedimento (Kendall *et al.* 2017).

A porosidade induz o tipo e a escala da alteração diagenética. Do contrário, se a porosidade aumentar, as expectativas de sobrevivência das amostras são severamente diminuídas. A estrutura óssea pode desaparecer com o aumento da atividade da água através do osso.

2.3.3.2 Preservação de ossos de vertebrados

A conservação dos restos de vertebrados melhora consideravelmente quando eles são rapidamente isolados dos processos superficiais. Qualquer carcaça exposta na superfície está sujeita às

ações dos predadores, animais decompositores e microorganismos. Tecidos vivos como colágeno, DNA, entre outros, são decompostos rapidamente, fazendo com que o esqueleto desarticule e ossos individuais fiquem sujeitos ao intemperismo e outras ações destrutivas (Behrensmeyer 1991).

Behrensmeyer (1978) propôs a existência de cinco estágios subsequentes, derivados de diferentes conjuntos de processos físicos, químicos e biológicos, que ocorreriam com ossos de vertebrados e definiriam seu potencial de preservação:

- a) Estágio 0: geralmente os ossos apresentam restos de tecidos nas cavidades, de ligamentos e músculos recobrando a superfície do osso e não apresentam rachaduras nem lascas.
- b) Estágio 1: gordura, pele e outros tecidos podem estar ausentes. Ossos começam a apresentar rachaduras, normalmente paralelas a estrutura fibrosa. As superfícies articuladas e ossos podem apresentar rachaduras.
- c) Estágio 2: pequenos pedaços de ligamentos, cartilagem e pele podem estar presentes. Camadas mais superficiais do osso começam a soltar lascas associadas a rachaduras. No limite do osso e ao longo das rachaduras essas lascas podem se soltar. Lascas começam a se formar em porções mais profundas, até atingirem a parte mais superficial do osso.
- d) Estágio 3: tecidos moles são raros nesse estágio. As transformações não ultrapassam os primeiros 1,0 – 1,5 mm da superfície do osso e as fibras ósseas ainda se encontram firmemente ligadas umas às outras. A superfície óssea é caracterizada por pedaços alterados, homogêneos e ásperos de osso compacto, resultando numa superfície fibrosa. Nesses fragmentos, todas as camadas externas e concêntricas de osso foram removidas gradualmente e toda a superfície do osso assume essa característica
- e) Estágio 4: a superfície do osso apresenta uma textura fibrosa, ocorrem grandes e pequenas lascas que podem se soltar quando o osso é movido e até as cavidades mais internas já se encontram alteradas.
- f) Estágio 5: ocorre a desintegração do osso no local com grandes lascas se soltando e sendo facilmente quebradas quando movidas. Pode ser difícil a identificação da forma natural do osso.

Ossos expostos à superfície são rapidamente destruídos, a menos que algum processo, como soterramento, ocorra para protegê-los da degradação. Mesmo assim, isso pode ser insuficiente, pois a água meteórica, a ação de raízes de plantas e outros organismos do solo, pode levar à sua destruição (Gordon & Buikstra 1981).

A sobrevivência de restos de vertebrados no registro fóssil não depende apenas da preservação dos ossos em si, mas também na preservação dos sedimentos em que os ossos são incorporados (Simms 1994). Ambientes marinhos, fluviais e lacustres integram um sistema erosivo, pela erosão marinha, alteração do nível de base ou pela erosão superficial terrestre. Os processos erosivos podem destruir completa ou parcialmente o registro fossilífero de uma determinada camada sedimentar.

2.4 CAVERNAS

2.4.1 Gênese

Caverna é toda cavidade natural formada por rochas com dimensões que permitem a entrada do homem ou de animais. As cavernas podem se desenvolver de diferentes formas, horizontais (galerias) ou verticais (salões) e são formadas por variadas rochas que podem ser sedimentares (na maioria das vezes), ígneas ou metamórficas (Bicalho 2003). Cavernas são ambientes complexos, influenciados pela litologia, drenagem local, configuração interna, atividade animal e humana (Goldberg & Sherwood 2006). Cada caverna possui um modo exclusivo de formação e influências ambientais, podendo formar um ecossistema endêmico. Diversos processos geológicos como transformações tectônicas, processos químicos, físicos, biológicos e atmosféricos podem influenciar na geração de uma caverna. A presença de planos de fraturas, falhas e estratificação facilita a entrada da água no interior das rochas colaborando com o processo de dissolução dos minerais existentes.

No caso de cavernas carbonáticas, o processo mais frequente de formação é o de karstificação, basicamente dissolução do carbonato, que dá origem a paisagens chamadas karstes. A maioria das águas percolantes nessas cavernas não se encontra em equilíbrio termodinâmico com a rocha carbonática de origem (Drake 1983). Daí que, a água da chuva ou de rios promove a dissolução de rochas solúveis (calcário, mármore e dolomitos). O processo contínuo da passagem de água pelos planos de fraturas e/ou porosidades pode levar ao alargamento das aberturas pré-existent, formando as cavernas (White 2002). São chamadas de cavernas secas aquelas em que toda a água que fez parte da sua formação já a abandonou. A umidade presente em algumas cavernas secas pode ser explicada pela infiltração de água em seu exterior (solo, superfície). Já as cavernas úmidas têm cursos de água em seu interior e elas podem ser inundadas ou não.

A combinação da água meteórica ou de rios com dióxido de carbono (CO_2) oriundo da atmosfera ou do solo (matéria orgânica e raízes) resulta no processo de karstificação ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$). O resultado desse processo é a solução de ácido carbônico (H_2CO_3) no ambiente, tornando a água ácida (Baas-Becking *et al.* 1960); um pH ácido facilita a dissolução dos minerais que formam estas rochas, dando origem a porosidades de tamanhos variados (Suguio 2003). Esses processos são contínuos e não são interrompidos depois da formação da caverna, sendo suas intensidades governadas pela variação climática anual (índices pluviométricos), podendo comprometer a durabilidade e resistência da caverna (Pohl 1955).

Águas oriundas de gotejamentos são supersaturadas em carbonatos enquanto de inundações são insaturadas. O fluxo de água vertical (teto e paredes) em cavernas tendem a se equilibrar com o dióxido de carbono e as pressões parciais do solo superficial, enquanto as águas em movimento lateral (tempestades e aquíferos) apresentam menor saturação em dióxido de carbono do que o fluxo de água

vertical (Thraikill 1968). Como o movimento da água meteórica em aquíferos de cavernas é, em geral, rápido impedindo que ela se torne saturada em carbonatos, quando as duas águas se misturam, as diferentes proporções de dióxido de carbono promovem a dissolução do carbonato (White & Schimidt 1966).

2.4.2 Sedimentos em cavernas

As cavernas podem acumular sedimentos e o registro estratigráfico de muitos processos pós deposicionais. Os materiais acumulados são úteis para a interpretação de acontecimentos e reconstrução de processos deposicionais (Springer 2012), auxiliando no entendimento da evolução do clima e da paisagem (Pickering *et al.* 2007). Os sedimentos acumulados no interior de cavernas podem ser classificados em primários ou secundários, sendo clásticos ou químicos (Springer 2012):

- Os sedimentos clásticos primários são derivados da quebra de paredes e teto das cavernas (sedimento autóctone), os secundários são clastos carregados do exterior por processos como deposição fluvial, atividade eólica e movimentos de massa para o interior da caverna (alóctone). As principais fontes de sedimentos são fluxos que transportam os sedimentos oriundos de solos e resíduos de intemperismo da superfície que são lançados em cavernas através de entradas e fraturas existentes (Bosch & White 2004).
- Os sedimentos químicos primários são chamados de espeleotemas (estalagmites, estalactites e outras rochas). Eles são precipitados a partir do gotejamento de fluidos supersaturados na superfície da caverna.

Um espeleotema é um depósito mineral secundário formado em cavernas (Moore 1952). Esse nome é dado a partir da forma, aparência e morfologia da estrutura no interior da caverna e não em função de sua composição. Existem 38 tipos de espeleotemas, classificados com base em suas morfologia e cristalografia. Estes podem se formar com a entrada de água corrente; gotejamento; inundações; água infiltrada; e condensação (Hill & Forti 1997). Os principais tipos de espeleotemas são formados a partir do gotejamento, sendo estes classificados como estalactites e estalagmites (Winge 2001).

Os minerais mais comuns encontrados em cavernas são a calcita (CaCO_3) e aragonita (CaCO_3 - polimorfo da calcita, com hábito comumente semelhante a agulhas), e esse grupo compreende aproximadamente 95% de todos os depósitos minerais em cavernas (Shaw 1992). Holland *et al.* (1964) classificaram a evolução química da água de cavernas calcáreas envolvida na formação espeleotemas em três estágios: (1) captação de CO_2 pela água da chuva e formação do ácido carbônico; (2) dissolução da rocha carbonática, o ácido carbônico dissolve sedimentos e rochas carbonáticas; e (3) precipitação de carbonato, reação do CO_2 com o ar e reduzida evaporação, formando os espeleotemas.

Os minerais originados a partir da precipitação de carbonatos, que formam espeleotemas, possuem diferentes características relacionadas à textura, estrutura e composição. A evaporação,

liberação de dióxido de carbono e a quantidade de magnésio em solução determinam as espécies minerais de carbonatos que podem se precipitar. Em alguns tipos de estalactites e estalagmites, podem aparecer diferentes minerais e texturas (Perrin *et al.* 2014), como a aragonita acicular (Figura 2.5A), aragonita primária laminada (Figura 2.5B), cimento de calcita (mosaico) (Figura 2.5C), cristais romboédricos de calcita, superfície de crescimento e descontinuidades e dissolução (Figura 2.5D).

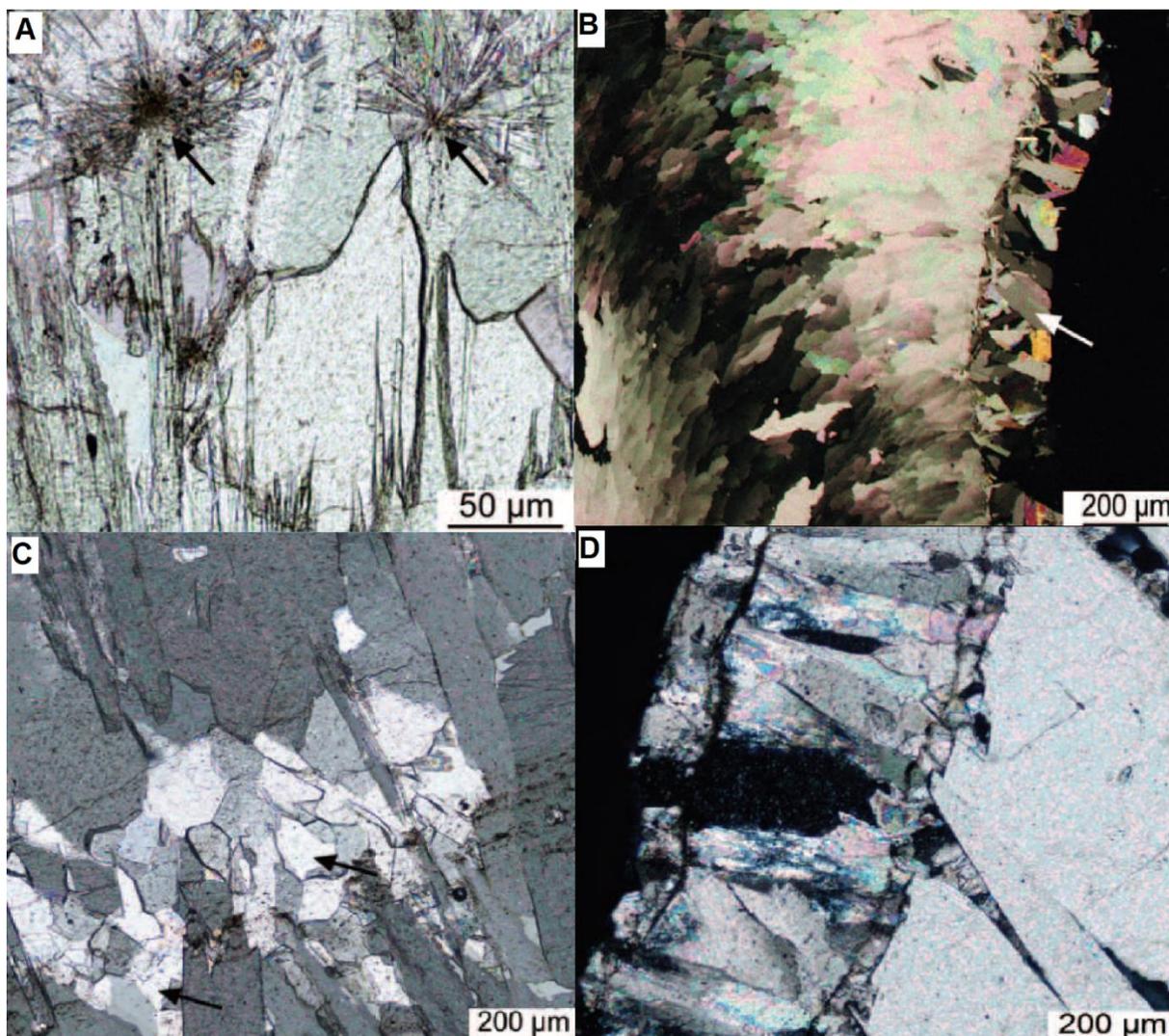


Figura 2.5 Análises microscópicas realizadas em espeleotemas - A (luz polarizada) aragonita primária acicular; B (nicóis cruzados) - aragonita laminada (seta branca); C (luz polarizada) - cimento de calcita (seta preta); D (nicóis cruzados) - várias superfícies sucessivas de crescimento e descontinuidade associadas à dissolução parcial dos cristais subjacentes; (modificado de Perrin *et al.* 2014).

Segundo Shaw (1992), durante a precipitação de espeleotemas, a água que penetra à caverna (rica em Mg) libera o dióxido de carbono e provoca a precipitação da calcita. Ao precipitar-se o carbonato como calcita, o íon magnésio supera a quantidade do íon de cálcio (relação Mg/Ca aumenta). Assim, ocorre primeiramente a precipitação da calcita (Figura 2.6) e, subseqüentemente, a precipitação de carbonatos enriquecidos com magnésio (Mg-calcita, dolomita), depois a aragonita (razão Mg/Ca > 2,9) e, finalmente, a hidromagnesita (razão Mg/Ca > 16). Estudos realizados em áreas cársticas

mostraram que o Mg^{2+} se comporta como um potencial inibidor da precipitação de calcita (Cabrol 1978, Gonzales & Lohmann 1988).

Na maioria dos casos, as transições de calcita e aragonita nos espeleotemas parecem estar relacionadas a mudanças ambientais e climáticas, uma vez que a redução do fluxo de água que alimenta o espeleotema favorece o aumento da razão Mg/Ca (Cabrol 1978, Gonzales & Lohmann 1988, Frisia *et al.* 2002). Quando aragonita e calcita se alternam no mesmo espeleotema, a aragonita é comumente considerada um indicador de paleoaridez (Spötl *et al.* 2002, Csoma *et al.* 2000). Huang *et al.* (2001) mostraram que a precipitação da calcita ocorre preferencialmente durante períodos úmidos. Estes períodos são marcados em espeleotemas pela presença do elemento P, na forma de fosfato, cuja concentração aumenta em períodos de maior vazão do sistema (Goldberg & Nathan 1975). A transformação de aragonita em calcita, descrita em cavernas, resulta em dois principais produtos: calcita colunar e mosaico de calcita (Spötl *et al.* 2002, Ortega *et al.* 2005). Em alguns casos, a transformação preserva a estrutura precursora dos cristais, impossibilitando a diferenciação visual entre a calcita e a aragonita (Perrin *et al.* 2014). Esse processo é chamado de neomorfismo e é reconhecido quando o polimorfo instável (aragonita) se transforma no estável (calcita) e preserva a textura original (Folk 1965). Além disso, em períodos de menor evaporação (condições mais úmidas) existe uma maior tendência de ocorrerem transformações de aragonita para calcita (Spötl *et al.* 2002, Csoma *et al.* 2000).

Como a precipitação e formação de carbonatos como incrustações em fósseis dependem das mesmas condições físico-químicas responsáveis pelo desenvolvimento de espeleotemas, cabe indagar se estes apresentariam características semelhantes e poderiam ser correlacionados.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 COLETA E OBTENÇÃO DOS FÓSSEIS

Parte dos fósseis utilizados deste trabalho foi coletada e preparada para as análises no decorrer do ano de 2018. Eles foram coletados em cavidades naturais de diferentes localidades nos estados de Minas Gerais e Bahia. Também foram adquiridos em coleções científicas/didáticas, a saber: do Museu de História Natural e Jardim Botânico (UFMG) e do Departamento de Geologia (IGC/UFMG).

Todos os 31 fósseis passaram por análise macroscópica, durante a qual foram descritos os processos de fossilização passíveis de identificação a olho nu ou com o auxílio de uma lupa de mão.

3.1.1 Localização

A tabela 3.1 traz a localização das cavernas onde os fósseis analisados foram coletados.

Tabela 3. 1 - Localização das cavernas de coleta dos fósseis analisados.

CAVIDADE	MUNICÍPIO/ESTADO	COORDENADAS		
		K	E	N
BO51	Prudente de Morais - MG	23	579544.04 m	8408849.06 m
BO52	Prudente de Morais - MG	23	579692.00 m	8408822.00 m
Toca das Onças	Ourolândia – BA	24	300604.03 m	8791416.01 m
Toca dos Ossos	Ourolândia – BA	24	275119.03 m	8790907.96 m
Gruta dos Brejões	Morro do Chapéu - BA	24	233902.27 m	8782145.06 m
Toca da Boa Vista	Campo Formoso – BA	24	296090.05 m	8876261.02 m
Toca da Barriguda	Campo Formoso – BA	24	297050.99 m	8878456.95 m

3.1.2 Geologia

As cavernas situadas ao norte do estado de Minas Gerais, chamadas de BO51 e BO52, estão situadas na Formação Sete Lagoas (Grupo Bambuí - Supergrupo São Francisco), associadas à uma zona de falha NW-SE. Esta formação, de idade Neoproterozóica, é composta, na região das cavernas, predominantemente por calcilutito a calcarenito químicos e de retrabalhamento, cinza escuro a brancos (Leite *et al.* 2015). Apresentam estratificação tabular plano-paralela centimétrica a métrica, variando em

tons de cinza a verde. Intercalações dolomíticas avermelhadas centimétrica e laminações ricas em intraclastos e oólitos são comuns (Leite *et al.* 2015).

As cavernas localizadas no norte da Bahia ocorrem em diferentes unidades geológicas. A Toca das Onças está localizada em rochas do Supergrupo São Francisco, Grupo Uma, Formação Salitre, no contato das unidades Jussara e Gabriel, formadas no Neoproterozoico. A Formação Salitre, na região, apresenta entre suas litofácies um calcarenito preto interclástico com estratificação plano-paralela e também um calcário microcristalino cinza-escuro, negro e rosado, com lentes e níveis intercalados de arenito médio a grosso e de dolomito (Reis *et al.* 2018). A Gruta dos Brejões formada em calcarenitos pretos com estratificação plano-paralela também pertencentes ao Grupo Una, Formação Salitre – Unidade Jussara (Reis *et al.* 2018). A Toca da Boa Vista e a Toca da Barriguda também se localizam em rochas pertencentes ao Supergrupo São Francisco, Grupo Una, Formação Salitre, porém na Unidade Nova América, é formada por biolaminitos (Reis *et al.* 2018). Já a Toca dos Ossos situa-se em rochas cenozoicas, formadas no período Quaternário, com coberturas residuais de material areno-argiloso de coloração amarela e vermelha com contribuição detrítica.

A presença de falhas indiscriminadas, zonas de cisalhamento ou falhas contracionais podem ter influenciado na formação das cavernas e, certamente, facilitam a entrada de água nas mesmas. Além disso, cursos de água intermitentes e perenes, como os existentes nas cavernas Toca dos Ossos, BO51 e BO52, podem ter contribuído para o transporte de sedimentos ou organismos para seu interior e a preservação ou não dos fósseis.

3.2 ANÁLISES PETROGRÁFICAS

Foram confeccionadas 31 seções delgadas para análise em microscópio petrográfico, sob luz normal e polarizada (Hartshorne & Stuart 1970). A descrição petrográfica buscou avaliar o grau de preservação dos fósseis e identificar os processos diagenéticos responsáveis por sua fossilização. Fotomicrografias foram feitas para registro das principais feições encontradas.

3.3 ANÁLISES DE DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Para a caracterização mineralógica dos minerais que compõem o material em estudo foi realizada a análise de difração de raios-X (Birkholz 2005). Para tal, parte dos fósseis foi triturada em moinho de bolas, de forma a se obter 0,5g do material em granulometria <0,063 mm, que foram encaminhadas ao Laboratório de Difratometria de Raios X da UFMG. Foram montadas 12 lâminas com o material para análise no equipamento X'Pert PRO da marca PANalytical com configuração θ - θ , tubo de cobre e detector a gás do tipo proporcional. As fases minerais foram identificadas com apoio do

software Data Collector da PANalytical que apresenta os dados coletados pelo detector na forma de difratogramas.

A preparação do material foi realizada no DEGEO (UFOP) e no Centro de pesquisa Manoel Teixeira Costa (CPMTC-UFMG).

3.4 ANÁLISES DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As amostras TOS-003, TOS-006, TOS-020, BAR-001, ESC-079 e TBV-001 foram selecionadas para análises em MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura), marca JEOL – JSM-6510 - Series Scanning Electron Microscope, acoplado a um EDS (Energydispersive X-ray spectroscopy), da marca Oxford Instruments Nanoanalysis, pertencentes ao Laboratório de Microscopia e Microanálises – Lmic, da UFOP. Antes de analisadas, as lâminas foram metalizadas com películas de carbono.

As análises auxiliaram na caracterização química quantitativa dos materiais presentes nas lâminas (Goldstein *et al.* 2003).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ANÁLISE MACROSCÓPICA

Na tabela 4.1 está um resumo da análise macroscópica dos fósseis utilizados neste trabalho. Nela estão listados os processos de fossilização observáveis a olho nu ou com o auxílio de uma lupa de mão (condições de campo).

Tabela 4. 1 - Tabela com o código da amostra, material, fossilização e locais de coleta

CÓDIGO DA AMOSTRA	MATERIAL	FOSSILIZAÇÃO	LOCAL DE COLETA
BAR-001	Costela	Incrustação	Campo Formoso - BA
BAR-002	Podial	-	Campo Formoso - BA
ESC-059	Costela	-	Prudente de Morais - MG
ESC-079	Mandíbula e incisivos	Incrustação e Cimentação	Prudente de Morais - MG
ESC-093	Osteroderma	Incrustação e Permineralização	Prudente de Morais - MG
ESC-145	Costela	Incrustação e Permineralização	Prudente de Morais - MG
ESC-146	Costela	Substituição	Prudente de Morais - MG
GBR-002	Osso	-	Morro do Chapéu - BA
TBV-001	Costela	Incrustação	Campo Formoso - BA
TBV-001	Cintura Pélvica	Incrustação	Campo Formoso - BA
TBV-002	Dente e Osso	Incrustação	Campo Formoso - BA

TBV-003	Costela	Incrustação	Campo Formoso - BA
TBV-006-1	Metapodial	-	Campo Formoso - BA
TBV-017A	Costela	-	Campo Formoso - BA
TBV-017B	Vértebra	-	Campo Formoso - BA
TON-001	Costela	-	Ourolândia - BA
TOS-001	Frag. Crânio	Incrustação e Substituição	Ourolândia - BA
TOS-002	Osso Longo	Incrustação e Substituição	Ourolândia - BA
TOS-003	Cintura Pélvica	Incrustação e Substituição	Ourolândia - BA
TOS-004	-	Incrustação e Substituição	Ourolândia - BA
TOS-005	Osso Longo	Incrustação e Substituição	Ourolândia - BA
TOS-006	Podial	Substituição	Ourolândia - BA
TOS-007	-	Substituição	Ourolândia - BA
TOS-008	-	Incrustação e Substituição	Ourolândia - BA
TOS-010	-	Incrustação e Substituição	Ourolândia - BA
TOS-011	-	Incrustação, Permineralização e Substituição	Ourolândia - BA
TOS-020	-	Incrustação, Permineralização e Substituição	Ourolândia - BA
TOS-021	-	Cimentação e Permineralização	Ourolândia - BA

(-) significa que a parte do organismo coletada não foi reconhecida/ não foram observados processos fossilídiagnéticos.

4.2 ANÁLISES DE DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Na Tabela 4.2 está o resultado da análise de difratometria de raios X das amostras utilizadas neste trabalho.

Tabela 4.2 – Resultado da análise de difratometria de raios X das amostras.

CÓDIGO DA AMOSTRA	MINERAIS ENCONTRADOS
BAR-001	hidroxiapatita (36,8%) calcita (58,9%), e aragonita (4,3%)
TON-001	hidroxiapatita (95,8%) e calcita (4,2%)
TOS-001	hidroxiapatita (3,1%), calcita (71,6%) e quartzo (25,3%)
TOS-002	hidroxiapatita (32,4%), calcita (64,1%), e quartzo (3,4%)
TOS-003	hidroxiapatita (68,0%), calcita (29,7%) e quartzo (2,3%)
TOS-006	hidroxiapatita (32,3%), calcita (55,9%), quartzo (10,7%) e goethita (1,1%)
TOS-010	hidroxiapatita (66,2%), calcita (29,1%) e quartzo (4,7%)
TOS-011	hidroxiapatita (30,5), calcita (62,6%) e quartzo (6,9%)
TOS-020	hidroxiapatita (28,8%), calcita (69,7) e quartzo (1,5%)

Com os resultados obtidos pela análise DRX, foi possível se observar que todas as amostras apresentam hidroxiapatita, variando entre 3,1% a 95,8% (restos do osso) e calcita 4,2% a 71,6%. Algumas amostras, como a BAR-001, TOS-002, TOS-003, TOS-006, TOS-010, TOS-011 e TOS-020, apresentam quartzo em sua composição, com valores entre 1,5% a 25,3%. Somente os fósseis BAR-001 e TOS-006, exibiram a presença de aragonita (4,3%) e goethita (1,1%), respectivamente, como pode ser observado na Figura 4.1. A aragonita e a goethita são os elementos menos abundantes nas amostras em que estão presentes.

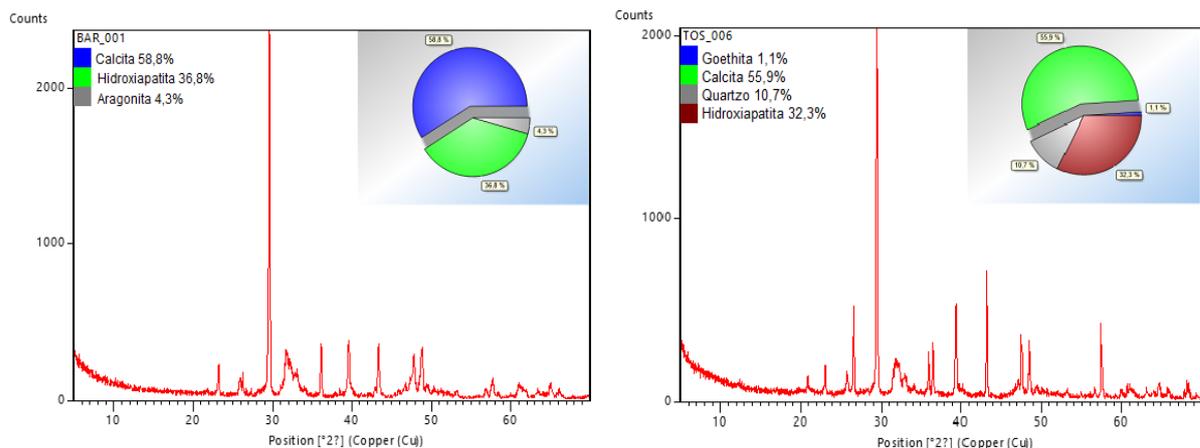


Figura 4.1 - Resultado da análise de difratometria de raios X das amostras BAR-001 e TOS-006.

4.3 ANÁLISES MICROSCÓPICAS

4.3.1 Processos

As análises microscópicas (microscópio óptico e MEV) permitiram a identificação de quatro processos químicos diagenéticos que auxiliaram à preservação dos ossos: incrustação, permineralização, cimentação e substituição. Esses processos ocorrem de diversas formas e podem variar em sua textura, tamanho e composição. Os processos mais comuns observados nas lâminas delgadas foram incrustação, permineralização e cimentação.

4.3.1.1 Incrustação

A incrustação foi identificada em 90% das amostras. A incrustação foi, sem dúvida, o processo mais diverso encontrado (Figuras 4.2 a 4.6). Trata-se de crostas endurecidas, precipitadas na superfície dos ossos. Na realidade, constituem-se de minerais autigênicos, como a calcita, precipitados em diferentes estágios diagenéticos, que podem, ou não, incorporar pequenos extraclastos (principalmente grãos de quartzo) – Figuras 4.3A, 4.3B, 4.3E e 4.3F.

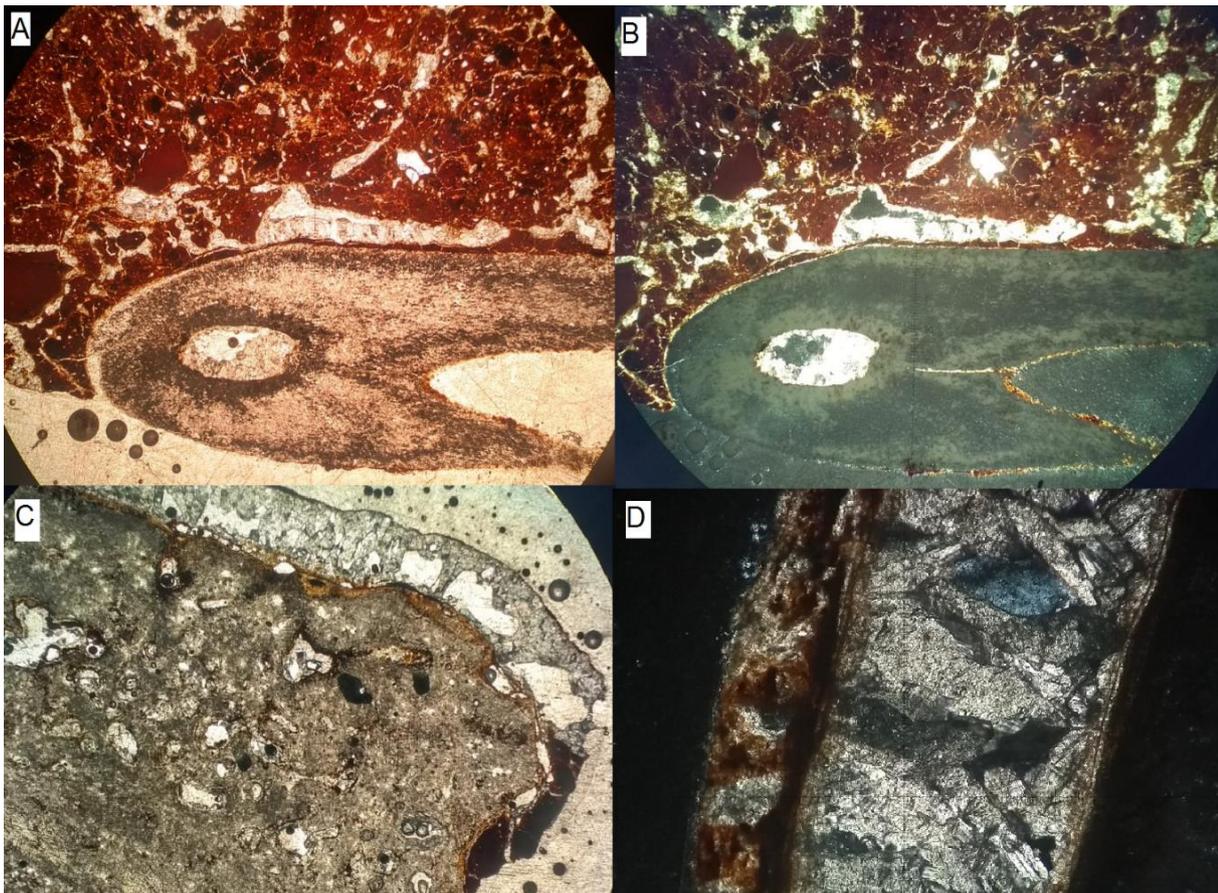


Figura 4. 2 - Fotomicrografias de exemplos de incrustações encontradas nas amostras analisadas. A (luz polarizada) e B (nicóis cruzados) - processo de incrustação por argilominerais e mosaico fino de calcita; amostra ESC-001; diâmetro do campo 60mm; C (luz polarizada) - processo de incrustação por mosaico fino e grosso de

calcita, este na forma de cristais prismáticos inequigranulares e anédricos; amostra ESC-093; diâmetro do campo 60mm; D (nicóis cruzados) - detalhe da incrustação de calcita prismática, amostra ESC-093; diâmetro do campo 4,5mm.

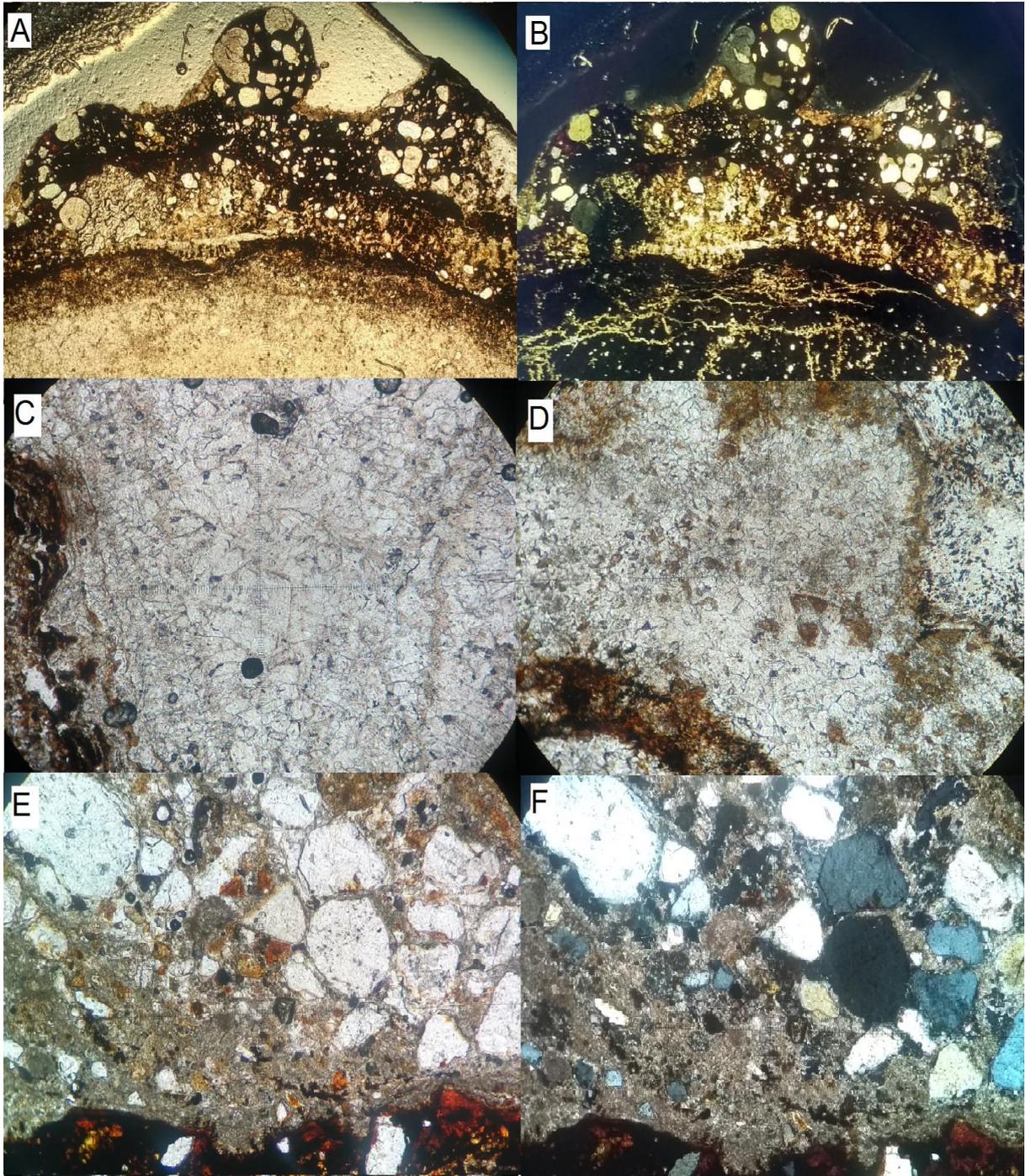


Figura 4. 3 - Fotomicrografias de exemplos de incrustações encontradas nas amostras analisadas. A (luz polarizada) e B (nicóis cruzados) - processo de incrustação por argilominerais associados a óxidos/hidróxidos de ferro e manganês, incorporando extraclastos, amostra TOS-003; diâmetro do campo 6,5mm. C e D (luz polarizada) – detalhe do mosaico de calcita, amostra TOS-001 e TOS-002; diâmetro do campo 6,5mm; E (luz polarizada) e F (nicóis cruzados) – detalhe dos extraclastos da amostra TOS-008; diâmetro do campo 6,0mm.

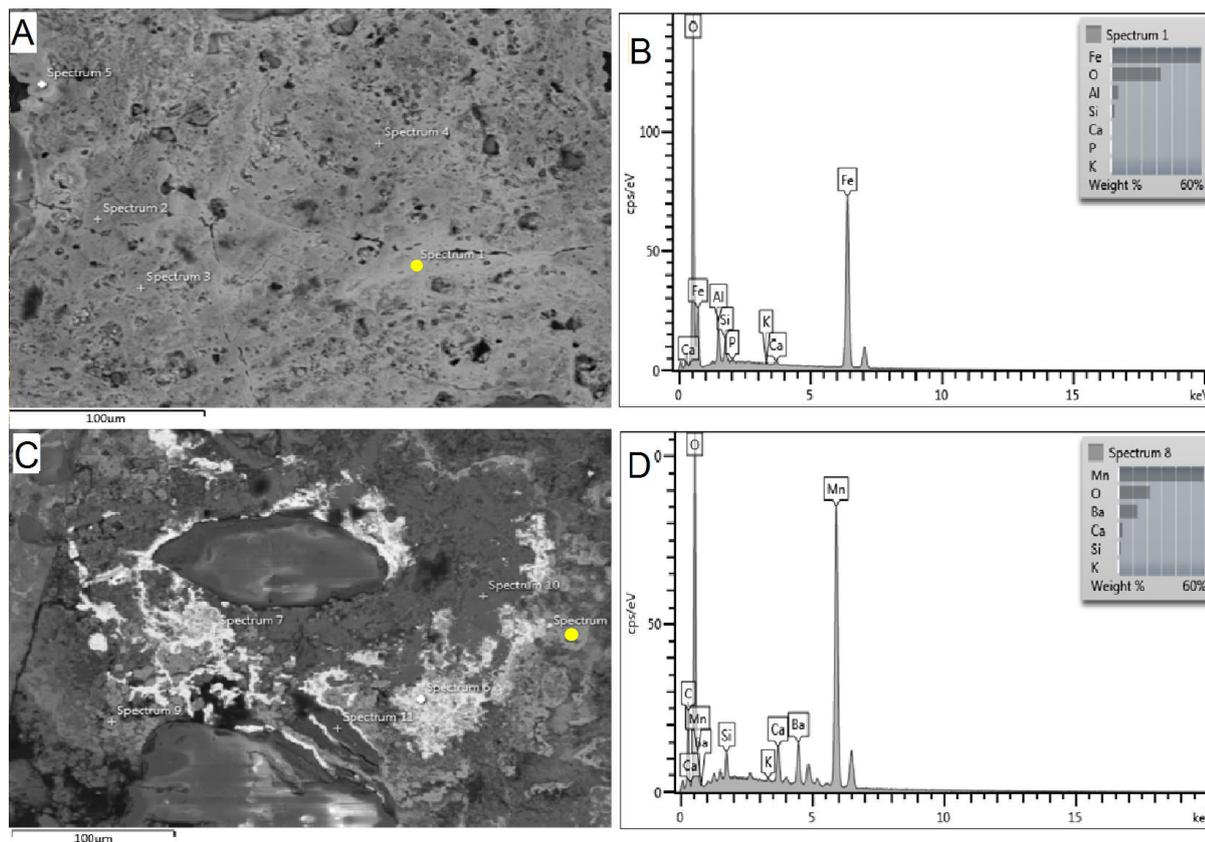


Figura 4. 4 – A - análise no MEV da incrustação na amostra TOS-003. Detalhe da incrustação por óxidos/hidróxidos de ferro associados a argilominerais; B - difratograma do espectro 1 (em amarelo) mostrando a presença de óxidos/hidróxidos de ferro; C - análise no MEV da incrustação na amostra TOS-003, detalhe da incrustação por argilominerais associados a óxidos/hidróxidos de manganês; D - difratograma do espectro 8 (em amarelo) mostrando óxidos de manganês.

4.3.1.2 Permineralização

A permineralização foi identificada em 87% das amostras. Facilmente reconhecida pelo preenchimento de espaços porosos originais dos ossos pela precipitação de minerais autigênicos e por sedimentos primários (pequenos grãos de tamanhos silte e argila, em sua maioria quartzo) (Figura 4.7). A permineralização ocorreu tanto pelo preenchimento do sistema de Havers (canais de Volkmann e de Havers – Figura 4.7E e 4.7F), no chamado osso compacto (Figuras 2.1 e 2.2), como pelo preenchimento das trabéculas do osso esponjoso (Figura 4.7A, 4.7B, 4.7C e 4.7D). O processo foi, em alguns casos, total (todo o espaço foi preenchido) e, em outros, parcial, como pode ser visto na figura 4.7D e 4.7B, respectivamente.

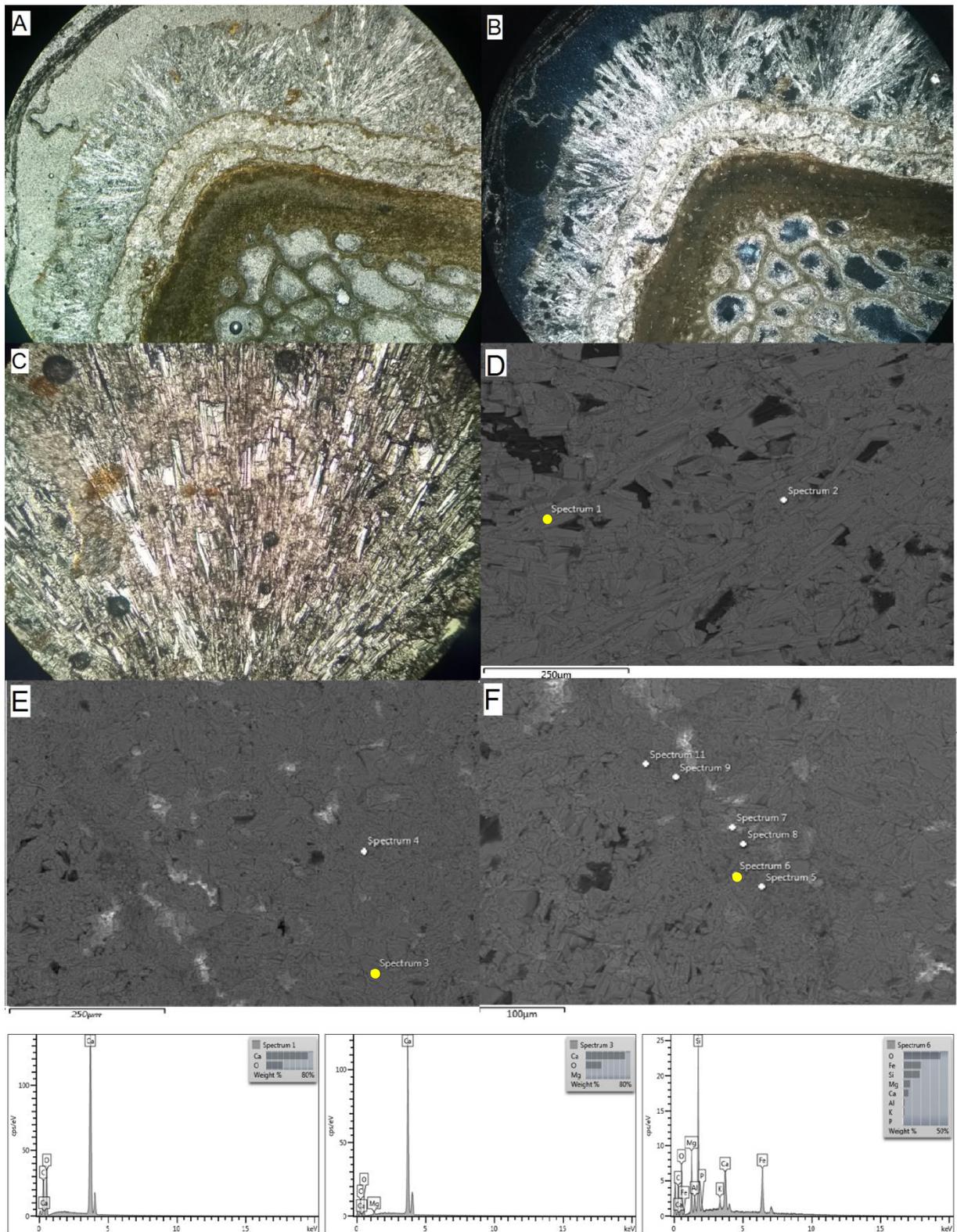


Figura 4. 5 - Fotomicrografias de exemplos de incrustações encontradas nas amostras analisadas. A (luz polarizada) e B (nicóis cruzados) – diferentes fases de incrustação, iniciando-se com a alternância de mosaico fino de calcita e óxidos/hidróxidos de Fe e finalizando com a precipitação de aragonita, diâmetro do campo 60mm; C (luz polarizada) - detalhe da precipitação aragonita acicular, diâmetro do campo 4,4mm; D - fotografia com elétrons secundários mostrando a forma acicular da aragonita; E e F - análise no MEV da incrustação e difratogramas dos espectros 1, 3 e 6 (em amarelo); amostra TBV-001.

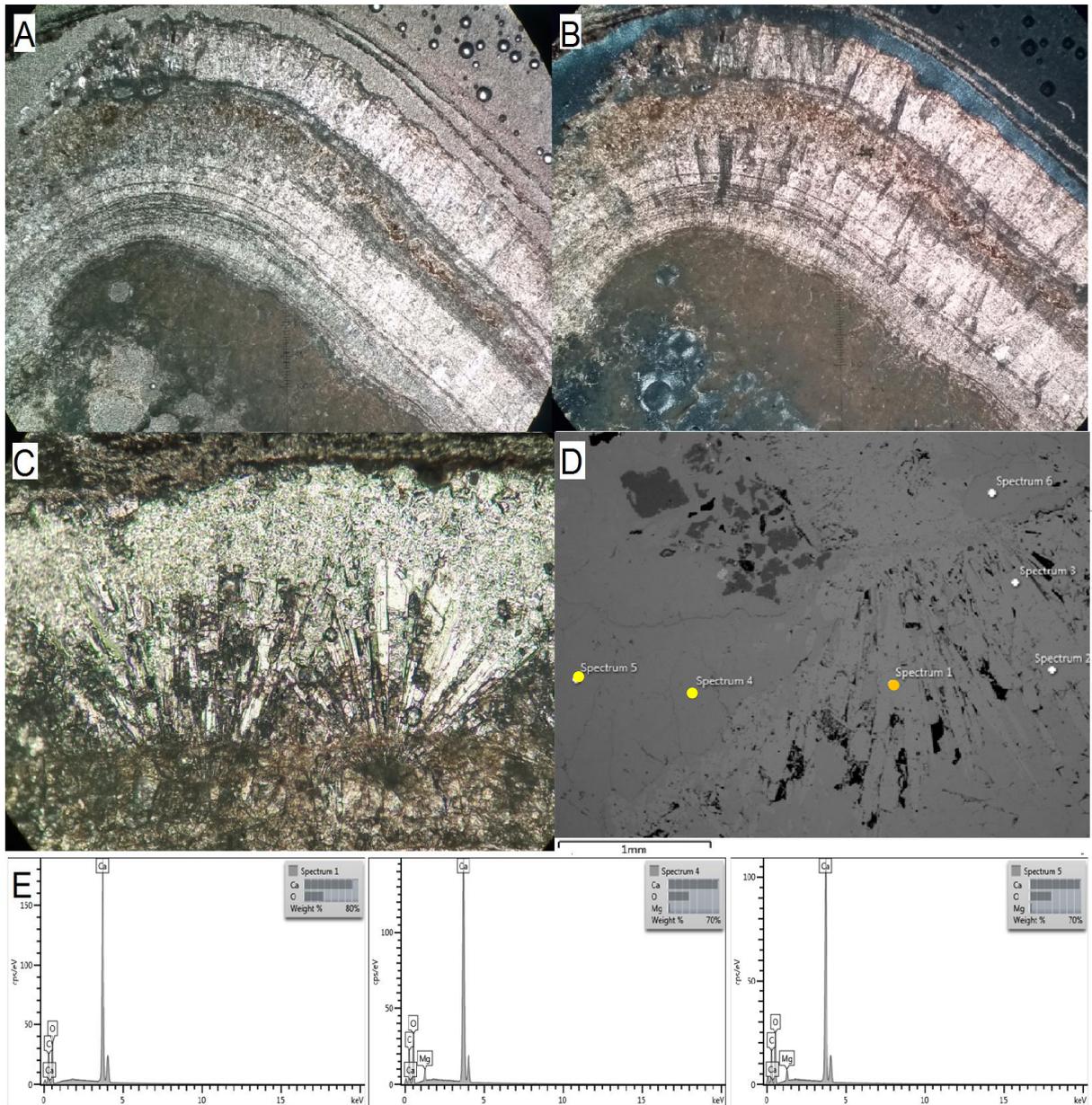


Figura 4. 6 - Fotomicrografias de exemplos de incrustações encontradas nas amostras analisadas. A (luz polarizada) e B (nicóis cruzados) – processo de incrustação com diferentes fases de precipitação. Inicia-se por uma alternância de calcita microcristalina e mosaicos finos de calcita, segue-se a precipitação de finos cristais de aragonita, a precipitação de óxidos/hidróxidos de Fe e finaliza-se com a precipitação novamente de aragonita; diâmetro do campo 60mm; C (luz polarizada) - detalhe da precipitação aragonita acicular; diâmetro do campo 4,2mm; D fotografia com elétrons secundários da aragonita mostrando a forma acicular; E difratogramas dos espectros 1 (em laranja), mostrando a fase de incrustação por calcita, 4 e 5 (em amarelo) com fases de incrustação por calcita magnésiana; amostra BAR-001.

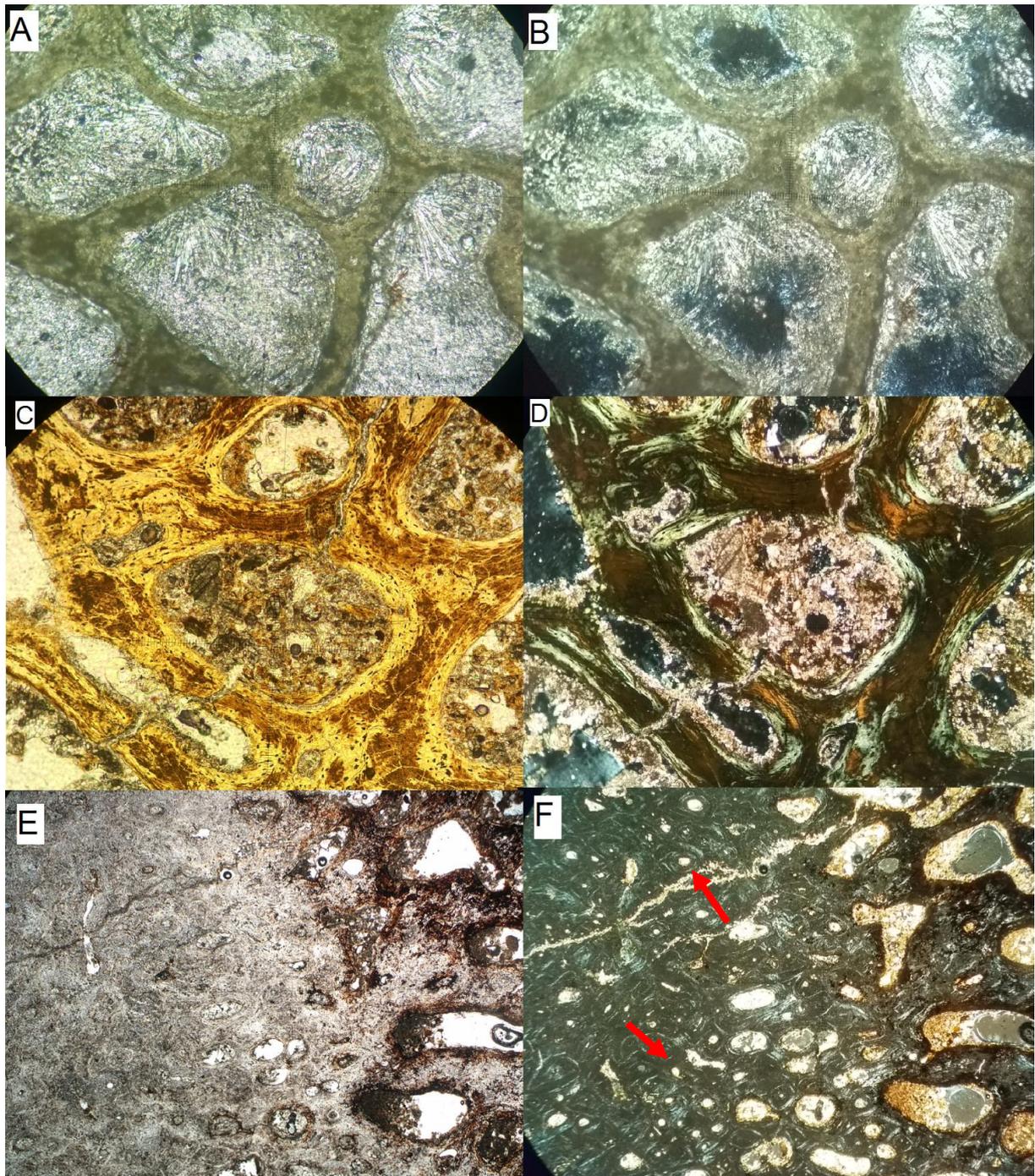


Figura 4. 7 - Fotomicrografias de exemplos de permineralizações encontradas nas amostras analisadas. A (luz polarizada) e B (nicóis cruzados) - processo de permineralização por mosaico fino de calcita, com cristais inequigranulares e anédricos e por aragonita acicular (formato acicular, em leque) no interior do osso esponjoso, amostra TBV-001; diâmetro do campo 6,0mm; C (luz polarizada) e D (nicóis cruzados) - processo de permineralização por mosaico fino de calcita combinado a extraclastos, preenchendo o osso esponjoso, amostra MCL-021; diâmetro do campo 5,0mm; E (luz polarizada) e F (nicóis cruzados) - processo de permineralização por mosaico fino de calcita, com cristais equigranulares e anédricos: preenchimento do sistema de Havers, no osso compacto (setas vermelhas) e no osso esponjoso; a coloração avermelhada sobre o osso se dá pela presença de óxidos/hidróxidos de ferro, amostra TOS-010; diâmetro do campo 55mm;

4.3.1.3 Cimentação

A cimentação foi identificada em 93% das amostras. O processo de cimentação, também uma precipitação de minerais autigênicos a partir de fluidos saturados, preencheu espaços porosos não originais dos ossos, como fraturas (Figura 4.8 e 4.9).

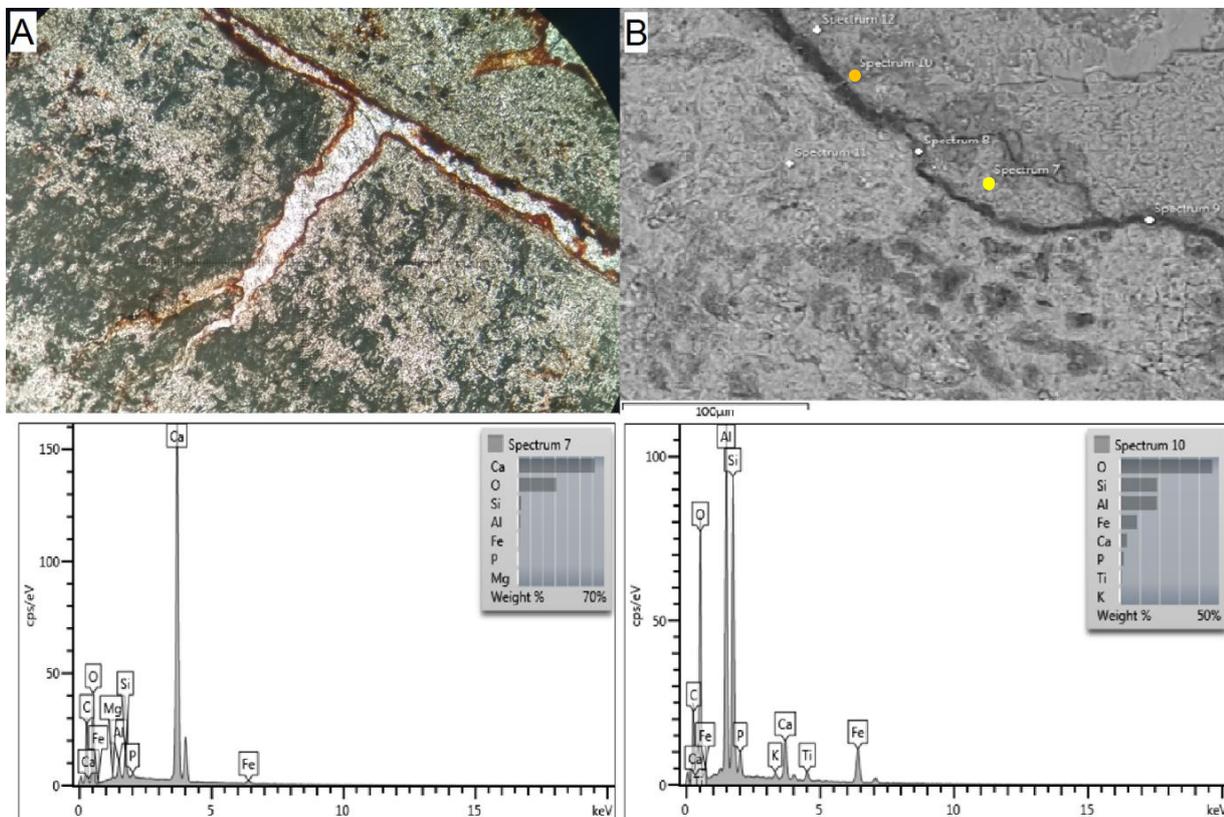


Figura 4. 8 - Fotomicrografias de exemplos de cimentações encontradas nas amostras analisadas. A (luz polarizada) - preenchimento de fratura por uma mistura de argilominerais e óxidos/hidróxidos de ferro, seguido por mosaico de calcita com cristais equigranulares e anédricos; diâmetro do campo 7,0mm; B análise no MEV da cimentação da fratura. Detalhe do preenchimento da fratura. Inicialmente precipitou-se uma mistura de argilominerais e óxido/hidróxido de ferro, seguidos de mosaico de calcita; D difratogramas dos espectros 7 (em amarelo), com óxido/hidróxido de ferro e 10 (em laranja), com uma mistura de argilominerais e óxido/hidróxido de ferro; amostra ESC-079.

4.3.1.4 Substituição

A substituição foi identificada em 6% das amostras, sempre muito localizada. A substituição dos ossos por calcita ocorre próxima às permineralizações e às cimentações (Figura 4.10A, 4.10B, 4.11A e 4.11B). Já a substituição por dolomita, sempre em pequenos cristais romboédricos, foi formada pela substituição da calcita, no próprio mosaico fino, do cálcio pelo magnésio oriundo de águas com elevado teor de sais de Mg (Figura 4.3C).

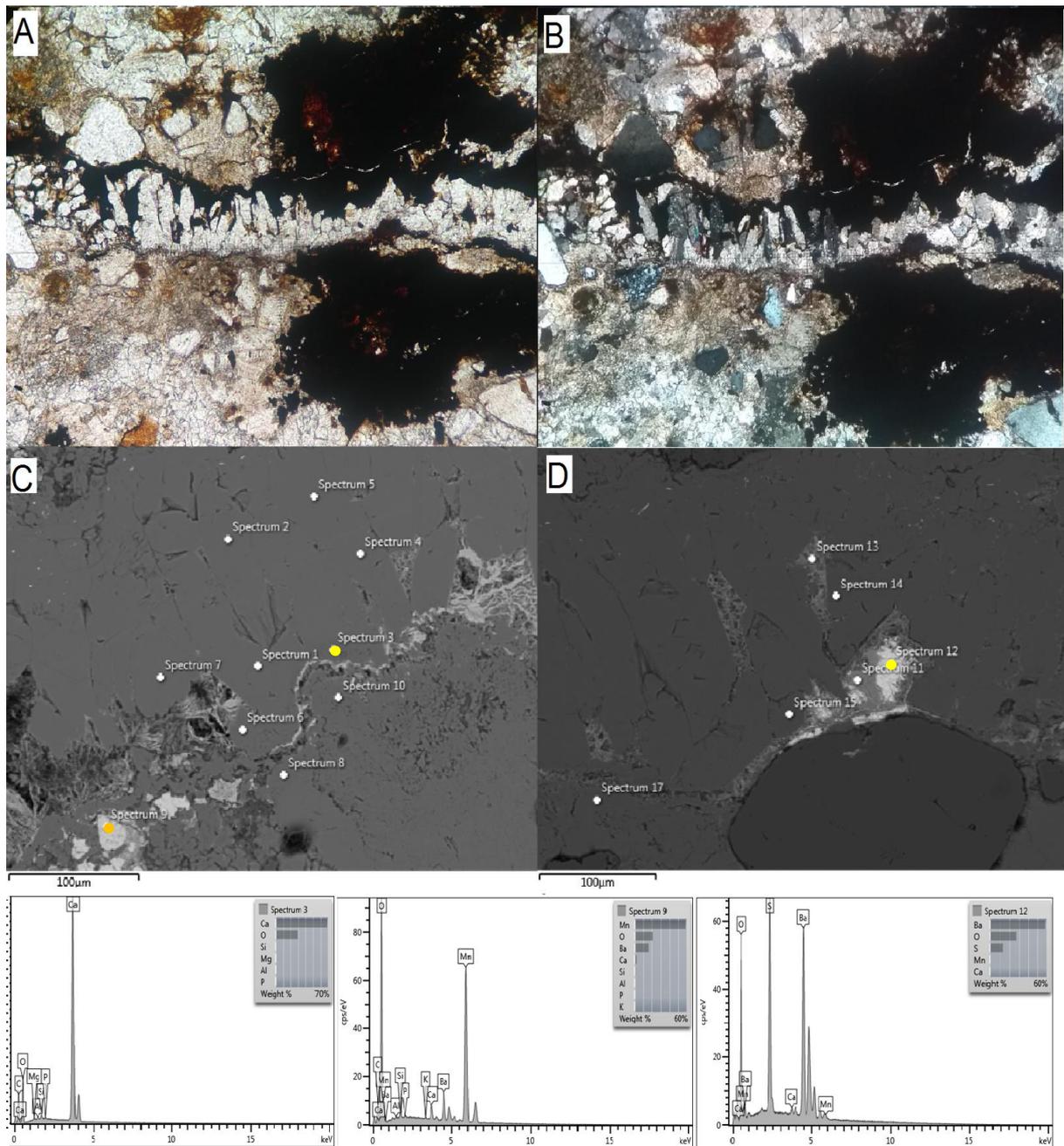


Figura 4. 9 - Fotomicrografias de exemplos de cimentações encontradas nas amostras analisadas. A (luz polarizada) e B (nicóis cruzados) - preenchimento de fratura por dois mosaicos, um de calcita prismática, transparente e com cor de interferência anômala (usual), seguido de outro de mineral opaco, também rico em Ca (ver figura 4.A); amostra TOS 008; diâmetro do campo 6,5mm; C e D - análise no MEV da cimentação da fratura. Reparar que tanto a calcita prismática como o mineral opaco desconhecido são ricos em Ca. A cimentação teve início com a calcita e foi finalizada com o material opaco; difratogramas dos espectros 3 (em amarelo), com a presença de calcita, 9 (em laranja), com óxido de manganês e 12 (em amarelo), acusando a presença de óxidos/hidróxidos e argilominerais; amostra TOS 008.

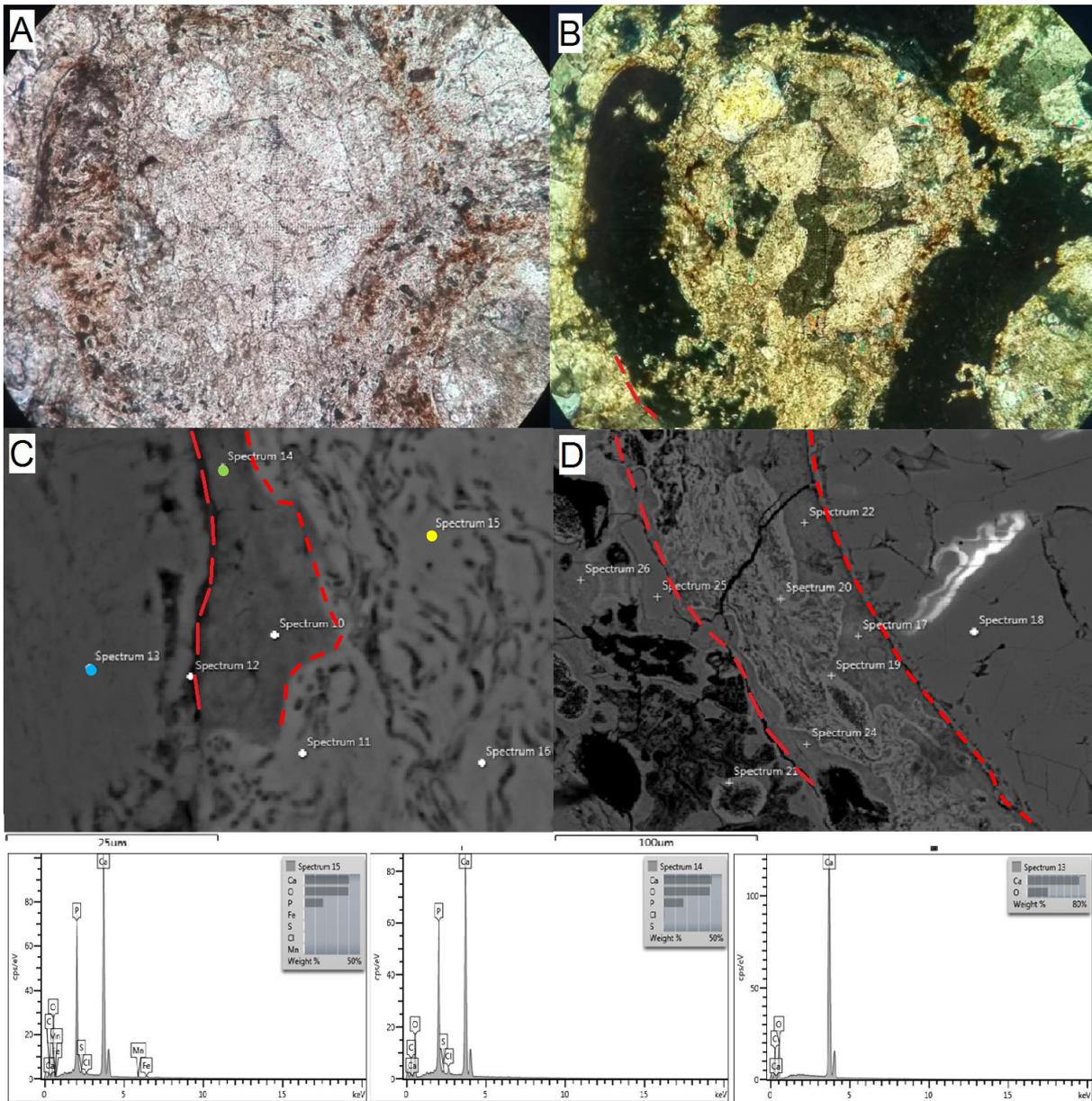


Figura 4.10 - Fotomicrografias de exemplos de substituições encontradas nas amostras analisadas. A (luz polarizada) e B (nicóis cruzados) - processo de substituição do osso por calcita, notar que a calcita extrapola os limites das estruturas permineralizadas do osso (ver Figura 4.10B, o limite tracejado em vermelho), diâmetro do campo 7,5mm; C e D - análise no MEV das substituições. As linhas vermelhas tracejadas representam os limites da estrutura óssea e da calcita; abaixo os difratogramas dos espectros 15, 14 e 13. Em 15 (em amarelo) foram encontrados elementos típicos de uma composição óssea. Caminhando do espectro 15 para o 13, no espectro 14 (em verde) observou-se que a quantidade de fósforo diminuiu, microscopicamente o ponto se situa em uma textura ainda semelhante ao osso, mas já com tons semelhantes à calcita, marcando a mudança na composição do osso. Diferente dos espectros marcados em 15 e 14, o 13 (em azul) mostra a composição apenas da calcita; amostra TOS-020.

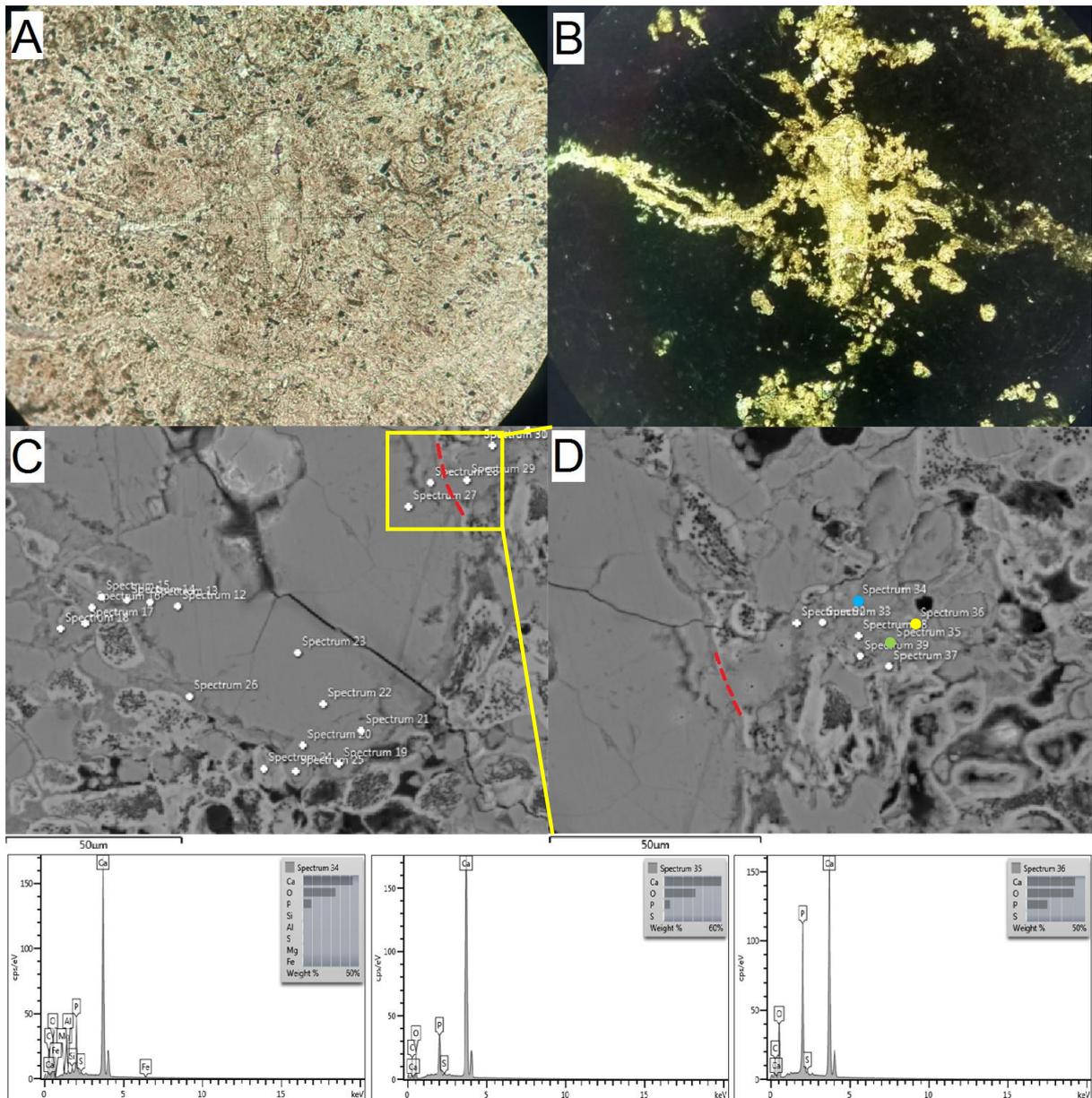


Figura 4.11 Fotomicrografias de exemplos de substituições encontradas nas amostras analisadas. A (luz polarizada) e B (nicóis cruzados) - processo de substituição do osso por calcita, notar que a calcita extrapola os limites das estruturas permineralizadas do osso, diâmetro do campo 7,0mm; C e D (detalhe de C) - análise no MEV das substituições. A linha vermelha tracejada representa o limite da permineralização observada; abaixo os difratogramas dos espectros 34, 35 e 36. O espectro 34 mostra a composição da calcita, o 36 a composição da hidroxiapatita, já o 35 apresenta menos fósforo em sua composição, podendo ser considerado um local onde o osso foi substituído; amostra TOS-003.

4.3.2 Materiais e minerais da fossilização

Os diferentes processos diagenéticos identificados têm em comum os materiais/minerais que os compõem. São eles:

4.3.2.1 Calcita (CaCO_3)

A calcita é o mineral autigênico mais presente nas amostras analisadas, participando de todos os processos identificados. Sua forma mais comum é a de mosaico fino (Figuras 4.3C e 4.3D), seguida de cristais prismáticos (Figura 4.9A e 4.9B) e calcita microcristalina (Figura 4.6C). A análise de MEV permitiu a identificação de um carbonato rico em manganês, provavelmente uma calcita magnesiânica (Figura 4.6). Localmente, ocorrem variações na coloração dos mosaicos (Figura 4.9A e 4.9B), em especial quando os mosaicos se encontram associados a óxidos/hidróxidos de ferro (Figura 4.3D). Quando participando de incrustações e permineralizações, a precipitação de calcita pode envolver pequenos grãos sedimentares, especialmente quartzo (Figura 4.3A, 4.3B, 4.7C e 4.7D).

4.3.2.2 Aragonita (CaCO_3)

A Aragonita (polimorfo da calcita) apesar de não ser tão frequente quanto à calcita, ocorre na forma de grandes cristais aciculares que formam uma espécie de leque (Figuras 4.5A, 4.5B e 4.6C) e é confirmada pelo MEV (Figuras 4.5D e 4.6D). Ocorre apenas nas incrustações e nas permineralizações (Figuras 4.5A, 4.5B, 4.7A e 4.7B), sendo comum ocorrer associada com a calcita nesses processos, quer seja preenchendo juntas as porosidades dos ossos (Figura 4.7 A e B) ou alternadas em camadas individualizadas (Figura 4.5 A e B). Diferentemente do que ocorre com a calcita, não costuma envolver grãos sedimentares.

4.3.2.3 Dolomita (MgCaCO_3)

A dolomita é o mineral autigênico mais raro nas amostras analisadas. Ocorre apenas substituindo a calcita que forma o mosaico fino, presente nos processos de incrustação e permineralização (Figura 4.3C e 4.10B). Sua origem pode ter sido secundária, por meio da substituição do cálcio pelo magnésio e é reconhecida apenas pelo hábito romboédrico.

4.3.2.4 Óxidos/hidróxidos de Fe e Mn

Precipitação de óxidos/hidróxidos de ferro e manganês ocorre preferencialmente como massas amorfas (Figuras 4.8A, 4.9A e 4.9B), cuja coloração que pode ser castanho-avermelhada ou preta (opaca). Quando participando de incrustações e permineralizações, podem envolver pequenos grãos sedimentares, especialmente quartzo (Figura 4.3A e 4.3B). Localmente, ocorrem associados à calcita (Figura 4.3C e 4.3D). Através das análises de MEV, foi possível se reconhecer a presença de dois materiais distintos (Figuras 4.4A e 4.4C): um material mais rico em ferro, com coloração cinza claro, e outro, rico em manganês, de coloração cinza escuro (Figuras 4.4B e 4.4D).

4.3.2.5 Argilominerais

Argilominerais ocorrem associados aos óxidos/hidróxidos de Fe, com colorações mais acastanhadas (Figura 4.8A). Não é possível sua individualização ao microscópio óptico, mas sua presença é marcada pelos elevados teores de alumínio registrados nas análises de MEV (Figura 4.5 e 4.8). Participam com os óxidos/hidróxidos de ferro e manganês dos processos de incrustação, permineralização e cimentação (Figuras 4.5, 4.7C, 4.7D e 4.8A).

4.3 A FOSSILDIAGÊNESE DOS RESTOS DE VERTEBRADOS ESTUDADOS

Os sistemas cavernícolas apresentam, provavelmente, os mais abundantes depósitos fossilíferos de vertebrados quaternários, particularmente mamíferos (Lund 1836; Hubbe *et al.* 2007). Apesar de fornecerem uma rica fonte de informações paleontológicas, em geral, as descrições de processos de fossilização são feitas macroscopicamente no bojo de estudos de bioestratigrafia, taxonomia, paleoecologia e preservação ambiental (Behrensmeyer & Kidwell 1985). Dentre os processos mais comumente relatados são a incrustação, a permineralização e a substituição. Esses também foram os processos identificados nas análises macroscópicas realizadas no presente trabalho.

Poucos são os trabalhos paleontológicos que utilizam a microscopia para a observação dos processos fossilidiagênicos (Padian 2013). Estudos desse tipo permitem inferir sobre o conjunto de alterações químicas e físicas sofridas pelos restos dos organismos desde o momento de soterramento até ao momento de sua coleta. E, com isso, avaliar de forma mais segura o grau de preservação do material encontrado, dando maiores subsídios aos trabalhos de preservação ambiental (Knapp 2009). Com as análises realizadas neste estudo, de diversas amostras de lâminas de fósseis quaternários de origem cavernícola, foi possível se obter uma melhor compreensão desses processos.

As análises microscópicas permitiram a caracterização de dois processos físicos e quatro químicos que afetaram os ossos, todos ocorridos durante a eodiagênese. O primeiro processo, foi o fissuramento dos ossos, gerando pequenas porosidades de fratura. Essas fissuras foram posteriormente preenchidas pela infiltração mecânica de sedimentos (grãos de tamanho silte e argila), segundo processo físico, e cimentos diversos. Os processos químicos incluíram a permineralização, a incrustação, a substituição e a cimentação. Esses processos compartilharam os materiais/minerais que incluíram: calcita, calcita magnésiana, aragonita, óxidos/hidróxidos de ferro e/ou manganês e argilominerais. A dolomita, rara, participou apenas de substituições localizadas. Dentre estes processos, a incrustação parece ter sido o último a ocorrer, pois oblitera os condutos existentes já que envolve as partes externas do osso.

A incrustação foi, sem dúvida, o processo mais diverso. Com diferentes minerais/materiais se sobrepondo em camadas de diferentes espessuras, muitas vezes se repetindo. Algumas dessas camadas, em especial as calcáreas, se assemelham muito ao crescimento de espeleotemas. Autores como Perrin

et al. (2014), Shaw (1992), Cabrol (1978) e Gonzales & Lohmann (1988) estudaram os mecanismos de precipitação em espeleotemas de minerais como calcita, aragonita e dolomita em áreas carsticas. Assim, comparando os resultados desses estudos com o presente estudo, realizados em lâminas de fósseis de mamíferos, foi possível se obter algumas referências sobre o modo de ocorrência dos minerais de cálcio, óxidos/hidróxidos e argilominerais e adaptá-las aos processos diagenéticos observados nos fósseis.

Essa sucessão de camadas encontradas parece refletir as variações paleoclimáticas enfrentadas pelos restos dos vertebrados durante sua estada na caverna. Enquanto a precipitação de aragonita e de óxidos/hidróxidos de ferro e manganês representariam tempos mais secos, a calcita e a calcita magnesiana estariam vinculadas aos períodos mais úmidos.

A tabela 4.1 apresenta uma comparação dos processos observados macroscopicamente, e pelo microscópio óptico. Em algumas amostras foram reconhecidos os mesmos processos em ambos métodos, já em outras, os eventos não coincidiram. Esses fatos confirmam a necessidade de análises mais detalhadas em fósseis para identificar os processos ocorridos.

Tabela 4.3 - Comparação dos processos fossilidiagenéticos observados macroscopicamente e microscopicamente.

CÓDIGO DA AMOSTRA	PROCESSOS MACROSCÓPICOS	PROCESSO MICROSCÓPICO
BAR-001	Incrustação	Incrustação, permineralização, cimentação.
BAR-002	Incrustação e permineralização	Incrustação, permineralização, cimentação.
ESC-079	Incrustação e Cimentação	Incrustação, permineralização, cimentação.
ESC-093	Incrustação e Permineralização	Incrustação, permineralização, cimentação.
ESC-145	Incrustação e Permineralização	-
ESC-146	Substituição	-
TBV-001	Incrustação	Incrustação, permineralização.
TBV-002	Incrustação	Incrustação, permineralização.
TBV-003	Incrustação	Incrustação, permineralização.
TBV-006-1	-	Incrustação
TBV-017A	-	Incrustação

TBV-017B	-	Incrustação
TON-001	-	-
TOS-001	Incrustação e Substituição	Incrustação, permineralização, cimentação.
TOS-002	Incrustação e Substituição	Incrustação, permineralização.
TOS-003	Incrustação e Substituição	Incrustação, permineralização, cimentação e substituição.
TOS-006	Substituição	Incrustação, permineralização, cimentação.
TOS-007	Substituição	Incrustação, permineralização.
TOS-008	Incrustação e Substituição	Incrustação, permineralização, cimentação.
TOS-010	Incrustação e Substituição	Incrustação, permineralização.
TOS-011	Incrustação, Permineralização e Substituição	Incrustação, permineralização.
TOS-020	Incrustação, Permineralização e Substituição	Incrustação, permineralização, cimentação e substituição.
TOS-021	Cimentação e Permineralização	Incrustação, permineralização, cimentação.

(-) significa que a parte do organismo coletada não foi reconhecida/ não foram observados processos fossildiagnéticos.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Modificações *post mortem* observadas em fósseis de mamíferos quaternários encontrados em cavernas carbonáticas estão relacionadas às características intrínsecas dos distintos elementos esqueléticos, ao retrabalhamento das partes, às condições ambientais específicas no local de soterramento e às transformações pós-deposicionais. A fossildiagenese inclui justamente essas últimas, ou seja, o conjunto de processos que atuam sobre o conteúdo fossilífero de sedimentos/rochas sedimentares, tendo início logo após o sepultamento final do organismo ou suas partes.

O estudo de fósseis sob microscópio óptico, Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) acoplado a um EDS (Energy- dispersive X-ray spectroscopy) e difratometria de raios-X (DRX) permitiu a caracterização de seis processos eodiagnéticos, cuja identificação não poderia ter sido feita apenas com a descrição macroscópica das amostras. Foram identificados dois processos físicos e quatro químicos, sendo que esses tiveram em comum os materiais/minerais que participaram de sua formação. A incrustação, por suas características genéticas, semelhantes aos dos espeleotemas, refletiram o paleoambiente das cavernas.

Os resultados mostraram a grande importância dos estudos fossildiagnéticos, uma vez que a compreensão dos processos físicos e químicos ocorridos com restos de organismos após a deposição em cavernas contribui para um melhor entendimento de como os fósseis são preservados e os fatores que condicionam sua preservação.

REFERÊNCIAS

- Abdel-Wahab, A., & Turner, P. 1991. Diagenesis of the Nubia Formation, Central Eastern Desert, Egypt. *Journal of African Earth Sciences*, **13**:343–358.
- Armitage, P., Worden, R., Faulkner, D., Butcher, A., & Espie, A. 2016. Permeability of the Mercia Mudstone: suitability as caprock to carbon capture and storage sites. *Geofluids*, **16**:26-42.
- Avilla, L. S., Winck, G. R., Francisco, V. M., Gil, B. B., Granhen, A., & Costa, D. G. 2007. A Fauna de Morcegos Fósseis como Ferramenta na Caracterização de Paleoambientes Quaternários. *Anuário do Instituto de Geociências*, **30**:19-26.
- Baas-Becking, L. G., Kaplan, I. R., & Moore, D. 1960. Limits of the Natural Environment in Terms of pH and Oxidation-Reduction Potentials. *The Journal of Geology*, **68**:243-284.
- Behrensmeyer, A. K. 1991. Terrestrial vertebrate accumulations. In: Allison, P. & Briggs, D. E. G. (eds.). *Taphonomy: Releasing the data locked in the fossil record*, 291-335.
- Behrensmeyer, A. K., & Kidwell, S. M. 1985. Taphonomy's contributions to paleobiology. *Paleobiology*, **11**:105-119.
- Behrensmeyer, A. K., Kidwell, S. M., & Gastaldo, R. A. 2000. Taphonomy and paleobiology. *Paleobiology*, **26**:103-144.
- Benton, M. J., & Harper, D. A. 2009. *Taphonomy and the quality of the fossil record*. In: Benton, M. J. & Harper, D. A. Introduction to Paleobiology and the Fossil Record, Wiley-Blackwell, 57-78.
- Berner, R. A. 1969. Goethite stability and origin of red beds. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **35**: 267–273.
- Berner, R. A. 1971. Bacterial processes affecting the precipitation of calcium carbonate sediments. In: Bricker, O.R. (eds.). *Carbonate Cements*, Johns Hopkins Press, 247–251.
- Berner, R. A. 1980. *Early Diagenesis: a theoretical approach*. Princeton University Press.
- Bicalho, C. C. 2003. Noções básicas de espeleologia. In: Apostila do Curso básico de espeleologia do Espeleológico Grupo de Brasília.
- Birkholz, M. 2005. *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. Wiley-VCH.
- Bjorlykke, K. 1989. *Sedimentology and Petroleum Geology*. Springer.
- Blatt, H., Middleton, G. & Murray, R. 1972. *Origins of Sedimentary Rocks*. Prentice Hall, New Jersey, 634.
- Boaks, A., Siwek, D., & Mortazavi, F. 2014. The temporal degradation of bone collagen: a histochemical approach. *Forensic Sci. Int.*, **240**:104–110.
- Bollongino, R. T. 2008. Environment and excavation: pre-lab impacts on ancient DNA analyses. *Comptes Rendus Palevol*, **7**:91–98.
- Bosch, R. F., & White, W. B. 2004. Lithofacies and transport of clastic sediments in karstic aquifers. *Kluwer Academic/Plenum Publishers*, 1-22.
- Brett, C. E., & Baird, C. G. 1986. Comparative taphonomy: a key to paleoenvironmental interpretation based on fossil preservation. *Palaios*, **1**:207-227.
- Briggs, D., Erwin, D., & Collier, F. 1994. *The Fossils of the Burgess Shale*. Washington, Smithsonian Institution Press.
- Buhn, B., & Stainstreet, I. G. 1997. Insight into the enigma of neoproterozoic manganese and iron formations from the perspective of supercontinental breakup and glaciations. *Geological Society Special Publication*, **119**: 117-121.

Fernandes, I. 2020, Processos de preservação de fósseis de mamíferos quaternários coletados em...

- Burley, S. D., Kantorowicz, J. D., & Waugh, B. 1985. Clastic diagenesis. *Geological Society*, **18**:189-226.
- Cabrol, P. 1978. Contribution à l'étude du concrétionnement carbonaté des grottes du Sud de la France: morphologie, génèse, diagénese. *Mémoires du Centre d'études et de recherches géologiques et hydrogéologiques*, **12**:1-275.
- Calvert, S. E., & Pedersen, T. F. 1996. Sedimentary geochemistry of manganese: Implications for environment of formation of manganiferous black shales. *Econ. Geol.*, **91**:36–47.
- Caritat, P., & Baker, J. C. 1992. Oxygen-isotope evidence for upward, cross-formational porewater flow in a sedimentary basin near maximum burial. *Sedimentary Geology*, **78**:155-164.
- Cartelle, C. 1992. *Edentata e megamamíferos herbívoros extintos da Toca dos Ossos (Ourolândia, BA, Brasil)*. Belo Horizonte: Inst. Cienc. Biol. UFMG.
- Cartelle, C. 1994. *Tempo passado: Mamíferos do Pleistoceno em Minas Gerais*. Belo Horizonte, Palco.
- Carvalho, I. S. 2000. ed. Paleontologia - Volume 1: Conceitos e Métodos. Rio de Janeiro, Interciência.
- Carvalho, I. S. 2004. Estudo de microclima subterrâneo: o exemplo da Gruta Olhos D'água. Em *Estudos do clima no Brasil* (212-213). São Paulo: Alínea editora: Alínea editora.
- Cassab, R. 2004. Objetivos e Princípios. In: Carvalho, I. S. (ed). Paleontologia (2 ed.). Rio de Janeiro: Interciência.
- Choquette, P. W. & Pray, L.C. 1970. Geologic Nomenclature and Classification of Porosity in Sedimentary Carbonates. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 207-250.
- Cobaugh, K. L., Schaeffer, S. M., & DeBruyn, J. M. 2015. Functional and Structural Succession of Soil Microbial Communities below Decomposing Human Cadavers. *Plos One* .
- Collins, M., Nielsen-Marsh, C., Hiller, J., Smith, C. I., Roberts, J., Prigodich, R. V., Wess, T. J., Csapo, J., Millard A. R., Turner-Walker, G. 2002. The survival of organic matter in bone: a review. *Archaeometry*, **44**:383–394.
- Courty, M. A. 1989. Analyse microscopique des sédiments duremplissage de la grotte de Vaufray (Dordogne). *Ministère de la culture et de la communication*, **19**:183–209.
- Cuvier, G. 1797-1798. *Tableau élémentaire de l'histoire naturelle des animaux*. Paris, Baudouin.
- Daneshvar, E., & Worden, R. 2017. Feldspar alteration and Fe-minerals: origin, distribution and implications for sandstone reservoir quality in estuarine sediments. In: Armitage, P.J., Butcher, A. et al. (eds) Reservoir Quality of Clastic and Carbonate Rocks: Analysis, Modelling and Prediction. *Geological*.
- De Ros, L. F. 1998. Heterogeneous generation and evolution of diagenetic quartzarenites in the Silurian-Devonian Furnas Formation of the Paraná Basin, southern Brazil. *Sedimentary Geology*, **116**:99-128.
- Deer, W. A. 1992. *An introduction to the rock-forming minerals*. New York, Longman Scientific & Technical.
- Dickinson, W. R. 1970. Interpreting detrital modes of graywacke and arkose. *Journal of Sedimentary Petrology*, **40**:695-707.
- Dowey, P., Worden, R., Utley, J., & Hodgson, D. 2017. Sedimentary controls on modern sand grain coat formation. *Sedimentary Geology*, **353**:46–63 .
- Drake, J. J. 1983. The effects of geomorphology and seasonality on the chemistry of carbonate groundwaters. *Journal of Hydrology*, **61**:223-236.
- Ehrenberg, S., Nadeau, P., & Steen, O. 2009. Petroleum reservoir porosity versus depth: influence of geological age. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **93**:1281–1296.

- Fernández-Jalvo, Y., Andrews, P., Pesquero, D., Smith, C., Marín-Monfort, D., Sánchez, B., Geig, E-M., Alonso, A. 2010. Early bone diagenesis in temperate environments: Part I: Surface features and histology. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **288**:62–81.
- Fernández-López, S. R., & Fernández-Jalvo, Y. 2002. The limit between biostratinomy and fossilization. *Current Topics on Taphonomy and Fossilization*, 27-36.
- Figueiredo, M., Martins, F. G., Freitas, J., F.Judas, & Figueiredo, H. 2010. Effect of the calcination temperature on the composition and microstructure of hydroxyapatite derived from human and animal bone. *Ceramics International*, **36**:2383-2393.
- Flohr, H., & Breull, W. 1975. Effect of etafenone on total and regional myocardial blood flow. *Arzneimittel-Forschung*, **25**:1400-1403.
- Florencio-Silva, R., Sasso, G., Sasso-Cerri, E., Simoes, M., & Cerri, P. 2015. Biology of bone tissue: Structure, function, and factors that influence bone cells. *BioMed Research International*.
- Folk, R. L. 1965. Some Aspects of Recrystallization in Ancient Limestones. *Journal of Sedimentary Research*.
- Folk, R. L. 1974. The natural history of crystalline calcium carbonate: effect of magnesium content and salinity. *Journal of Sedimentary Research*, 40-53.
- Frisia, S., Borsato, A., Fairchild, I. J., McDermott, F., Selmo, E. M. 2002. Aragonite-calcite relationships in speleothems (Grotte de Clamouse, France) environment, fabrics and carbonate geochemistry. *Journal of Sedimentary Research*, **72**:687-699.
- Füchtbauer, H. 1967. Influence of Different Types of Diagenesis on Sandstone Porosity. *World Petroleum Congress*, 353-369.
- Gillieson, D. S. 1996. *Caves: processes, development and management*. Oxford, Blackwell.
- Goldberg, P., & Karkanias, P. 2017. Cave Settings. In: Charles, W. Encyclopedia of Earth Sciences Series, 108-118.
- Goldberg, P., & Nathan, Y. 1975. The phosphate mineralogy of et-Tabun cave, Mount Carmel, Israel. *Mineralogical Magazine*, **40**:253–258.
- Goldberg, P., & Sherwood, S. C. 2006. Deciphering human prehistory through the geoarchaeological study of cave sediments. *Evolutionary Anthropology*, 20-36.
- Goldstein, J., Newbury, D. E., Joy, D. C., Lyman, C. E., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L., Michael, J.R. 2003. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. New York: Springer Science+Business Media.
- Gonzales, L. A., & Lohmann, K. C. 1988. Controls on mineralogy and composition of spelean carbonates. In: James N. P. & Choquette P. W., 81-101.
- Gordon, C. C., & Buikstra, J. E. 1981. Spoil pH, bone preservation and sampling bias at mortuary site. *American Antiquity*, **46**:566-571.
- Hackett, C. J. 1981. Microscopical Focal Destruction (Tunnels) in Exhumed Human Bones. *Medicine, Science and the Law*, **21**:243-65.
- Harper, D. 2019. Online Etymology Dictionary.
- Hartshorne, N. H., & Stuart, A. 1970. *Crystals And The Polarising Microscope*.
- Hayes, M. 1979. Barrier Island Morphology as a Function of Tidal and Wave Regime. In: Leatherman, S. P., *Barrier Islands*, 1-27.

Fernandes, I. 2020, Processos de preservação de fósseis de mamíferos quaternários coletados em...

- Heckel, C., Müller, K., White, R., Wolfe, S., Conard, N. J., Normand, C., Floss, H., Reiche, I. 2016. F-content variation in mammoth ivory from Aurignacian contexts: Preservation, alteration, and implications for ivory-procurement strategies. *Quaternary International*, **403**:40-50.
- Hedges, R. E., & Millard, A. R. 1995. Bones and Groundwater: Towards the Modelling of Diagenetic Processes. *Journal of Archaeological Science*, **22**:155-164.
- Hill, C., & Forti, P. 1997. Cave Minerals of the World. *National Speleological Society*.
- Holland, H. D., Kirsipu, T. W., Huebner, J. S., & Oxburgh, U. M. 1964. On some aspects of the chemical evolution of cave waters. *Journal of Geology*, **72**:36–67.
- Huang, H. M., Fairchild, I. J., Borsato, A., Frisia, S., Nigél, J. C., McDermott, F., & Hawkesworth, C. J. 2001. Seasonal variations in Sr, Mg and P in modern speleothems (Grotta di Ernesto, Italy). *Chemical Geology*, **175**:429-448.
- Jacobson, A., Zhang, Z., Lundstrom, C., & Huang, F. 2010. Behavior of Mg isotopes during dedolomitization in the Madison Aquifer, South Dakota. *Earth and Planetary Science Letters*, **297**:446-425.
- Jass, C. N., & George, C. O. 2010. An assessment of the contribution of fossil cave deposits to the Quaternary paleontological record. *Quaternary International*, **217**:105-116.
- Johnson, L. R. 2000. *Fundamentos de fisiologia médica*. Rio de Janeiro, Guanabara Koogan.
- Junqueira, L. C., & Carneiro, J. 2004. *Histologia Básica*. Rio de Janeiro, Guanabara Koogan.
- Karkanas, P. 2000. Diagenesis in Prehistoric Caves: the Use of Minerals that Form In Situ to Assess the Completeness of the Archaeological. *Journal of Archaeological Science*, **27**:915–929.
- Karkanas, P., & Kyprissi-Apostolika, N. 1999. Mineral Assemblages in Theopetra, Greece: A Framework for Understanding Diagenesis in a Prehistoric Cave. *Journal of Archaeological Science*, **26**:1171–1180.
- Kendall, C., Eriksen, A. M., Kontopoulos, I., Collins, M. J., & Turner-Walker, G. 2017. Diagenesis of archaeological bone and tooth. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **491**:21-37
- Klein, C., & Dutrow, B. 2008. *Manual of Mineral Science*. John Wiley & Sons.
- Klont, B., Damen, J., & ten Cate, J. 1991. Degradation of bovine incisor root collagen in an in vitro caries model. *Arch. Oral Biol.*, **36**: 299–304.
- Knapp, S. 2009. What's in a name: A history of taxonomy. *Systema Naturae*, 250.
- Krauskopf, K. B. 1956. Dissolution and precipitation of silica at low temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **10**:1-26.
- Krauskopf, K. B. 1979. *Introduction to Geochemistry*. McGraw-Hill.
- Krumbein, W. C. 1942. Physical and chemical changes in sediments after deposition. *Journal of Sedimentary Petrology*, **3**:111-117.
- Krumbein, W. C., & Garrels, R. M. 1952. Origin and classification of chemical sediments in terms of pH and oxidation reduction potentials. *Journal of Geology*, **60**:1 – 33.
- Lambert, J. B., Vlasak, S., Simpson, Szpunar, C. B., & Buikstra, J. E. 1985. Bone diagenesis and dietary analysis. *Journal of Human Evolution*, **14**: 477-482.
- Land, L. S., & Fisher, R. S. 1987. Wilcox sandstone diagenesis, Texas Gulf Coast: a regional isotopic comparison with the Frio Formation. *Geological Society*, **36**:2019-235.

- Landing, E., Geyer, G., & Bartowski, K. E. 2002. Latest Early Cambrian Small Shelly Fossils, Trilobites, and Hatch Hill Dysaerobic Interval on the Quebec Continental Slope. *Journal of Paleontology*, **76**:287–305.
- Leite, M. M., Dias, P. H., Costa, R. D., I, Jales, B., Souza, J. C., Miranda, T. F. 2015. Mapa Geológico Montalvânia. Projeto Fronteiras de Minas. CODEMIG - Companhia de desenvolvimento econômico de Minas Gerais.
- Lund, P. 1838. Blik paa Brasiliens dyreverden for sidste jordomvaeltning. *Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Naturvidenskabelige og Mathematisk Afhandlinger*, **8**:61-144.
- Lund, P. W. 1836. Cavernas existentes no calcário do interior do Brasil, contendo algumas delas ossadas fósseis: primeira memória sobre as cavernas. *In: Lund, P. W. & Couto, P. Memórias sobre a Paleontologia Brasileira*, 67-93. Rio de Janeiro, Inst. Nac. Livro.
- Lund, P. W. 1842. Sobre a antiguidade do Homem em Lagoa Santa. *In: Lund, P. W. & Couto, P. Memórias sobre a Paleontologia Brasileira*, 457-463. Rio de Janeiro, Inst. Nac. Livro.
- Lyman, R. 2014. Bone density and bone attrition. Em *Manual of Forensic Taphonomy*, 51-72.
- Maignien, R. 1966. Review of research on laterites. *Liège*, 148.
- Martin, R. B., Burr, D. B., & Sharkey, N. A. 1998. *Skeletal Tissue Mechanics*. New York, Springer.
- Martin, R. E. 1999. *The foundations of taphonomy" Taphonomy: A Process*. England, Approach Cambridge University Press.
- Medeiros, M. A. 2010. Fossilização. *In: Paleontologia: Conceitos e Métodos*, 65-78. Rio de Janeiro, Interciência.
- Moore, G. 1952. Speleothem: a new cave term. *National Speleological Society News*, **10**:2.
- Morad, S., Ketzer, J., & De Ros, L. 2000. Spatial and temporal distribution of diagenetic alterations in siliciclastic rocks: implications for mass transfer in sedimentary basins. *Sedimentology*, 95–120.
- Morad, S., Ketzer, J., & De Ros, L. 2012. Linking diagenesis to sequence stratigraphy: an integrated tool for understanding and predicting reservoir quality distribution. *Special Publication of the International Association of Sedimentologists*, 45.
- Müller, K., & Reiche, I. 2011. Differentiation of archaeological ivory and bone materials by micro-pixe/pige with emphasis on two Upper Palaeolithic key sites: Abri Pataud and Isturitz, France. *Journal of Archaeological Science*, **38**:3234-3243.
- Neuzil, C. 2003. Hydromechanical coupling in geologic processes. *Hydrogeology Journal*, **11**:41–83.
- Ortner, D. J., & Turner-Walker, G. 2003. The Biology of Skeletal Tissues. *In: Identification of Pathological Conditions in Human Skeletal Remains*, 11-35.
- Ortner, D. J., VonEndt, D. W., & Robinson, M. S. 1972. The Effect of Temperature on Protein Decay in Bone: Its Significance in Nitrogen Dating of Archaeological Specimens. *Cambridge University Press*, **37**:514-520.
- Padian, K. 2013. Why study the bone microstructure of fossil tetrapods. *In: Bone Histology of Fossil Tetrapods: Advancing Methods*.
- Palmer, A. 1991. Origin and morphology of limestone caves. *Geological Society of America Bulletin*, **103**.
- Perrin, C., Prestimonaco, L., Servelle, G., Tilhac, R., Maury, M., & Cabrol, P. 2014. Aragonite–calcite speleothems: identifying original and diagenetic features. *Journal of Sedimentary Research*, **84**:245–269.

Fernandes, I. 2020, Processos de preservação de fósseis de mamíferos quaternários coletados em...

- Pickering, R., Hancox, P. J., Lee-Thorp, J. A., Grün, R., Mortimer, G. E., McCulloch, M., & Berger, A. L. 2007. Stratigraphy, U-Th chronology, and paleoenvironments at Gladysvale Cave: insights into the climatic control of South African homininbearing cave deposits. *Journal of Human Evolution*, 602–619.
- Piepenbrink, H. 1986. Two examples of biogenous dead bone decomposition and their consequences for taphonomic interpretation. *Journal of Archaeological Science*, **13**:417-430.
- Pohl, E. R. 1955. For a related discussion of underground solution canyons. *National Speleology Society*, **2**:24.
- Poinar, H. 2003. The top 10 list: criteria of authenticity for DNA from ancient and forensic samples. *Int. Congr. Ser.*, **1239**:575–579.
- Pough, F. H., Janis, C. M., & Heiser, J. B. 2004. *Vertebrate Life*. London, Benjamin Cummings.
- Pough, F. H., Janis, C. M., & Heiser, J. B. 1999. *A Vida dos Vertebrados*. São Paulo, Atheneu Editora São Paulo.
- Reis, C., Menezes, R. C., Loureiro, H. S., Santos, F. P., Miranda, F. P., & Vieira, R. 2018. Serra de Jacobina: Brejão da Caatinga, Folha S C.24-Y -A-III. Estado da Bahia. Carta Geológica. Salvador: CPRM, 2018, 1mapa colorido, 97,0 x 74,0 cm. Escala 1:100.000. Programa Geologia, Mineração e Transformação Mineral.
- Reis, C., Menezes, R. C., Loureiro, H. S., Santos, F. P., Miranda, F. P., & Vieira, R. 2018. Serra de Jacobina: Mirangaba. Folha S C.24-Y -A-V I. Carta Geológica-Geofísica. Salvador: CPRM, 2018, 1 mapa colorido, 100,0 x 81,0 cm. Escala 1:100.000. Programa Geologia, Mineração e Transformação Mineral.
- Rolfe, W. D., & Brett, D. W. 1969. Fossilization Processes. In: Eglinton, G. *Organic Geochemistry: Methods and Results*, 213-244.
- Roy, S. 1997. Genetic diversity of manganese deposition in the terrestrial geological record. *Geological Society Special Publication*, **119**:5-27.
- Roy, S. 2006. Sedimentary manganese metallogenesis in response to the evolution of the Earth system. *Earth-Science reviews*, **77**:273-305.
- Santos, M. F., Bergqvist, L. P., Lima-Filho, F. P., & Pereira, M. M. 2001. Feições tafonômicas observadas em fósseis pleistocênicos do Rio Grande do Norte. *Revista de Geologia*, **15**:31-41.
- Schmidt, V., & McDonald, D. A. 1979. The Role Of Secondary Porosity In The Course Of Sandstones Diagenesis. *The Society of Economic Paleontologists and Mineralogists*, **26**:175-207.
- Shaw, T. 1992. Speleothems: Carbonate. *Encyclopedia of caves and karst science*, 476-1480.
- Silva, J. L. 2001. *Tafonomia em mamíferos pleistocênicos: o caso da planície colúviu-aluvionar de Maravilha-AL*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Geociências.
- Simms, M. J. 1994. Emplacement and preservation of vertebrates in caves and fissures. *Zoological Journal of the Linnean Society*, **112**:261-283.
- Smith, C. I., Nielsen-Marsh, C. M., Jans, M. M., & Collins, M. J. 2007. Bone diagenesis in the European Holocene I: patterns and mechanisms. *Journal of Archaeological Science*, **34**:1485-1493.
- Springer, G. S. 2012. Clastic sediments in caves. *Encyclopedia of Caves*, 134-140.
- Suguio, K. 2003. *Geologia Sedimentar*. Blucher.
- Thraikill, J. 1968. Chemical and hydrologic factors in the excavation of limestone caves. *Geological Society of America Bulletin*, **79**:19-46.

- Tomassi, H. Z., & Almeida, M. 2011. *O que é fóssil? Diferentes conceitos na Paleontologia*. Congresso Brasileiro de Paleontologia, Natal.
- Tomassini, R. L., Miño-Boilini, A. R., Zurita, A. E., Montalvo, C. I., & Cesaretti, N. 2015. Modificaciones fosildiagnéticas en *Toxodon platensis* Owen. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, **32**:283-292.
- Trueman, C. N., Behrensmeier, A. K., Tuross, N., & Weiner, S. 2004. Mineralogical and compositional changes in bones exposed on soil surfaces in Amboseli National Park, Kenya: diagenetic mechanisms and the role of sediment pore fluids. *Journal of Archaeological Science*, **31**:721-739.
- Tucker, M., & Wright, V. 1990. Diagenetic processes, products and environments. *Carbonate Sedimentology*, 314–364.
- Turner-Walker, G. 1993. *The Characterisation of Fossil Bone*. Tese de doutorado. Durham University.
- Turner-Walker, G. 2008. The chemical and microbial degradation of bones and teeth. In: Pinhasi, R., Mays, S. (eds.). *Advances in Human Palaeopathology*, 3-30.
- Turner-Walker, G., & Syversen, U. 2002. Quantifying histological changes in archaeological bones using BSE-SEM image analysis. *Archaeometry*, **44**:461–468.
- Unesp. 2020. *Museu de Minerais, Minérios e Rochas Heinz Ebert*. Acesso em 21 de 02 de 2020, disponível em museuhe.com.br/minerais/outros-terminos-utilizados-em-mineralogia.
- Van Houten, F. B. 1973. Origin of red beds. A review. *Annual Review Earth Planetary Science*, 39–61.
- Vasconcelos, A. G., Kraemer, B. M., & Meyer, K. E. 2018. Tafonomia em cavernas brasileiras: histórico e método de coleta de fósseis preservados em solo carbonatado. *Terræ Didática*, **14**:49-68.
- Vasconcelos, A., Bittencourt, J., Meyer, K. E. & Campello, M. S. 2013. Novos registros de mamíferos fósseis em cavidade do maciço Limeira: depósito modificado por ação antrópica. *Paleont. em Destaque*, 289-290.
- VonEndt, D. W., & Ortner, J. 1984. Experimental effects of bone size and temperature on bone diagenesis. *Journal of Archaeological Science*, 247-253.
- Walker, T. R. 1967. Formation of Red Beds in Modern and Ancient Deserts. *Geological Society of America Bulletin*, **78**:353.
- Walker, T. R., Waugh, B., & Crone, A. J. 1978. *Diagenesis in first cycle desert alluvium of Cenozoic age, southwestern United States and northwestern Mexico*. GSA Bull.
- Weiner, S., Goldberg, P., & Bar-Yosef, O. 1993. Bone preservation in Kebara Cave, Israel using on-site Fourier transform infrared spectrometry. *Journal of Archaeological Science*, **20**:613–627.
- White, W. B. 2002. Karst Hydrology: recent developments and open questions. *Engineering Geology*, **65**:85-105.
- White, W. B., & Schmidt, V. A. 1966. For a description of interconnected karst drainage systems. *Water Resources* **2**:549.
- Wilson, L., & Pollard, M. 2002. Here today, gone tomorrow? Integrated experimentation and geochemical modeling in studies of archaeological diagenetic change. *Accounts of Chemical Research*, **35**:644-651.
- Winge, M. 2001. *Glossário Geológico Ilustrado*. Acesso em 21 de 02 de 2020, disponível em sigep.cprm.gov.br/glossario.
- Wooldridge, L., Worden, R., Griffiths, J., & Utley, J. 2017. Clay-coated sand grains in petroleum reservoirs: understanding their distribution via a modern analogue. *Journal of Sedimentary Research*, 338–352.

Fernandes, I. 2020, Processos de preservação de fósseis de mamíferos quaternários coletados em...

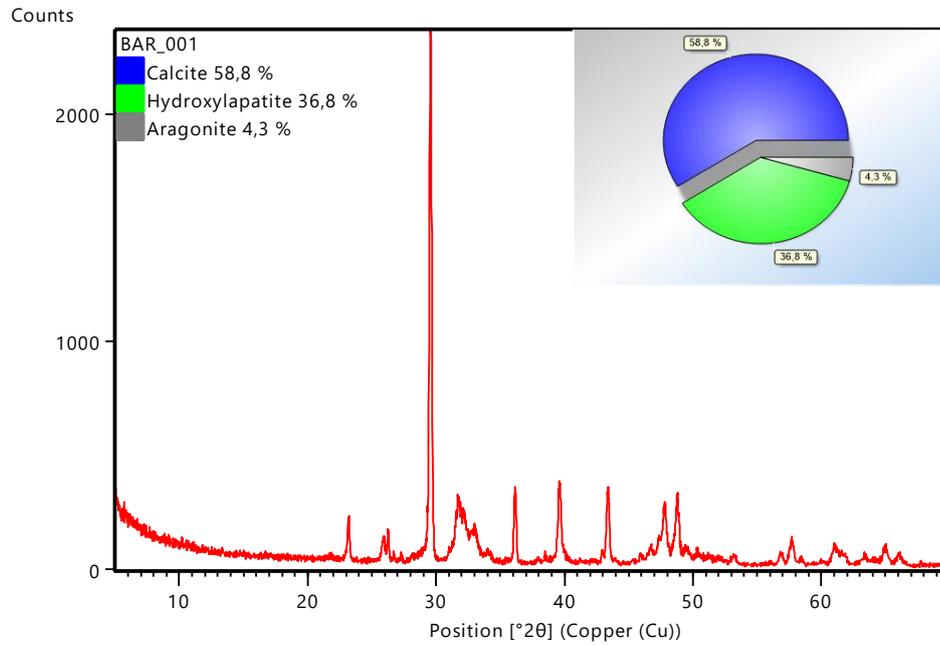
Worden, R. H., Armitage, P. J., Butcher, A. R., Churchil, J. M., Csoma, A. E., Hollis, C., Lander, R. H. & Omma, J. E. 2012. Petroleum reservoir quality prediction: overview and contrasting approaches from sandstone and carbonate communities. *In: Reservoir Quality Of Clastic And Carbonate Rocks: Introduction*. Geological Society, London, Special Publications, 435.

Worden, R., & Burley, S. 2003. Sandstone diagenesis: the evolution from sand to stone. *International Association of Sedimentologists Reprint Series*, 3–44.

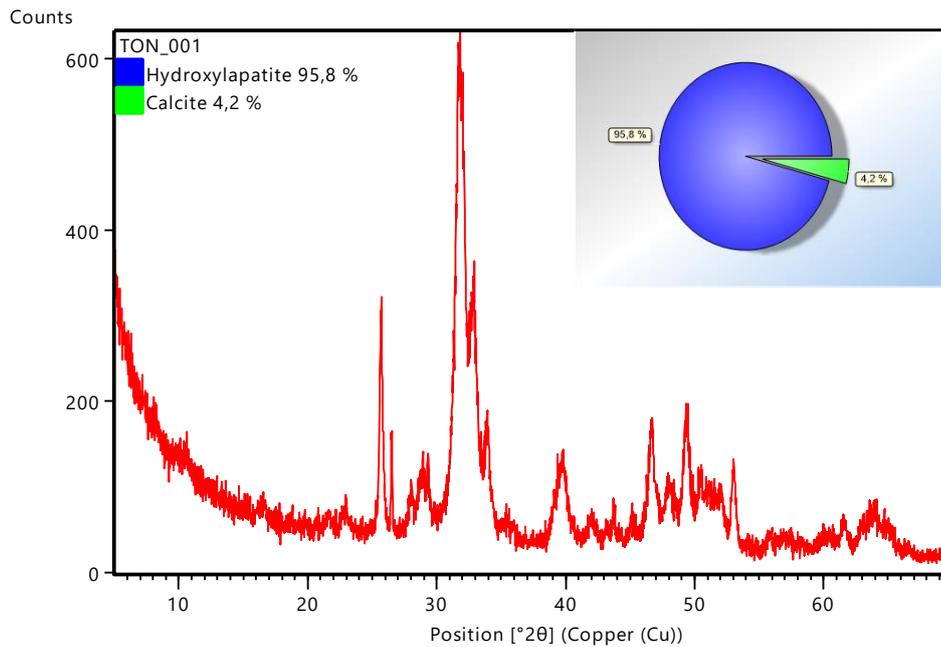
Apêndice

ANÁLISES DRX

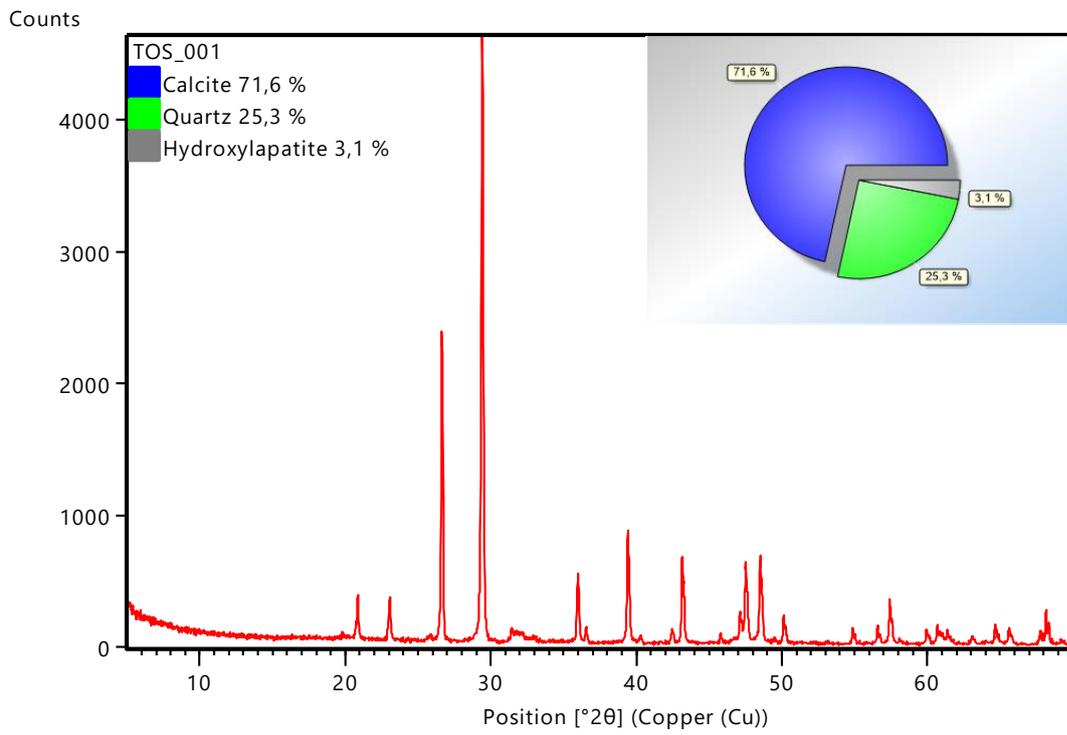
- BAR-001



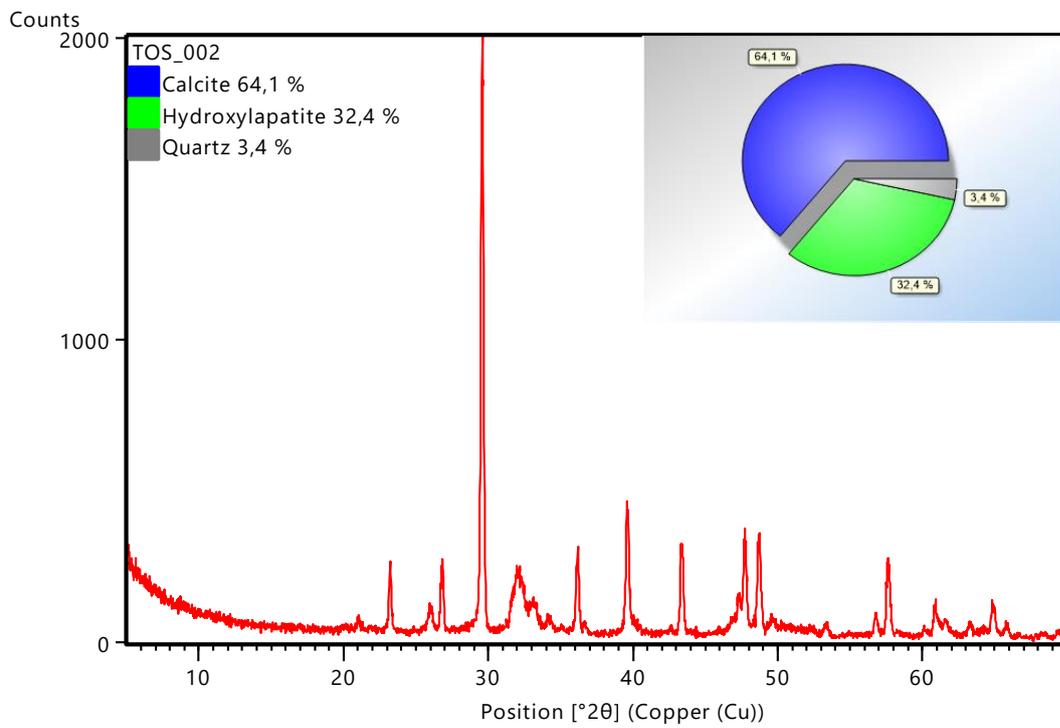
- TON-001



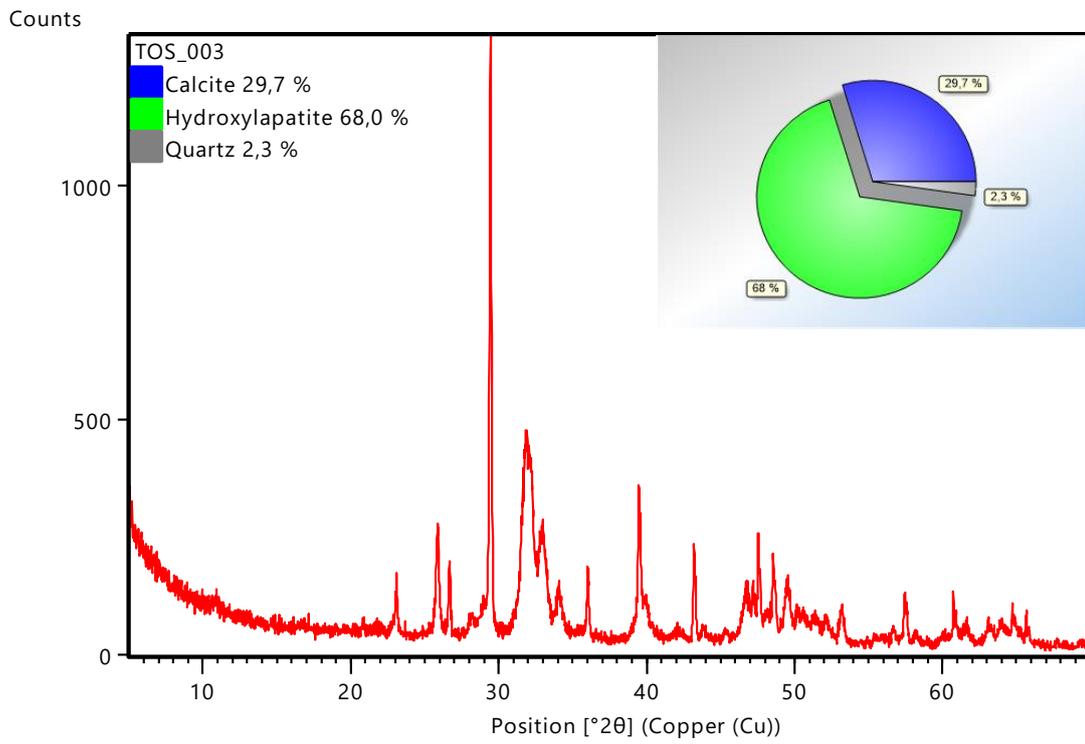
- TOS-001



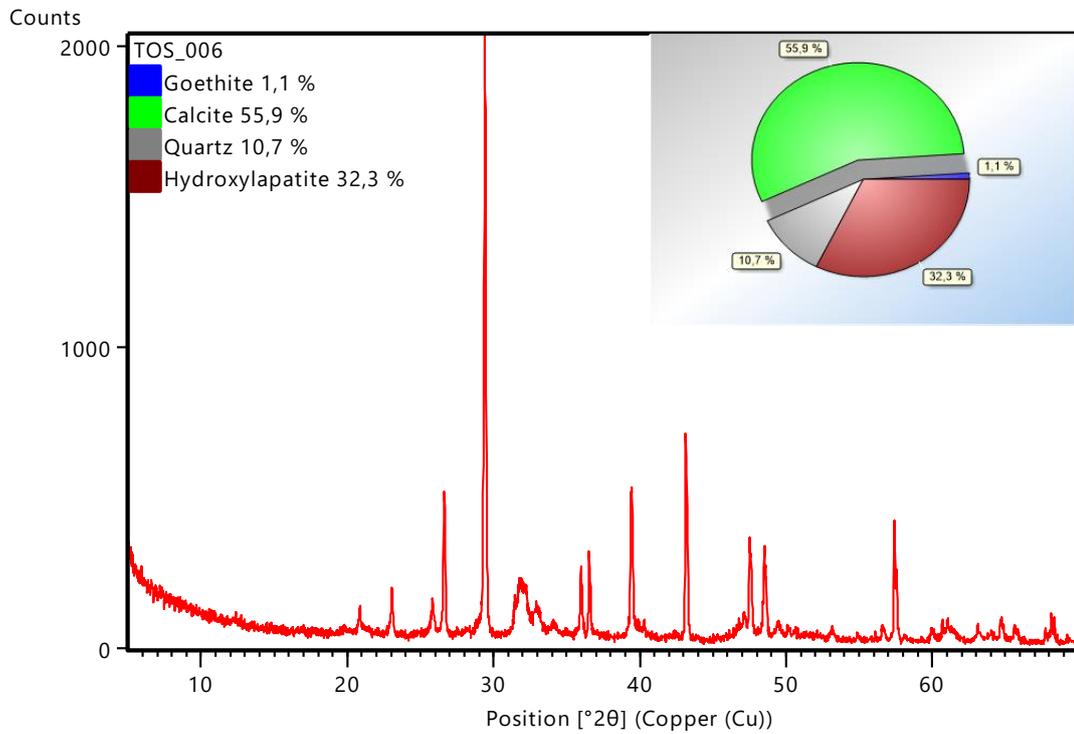
- TOS-002



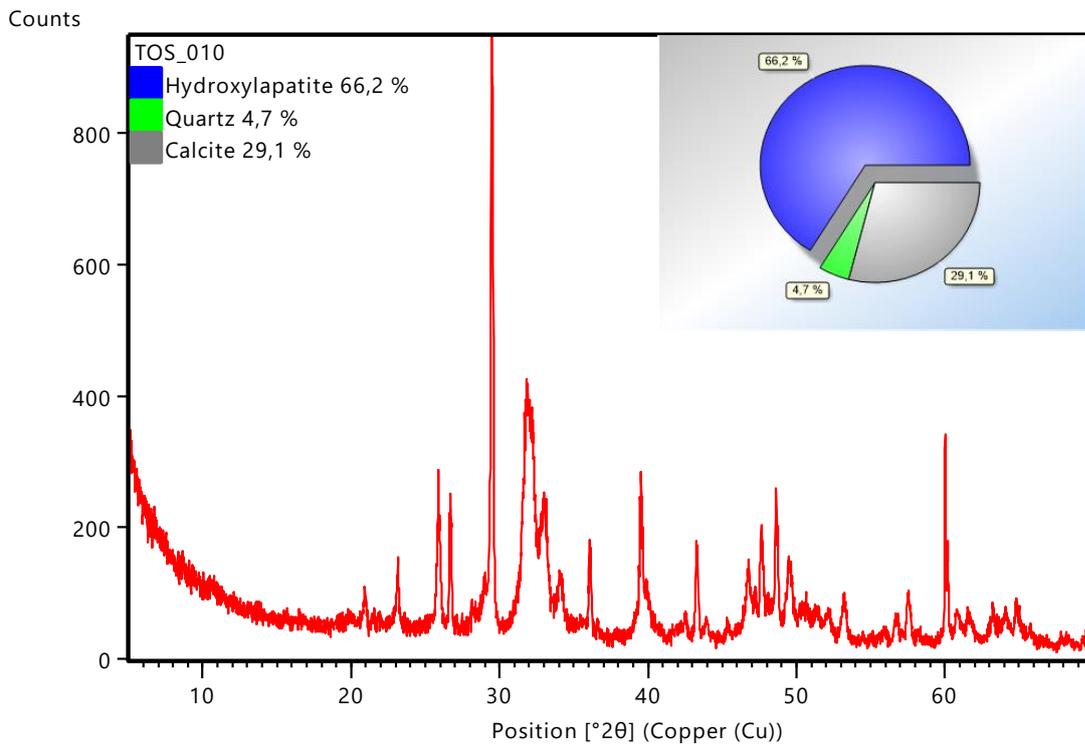
- TOS-003



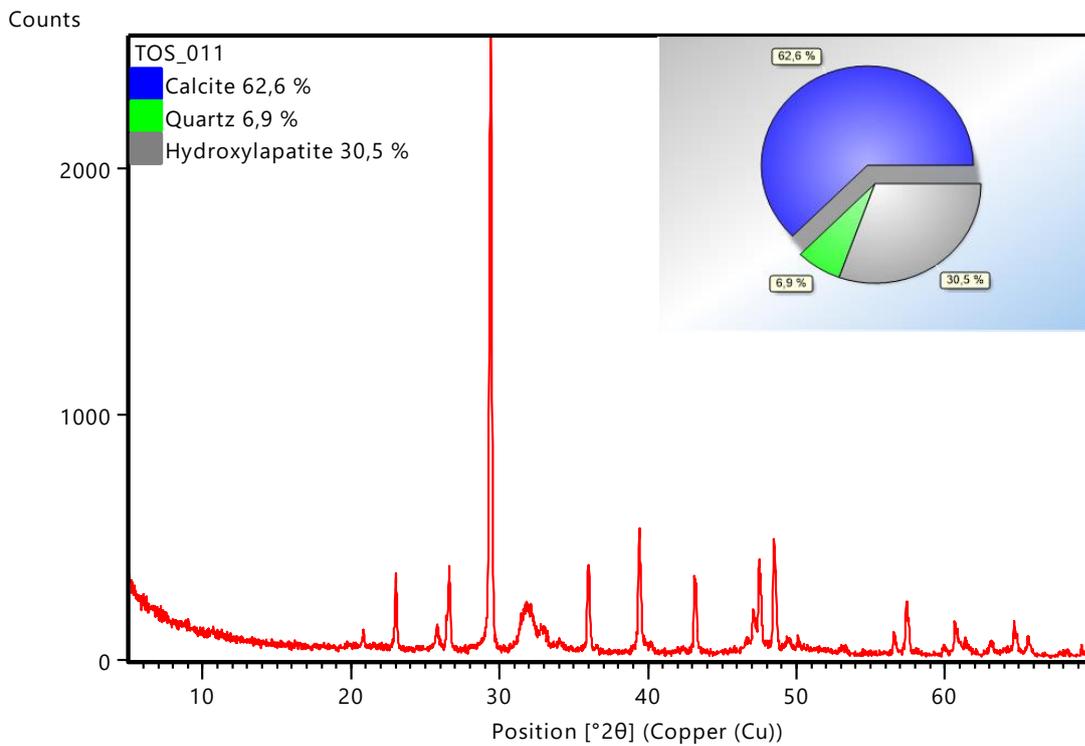
- TOS-006



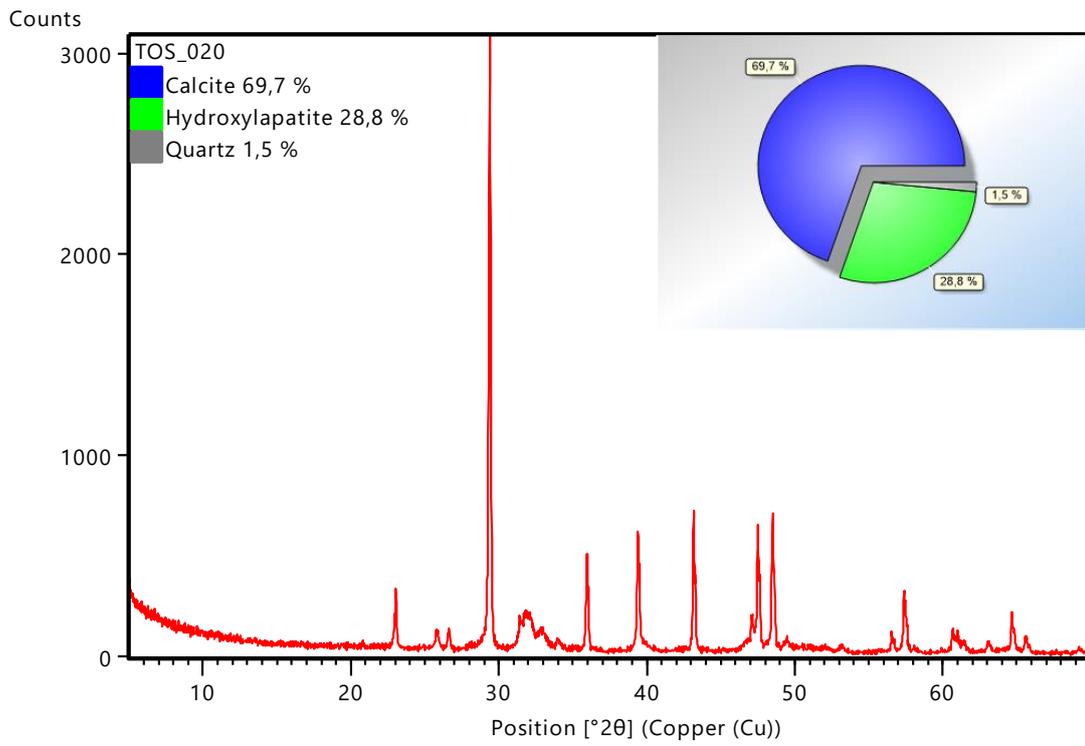
- TOS-010



-TOS-011



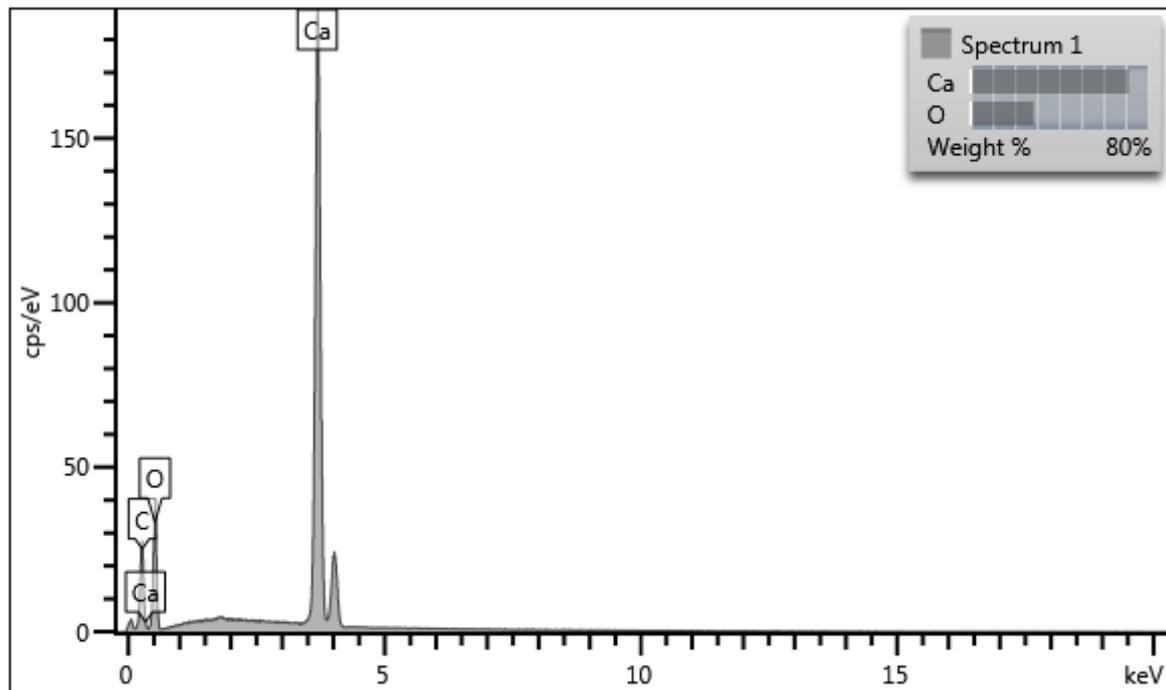
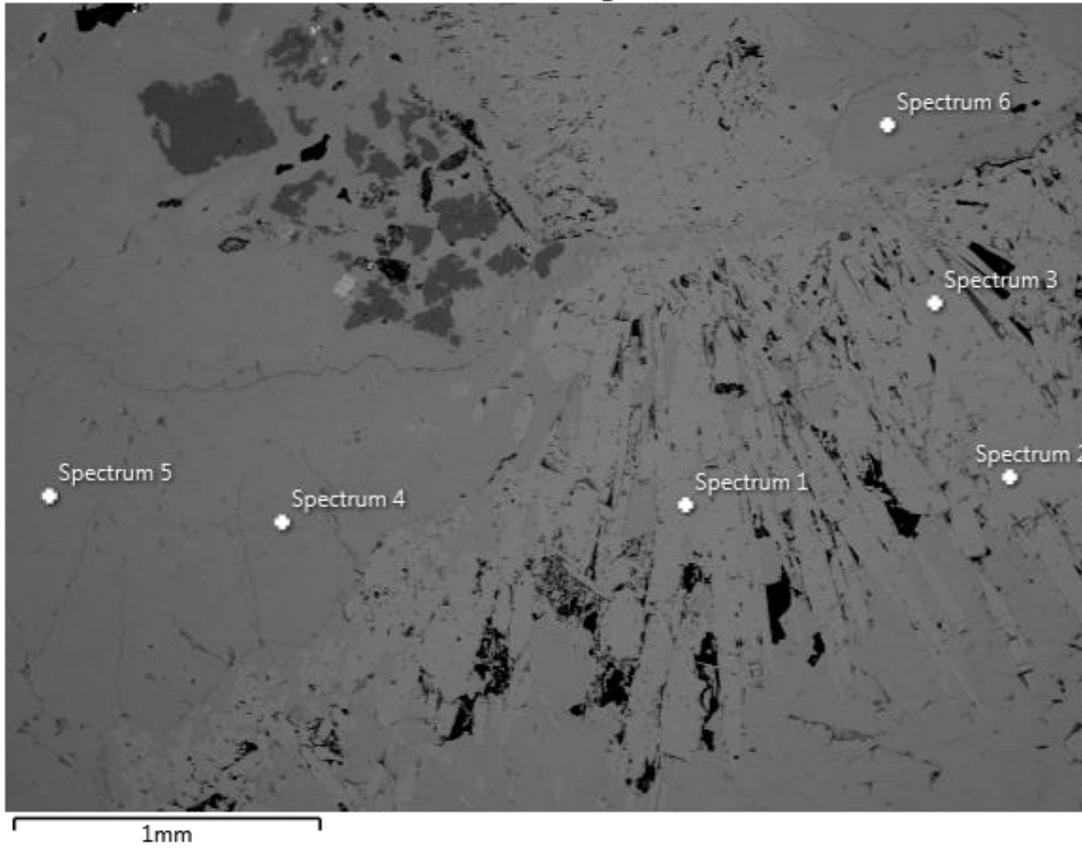
- TOS-020

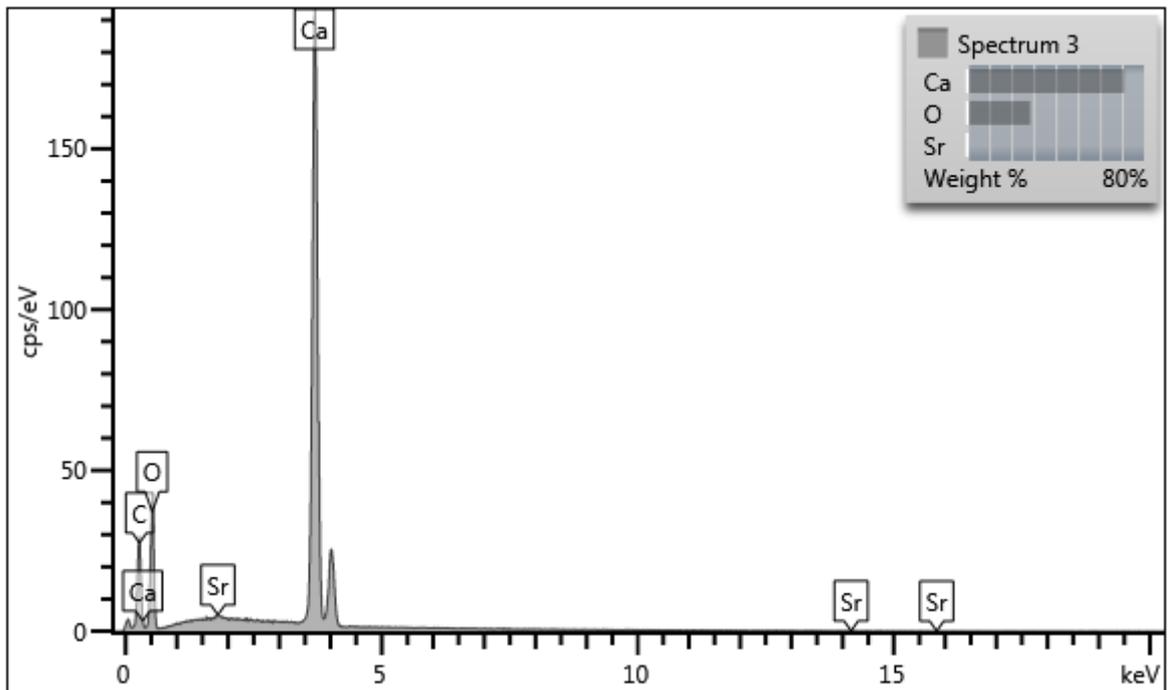
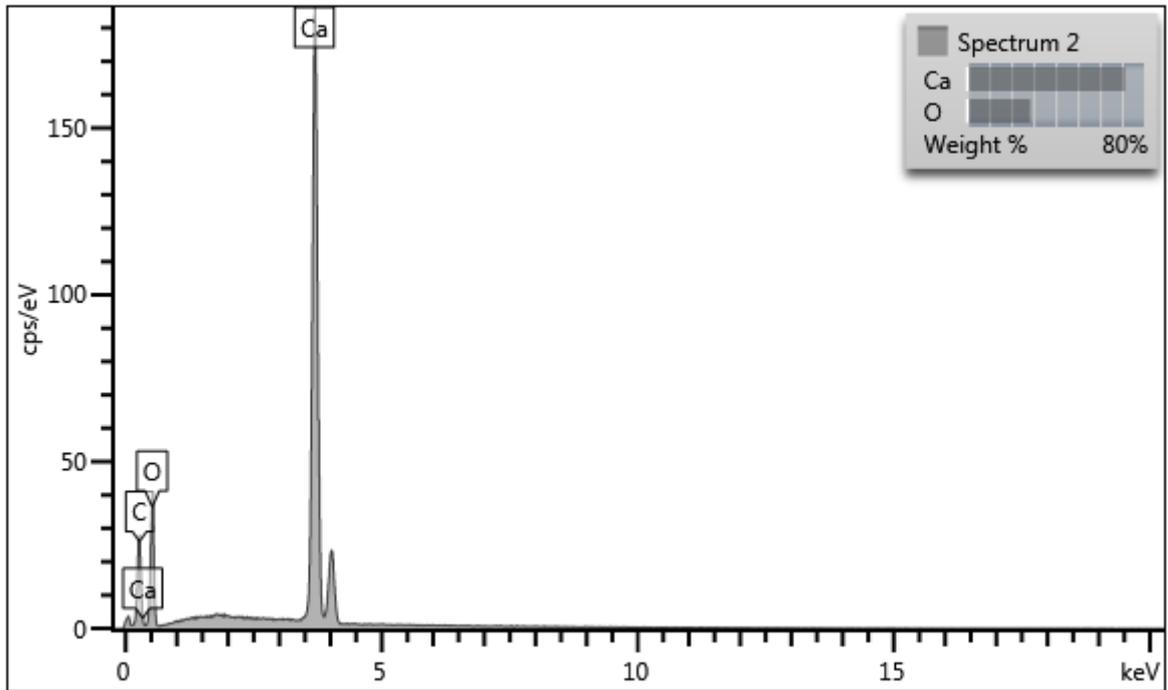


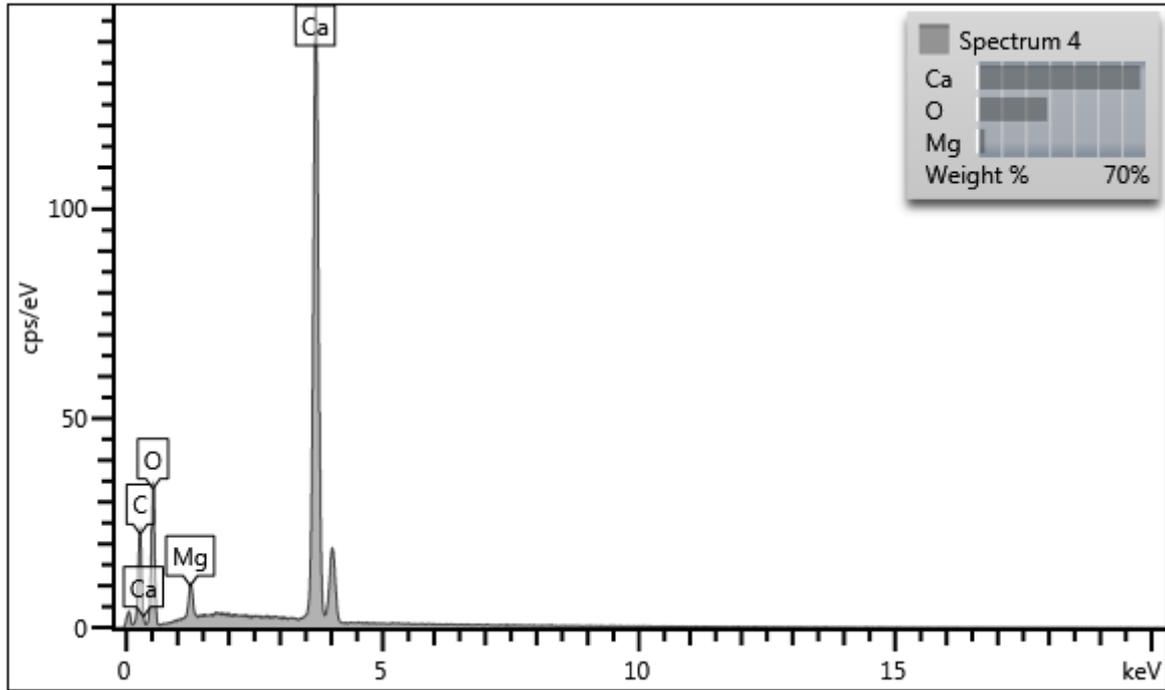
ANÁLISES MEV

- BAR-001

Electron Image 1

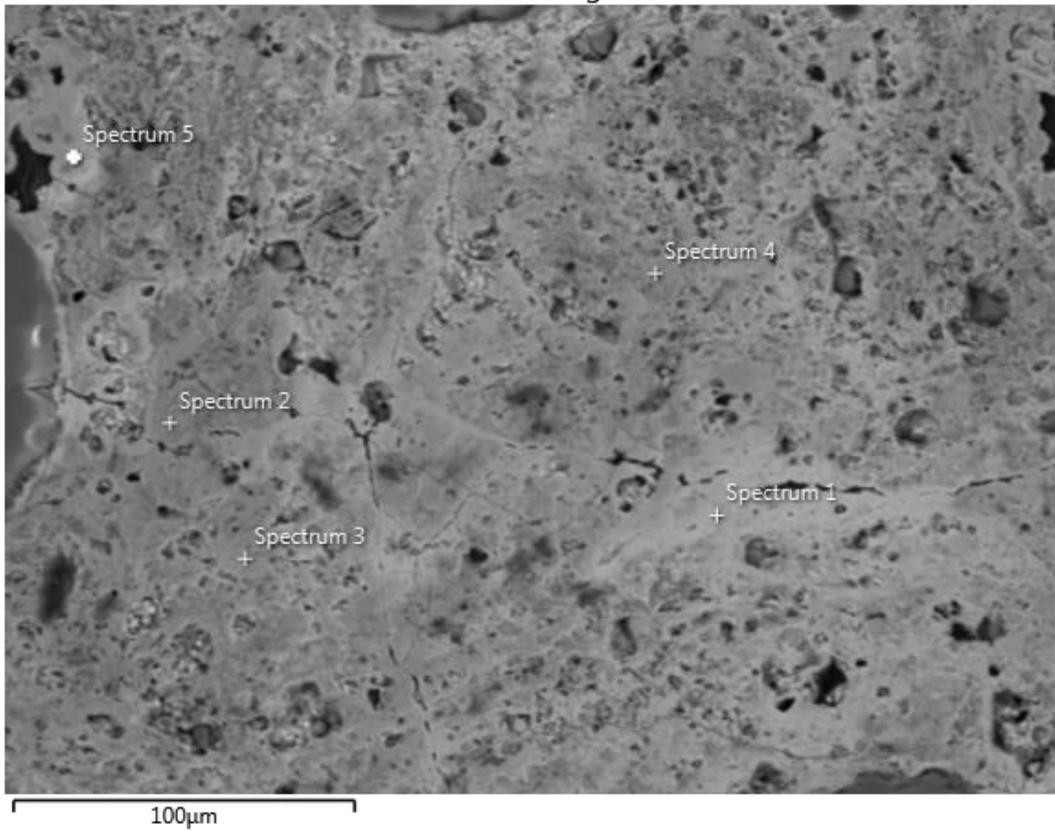


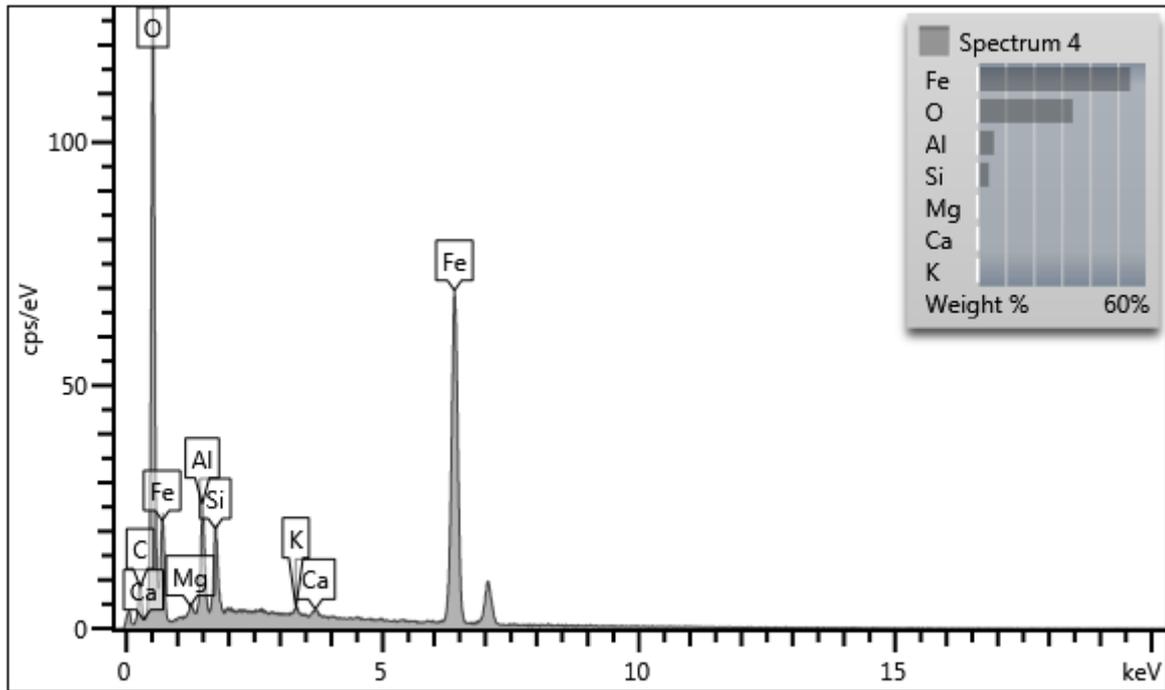
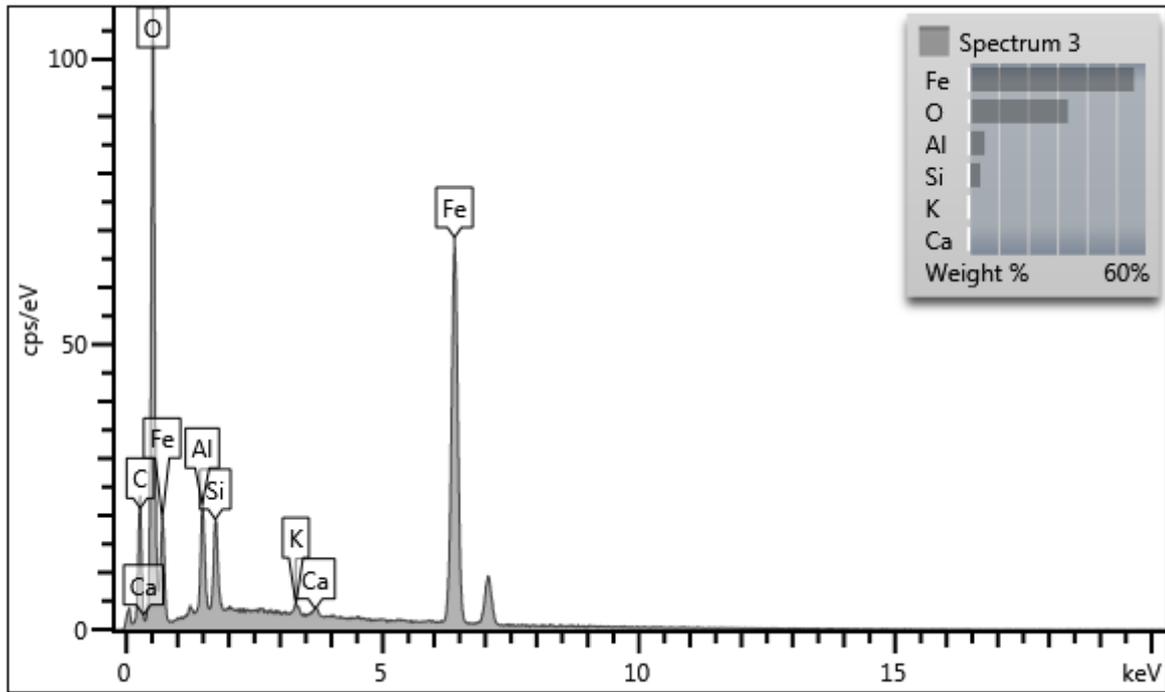


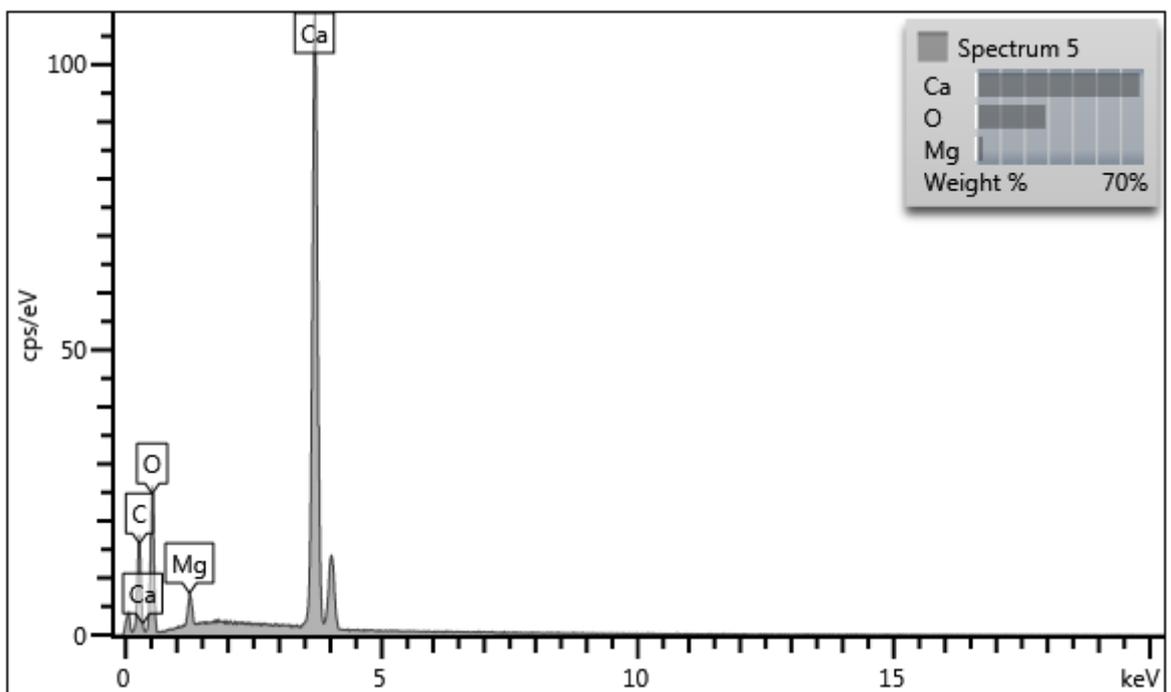
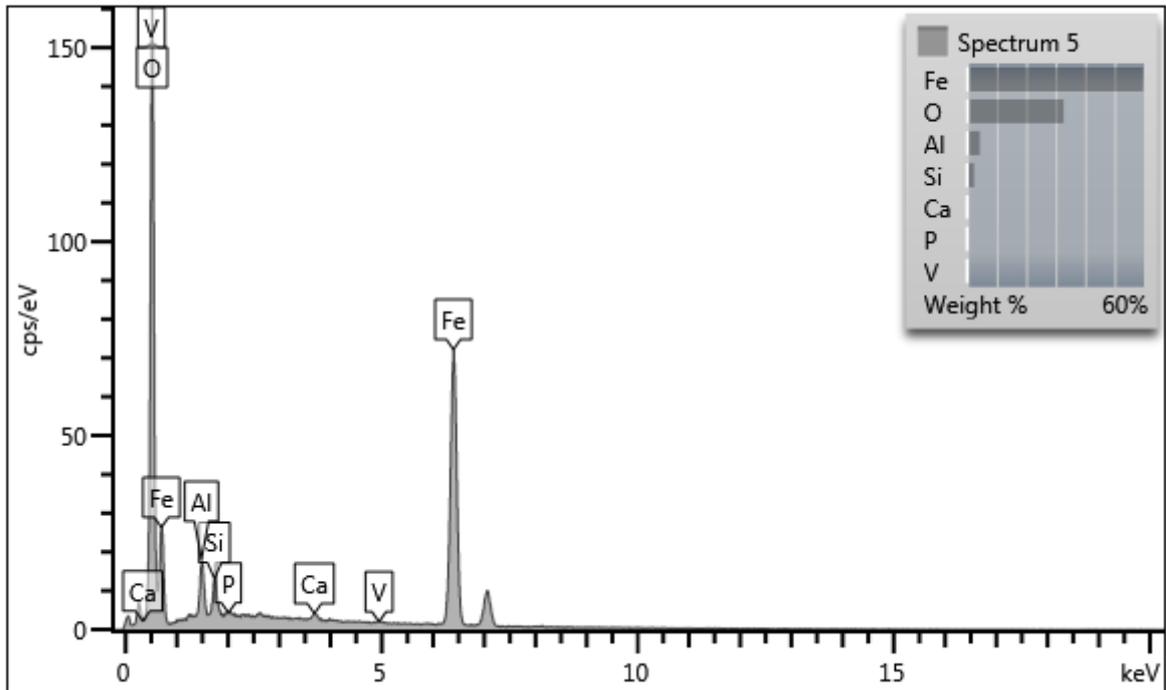


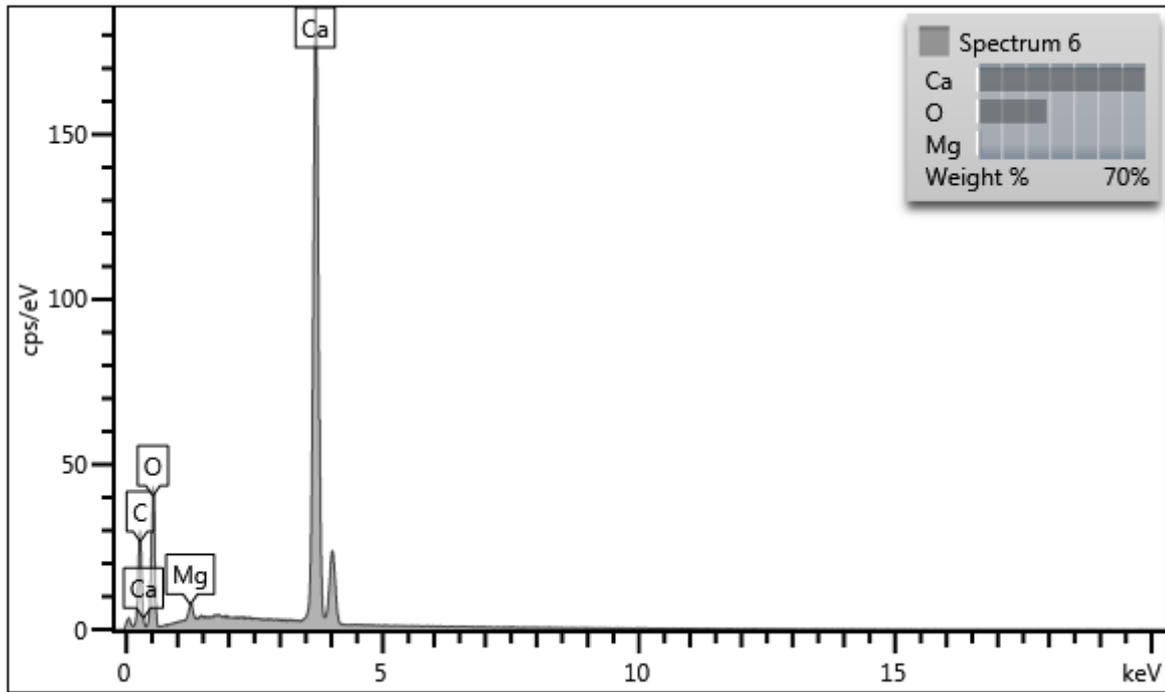
-TOS-003

Electron Image 1

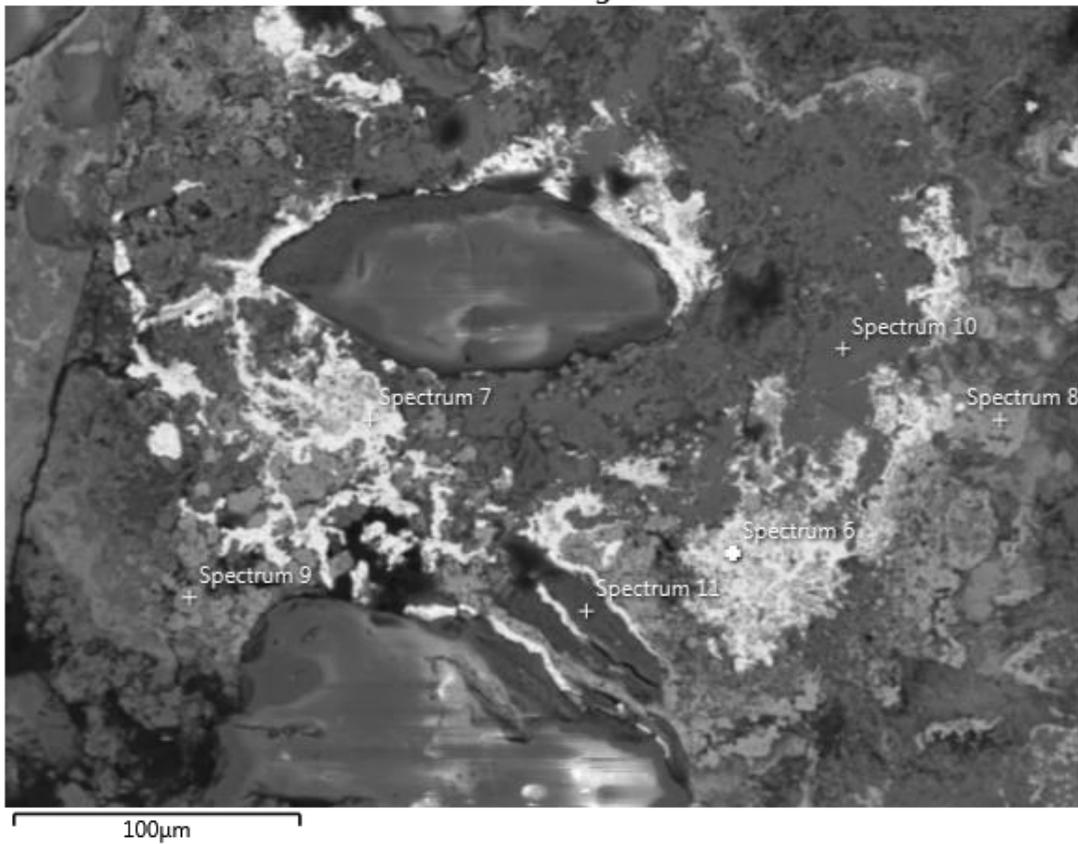


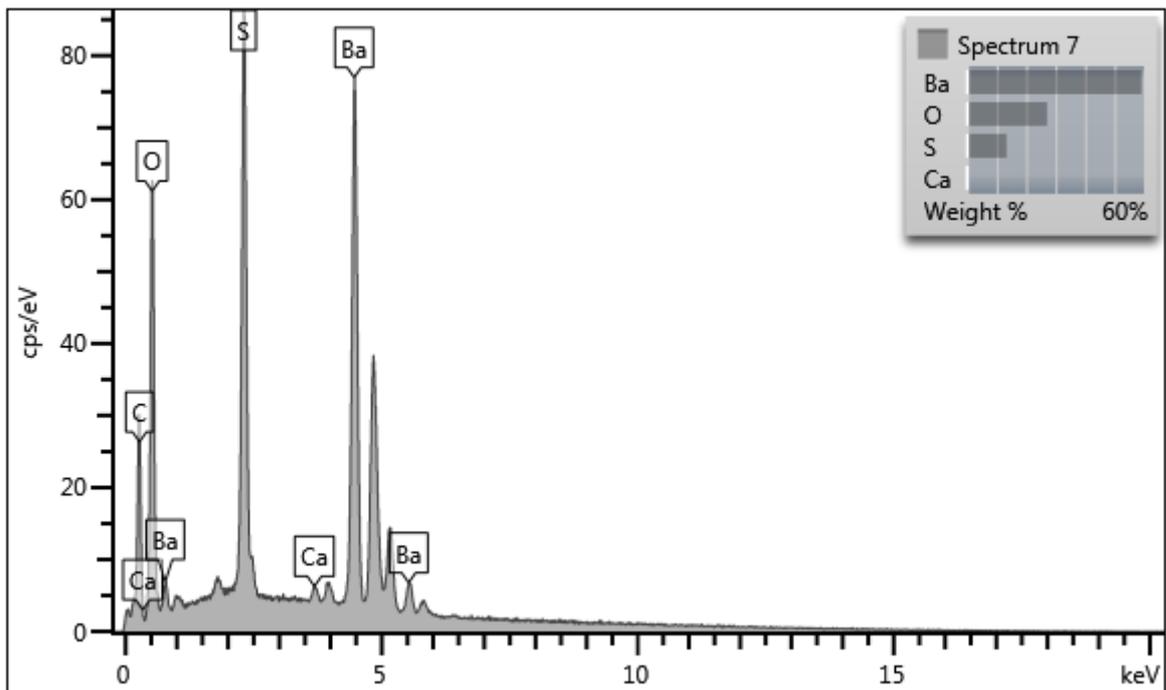
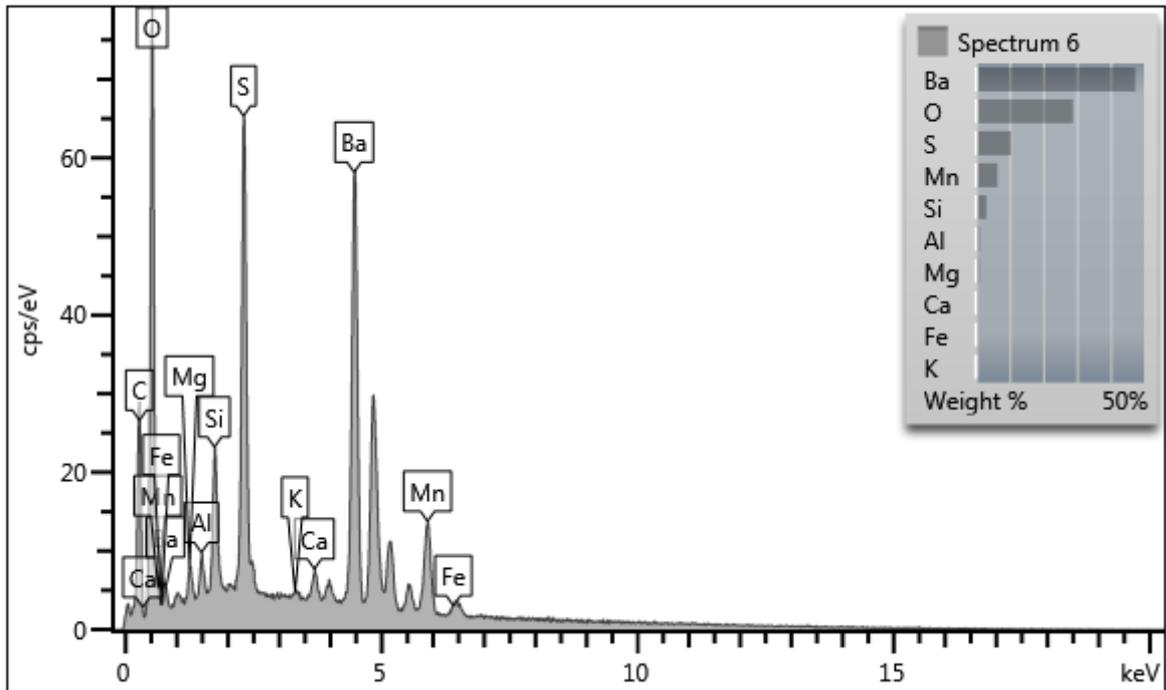


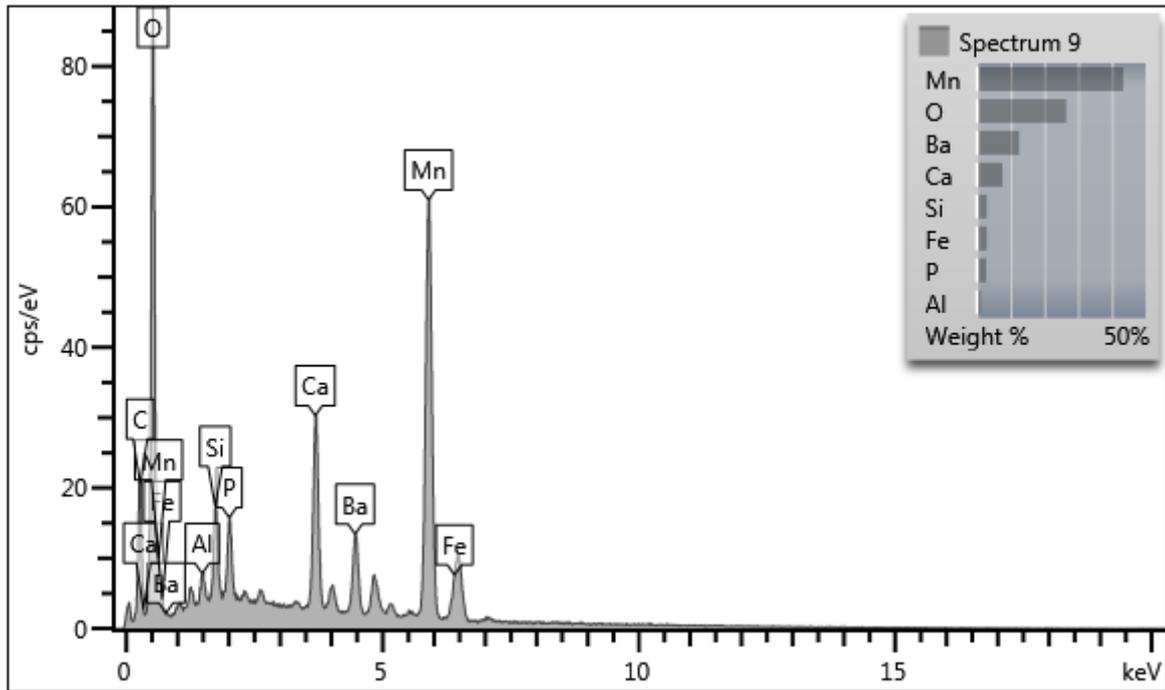
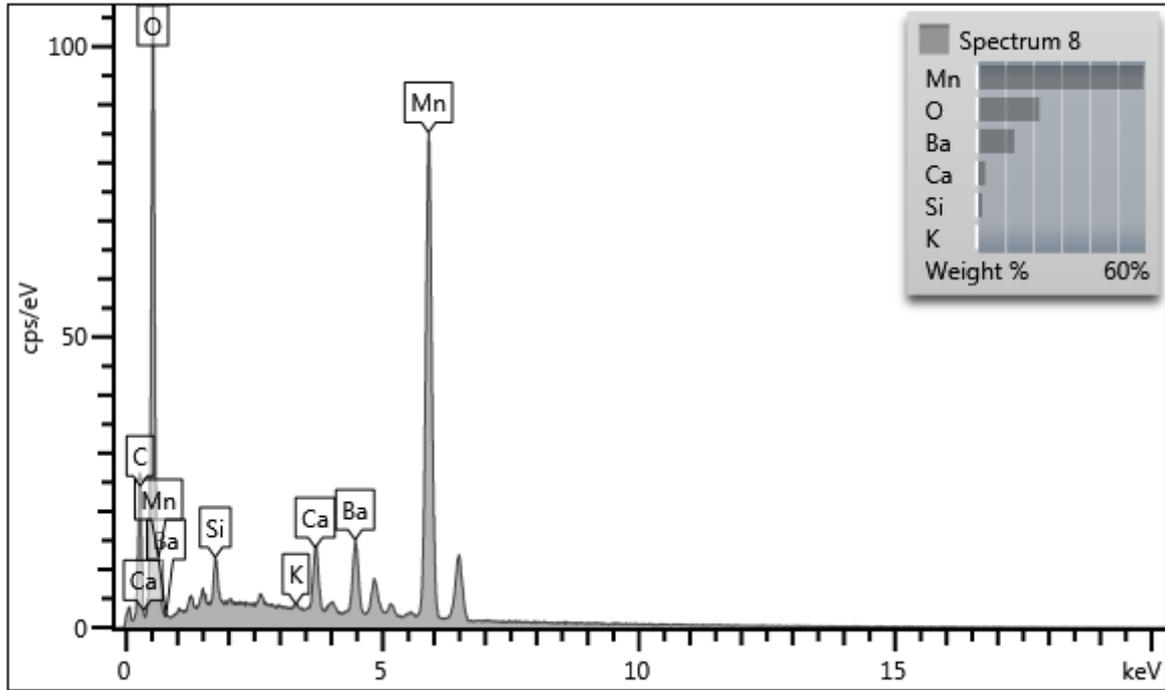


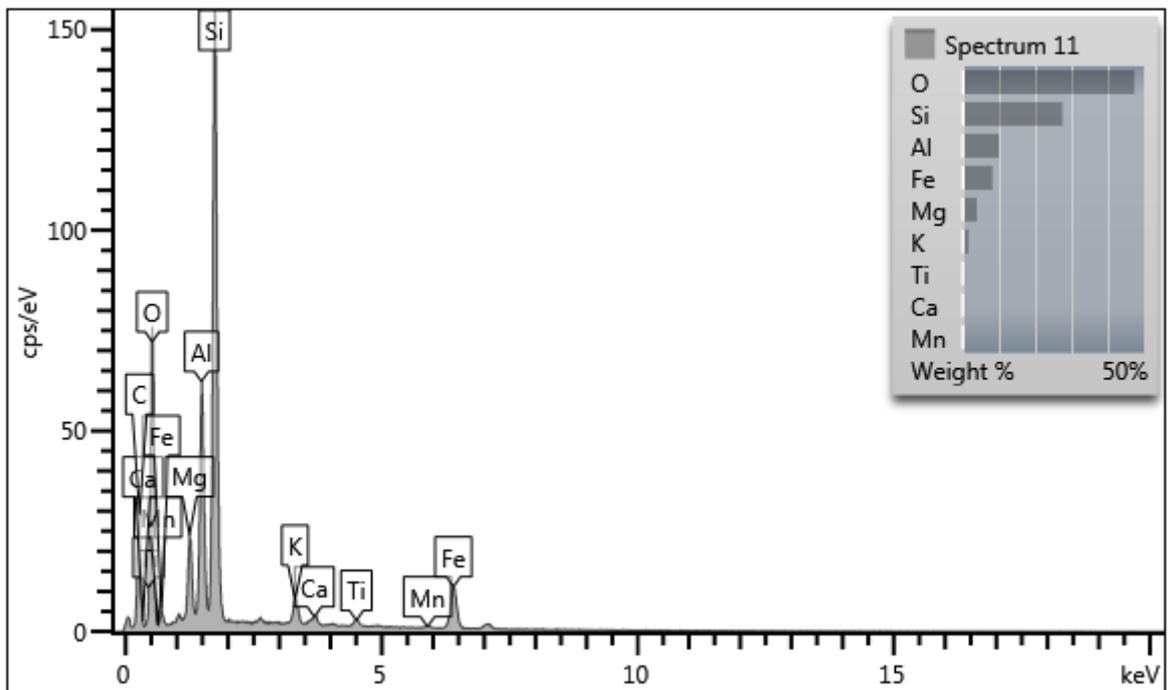
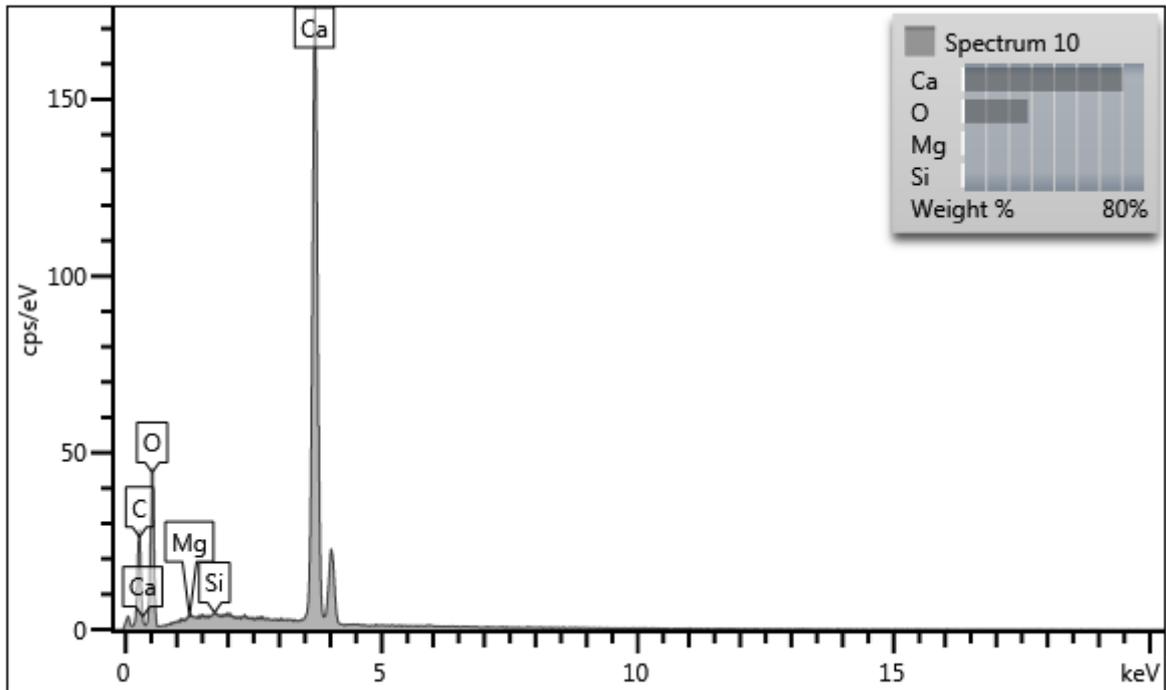


Electron Image 2

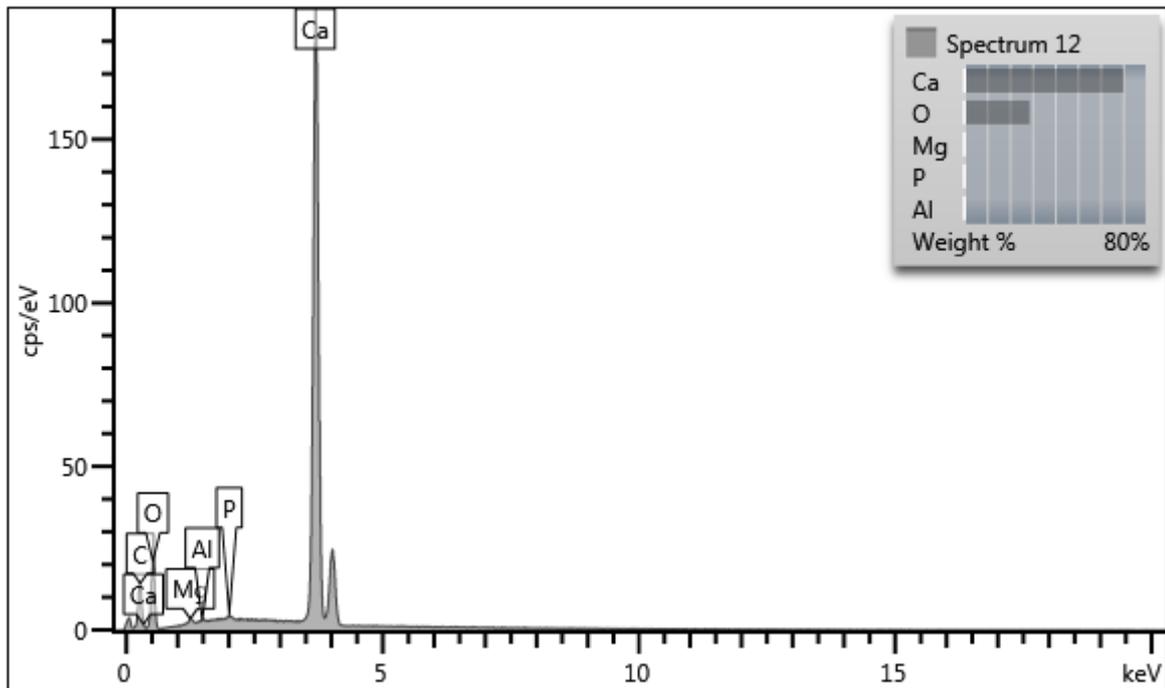
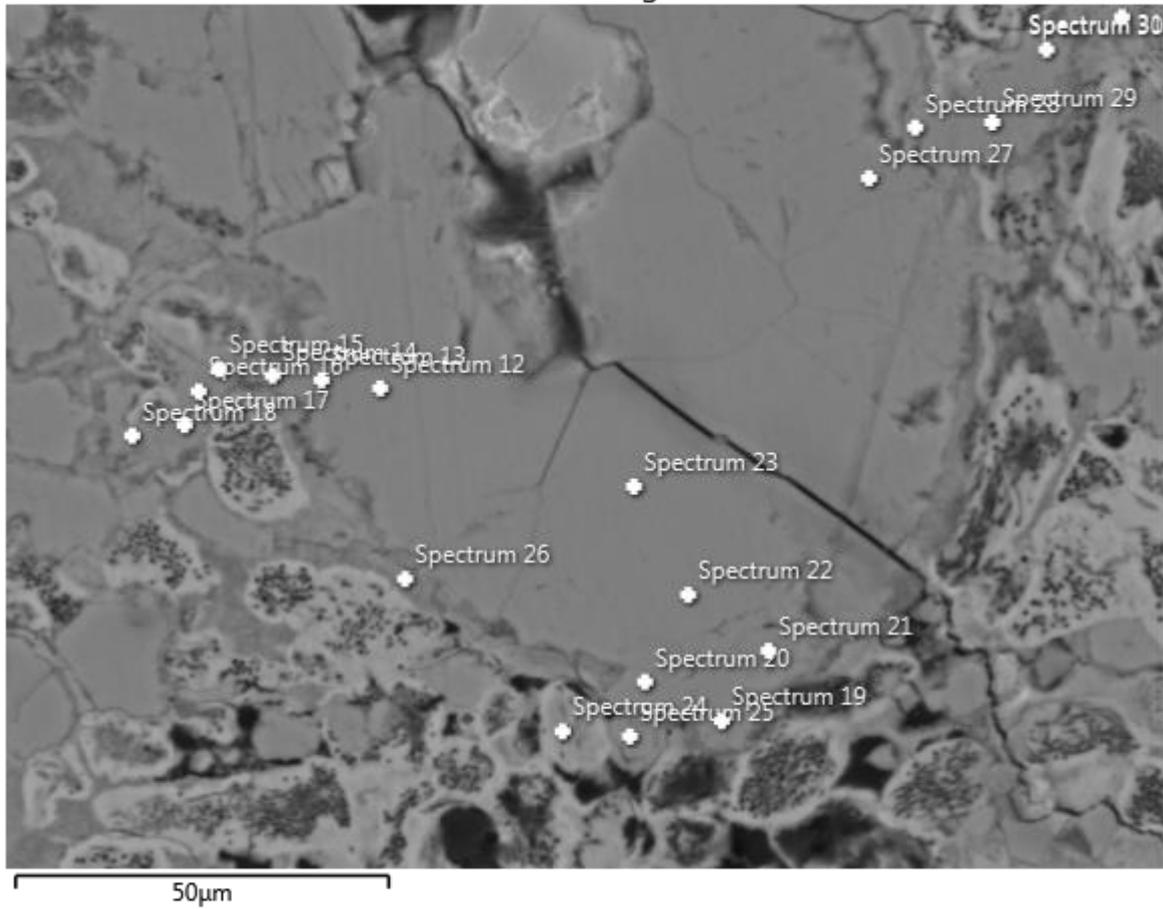


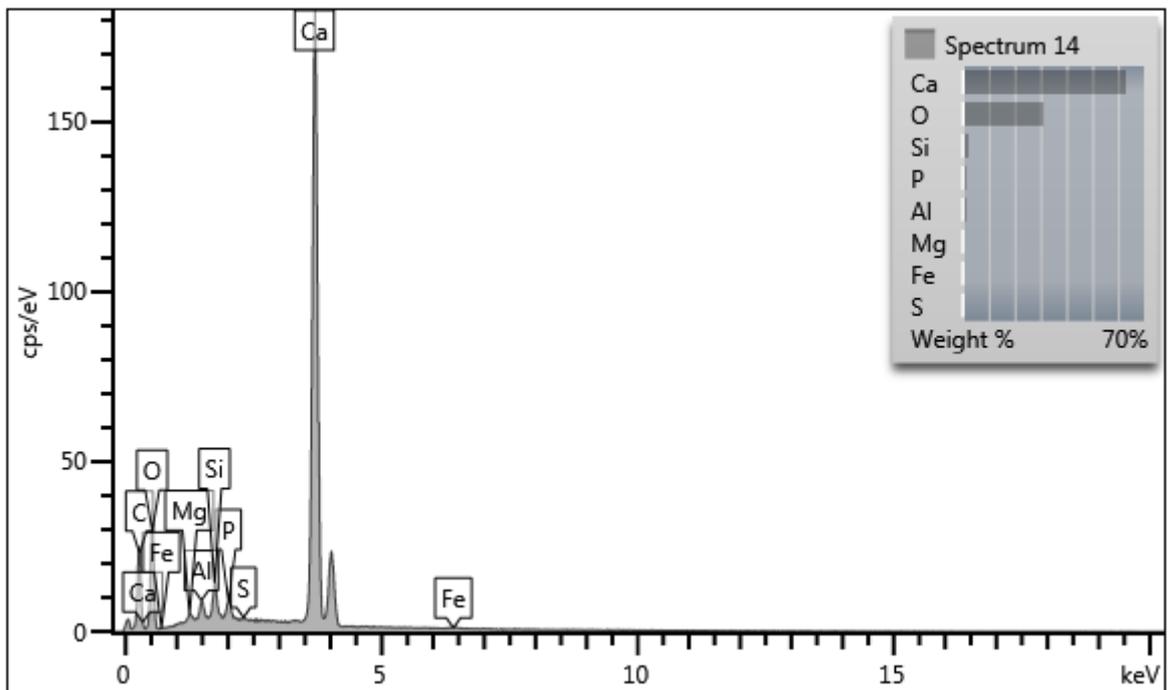
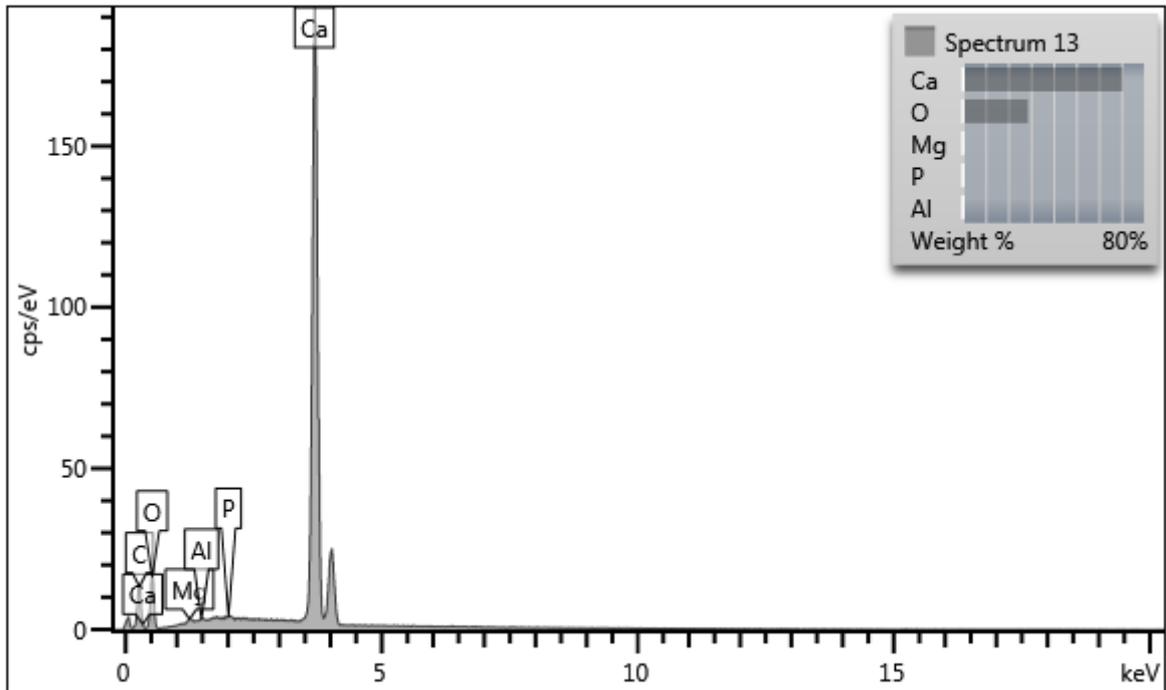


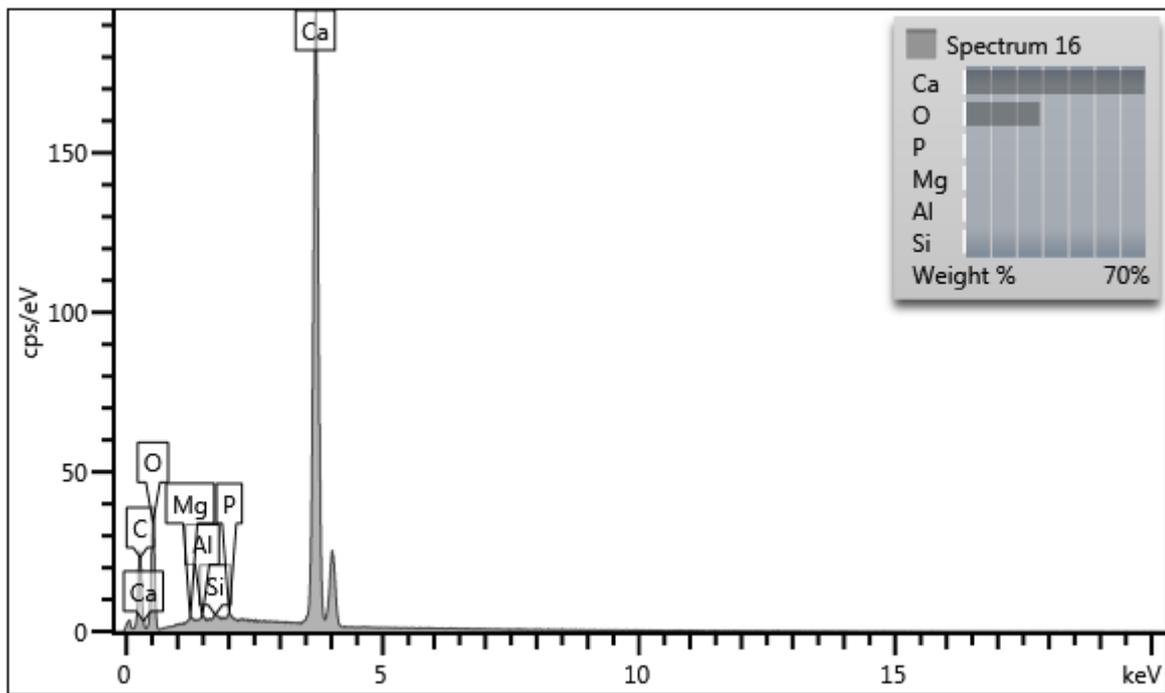
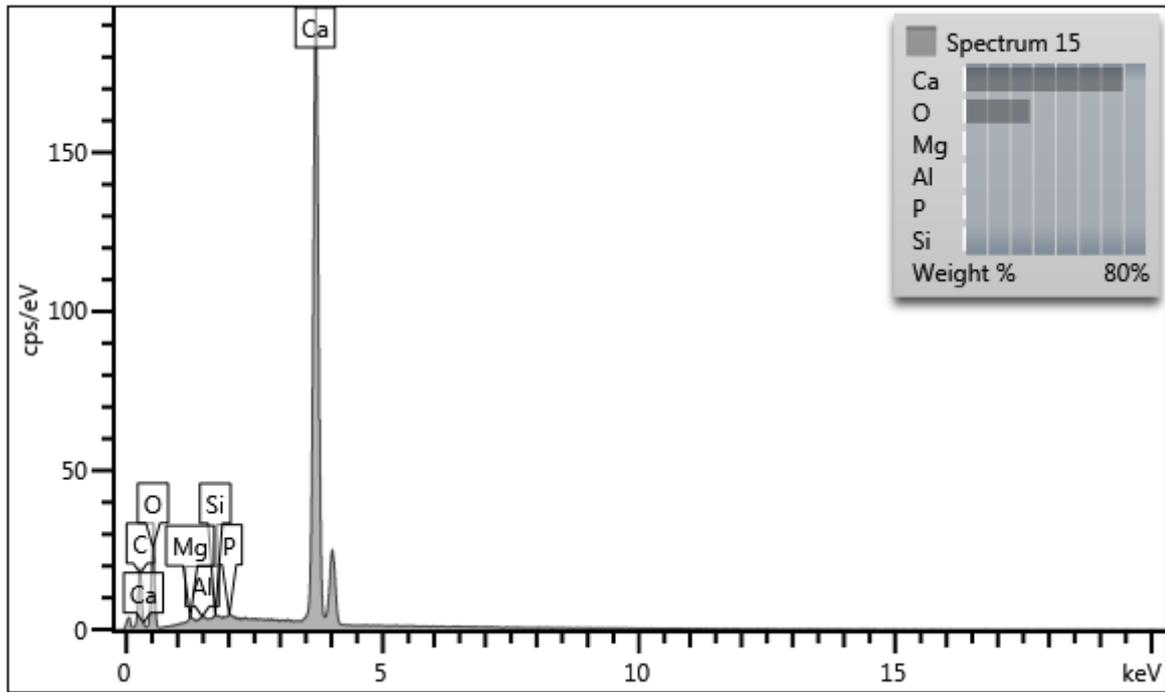


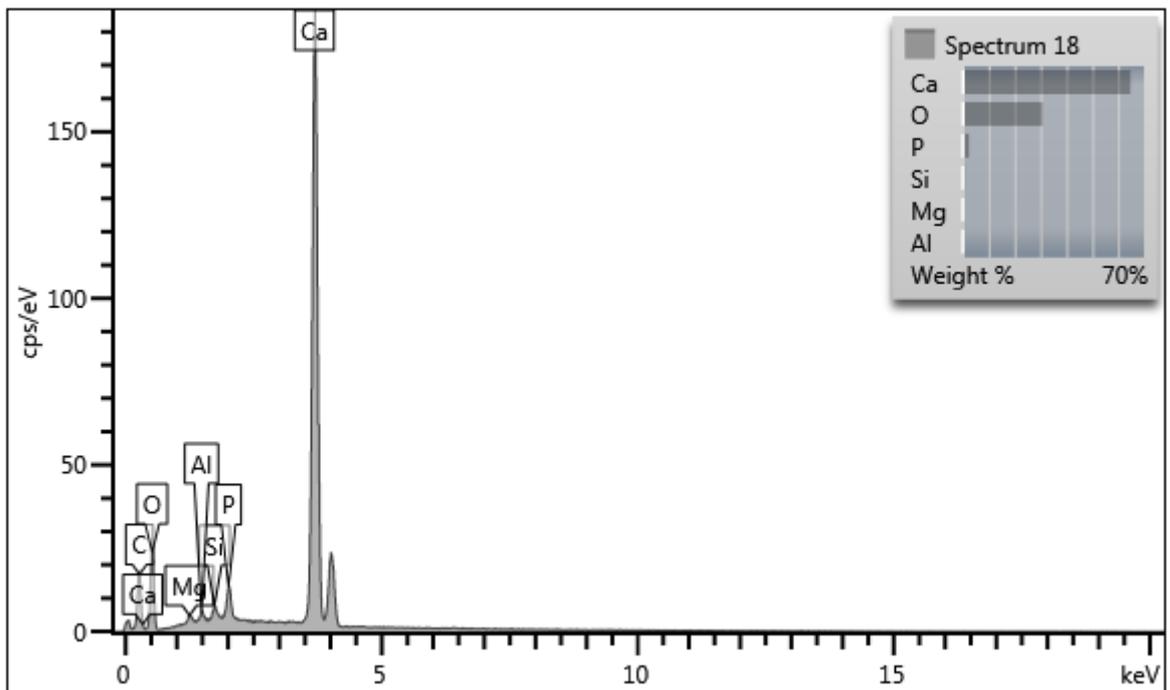
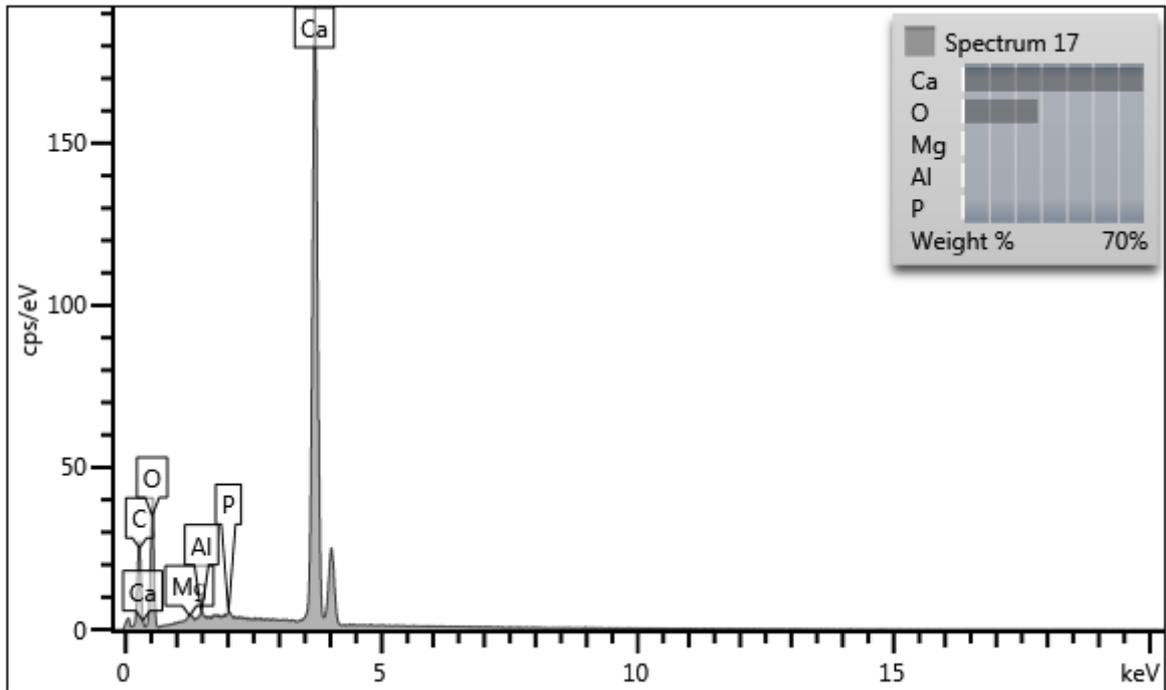


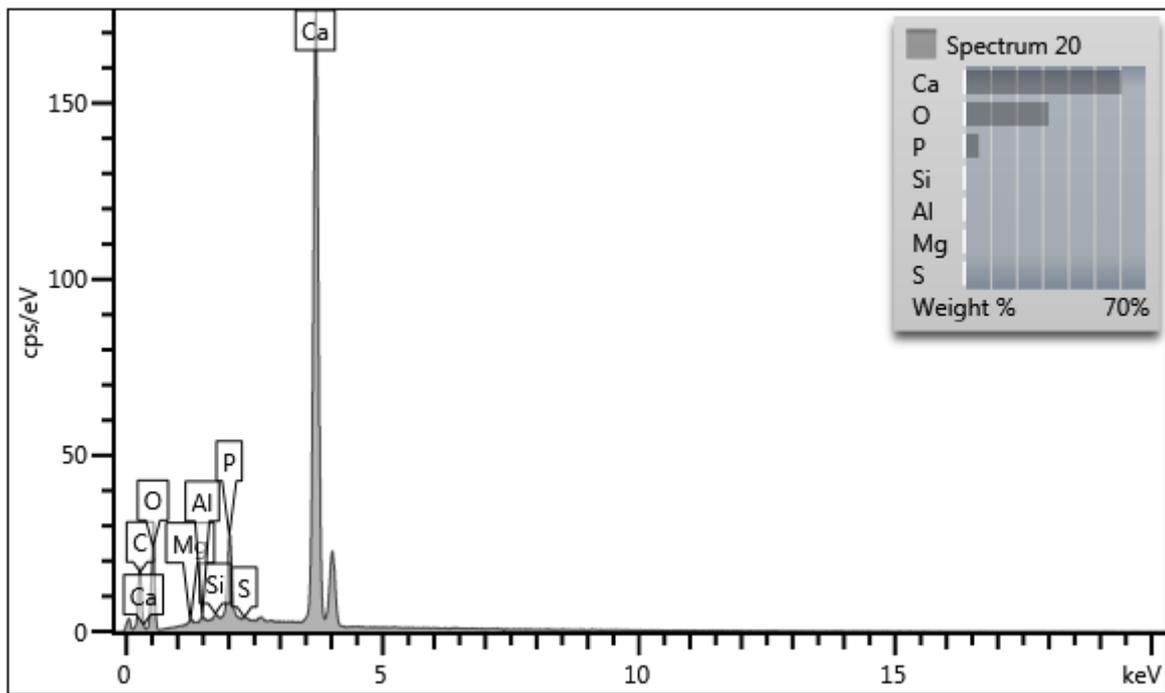
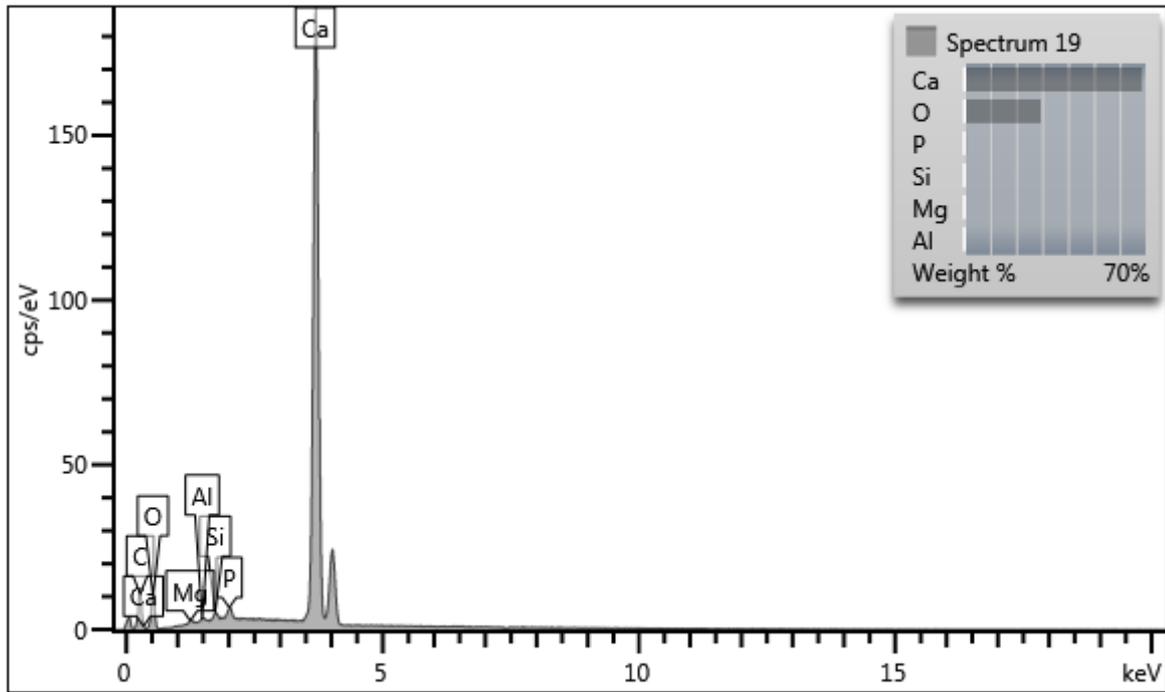
Electron Image 3

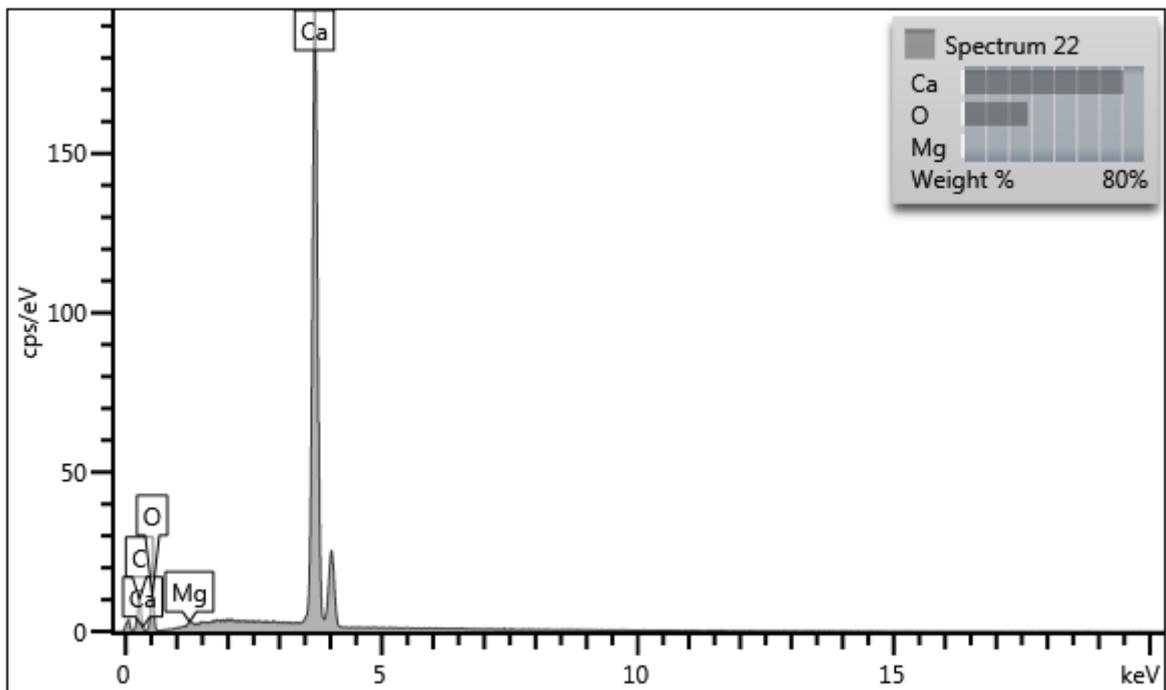
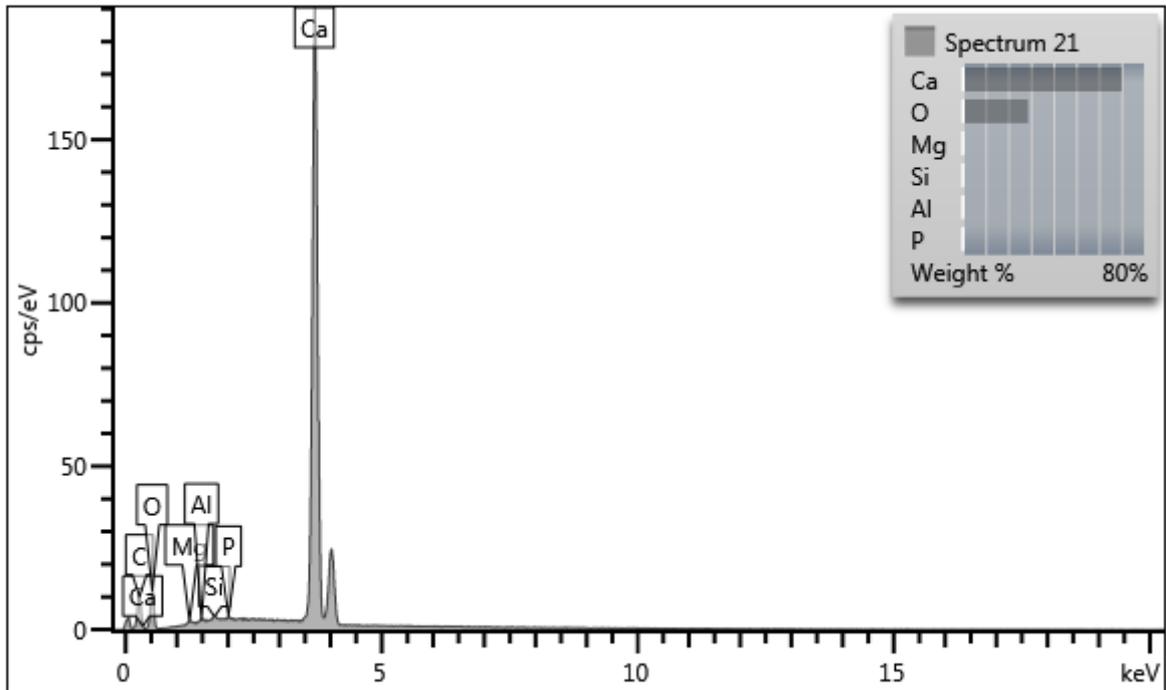


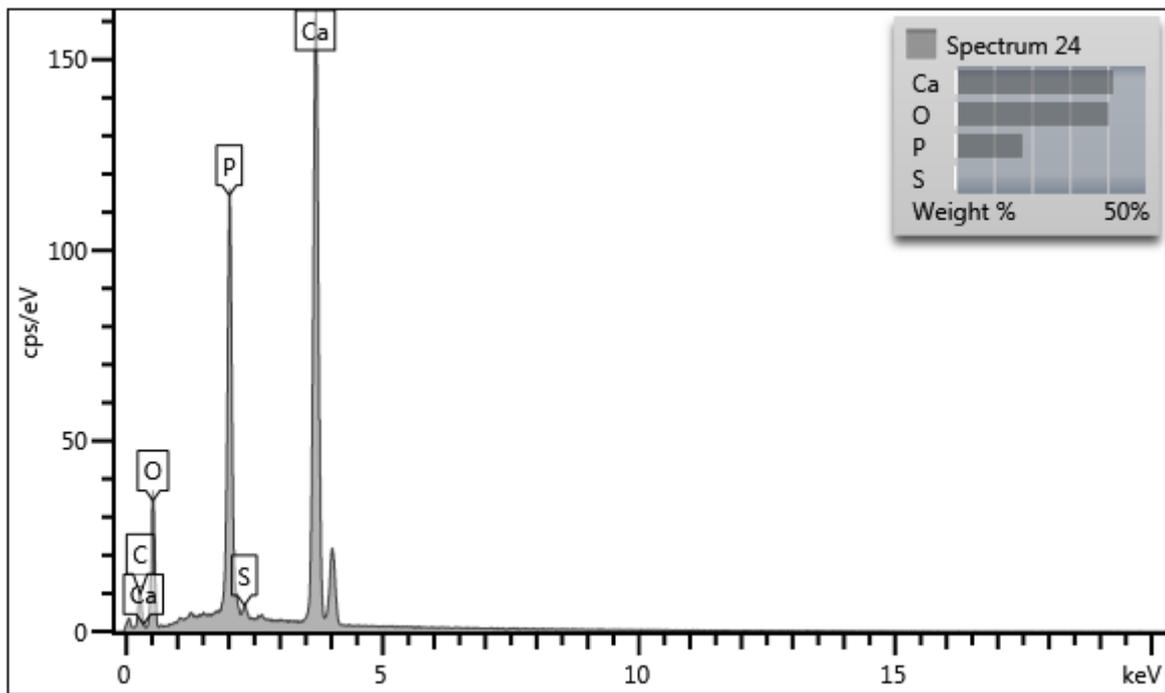
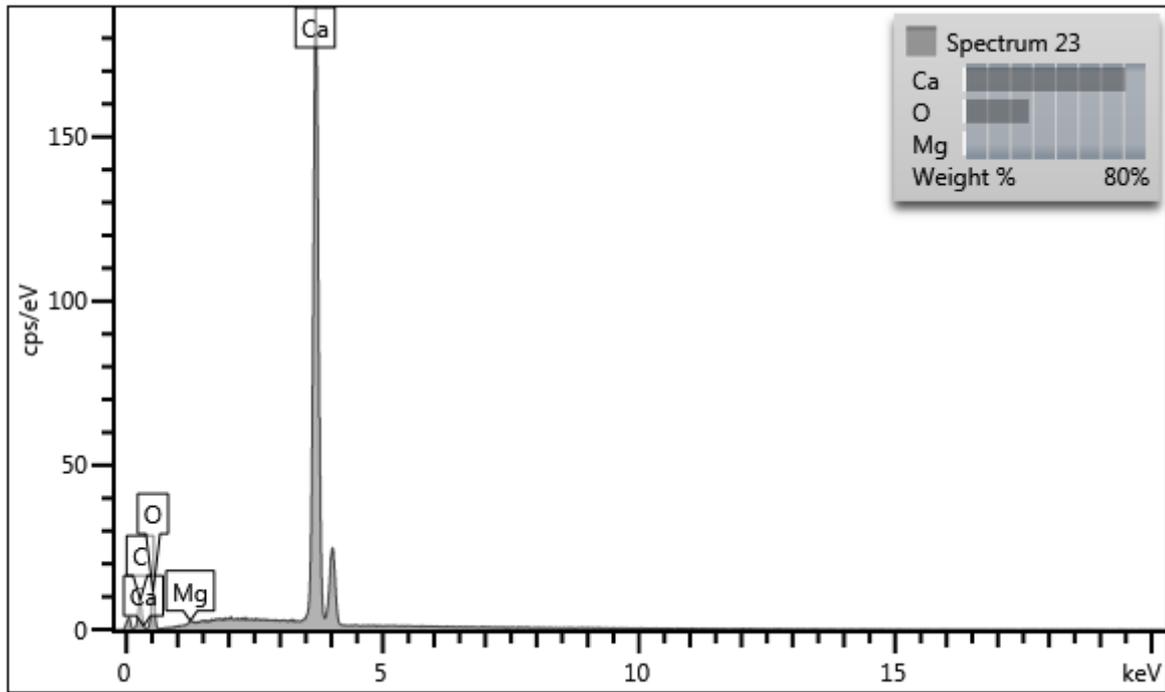


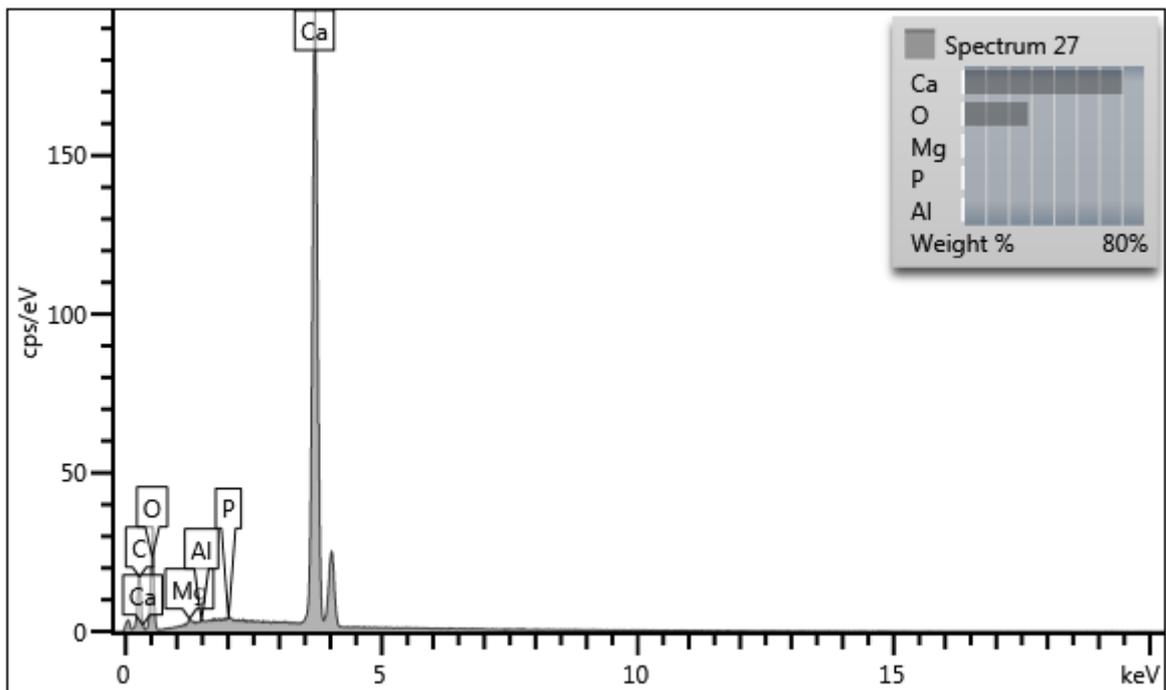
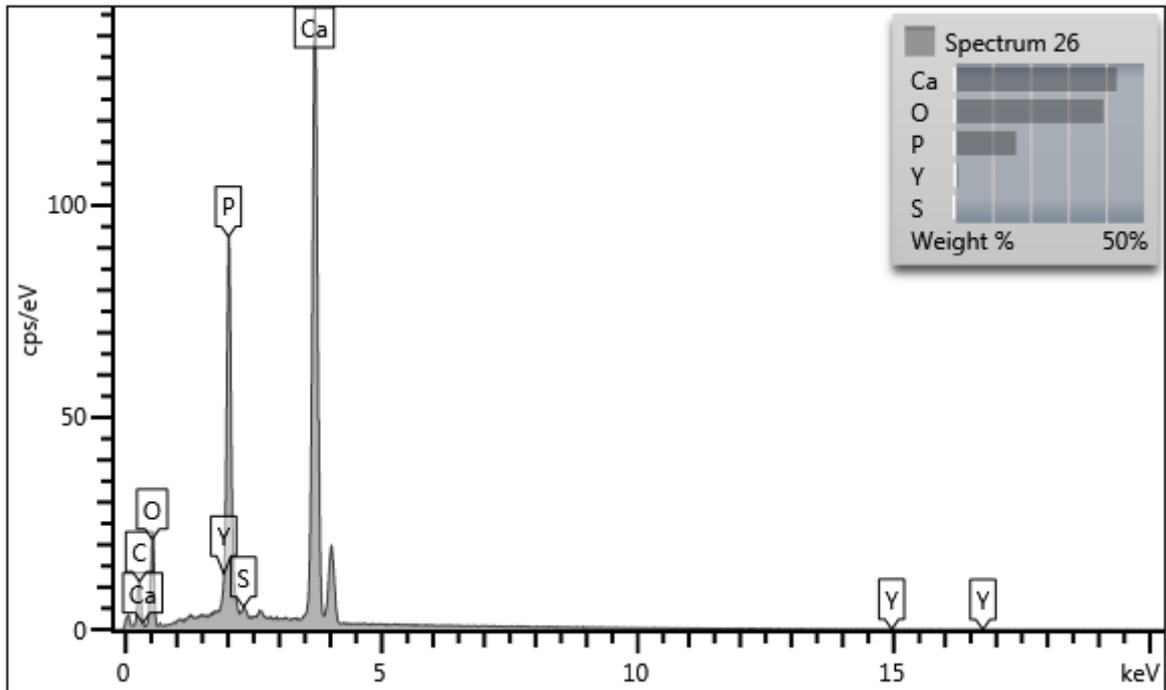


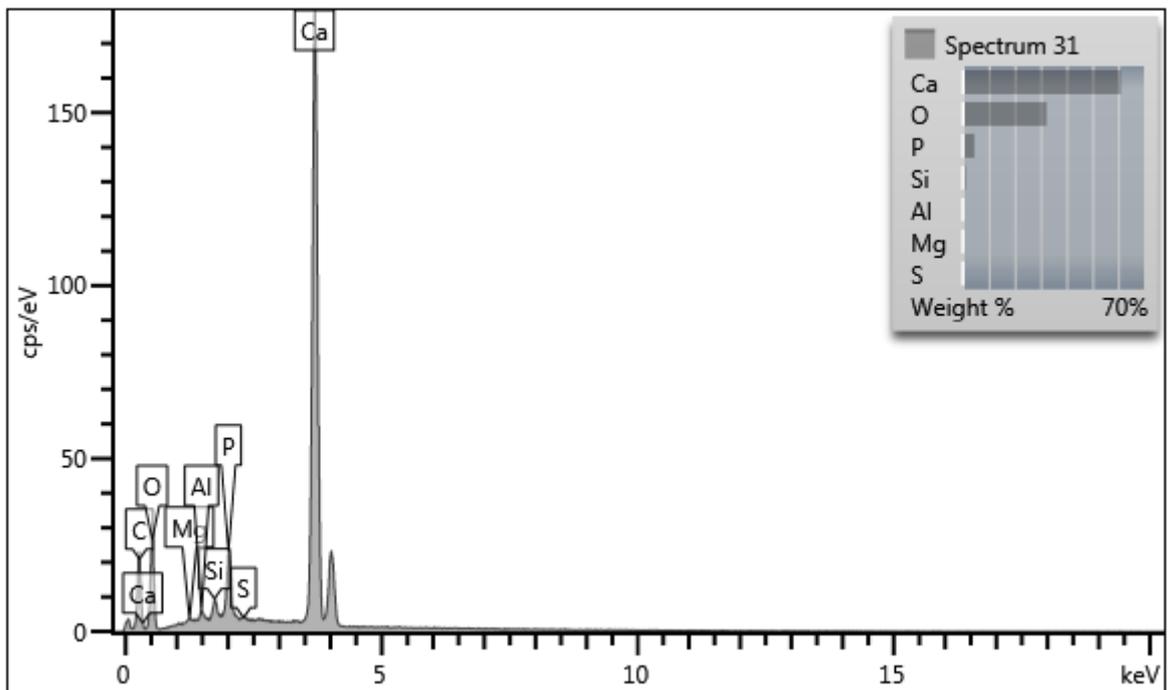
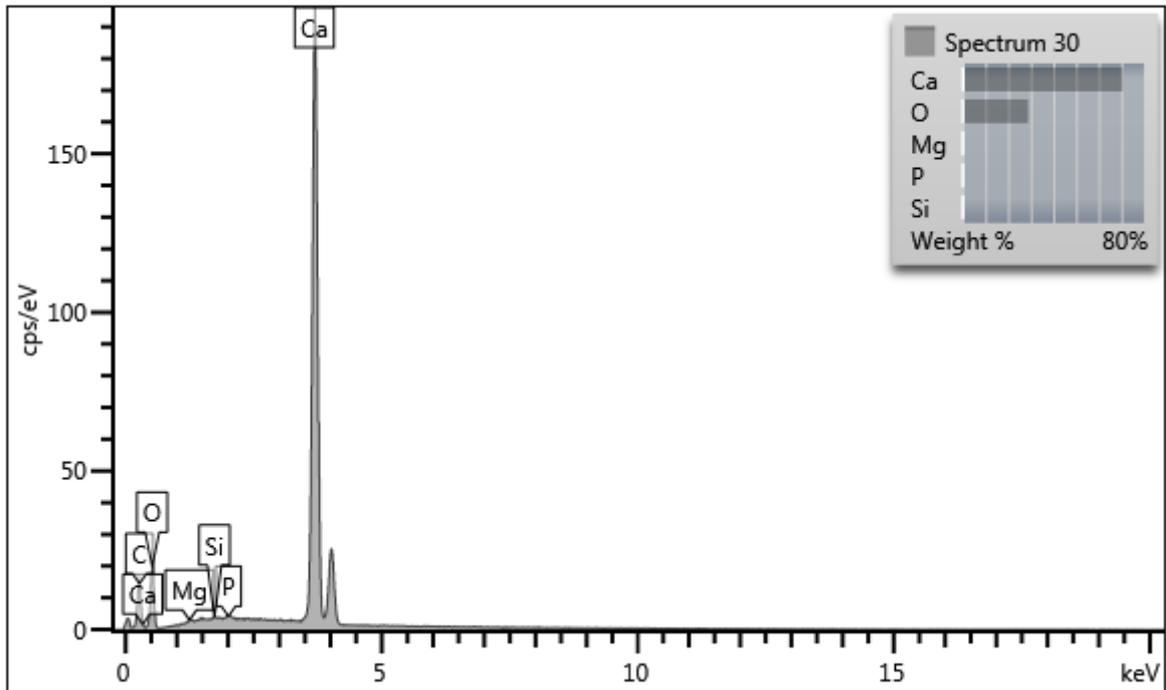




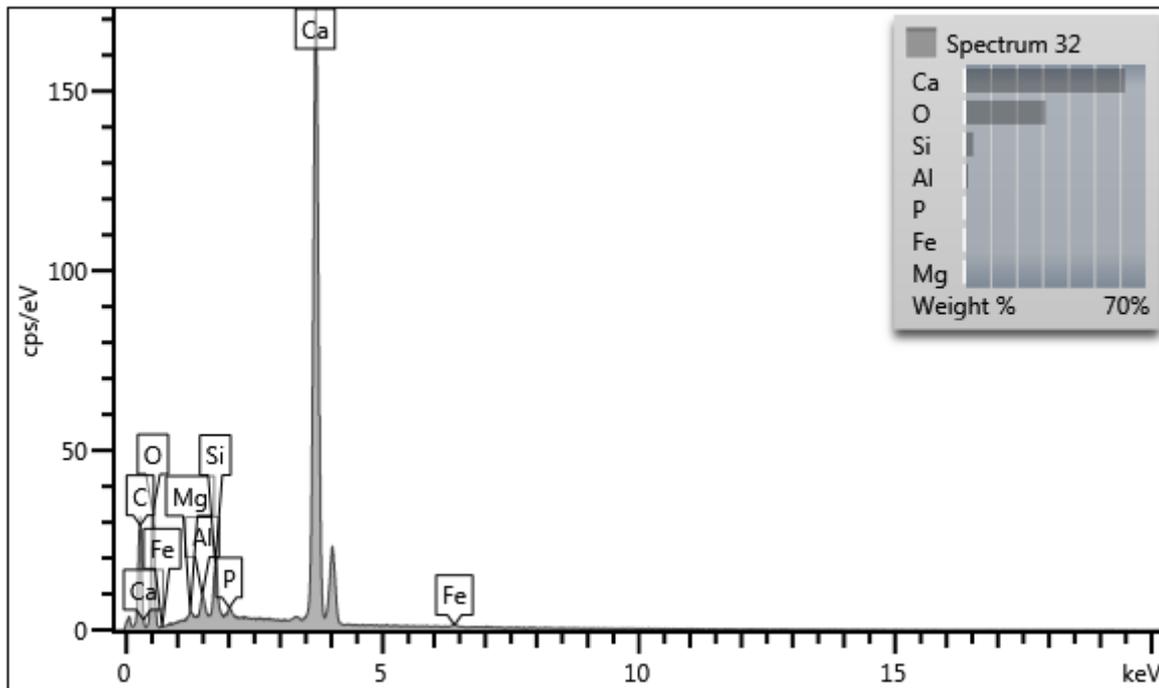
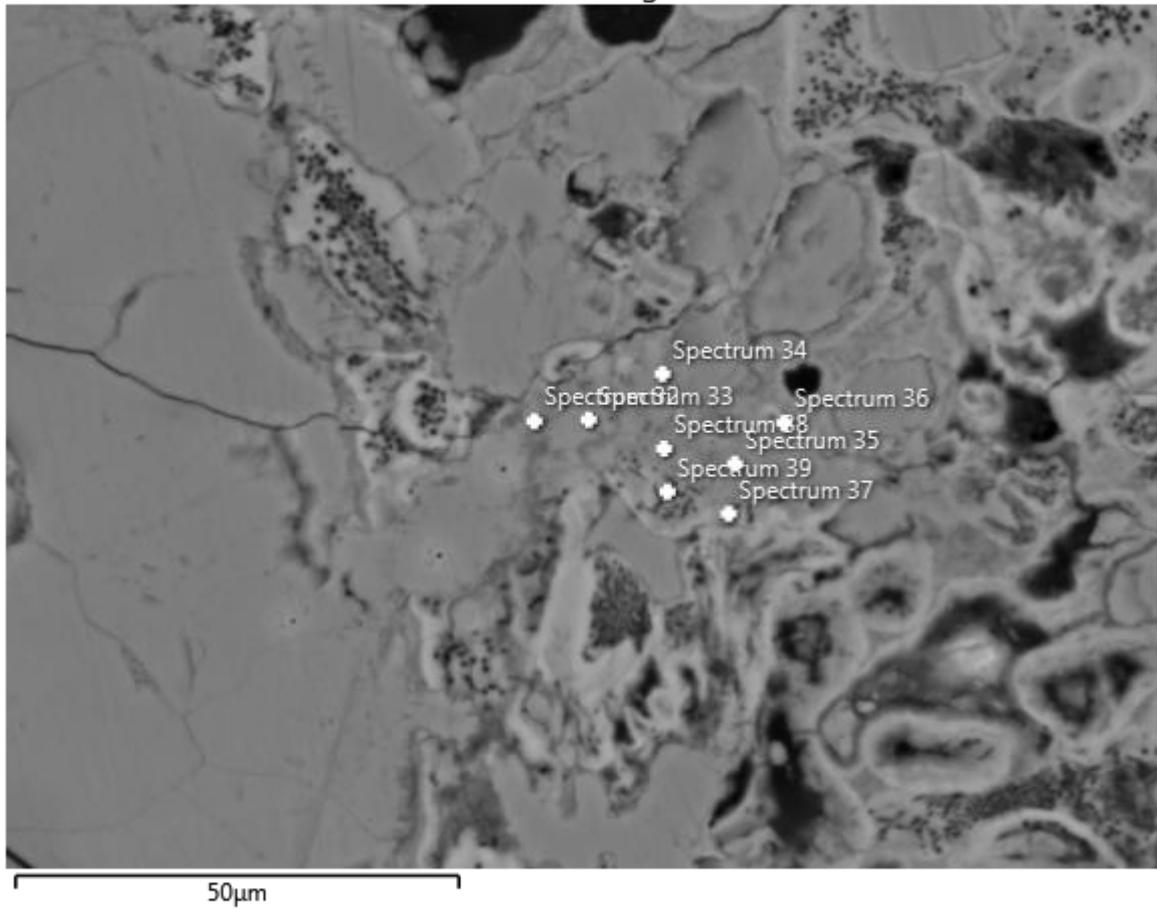


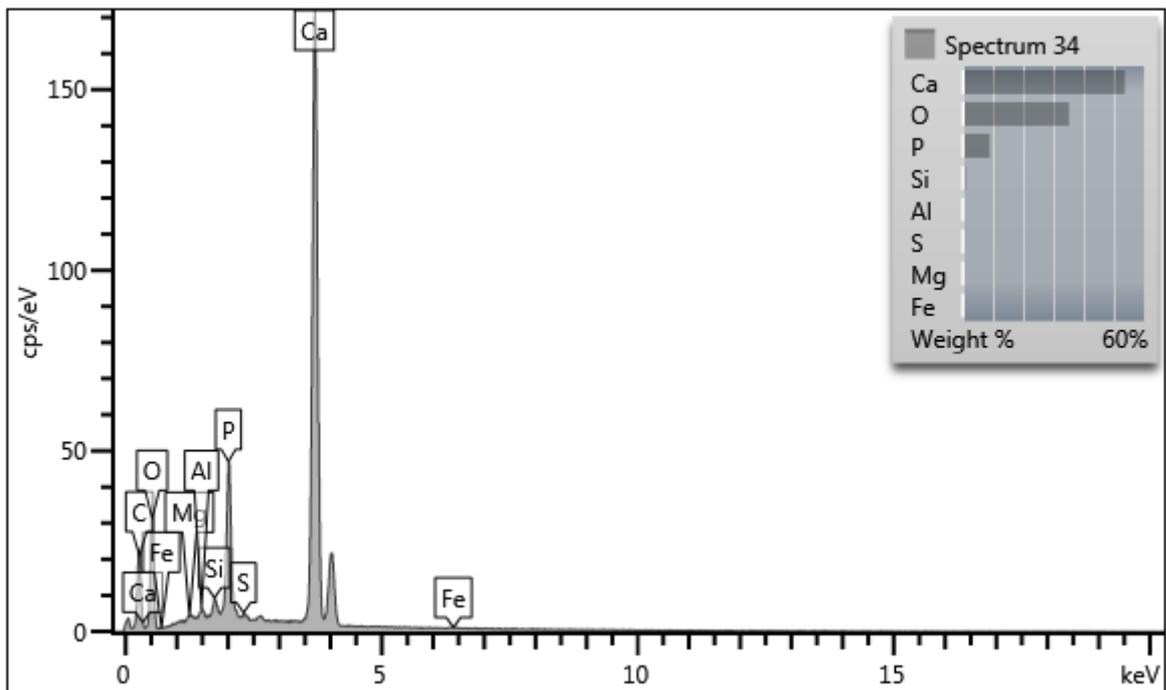
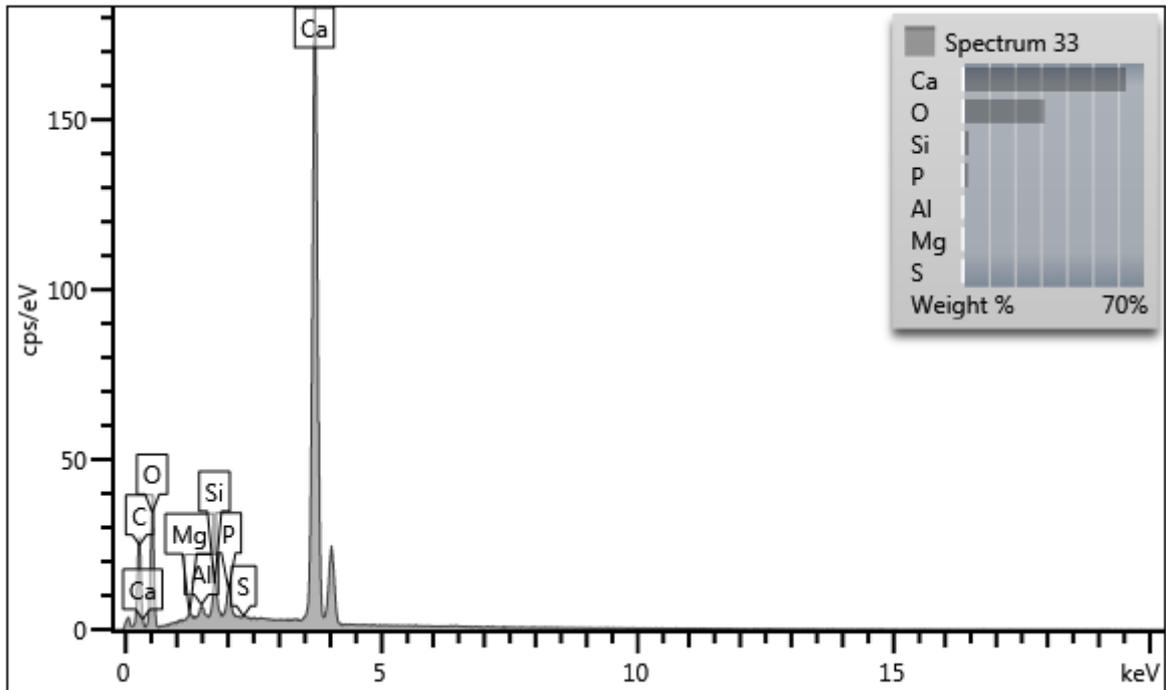


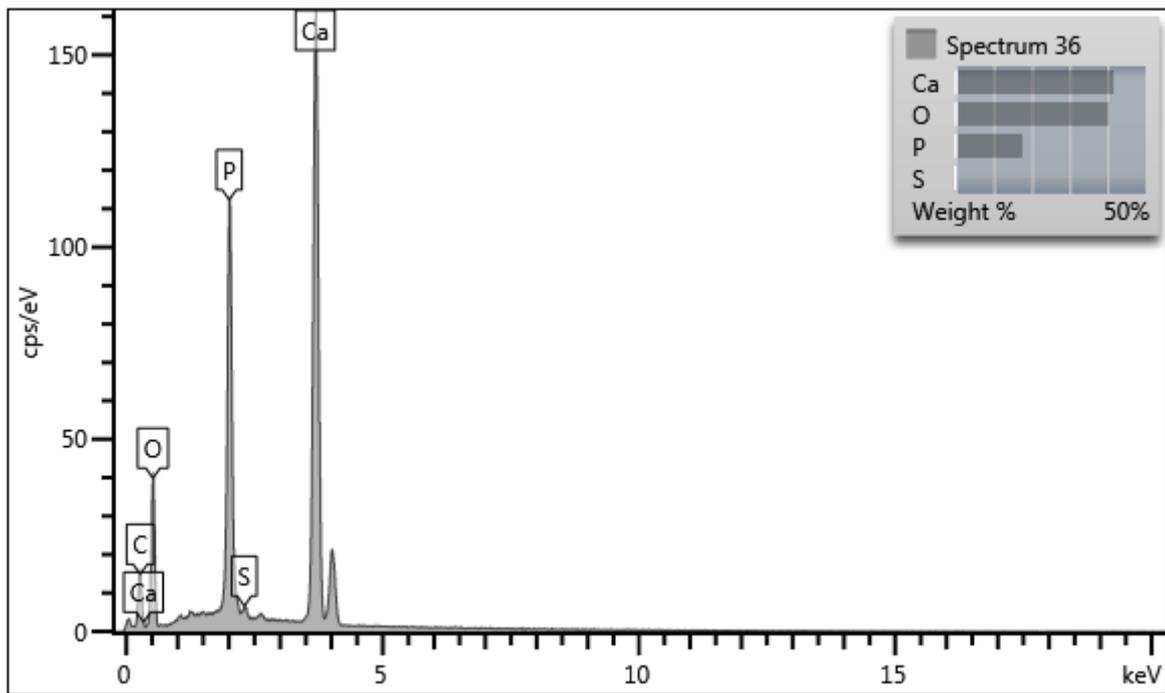
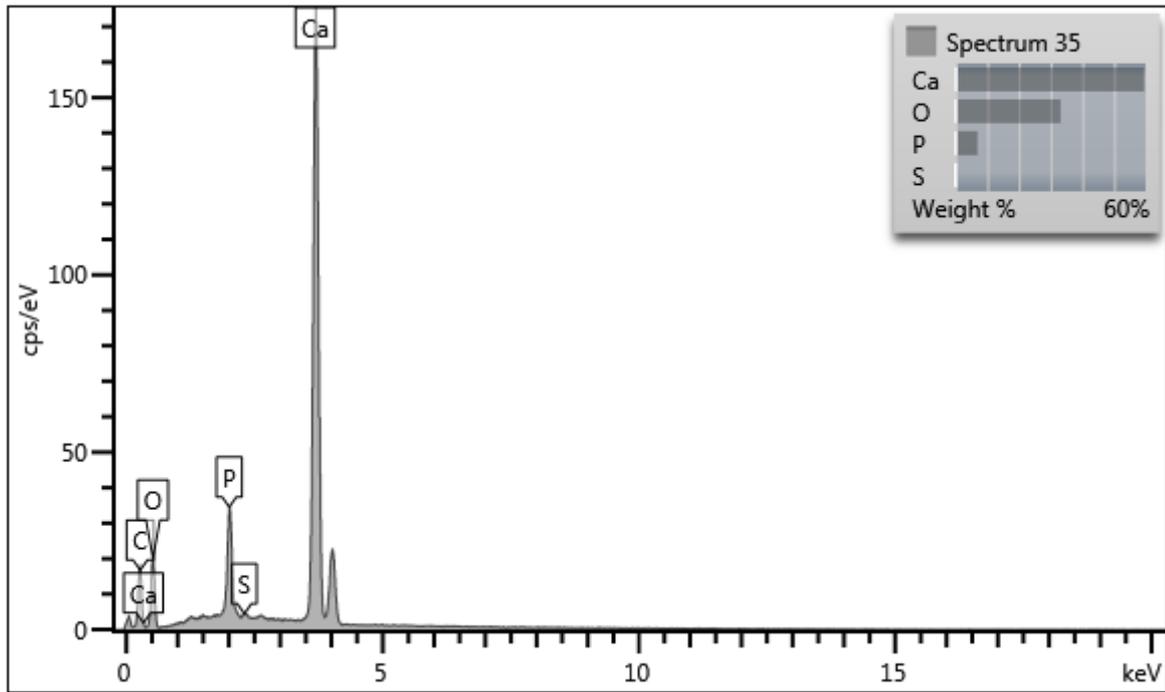


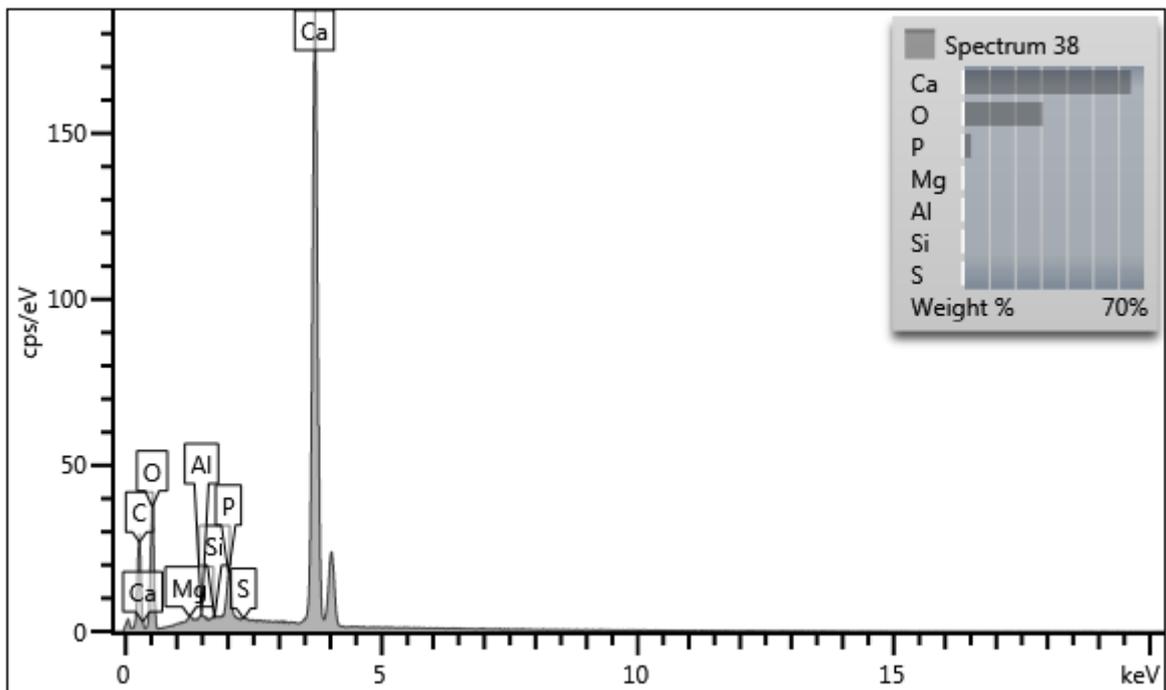
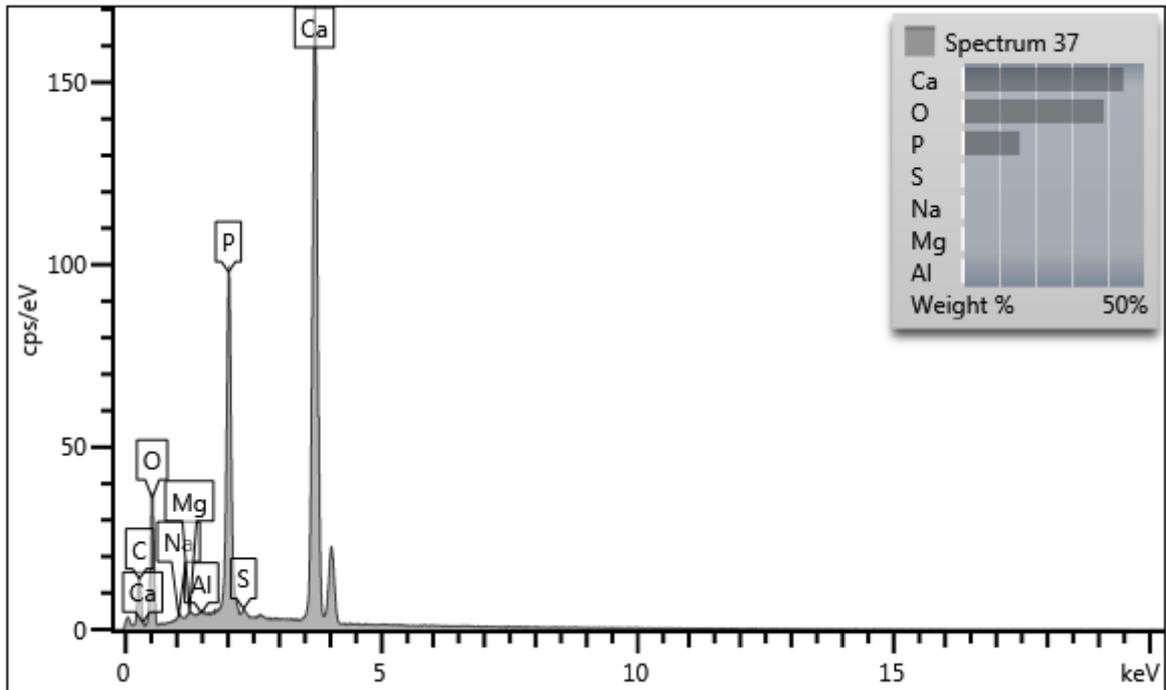


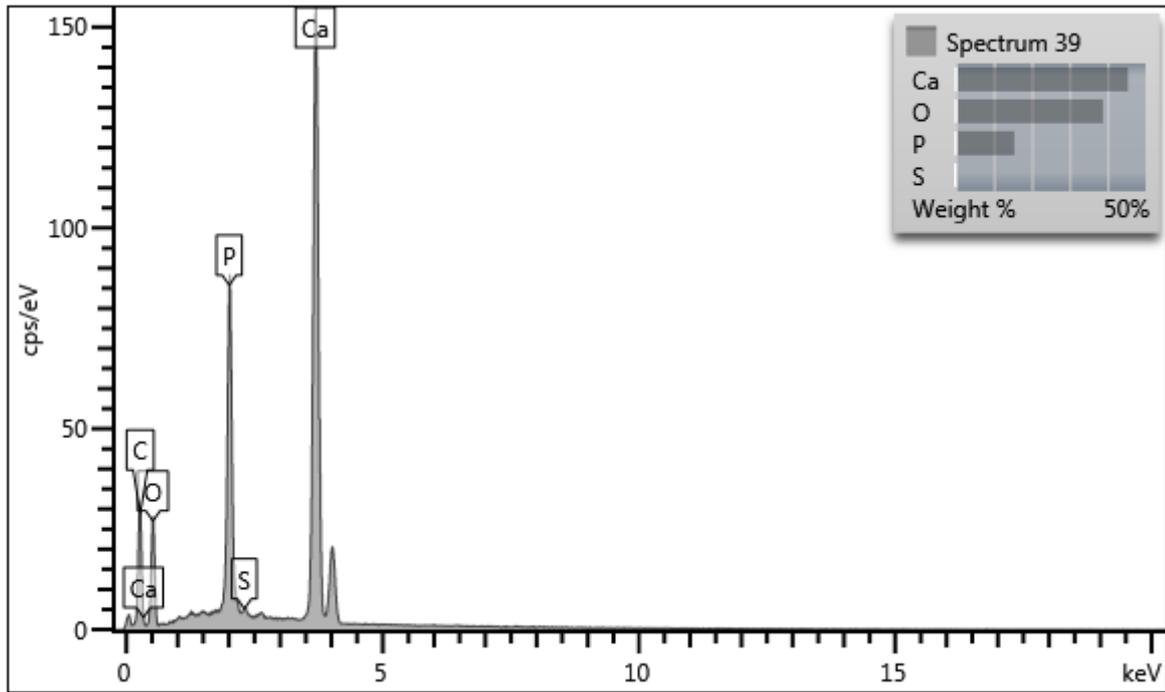
Electron Image 7





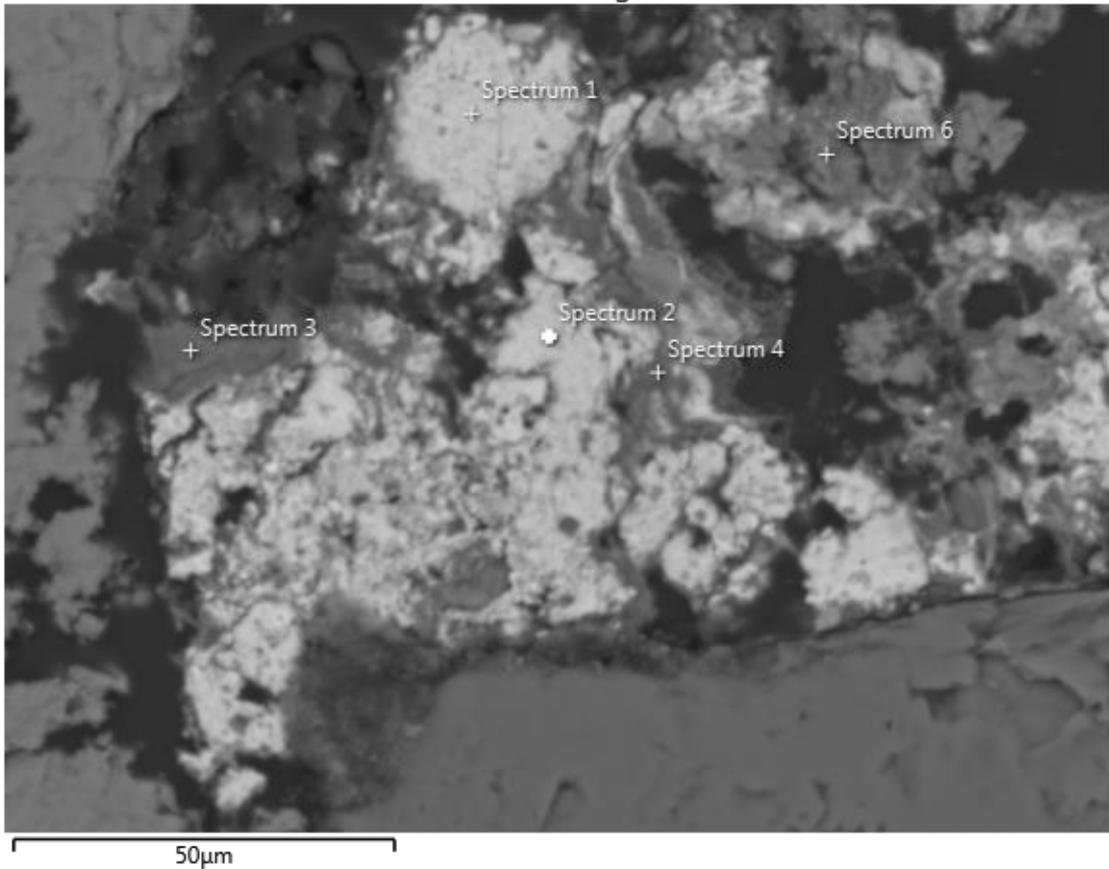


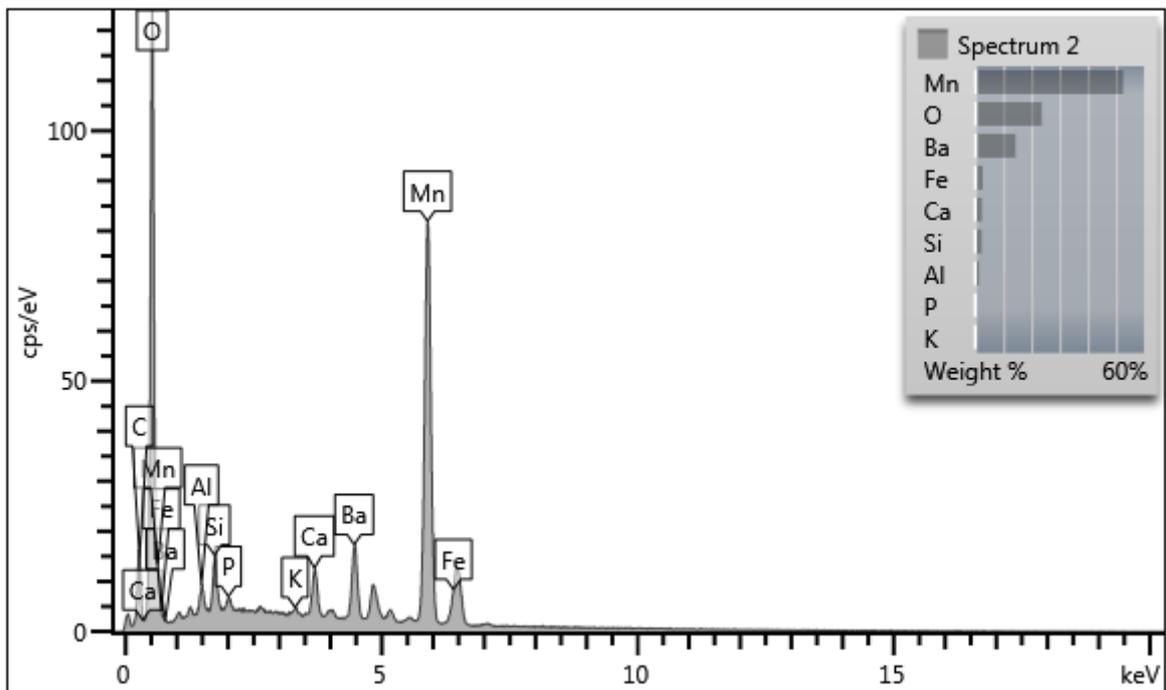
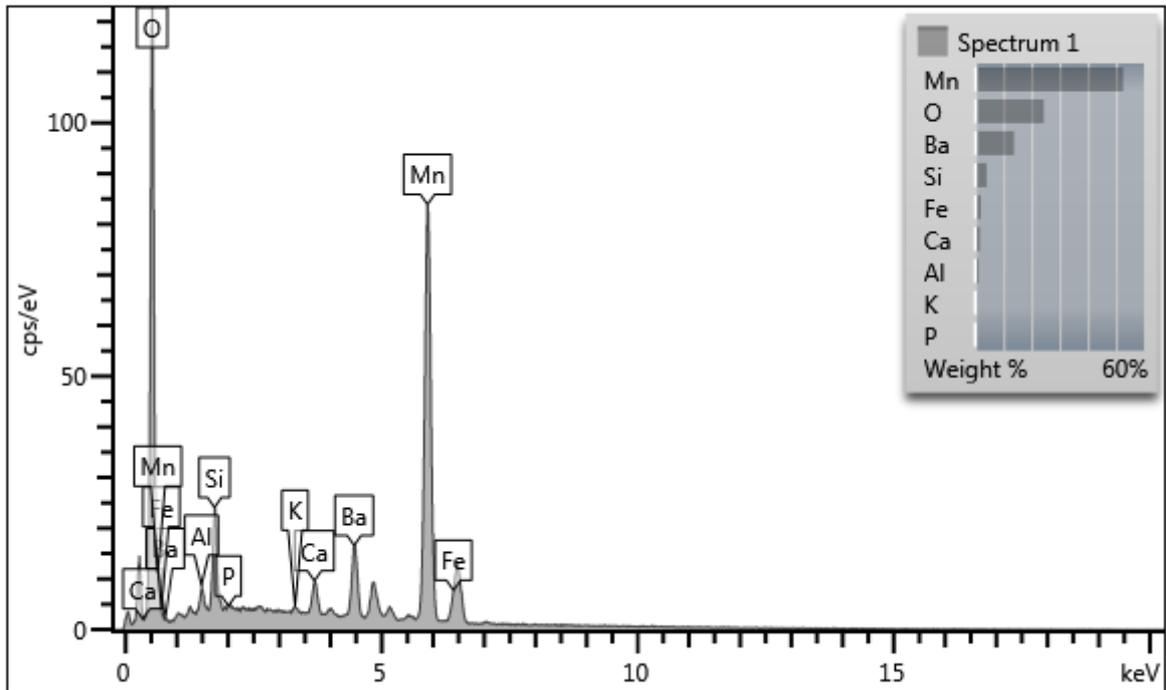


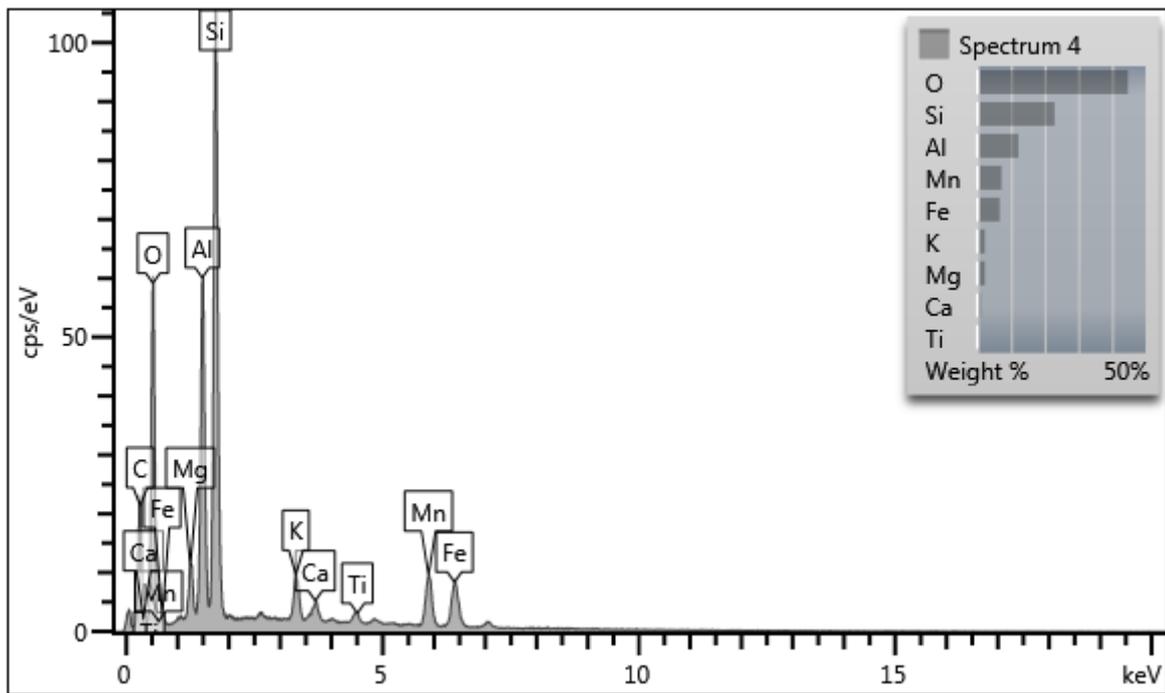
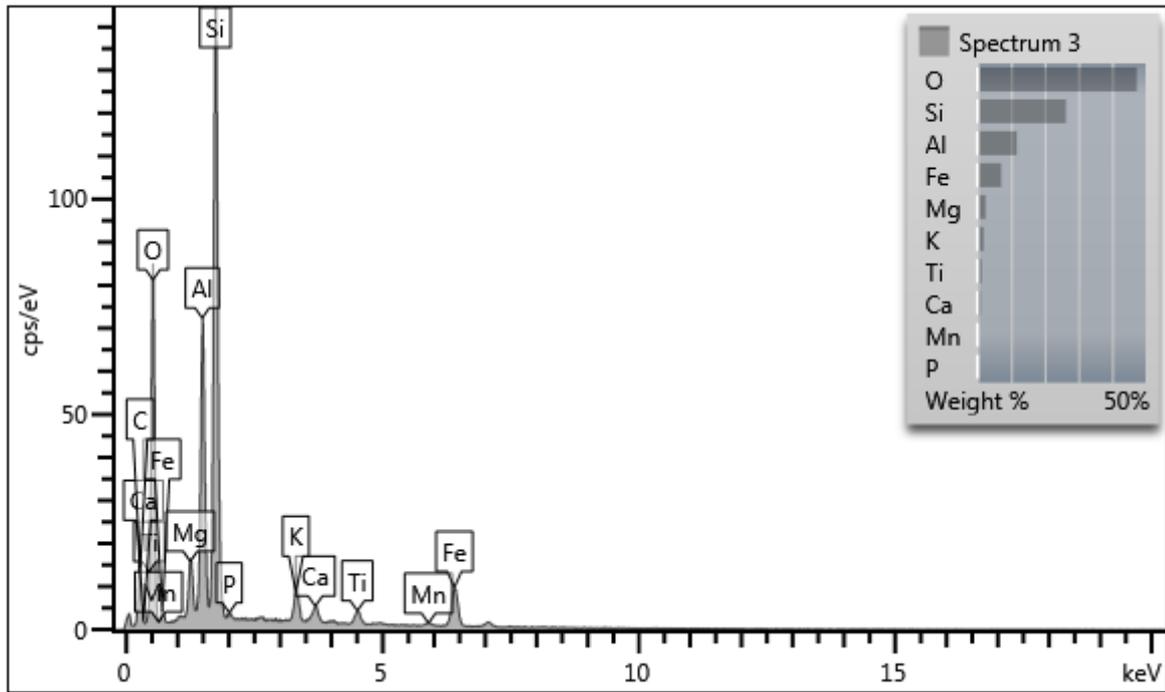


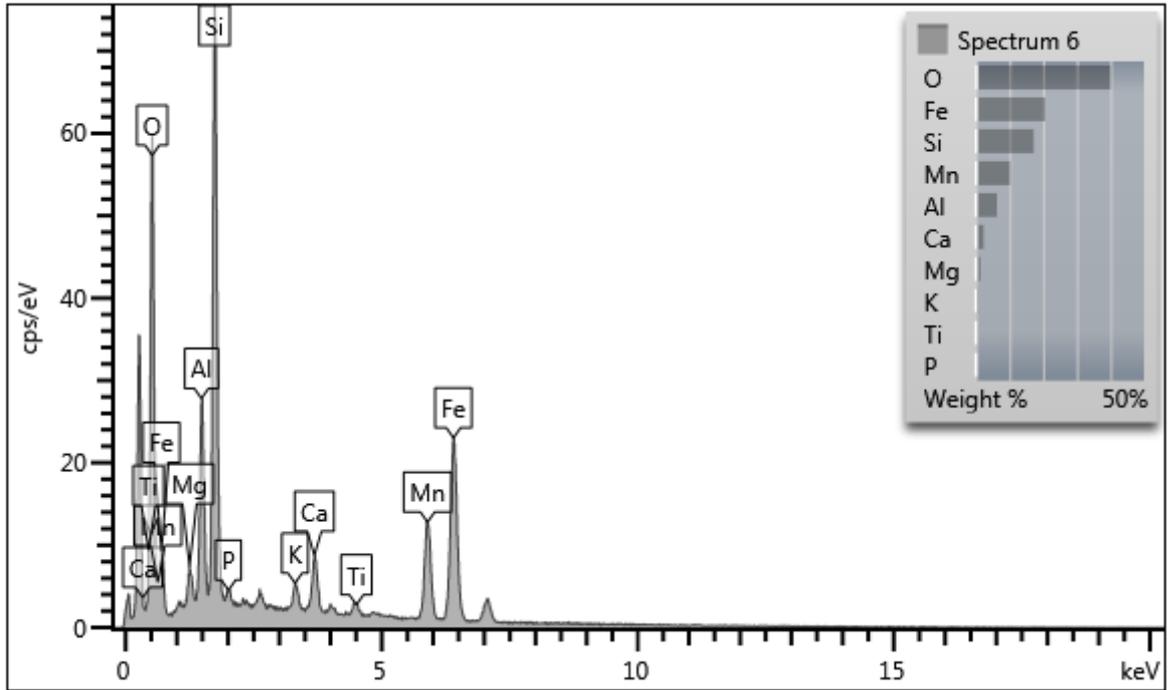
- TOS-003

Electron Image 1

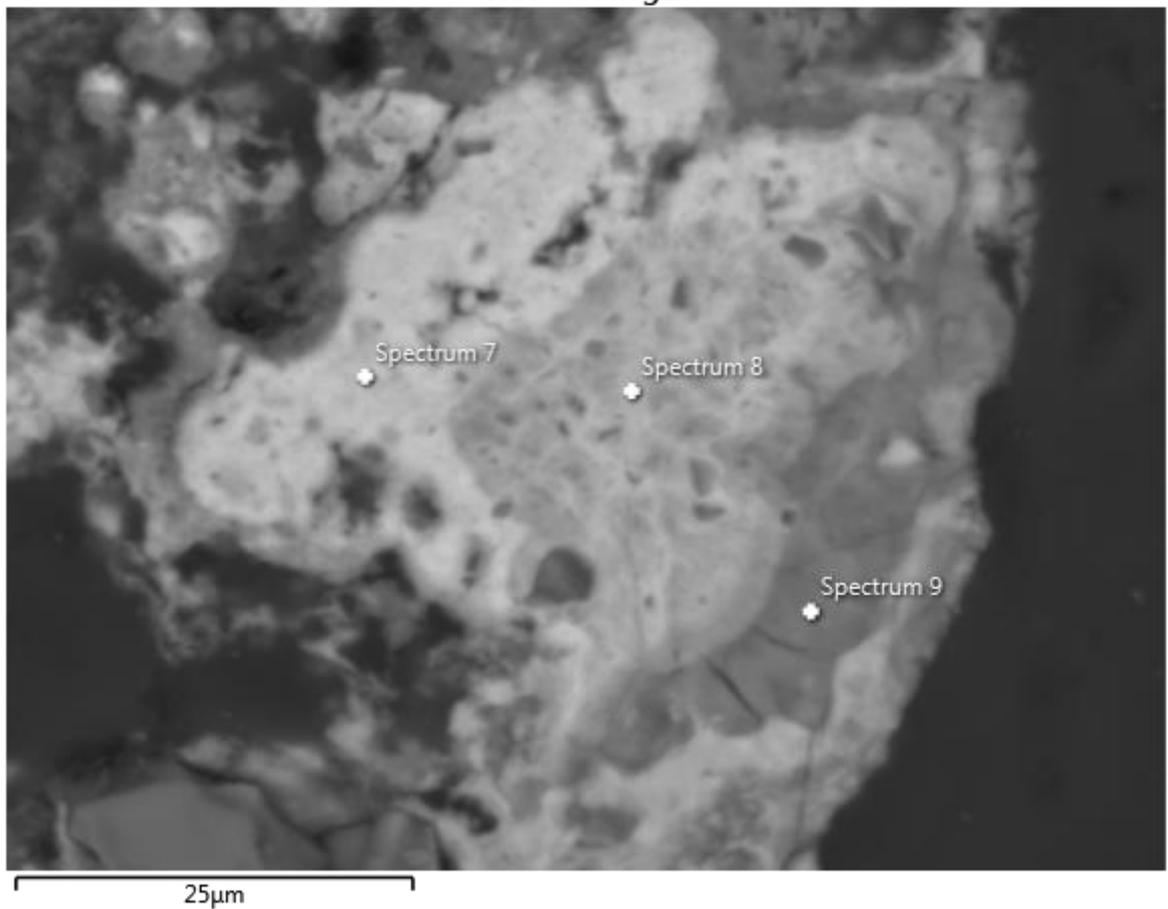


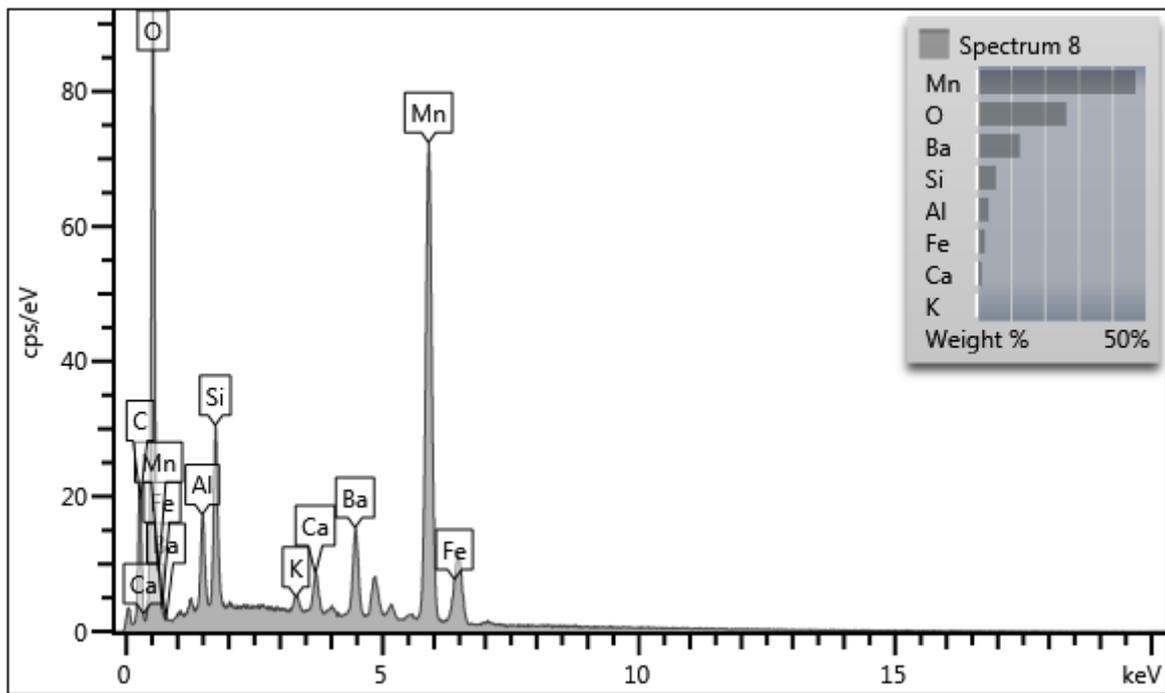
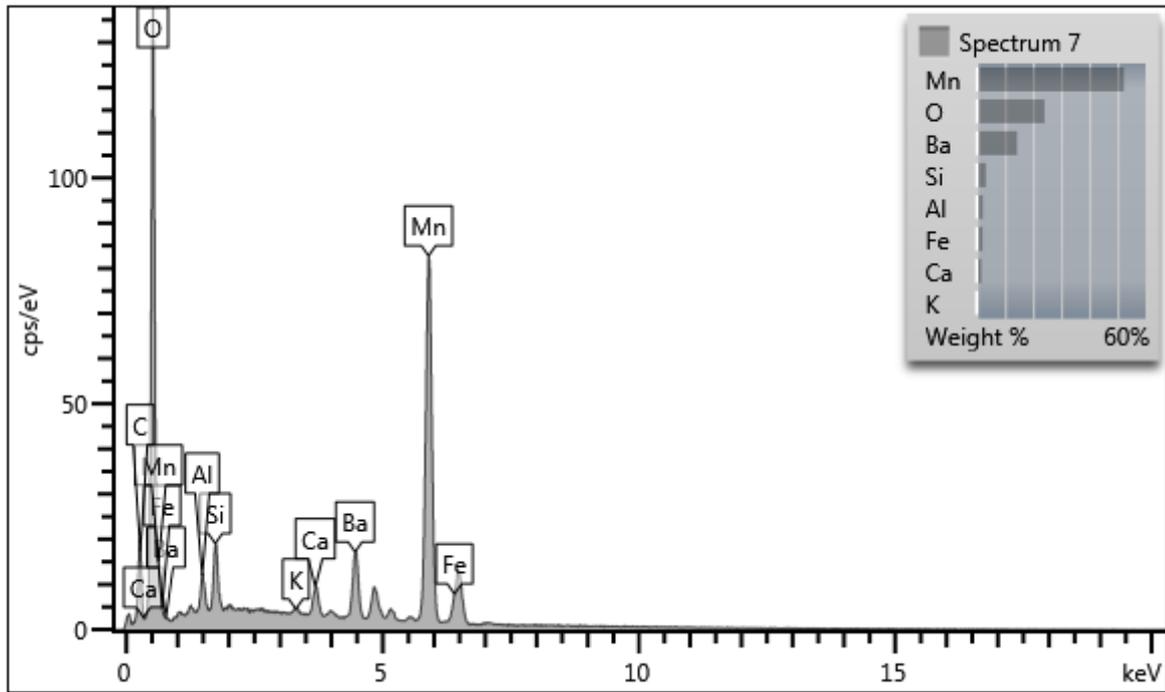


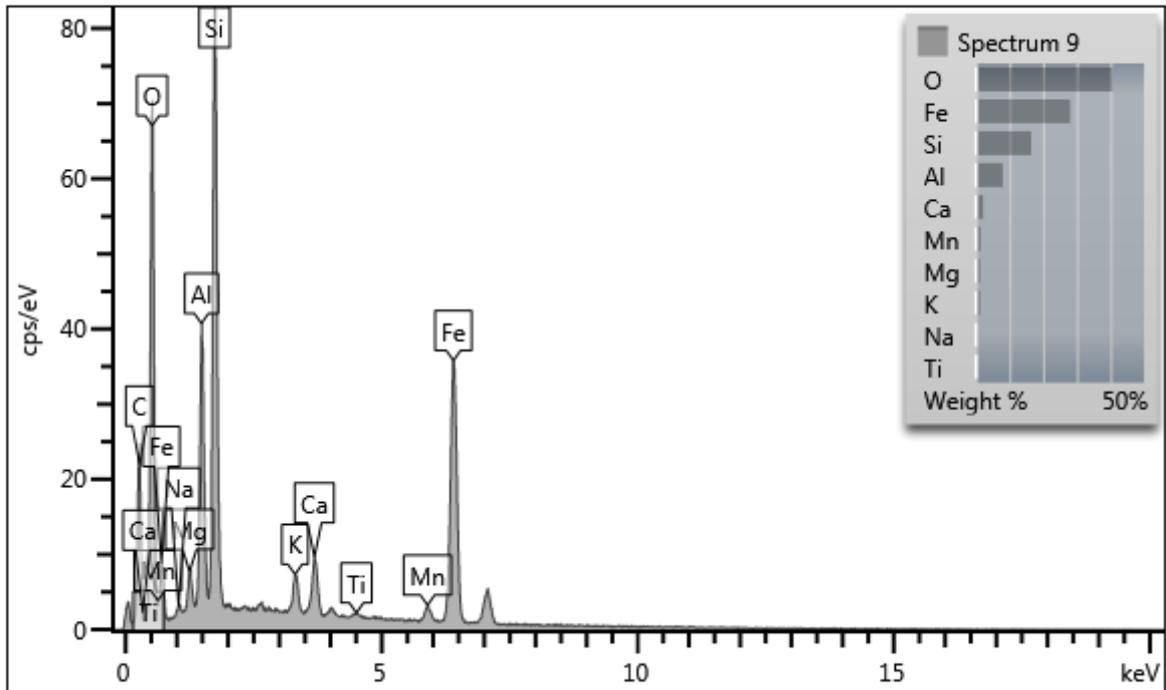




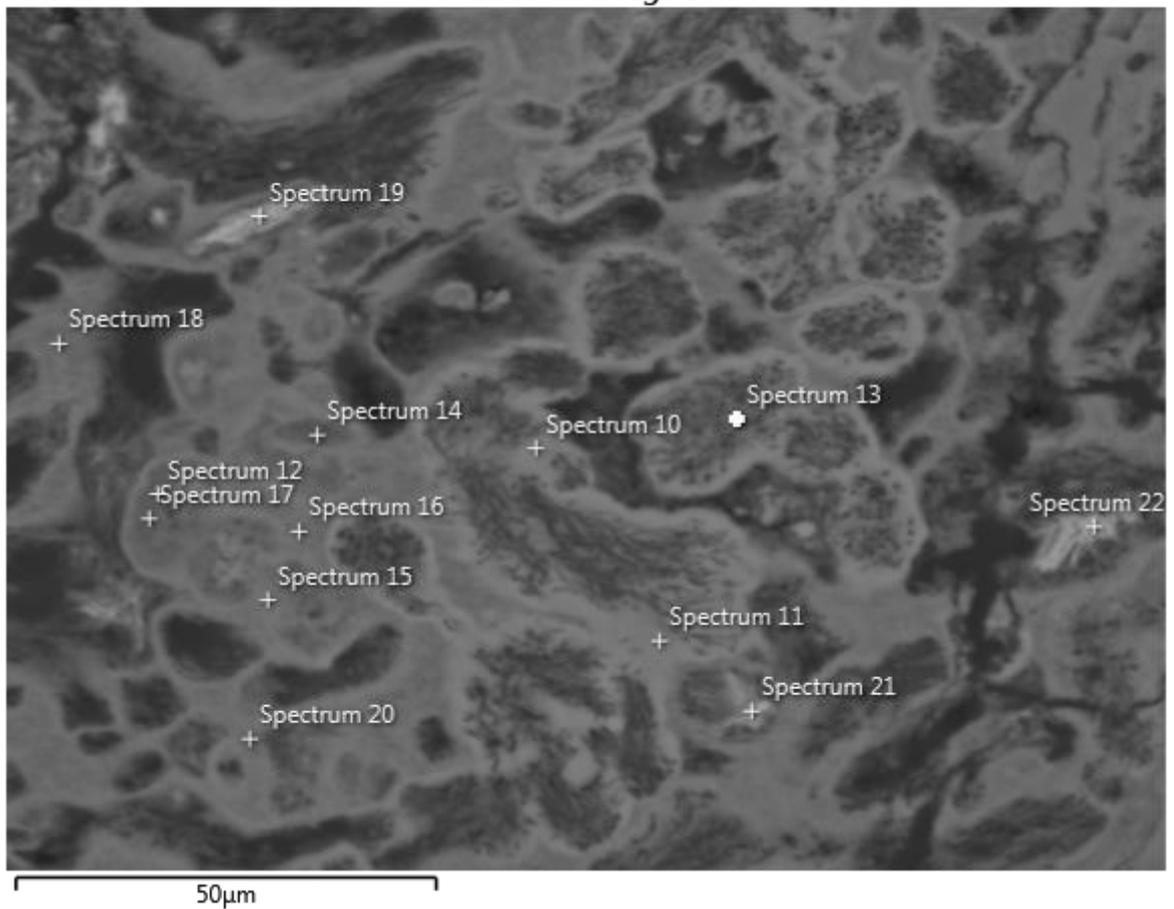
Electron Image 2

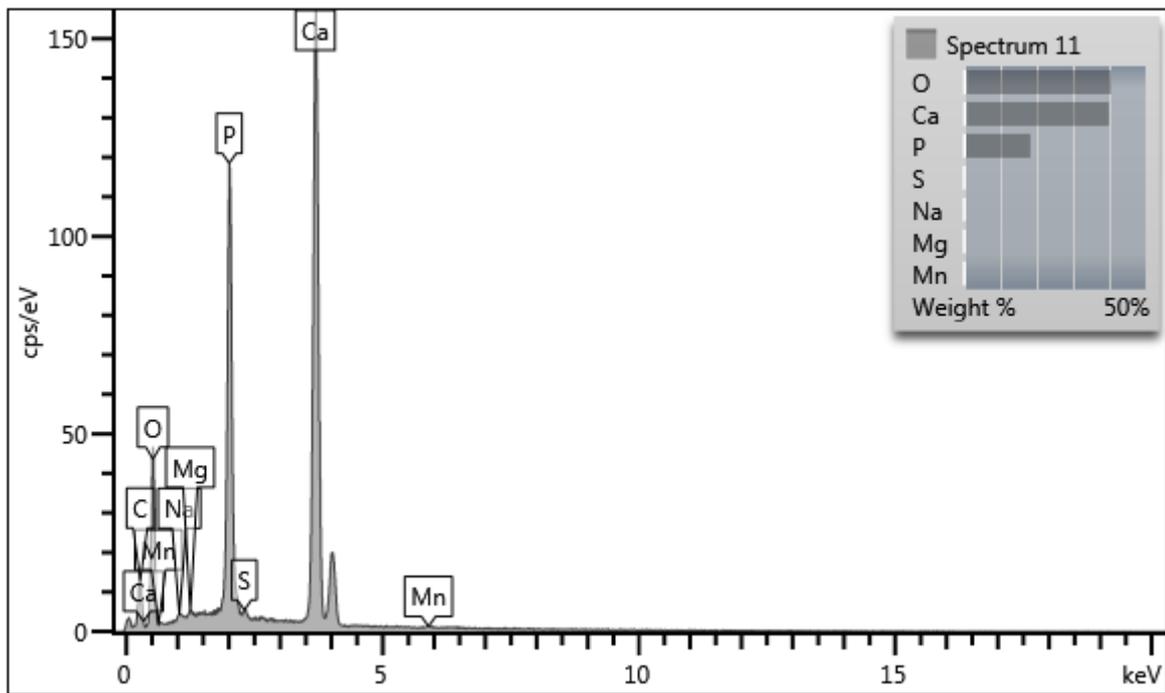
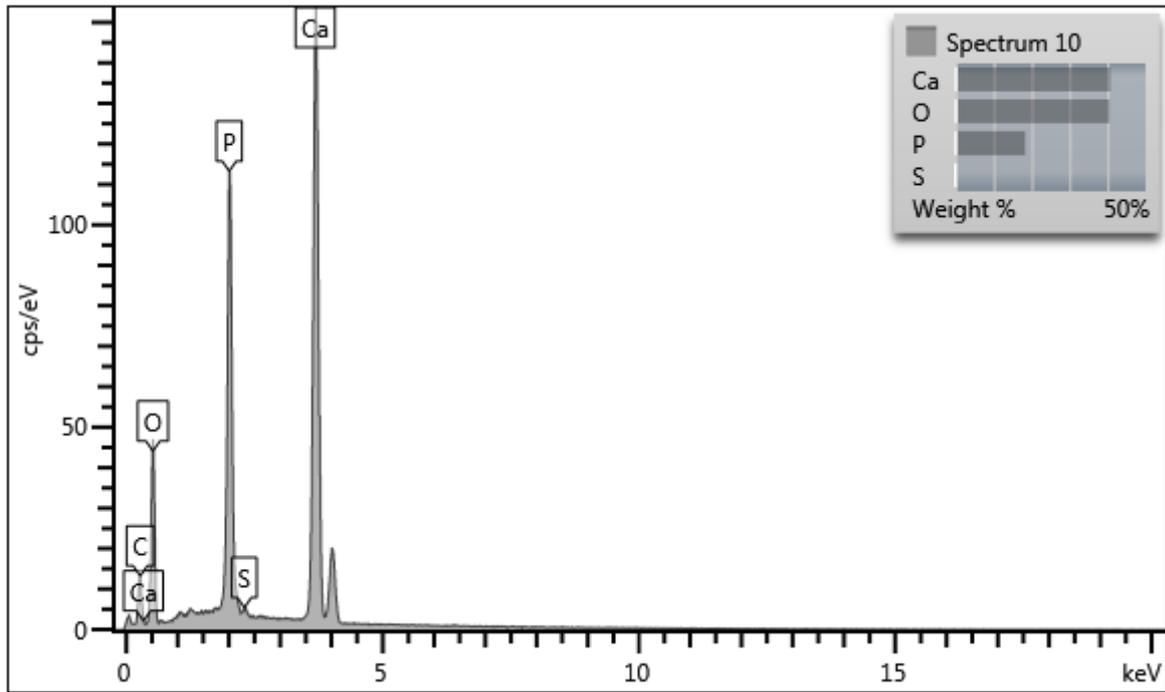


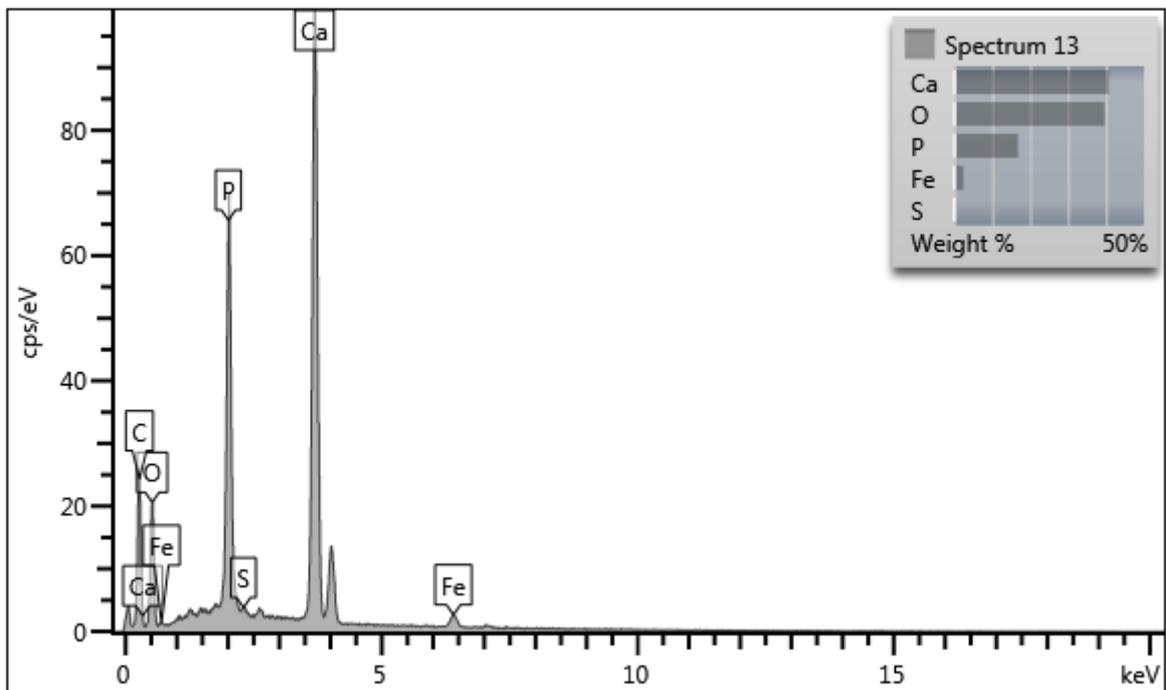
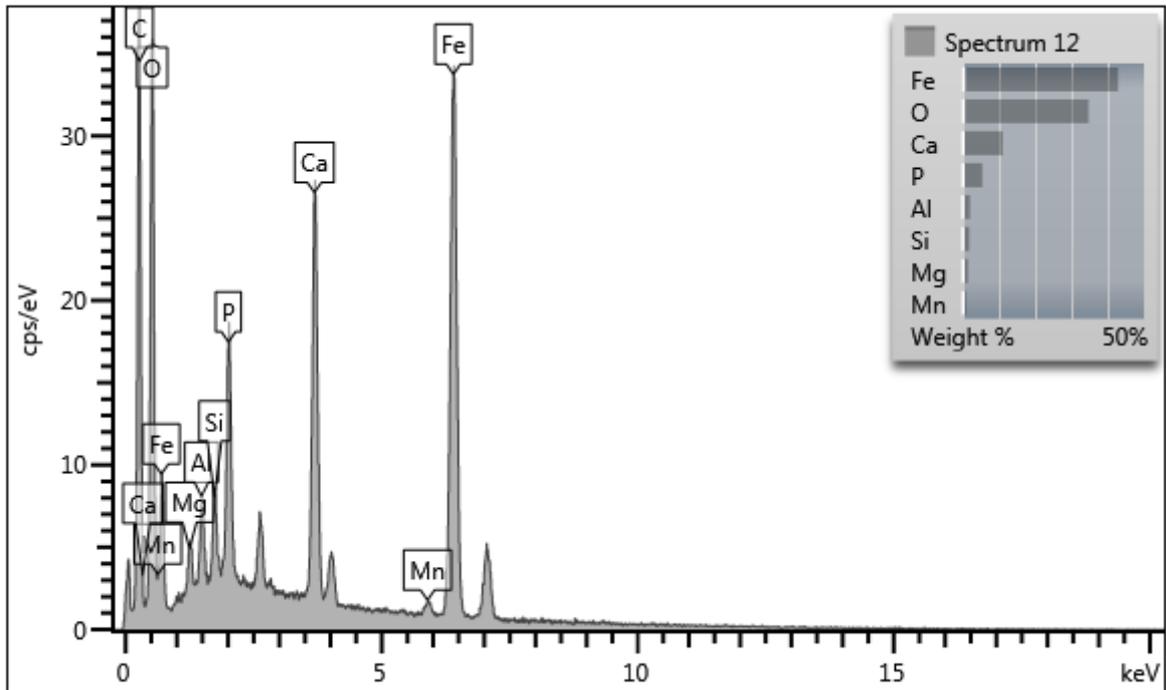


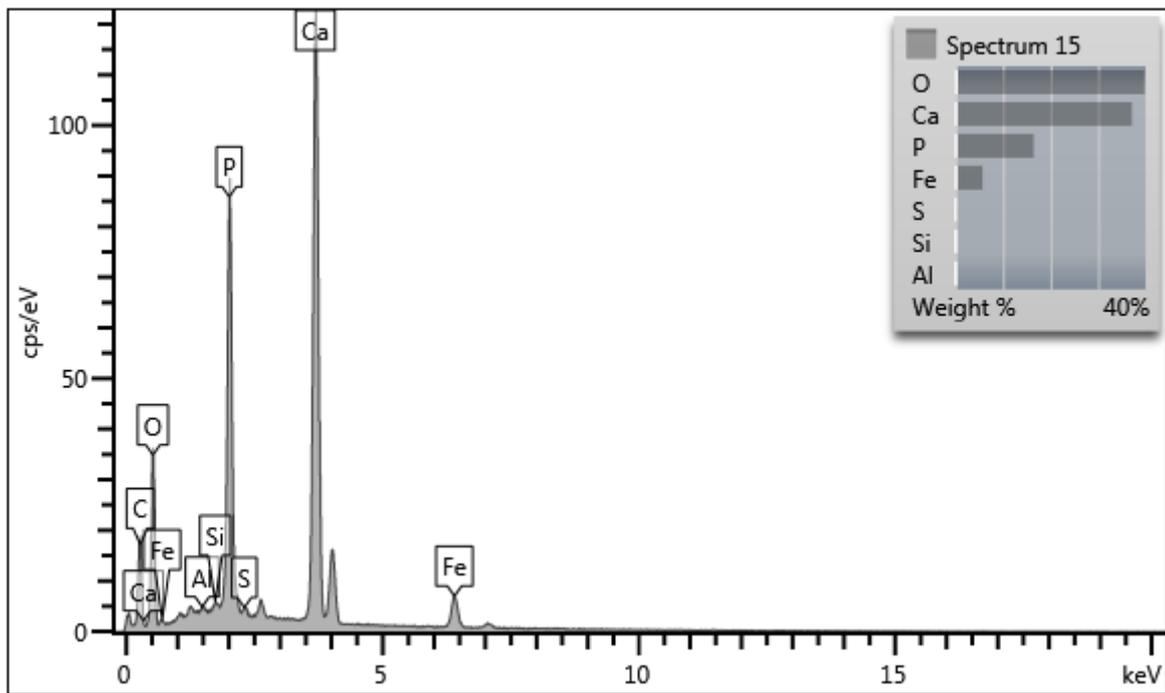
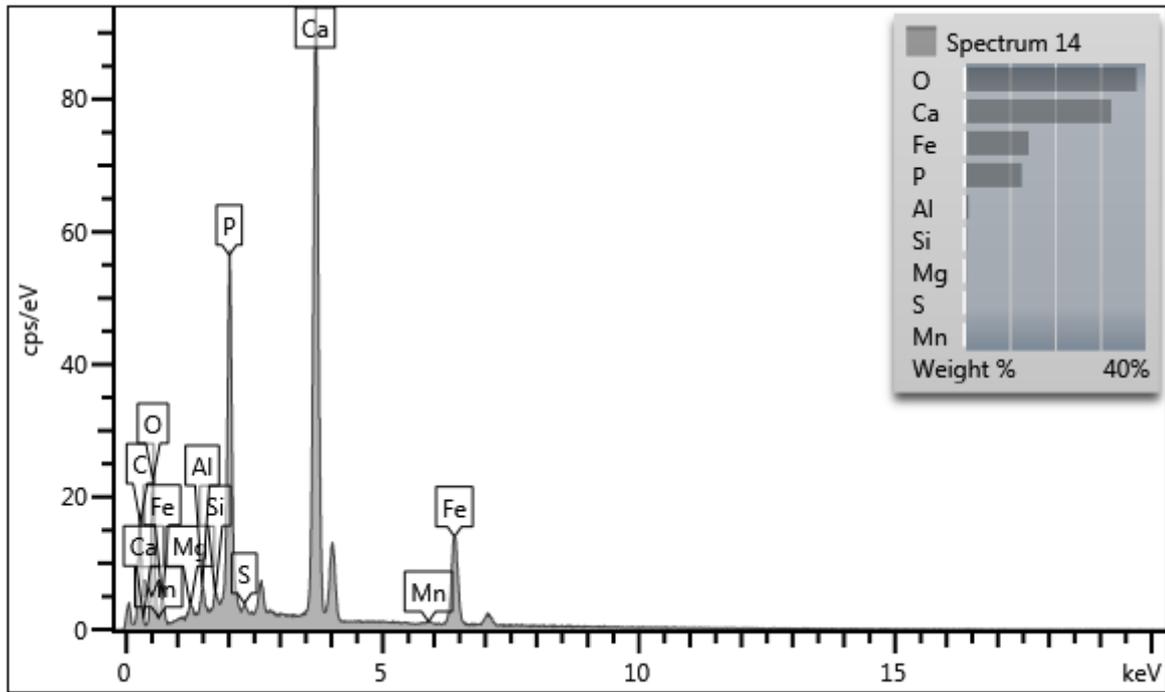


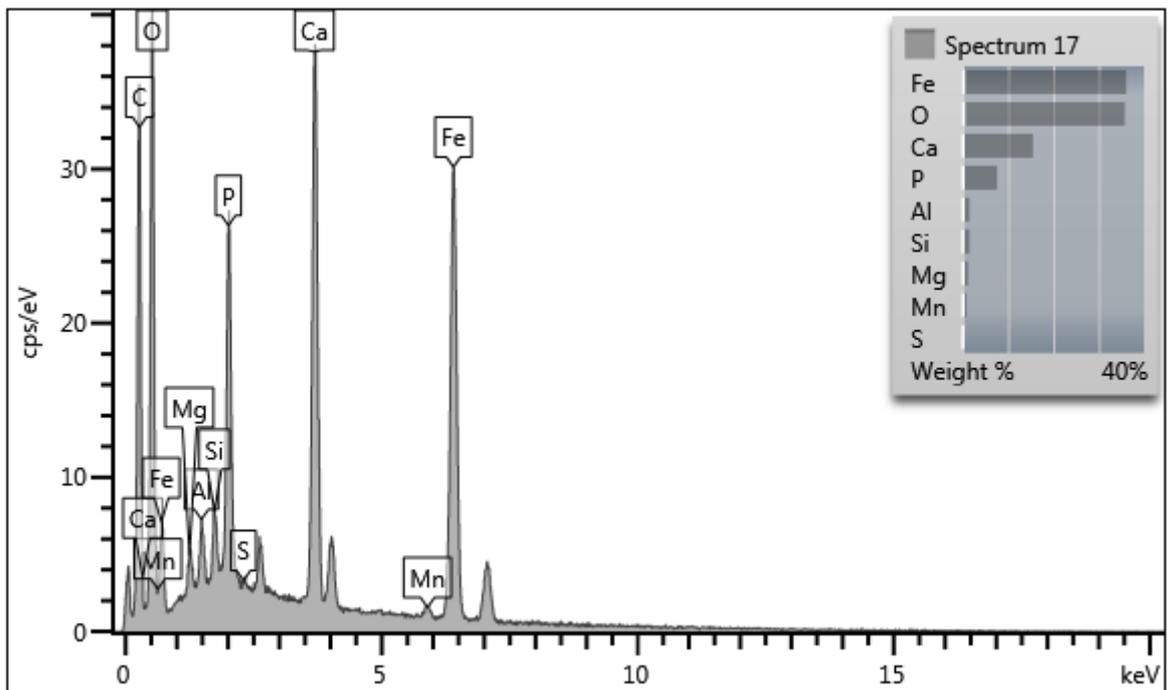
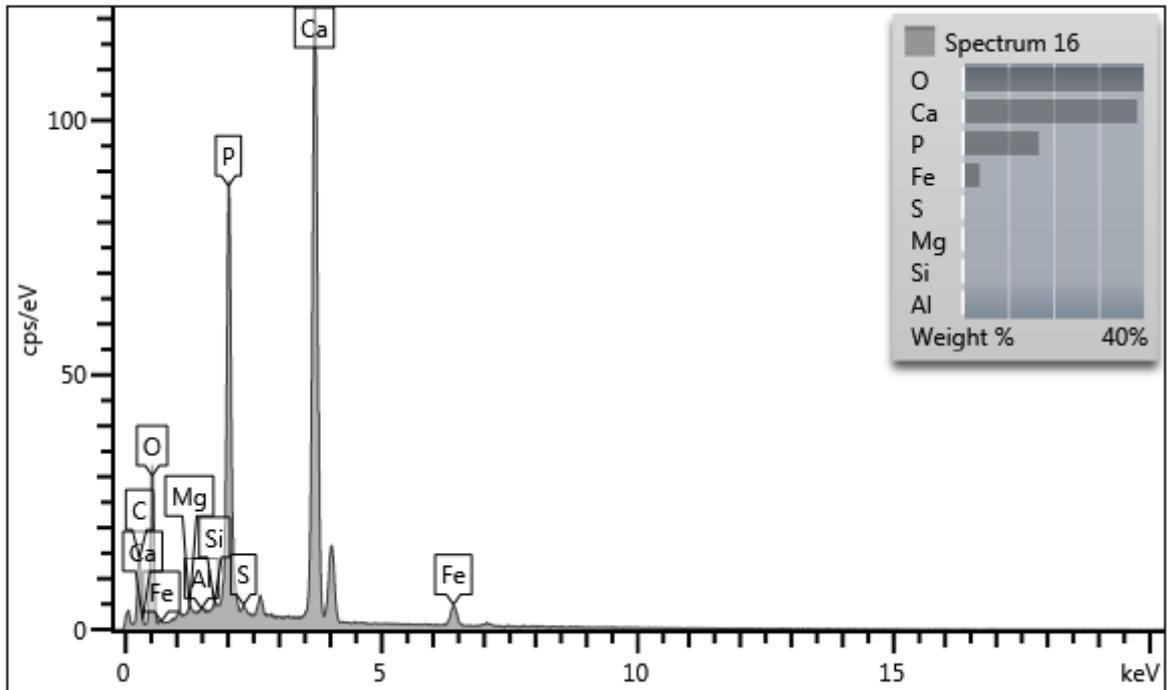
Electron Image 3

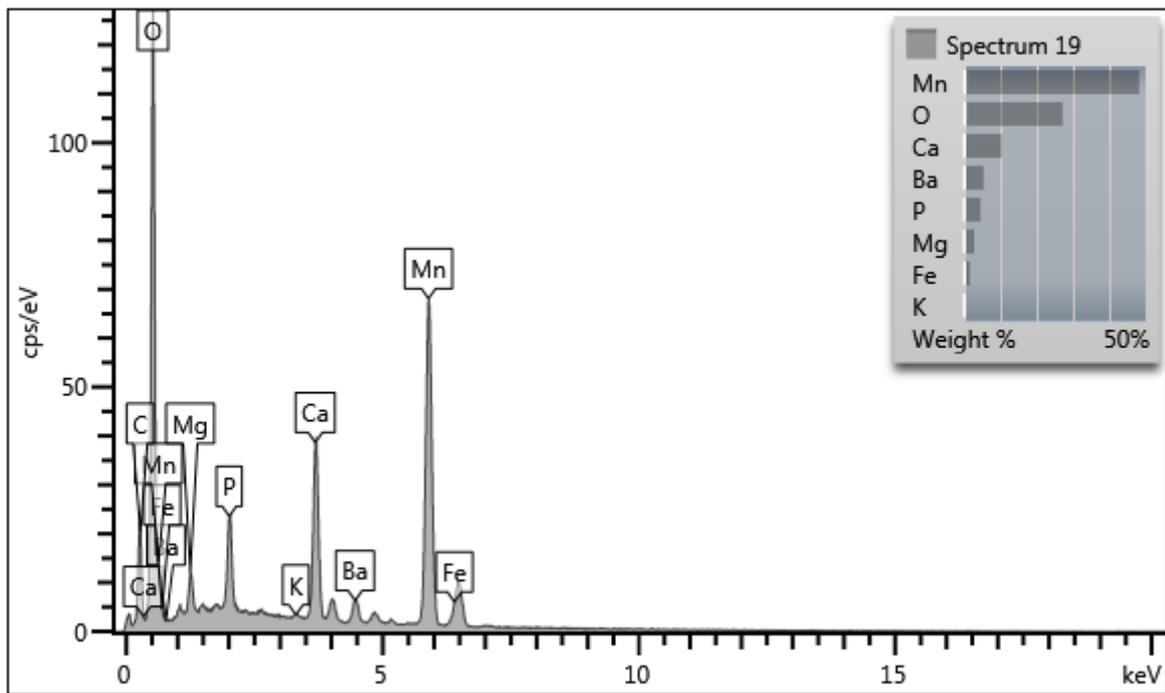
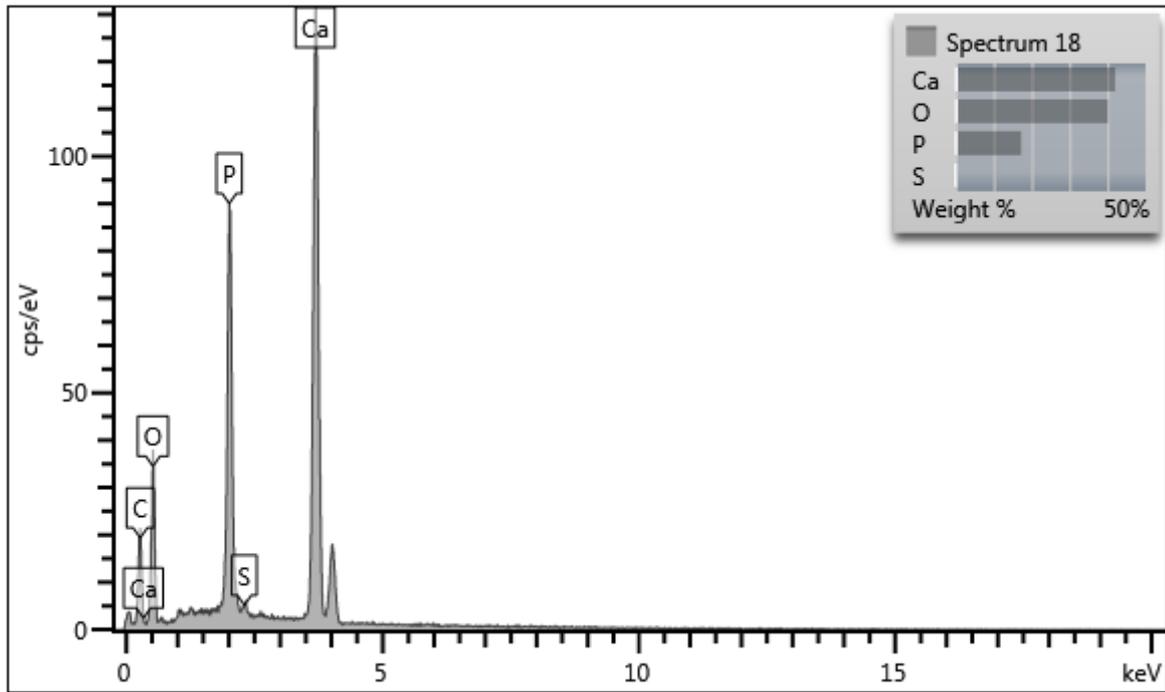


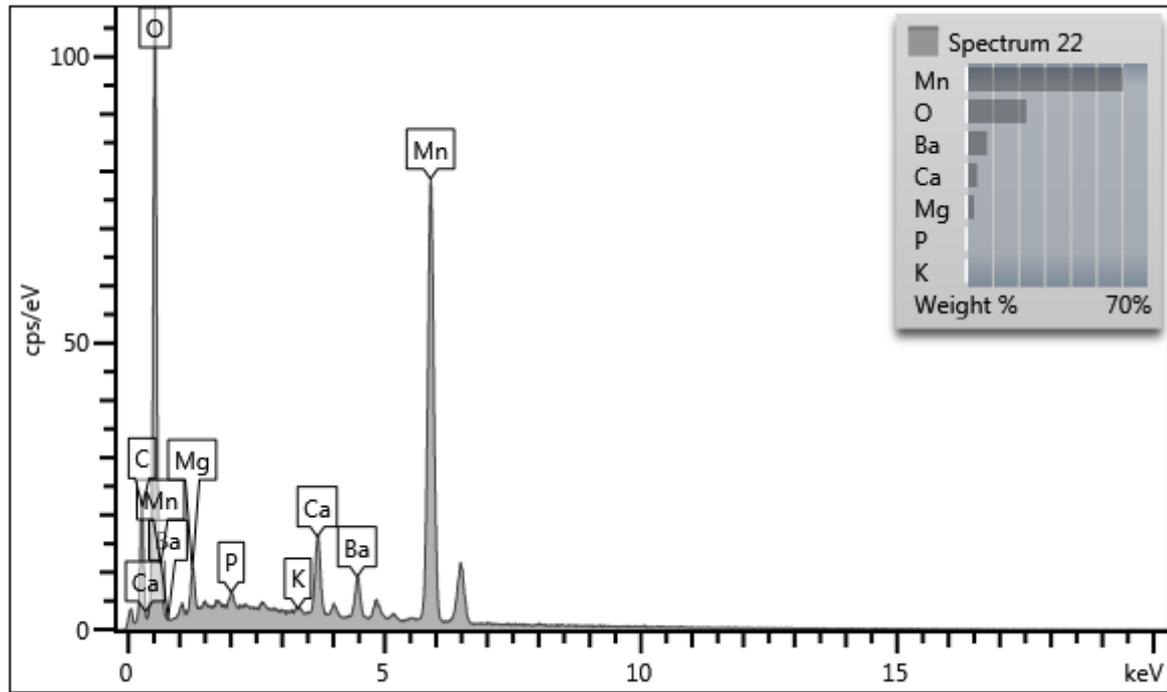






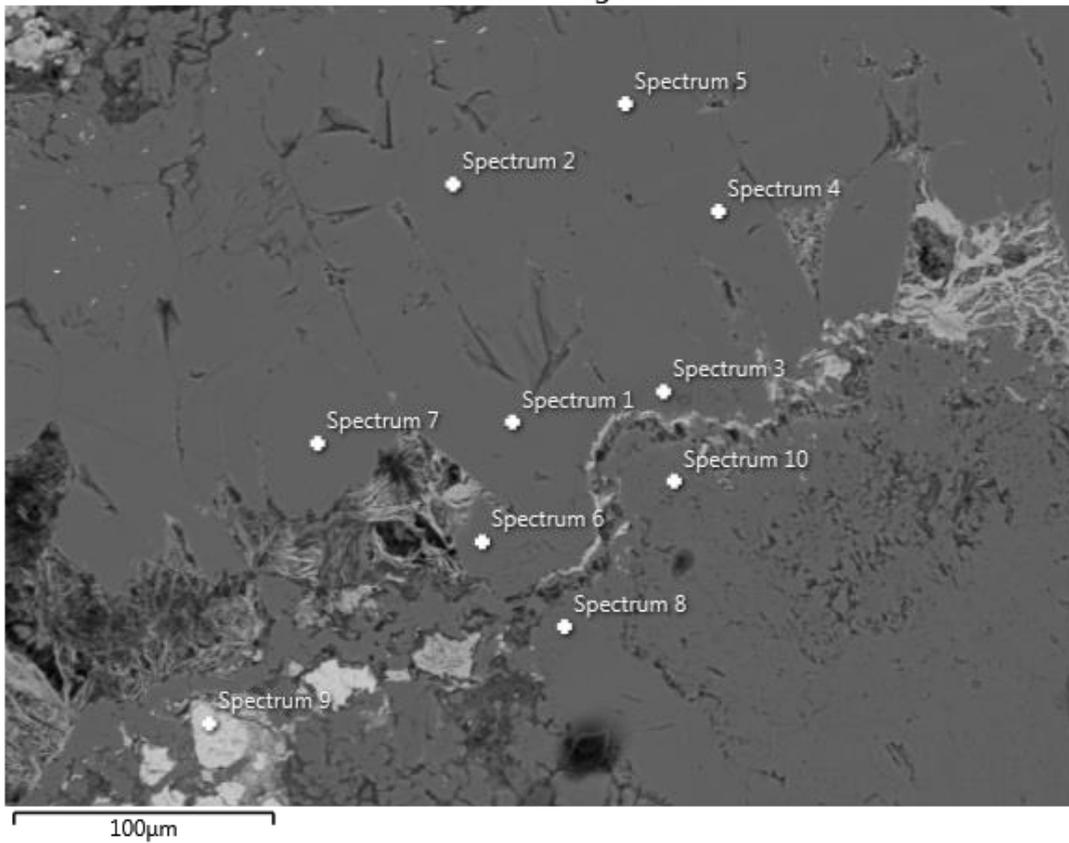


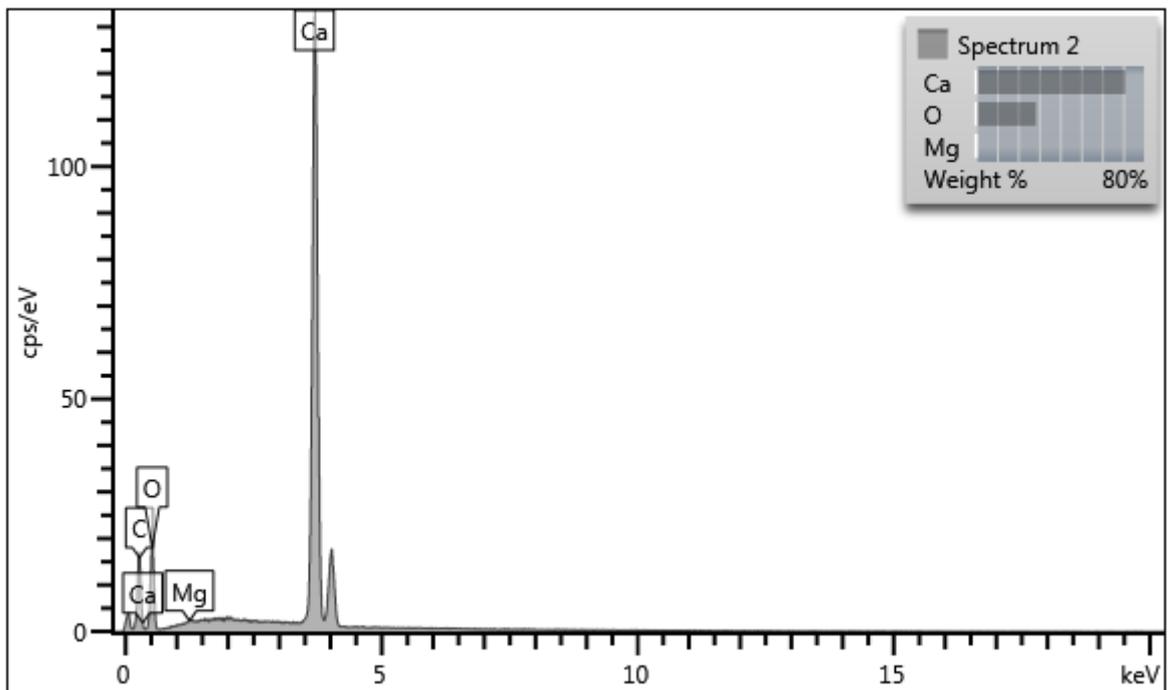
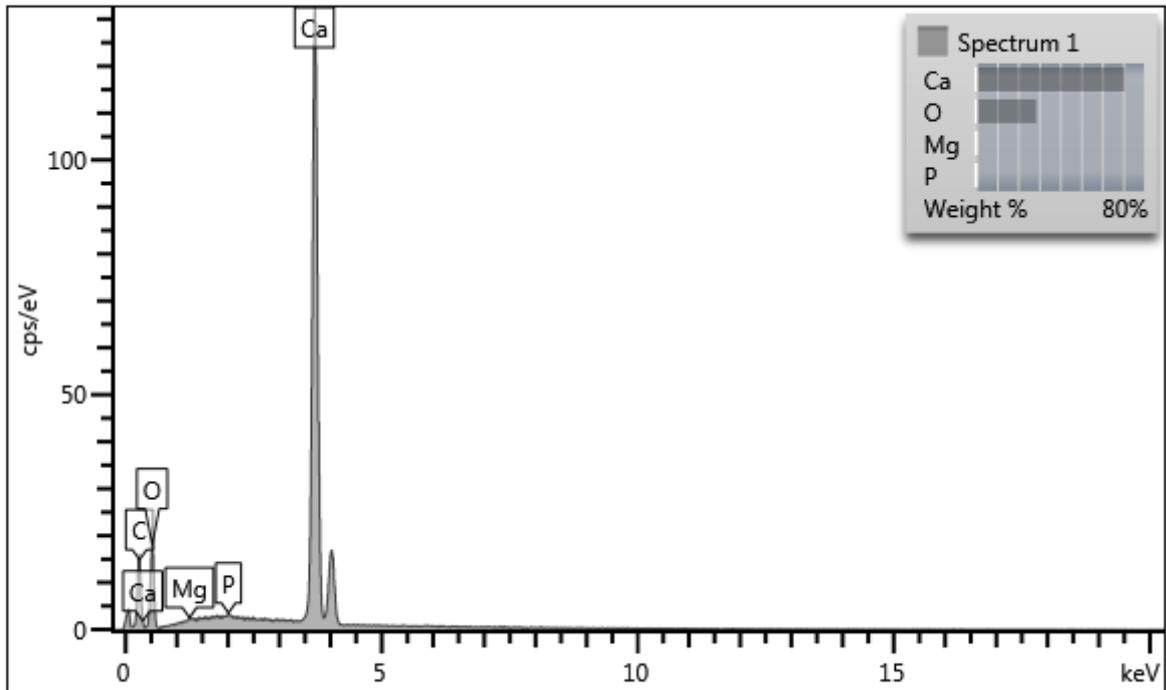


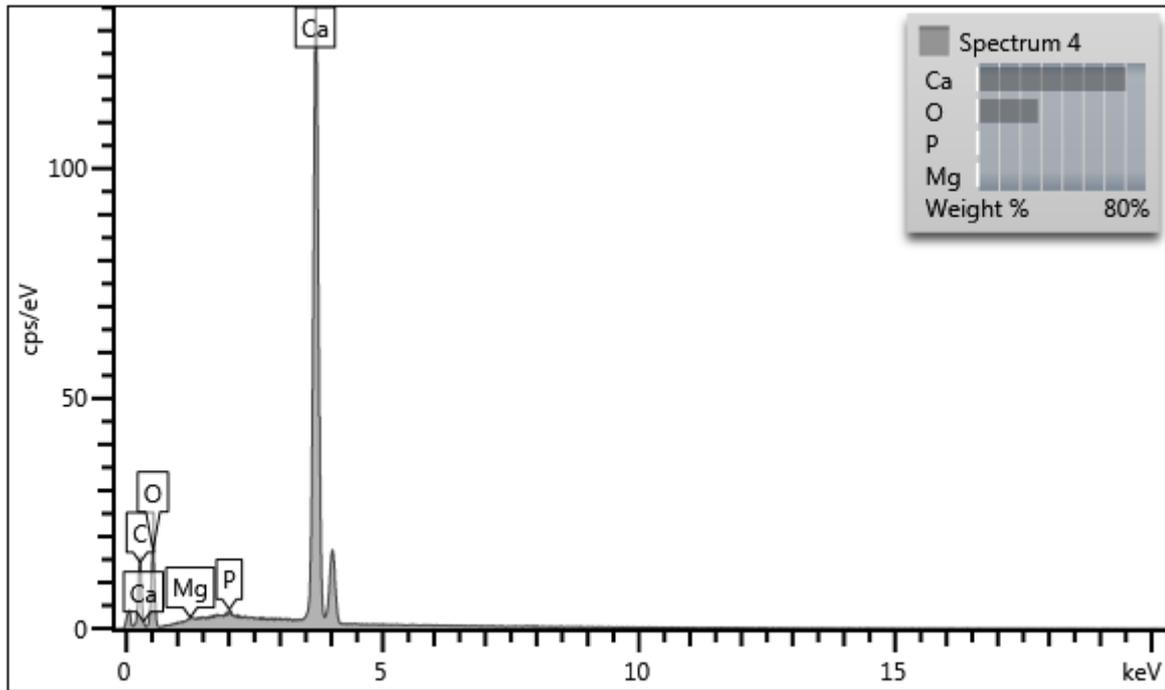
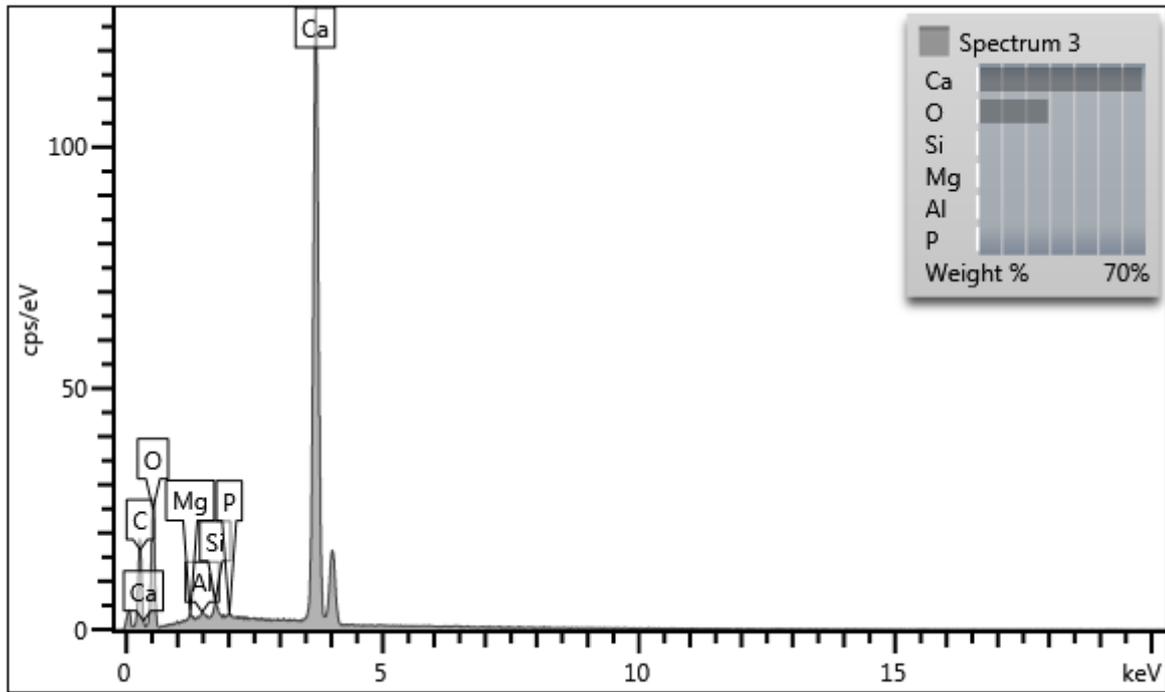


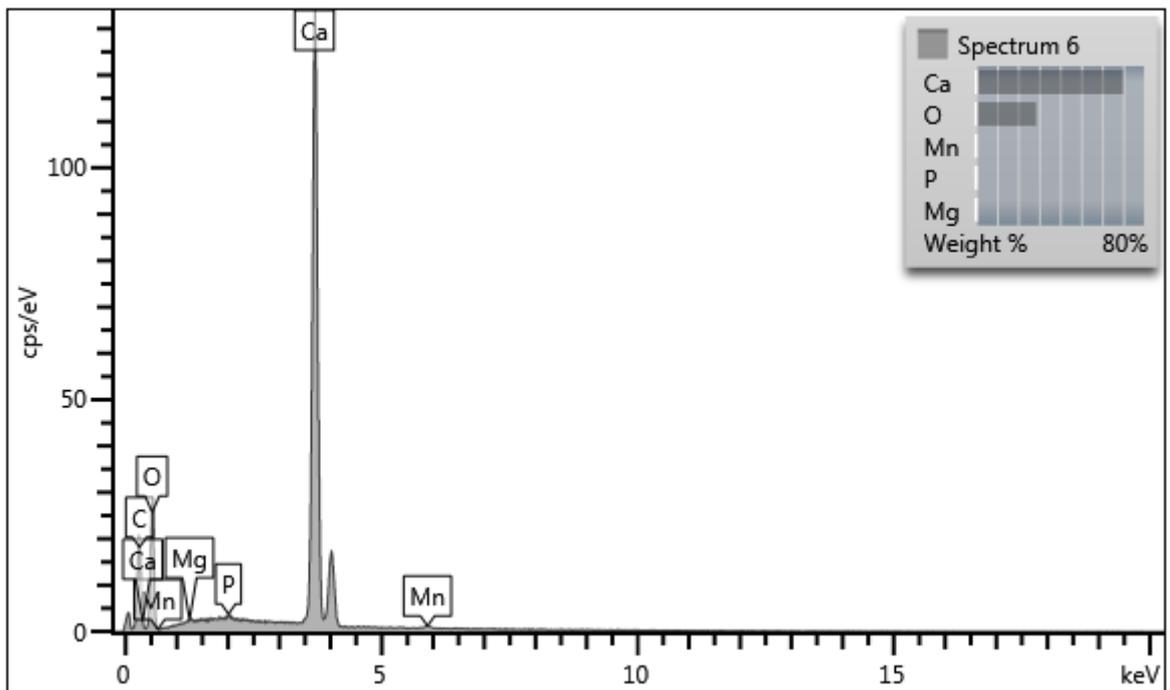
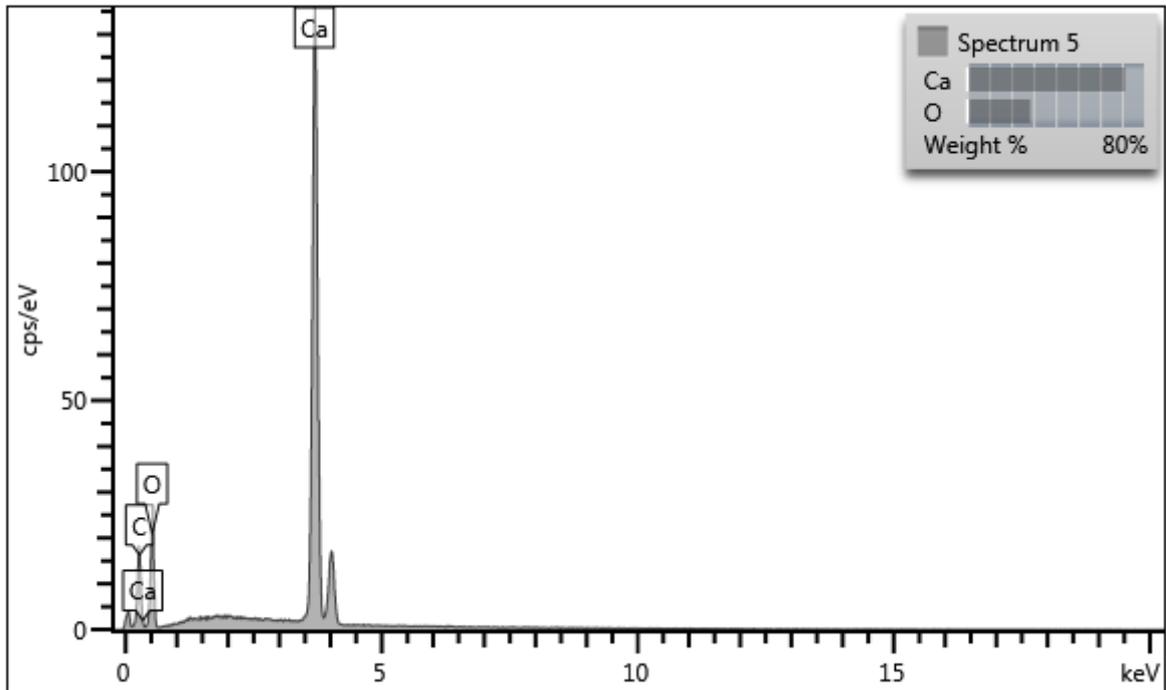
- TOS-008

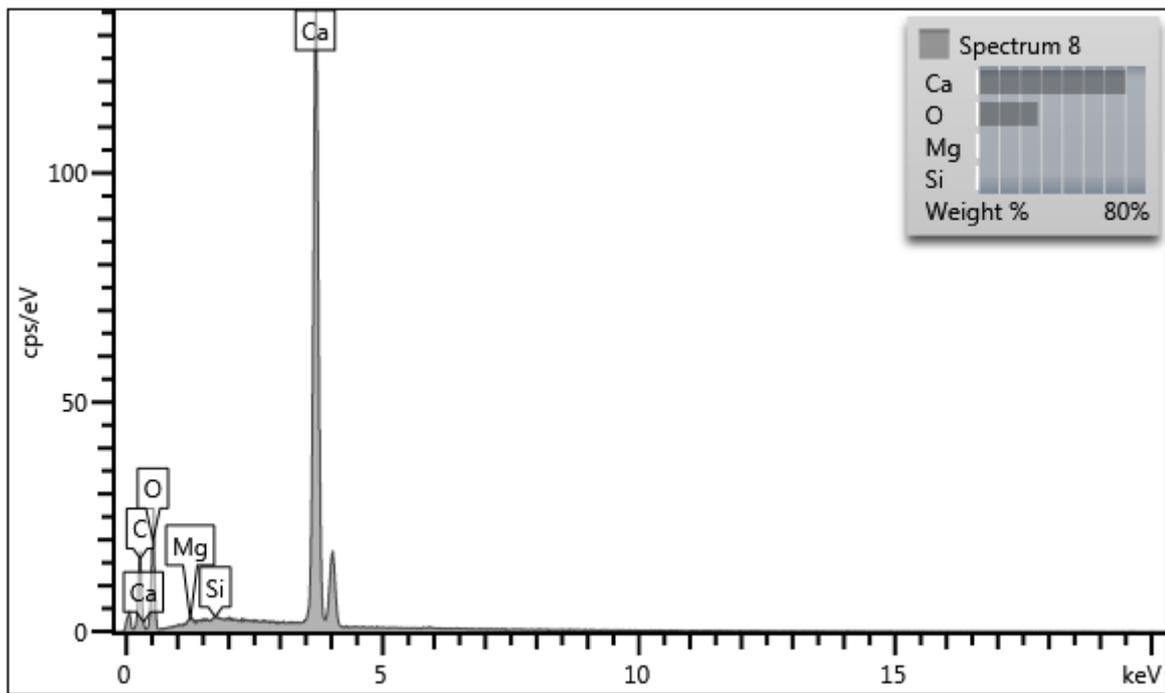
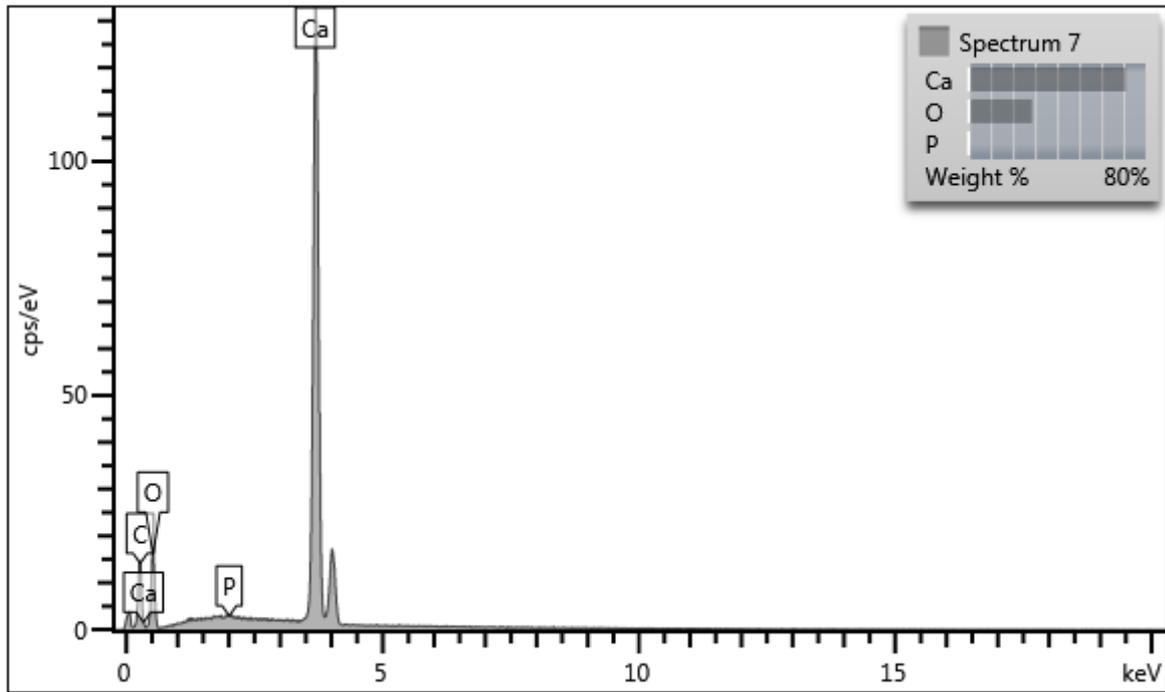
Electron Image 1

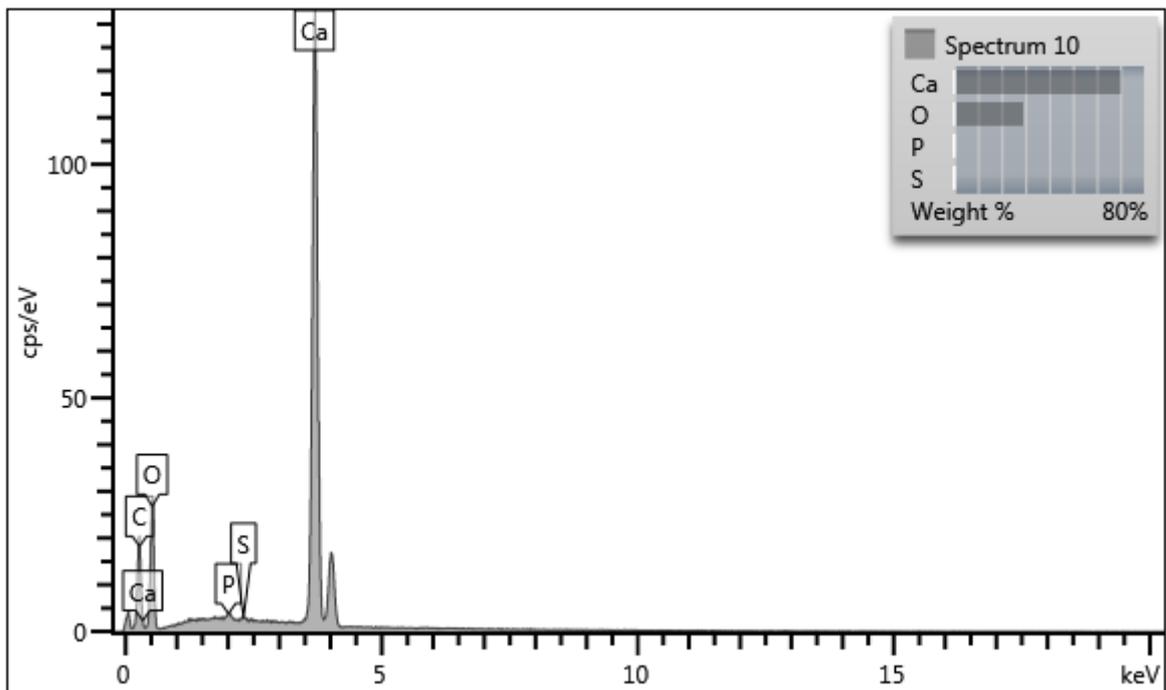
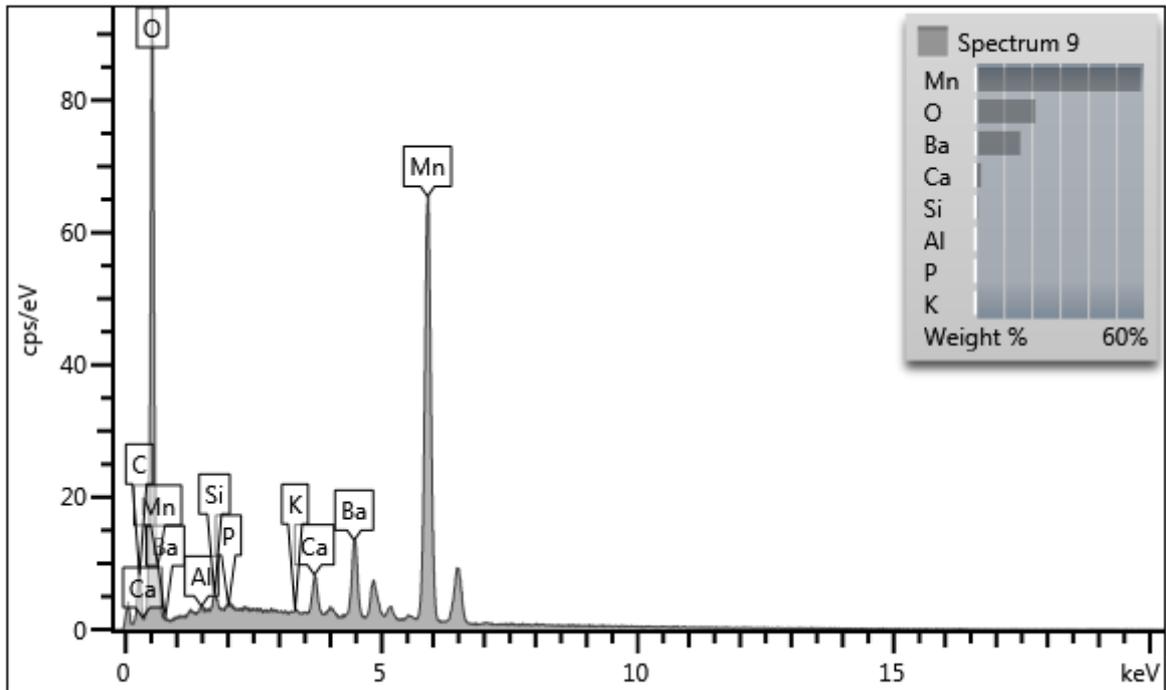




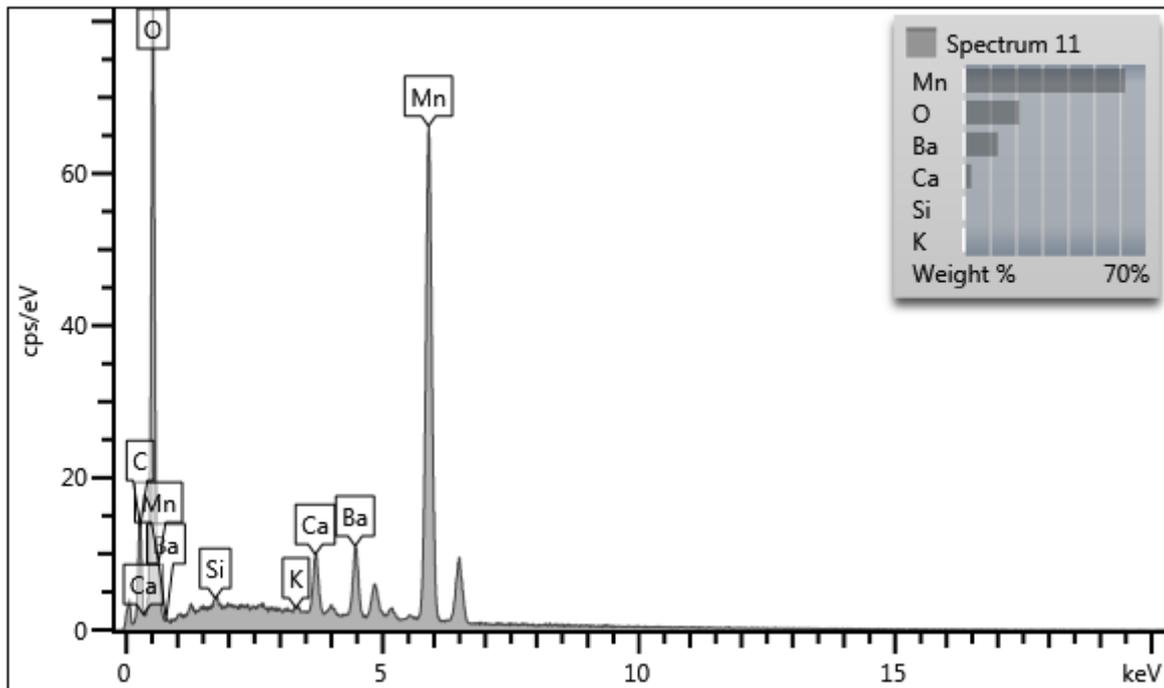
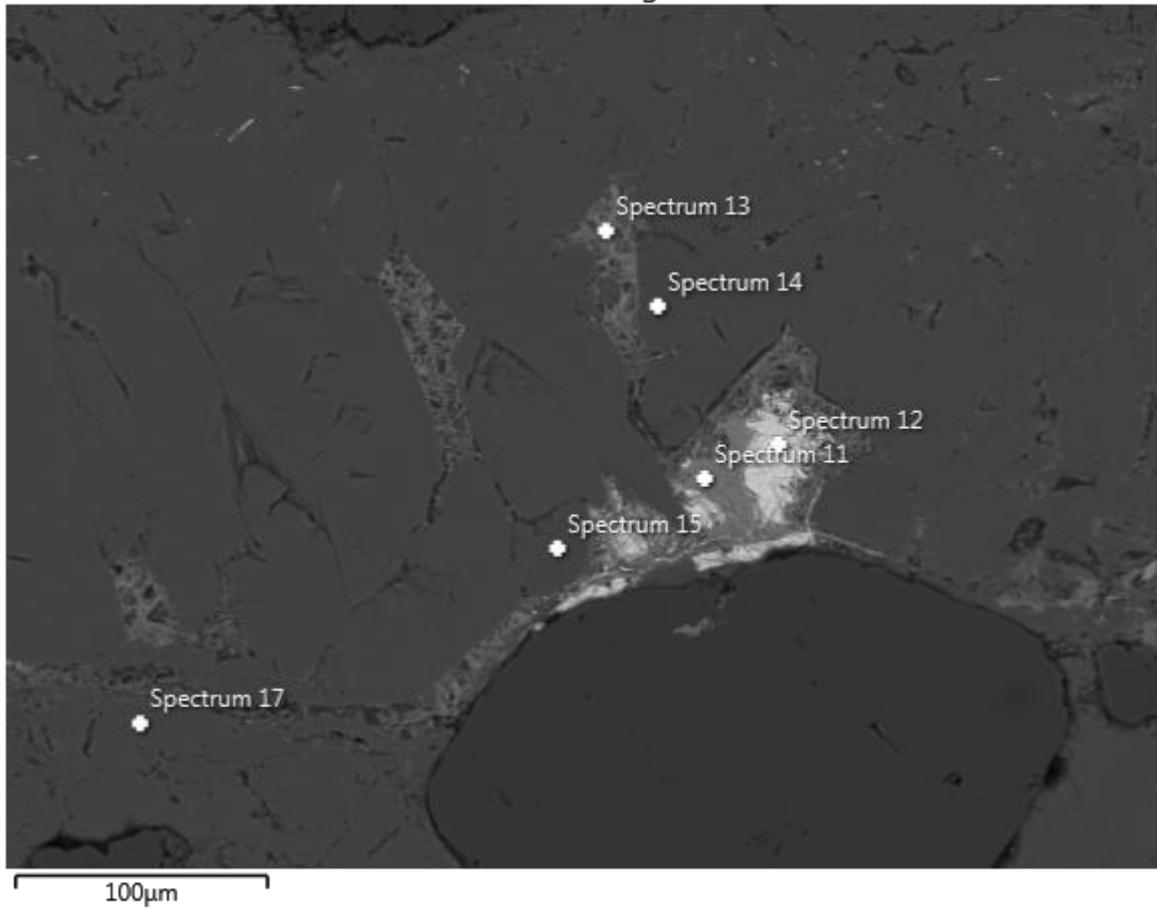


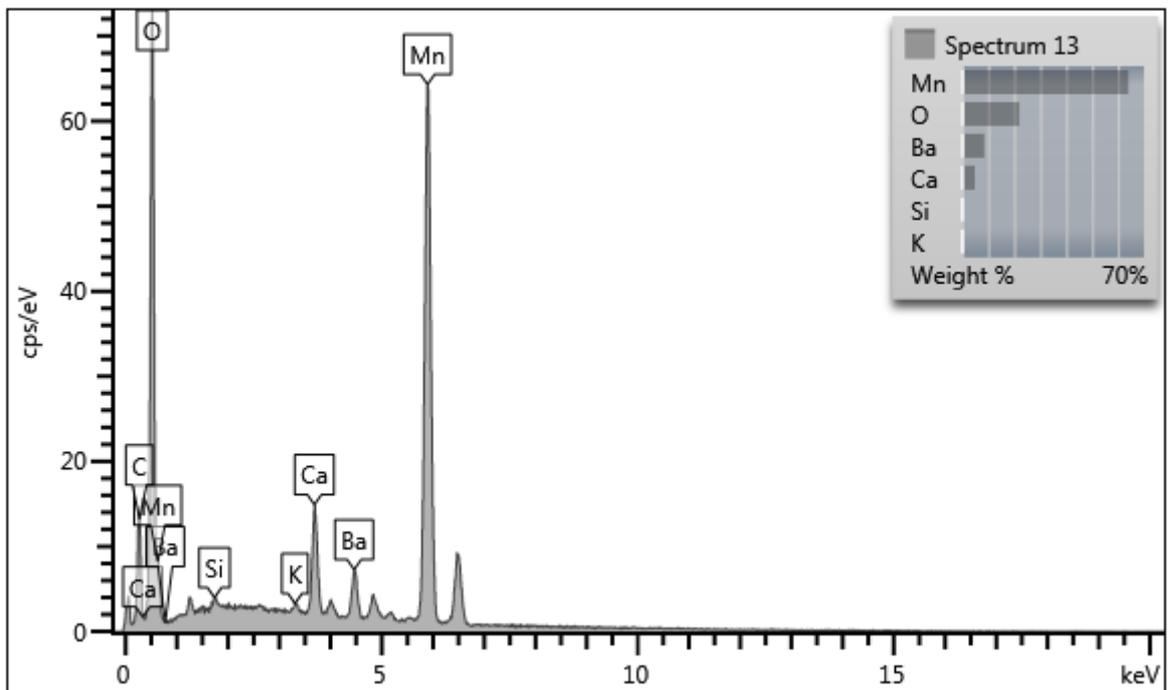
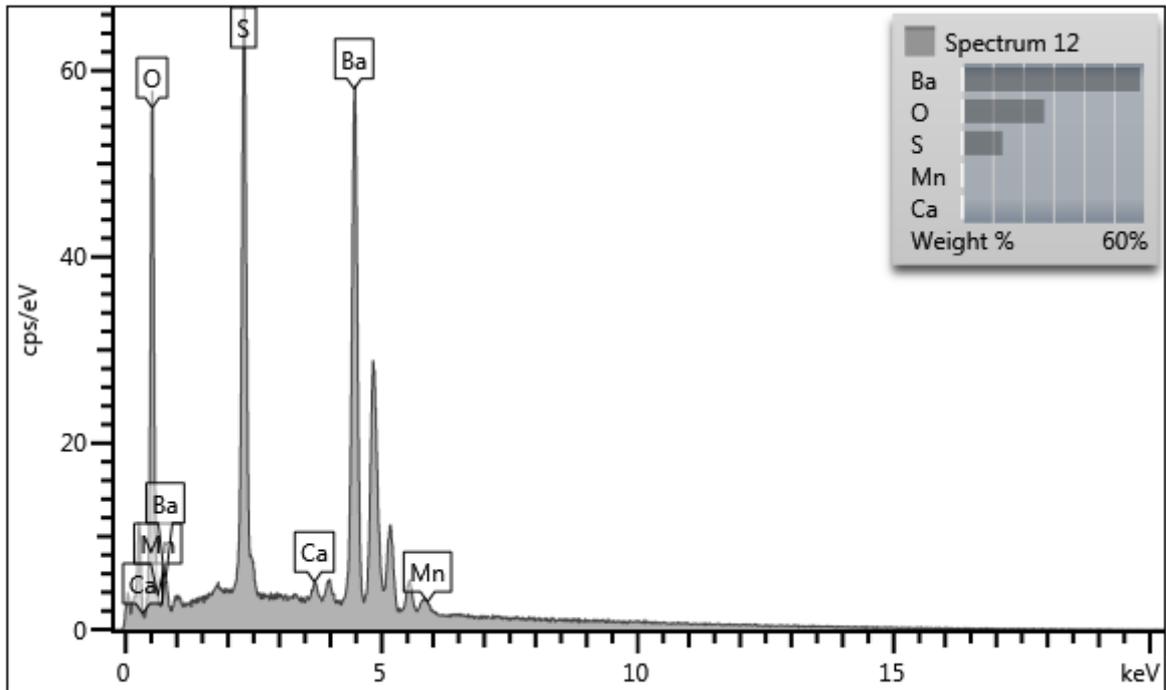


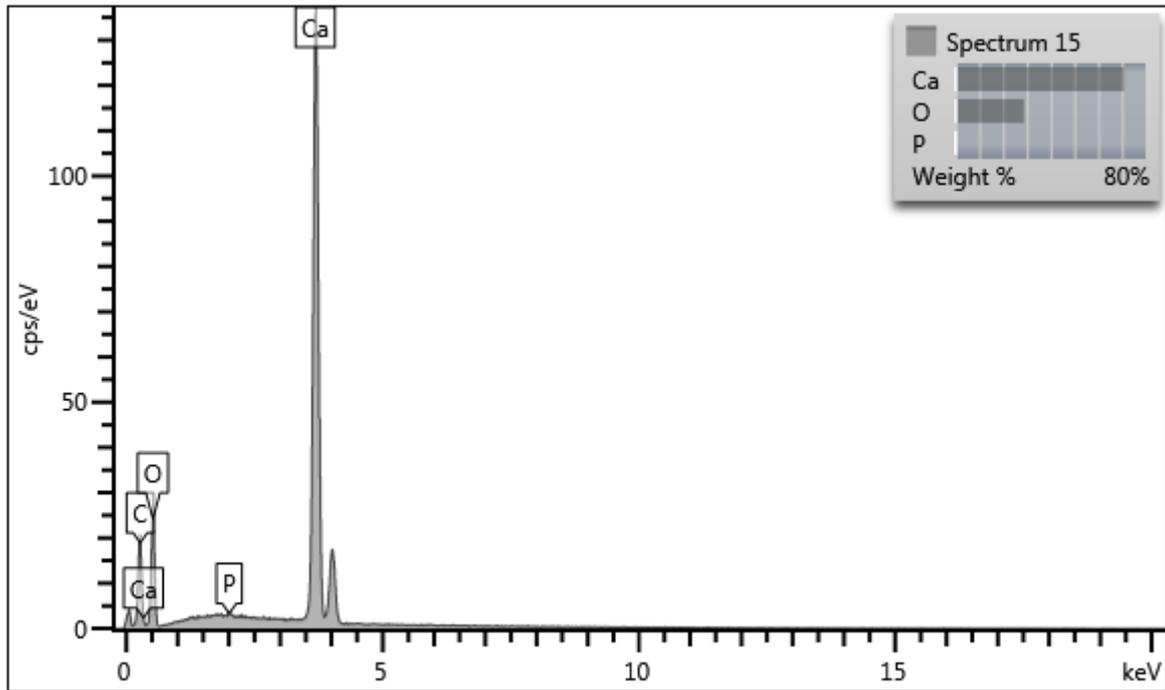
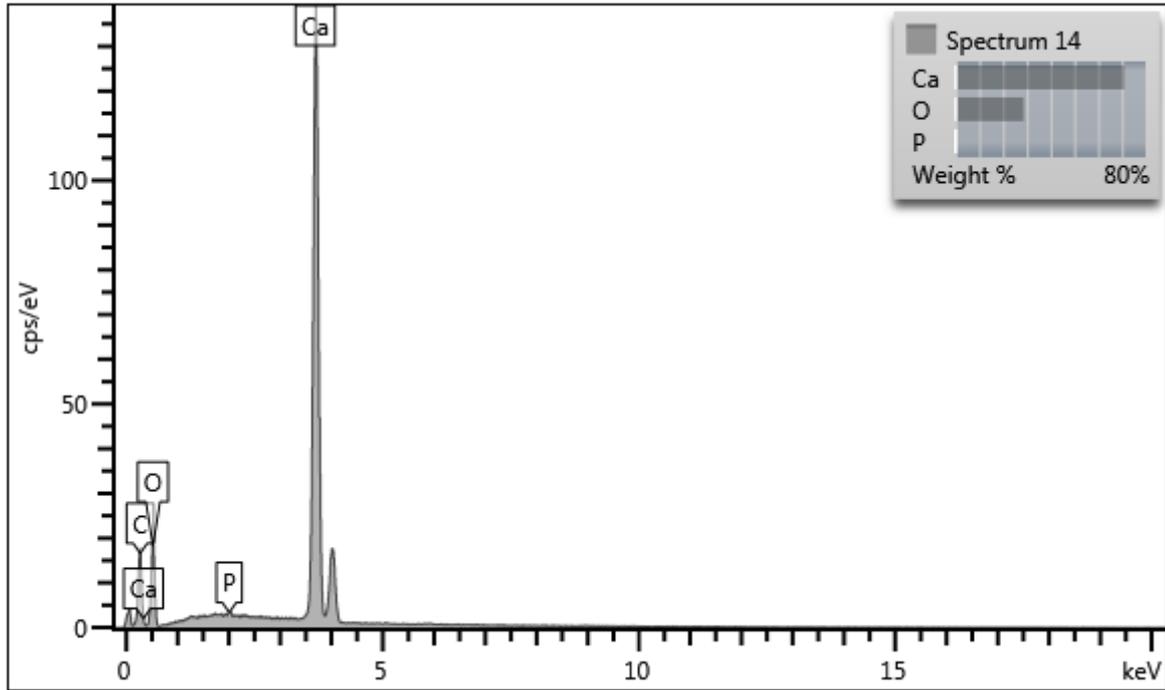


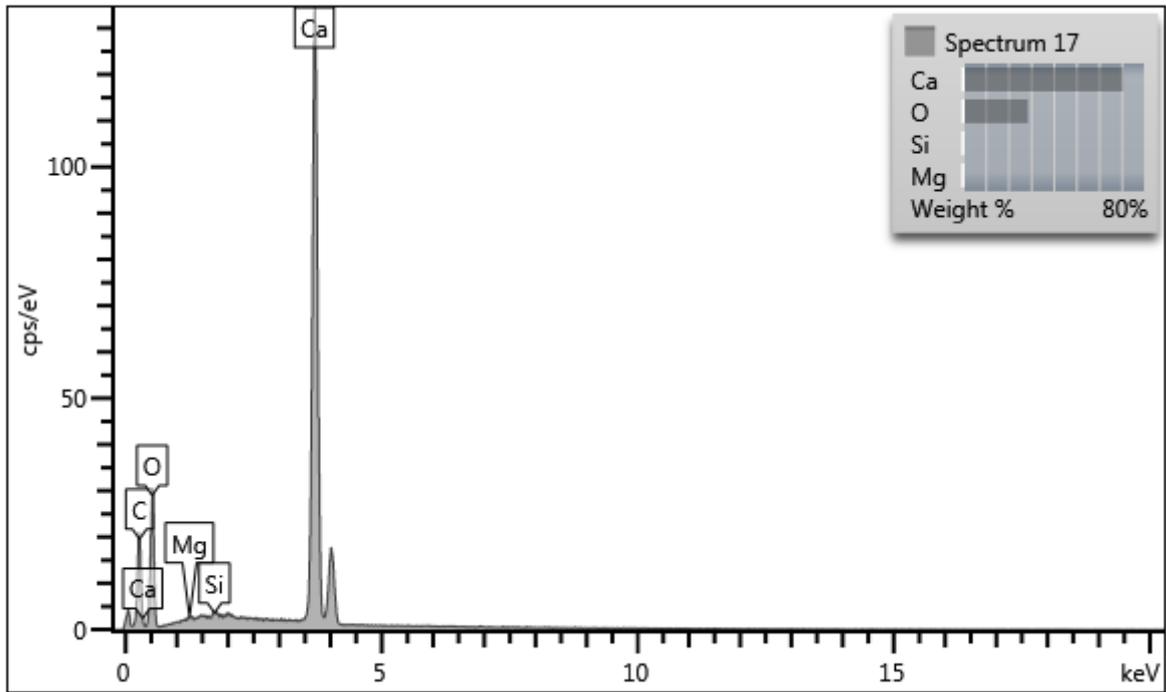


Electron Image 2



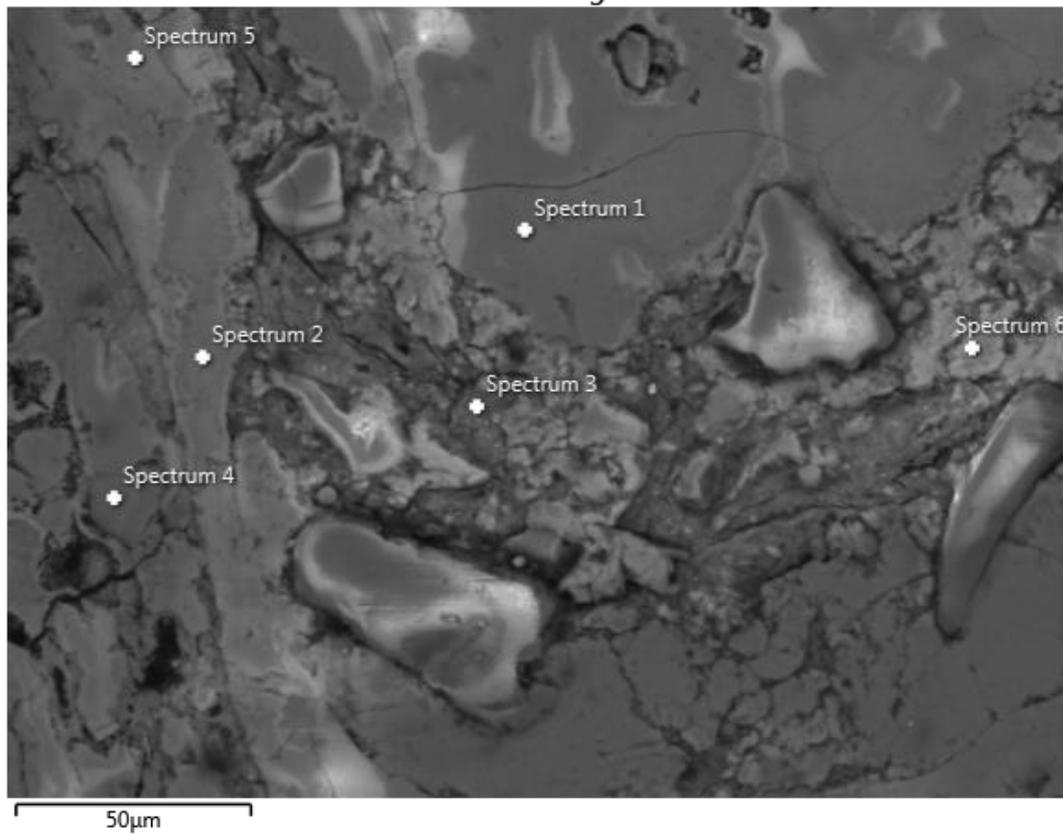


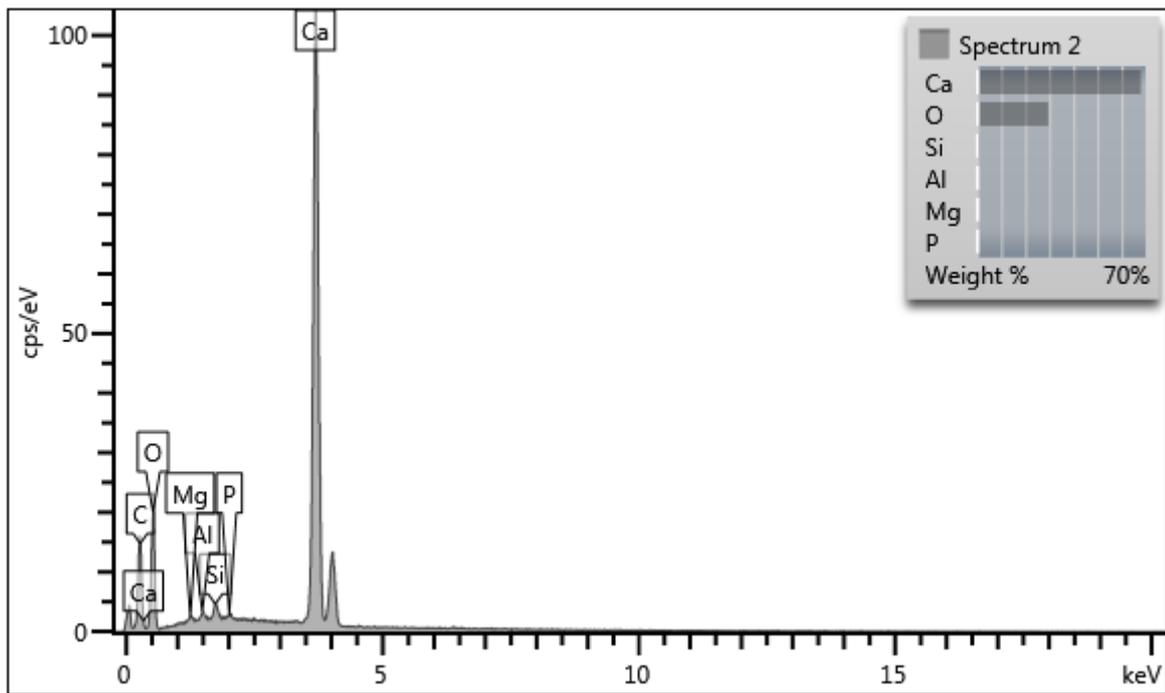
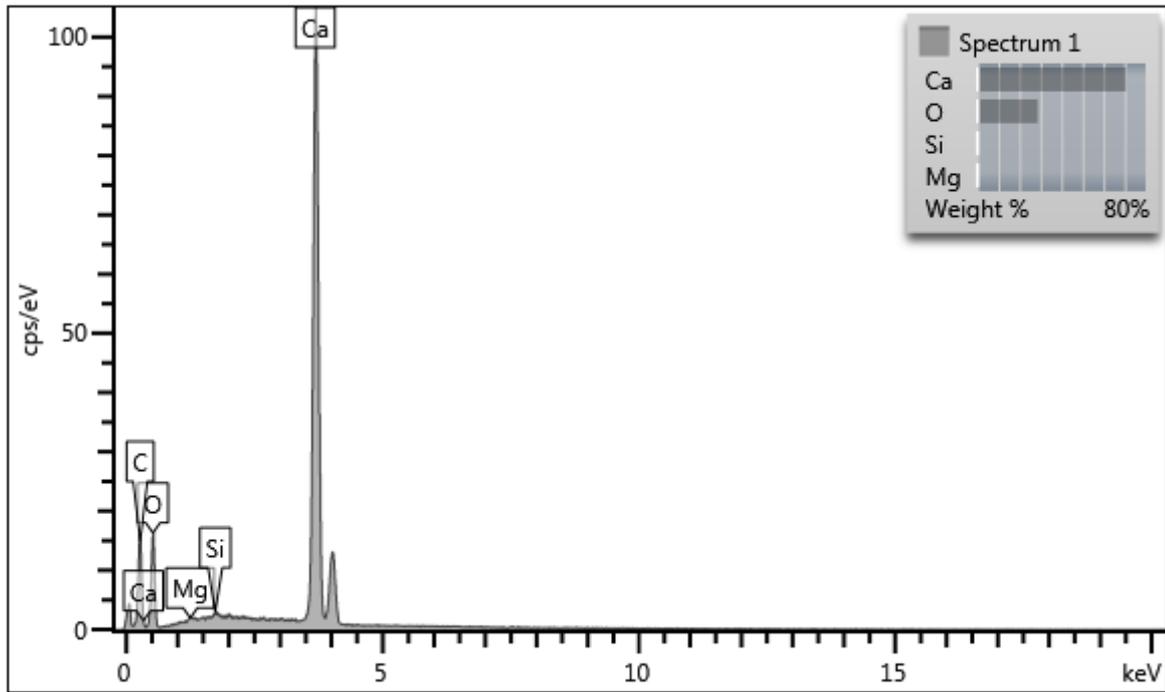


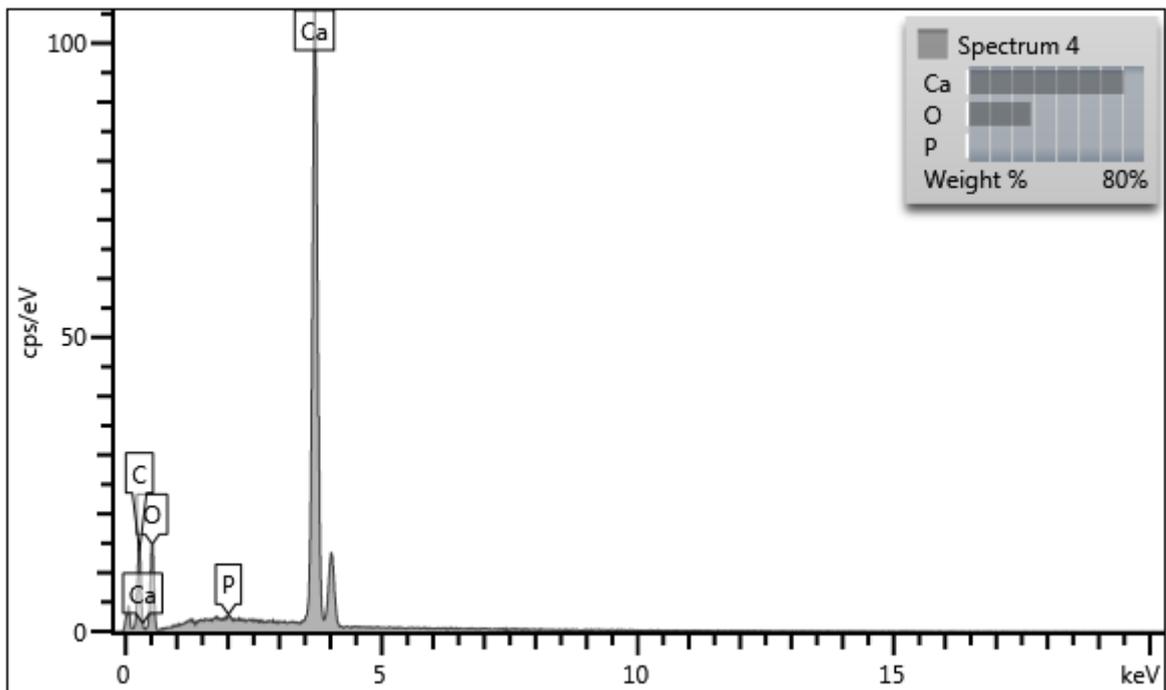
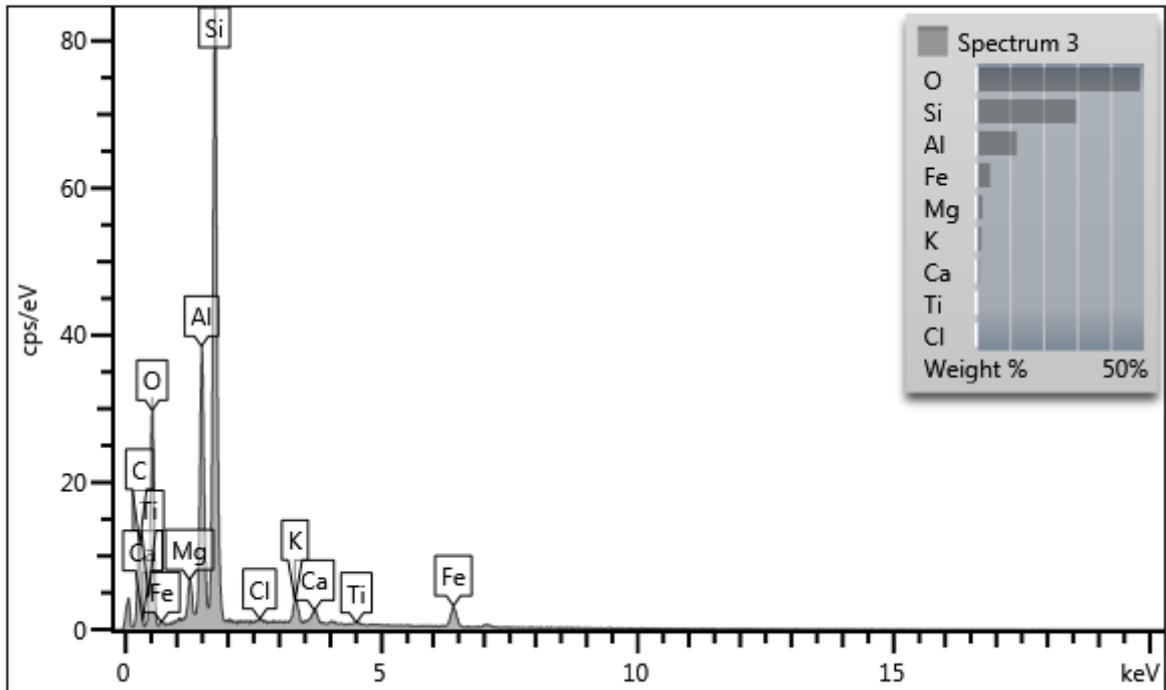


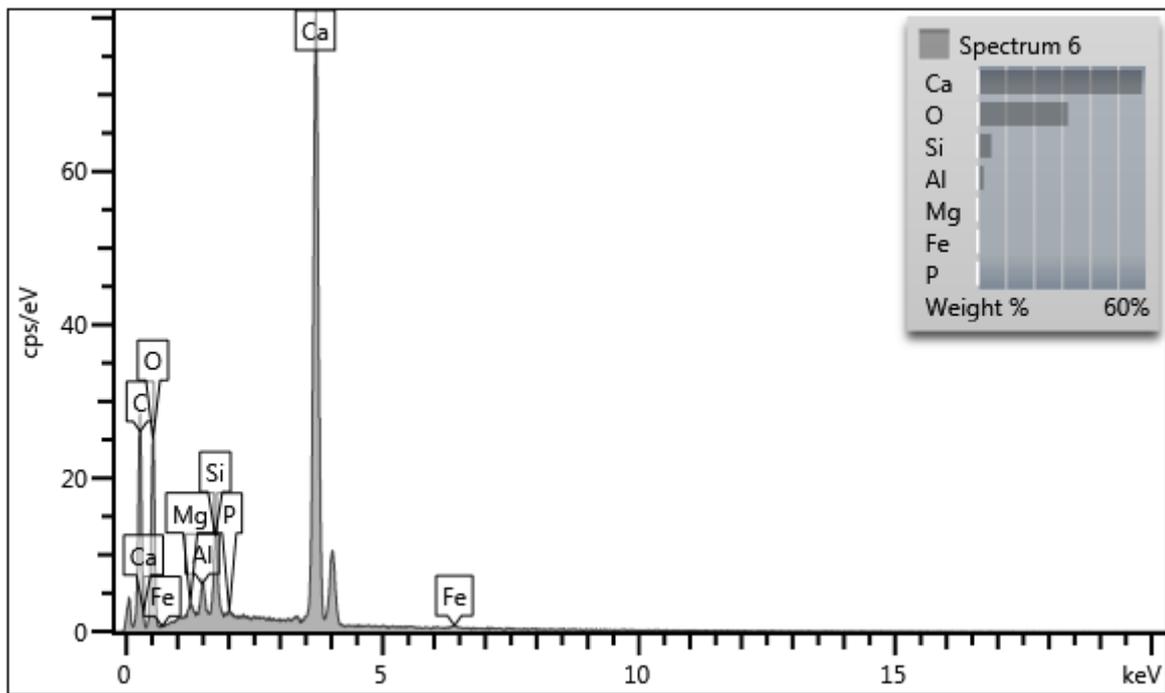
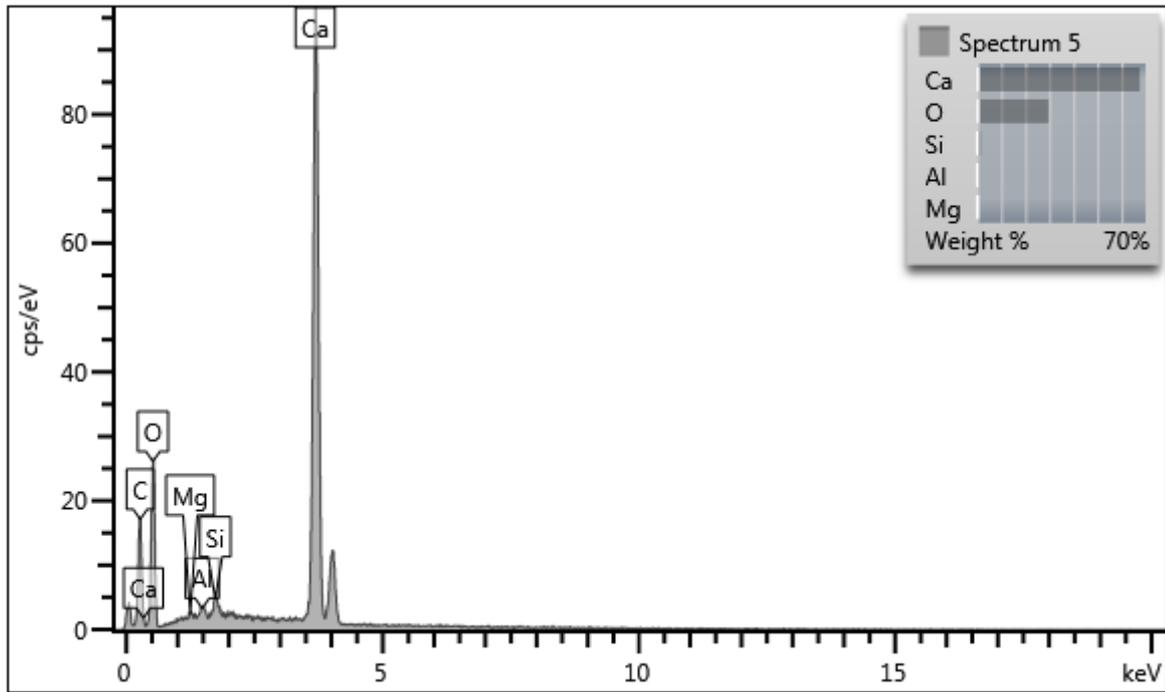
-TOS-020

Electron Image 1

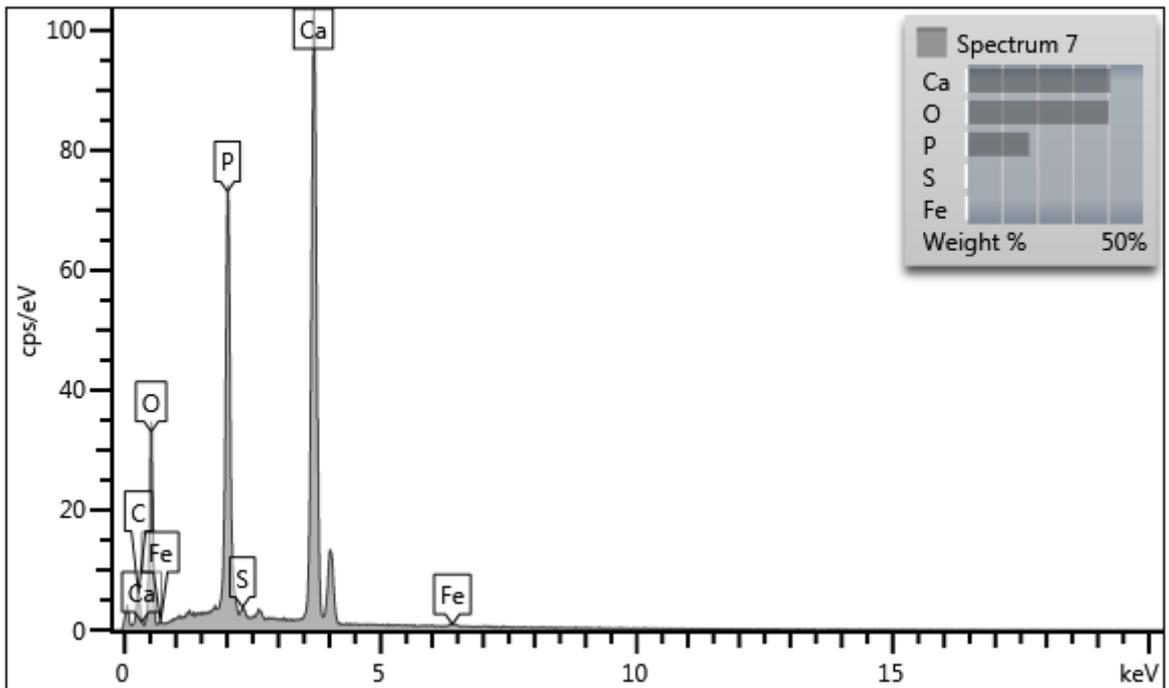
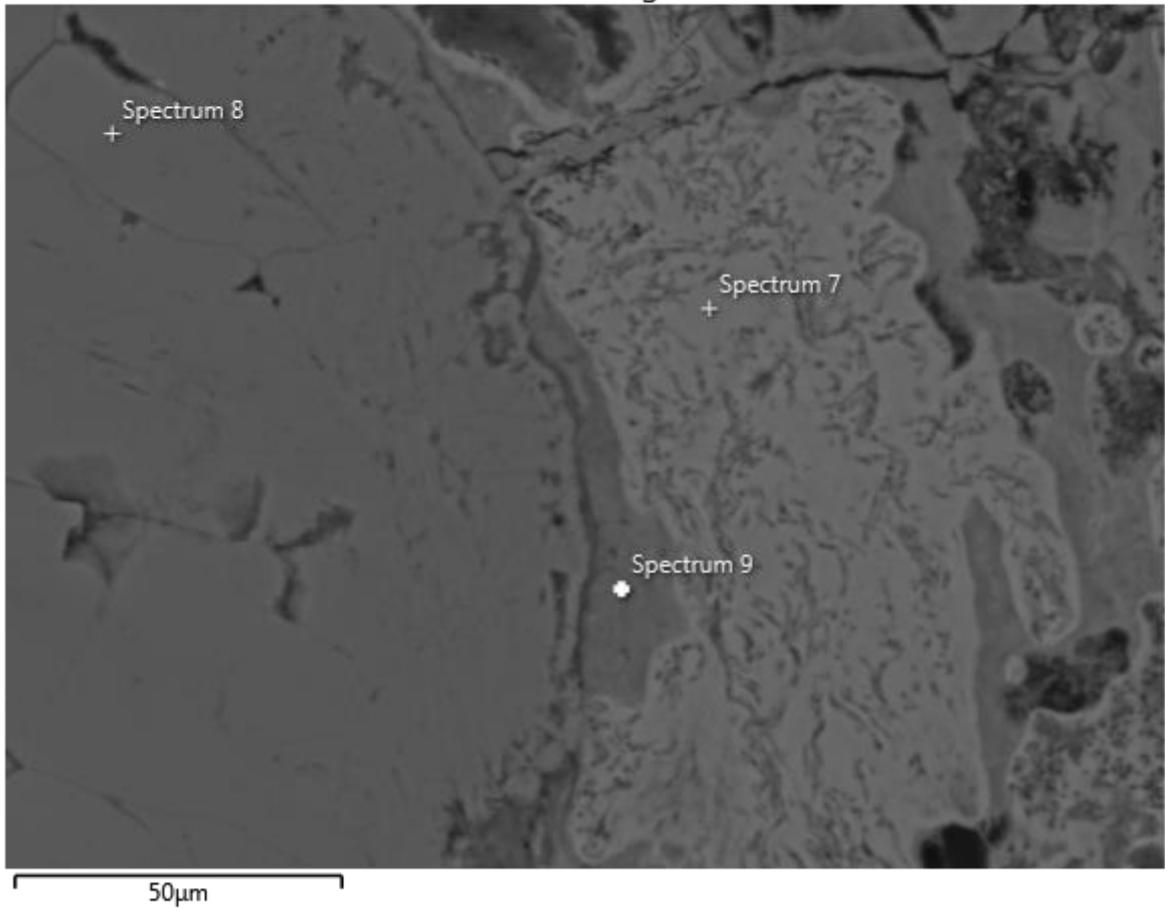


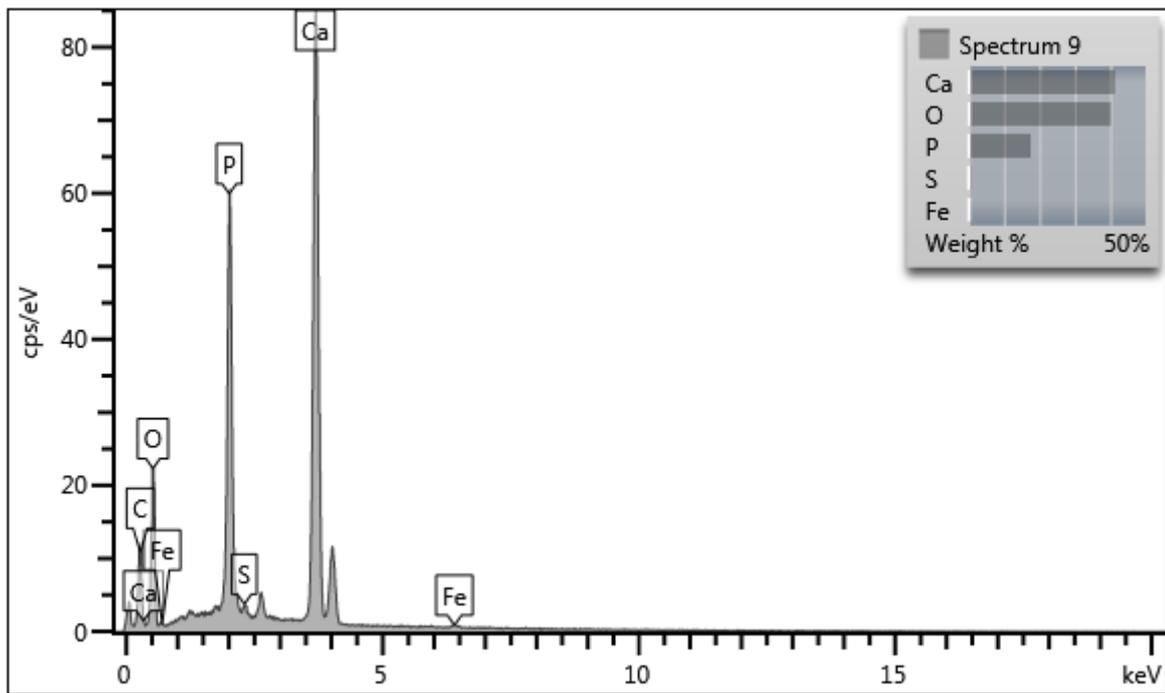
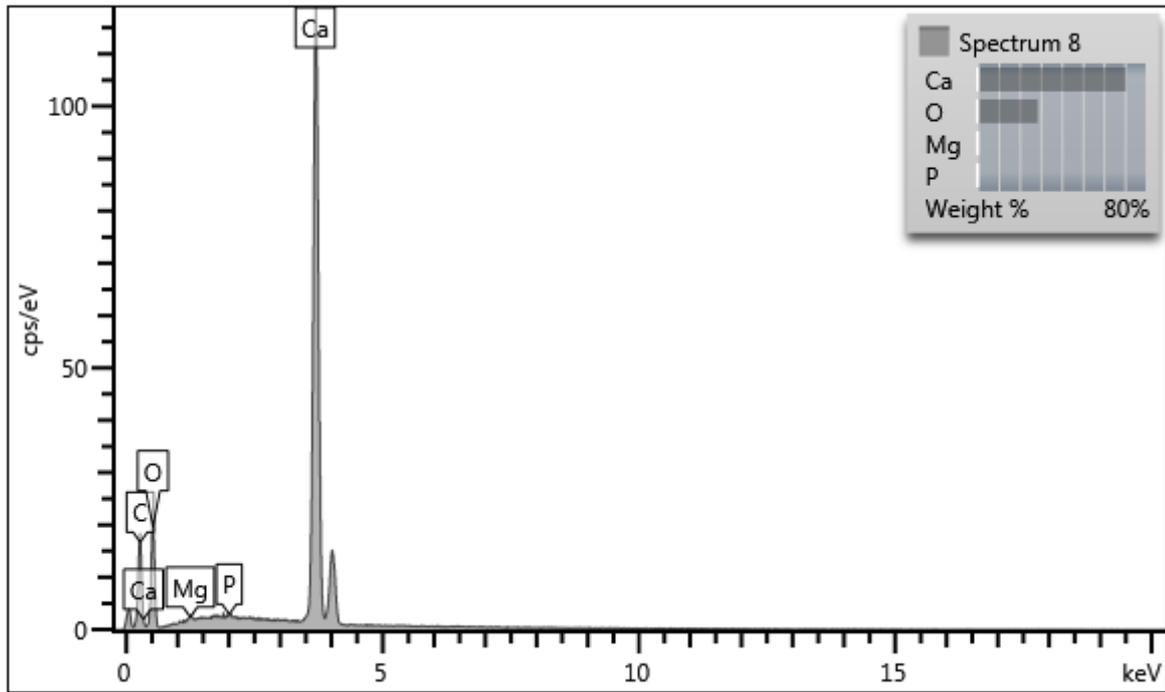




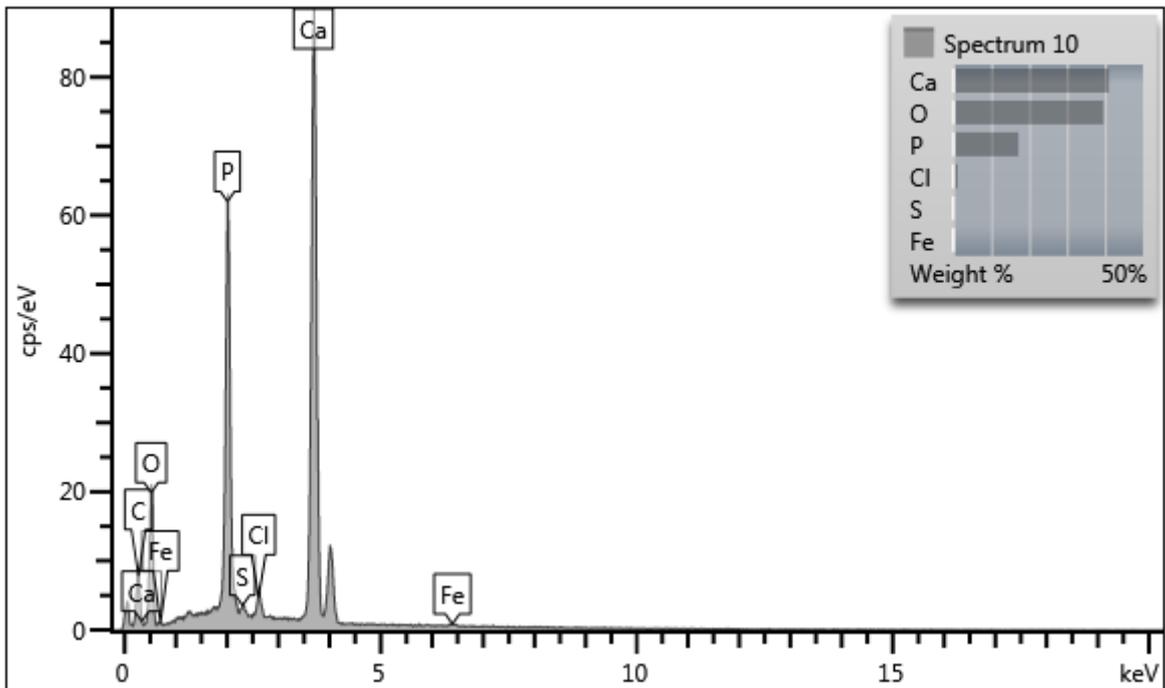
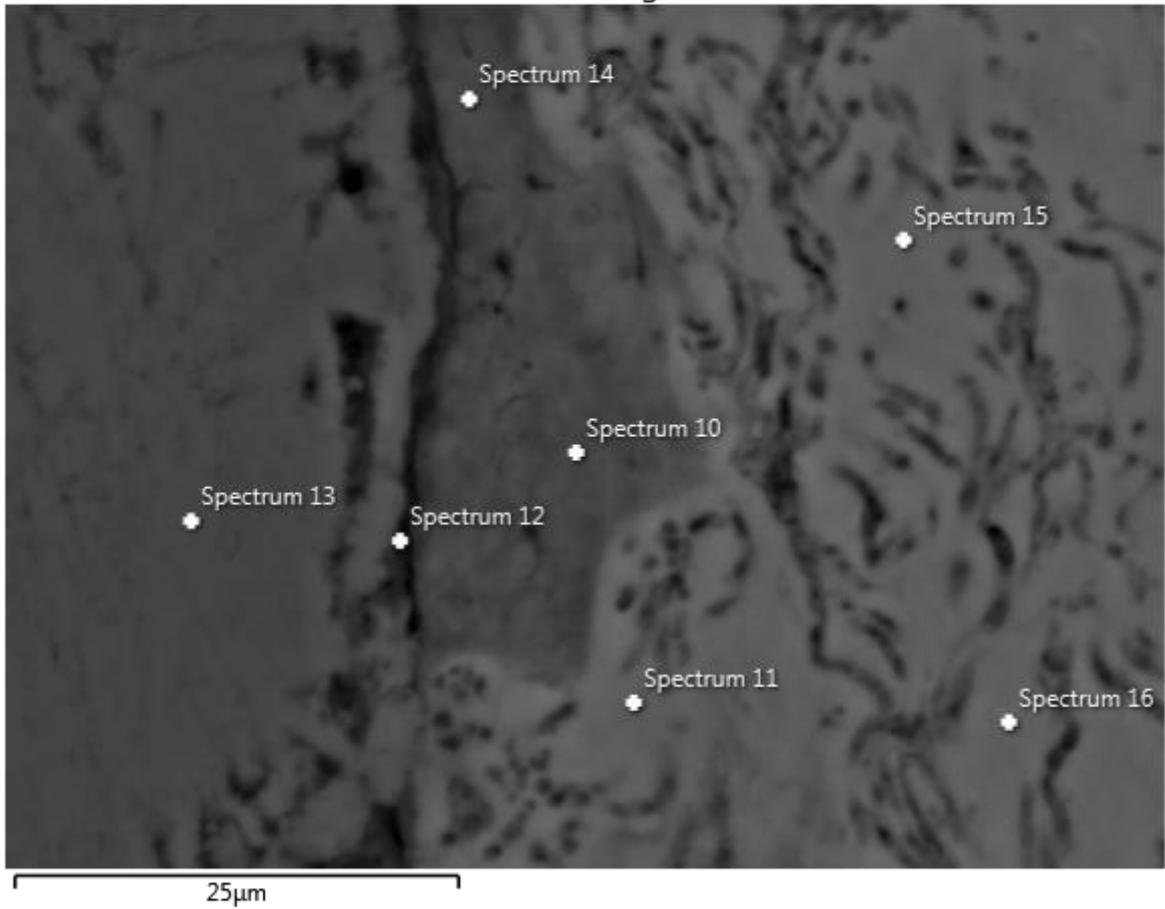


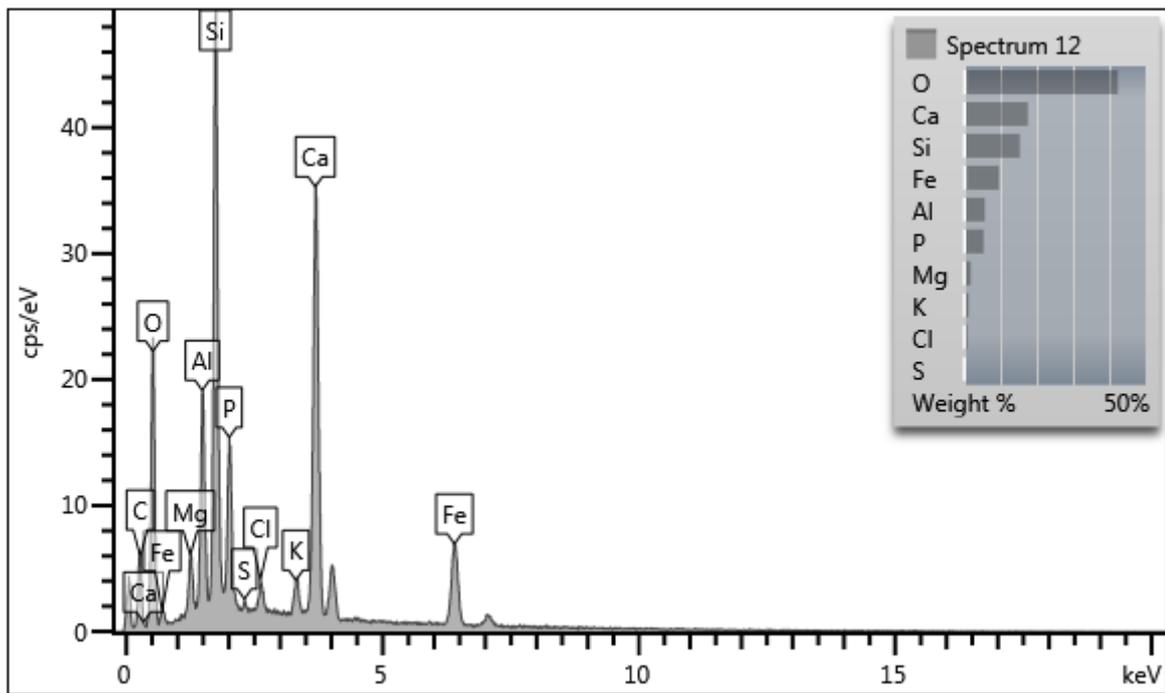
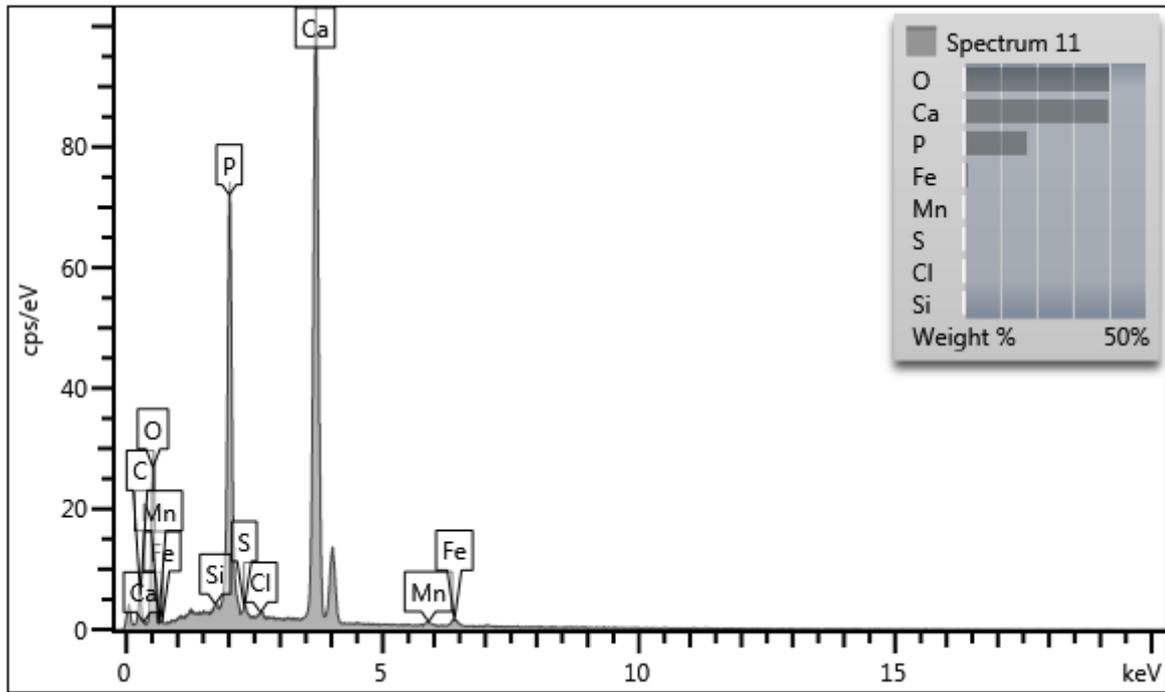
Electron Image 2

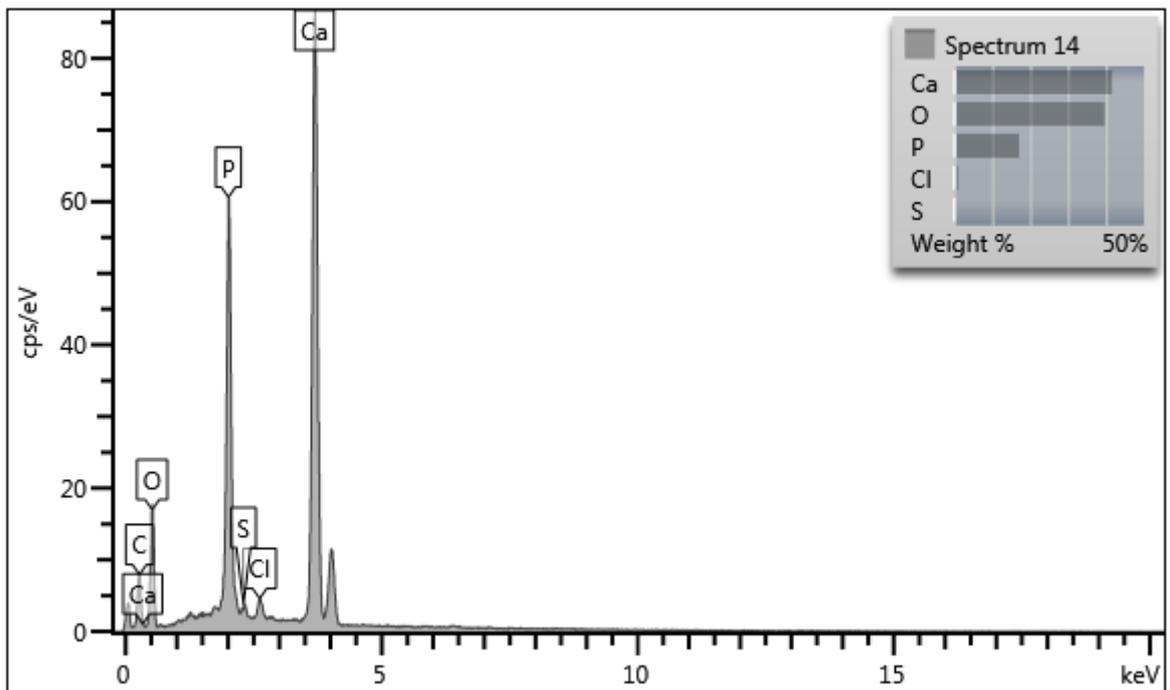
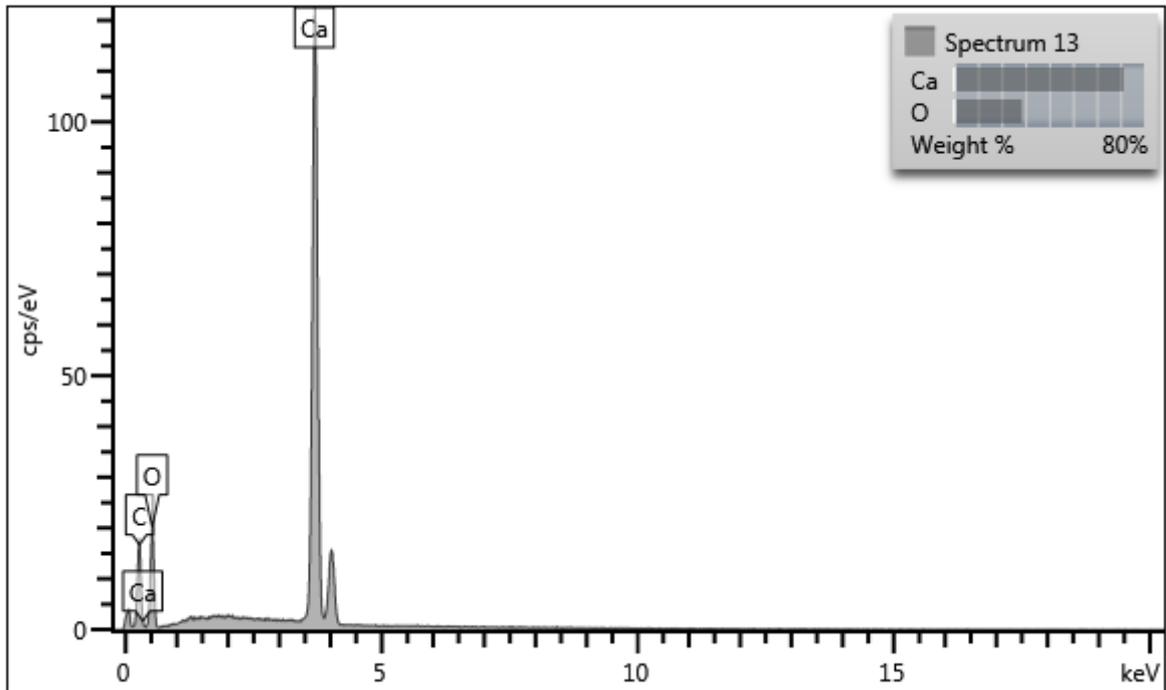


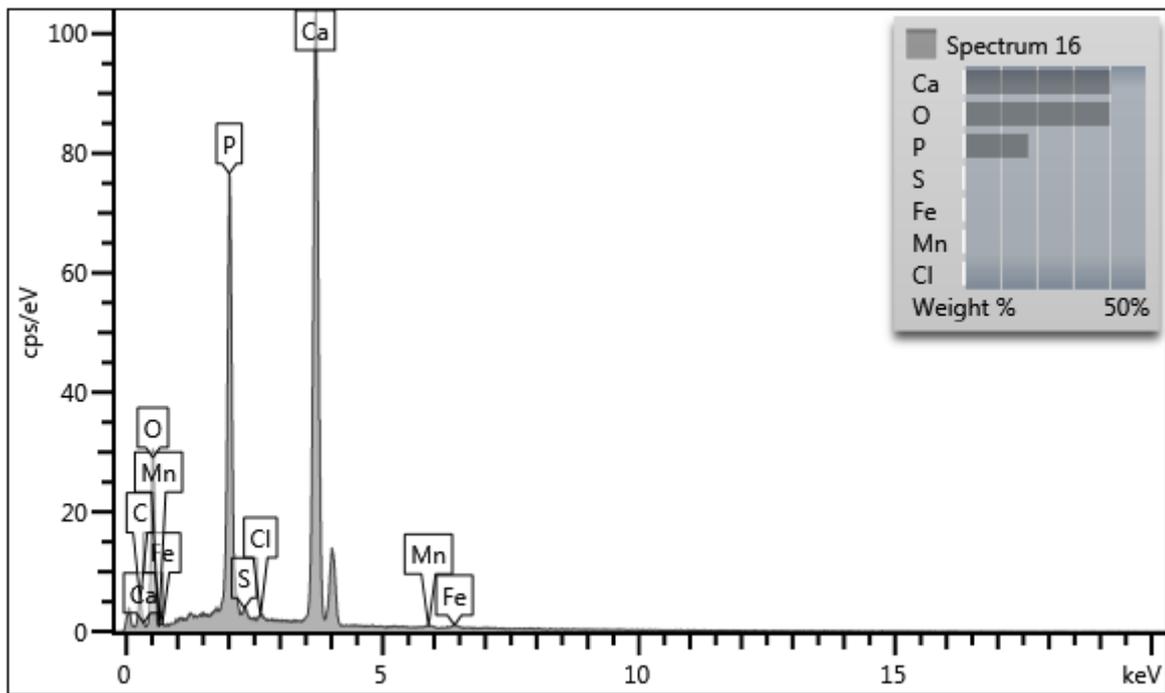
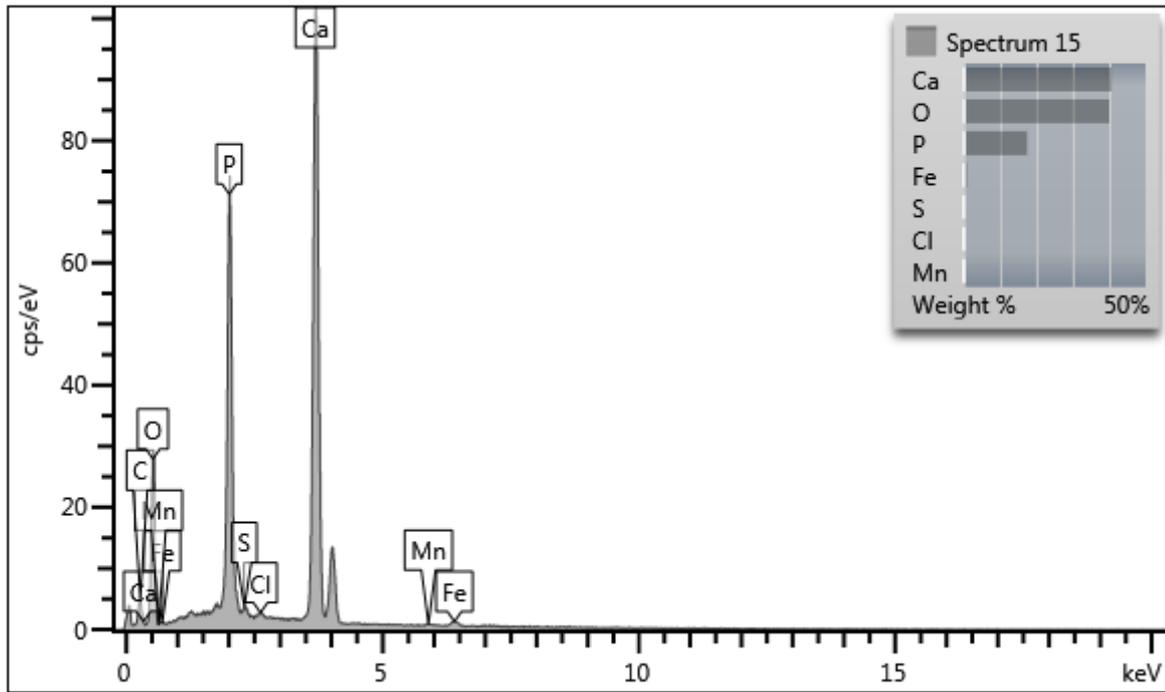


Electron Image 3

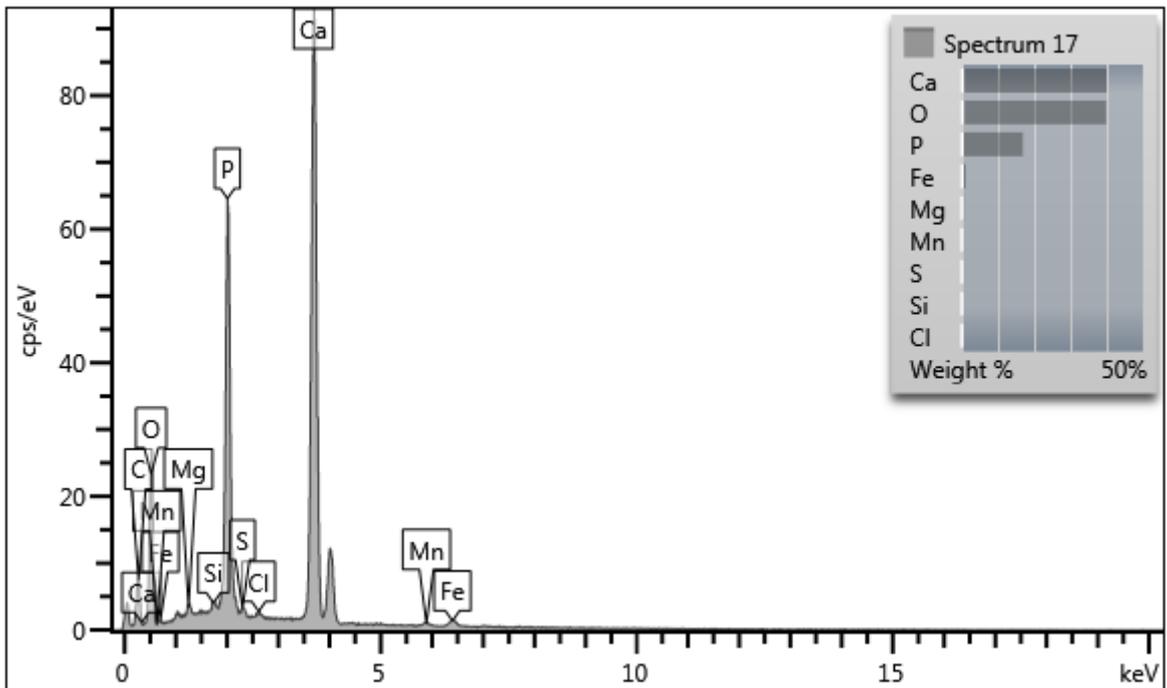
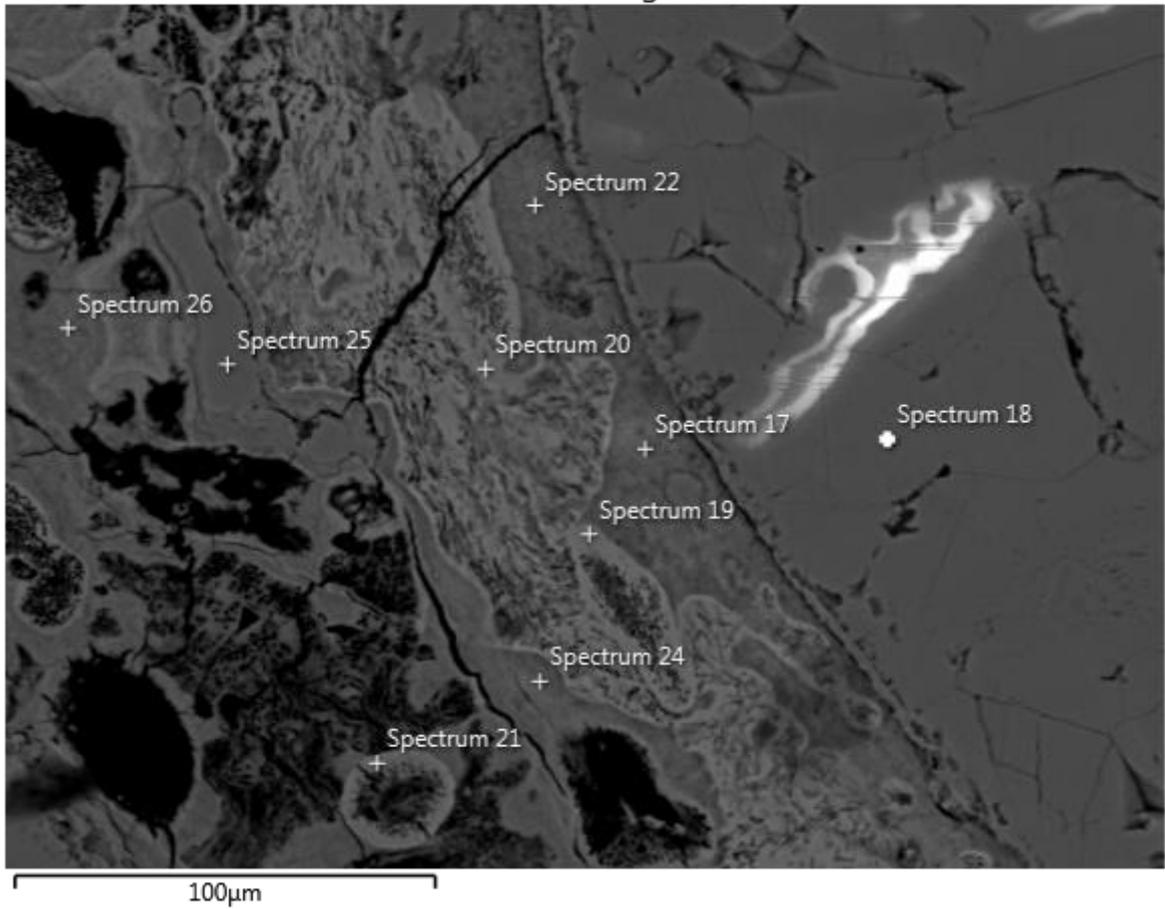


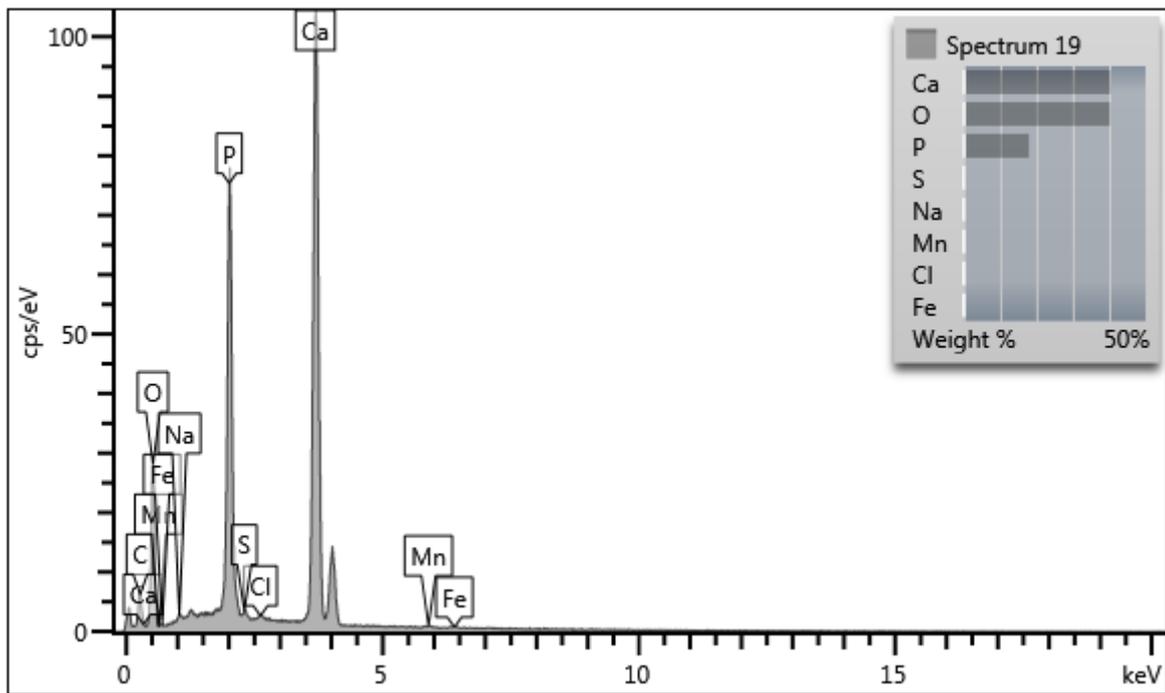
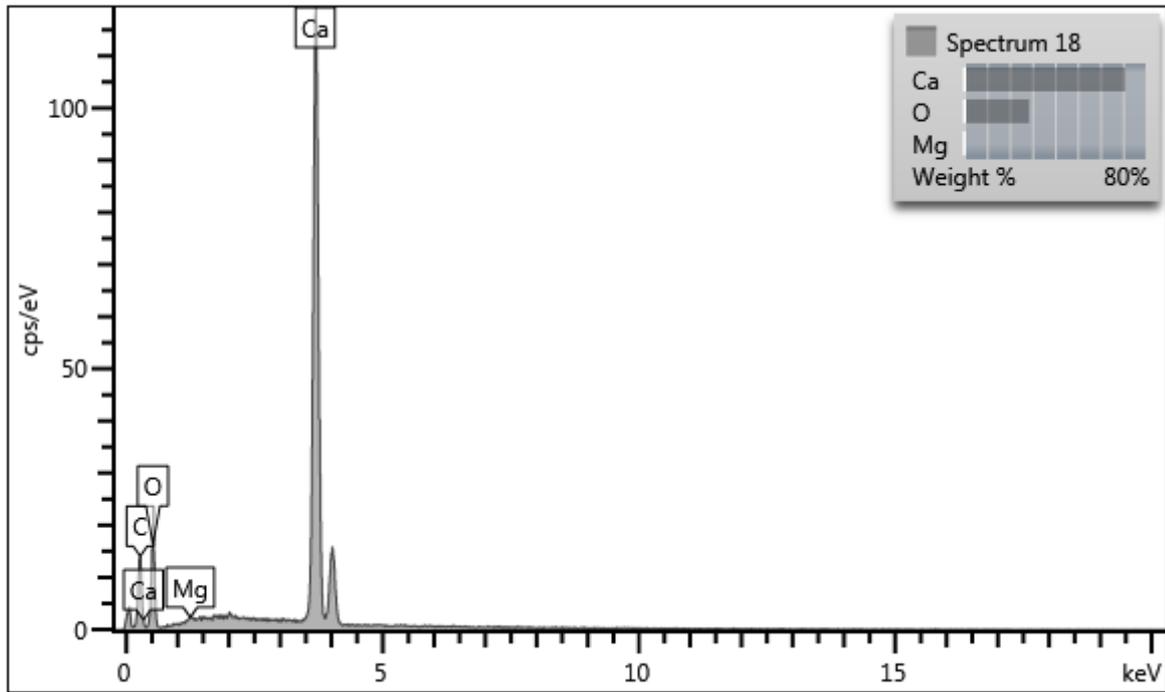


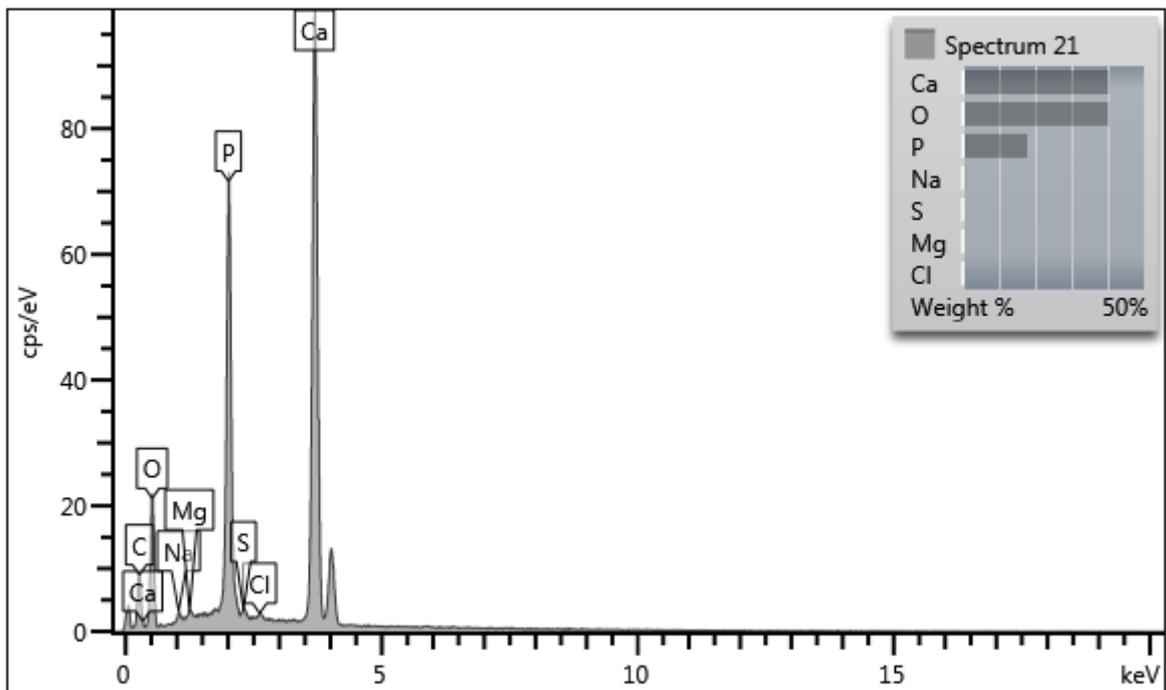
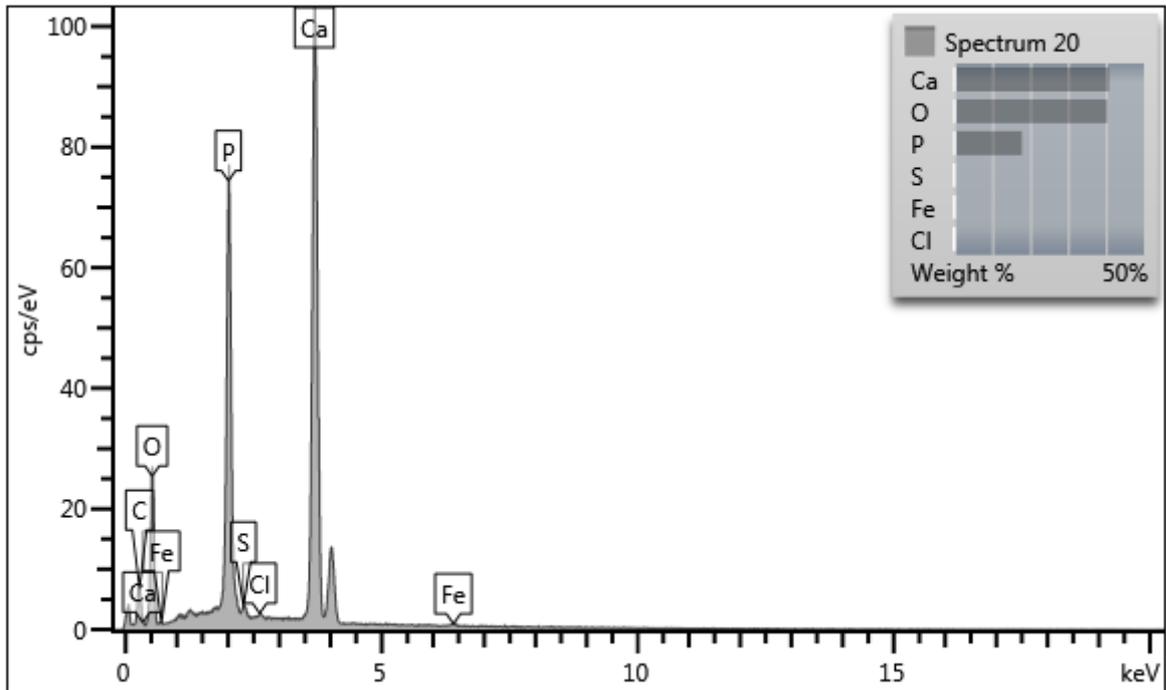


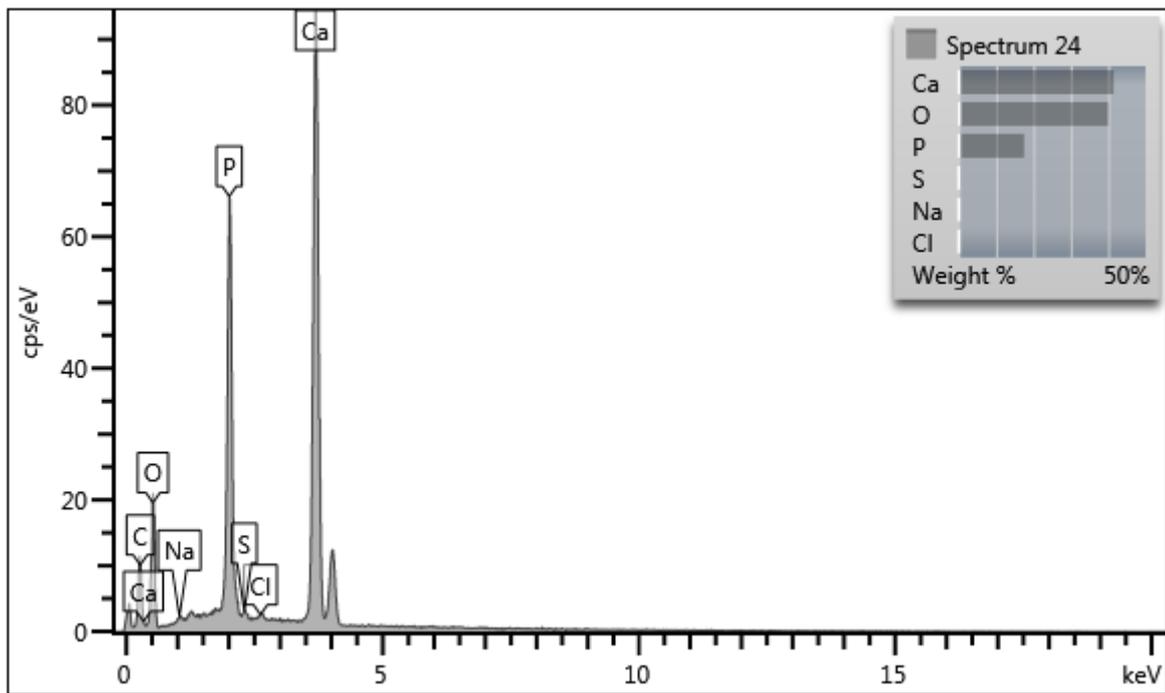
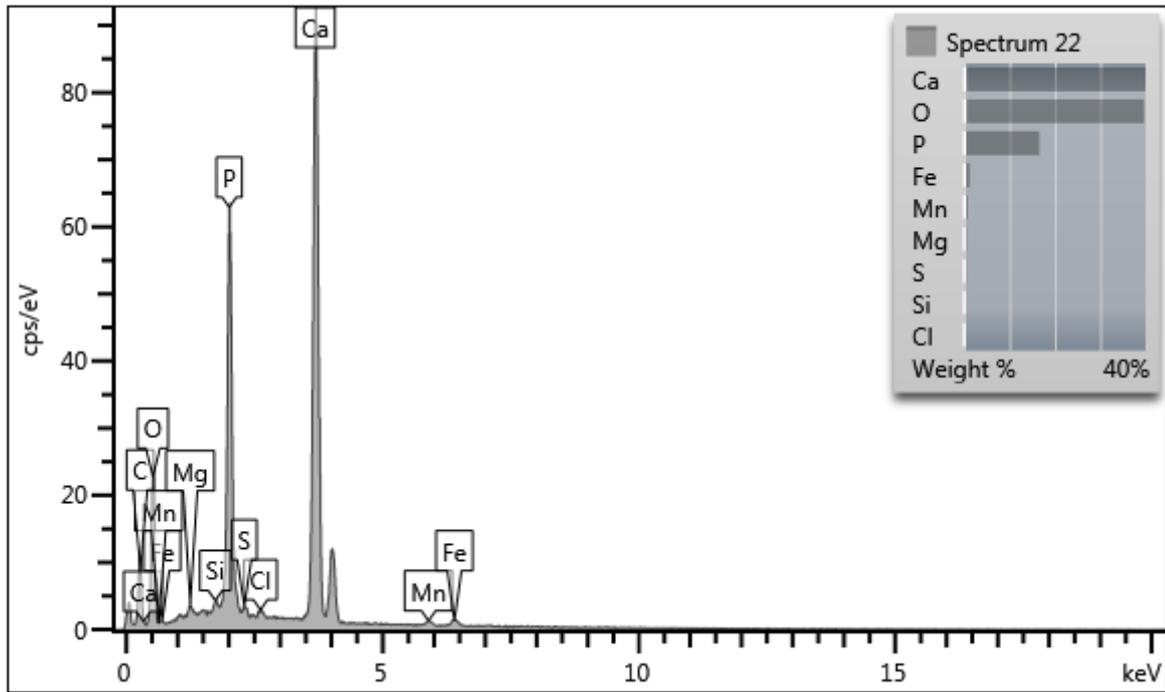


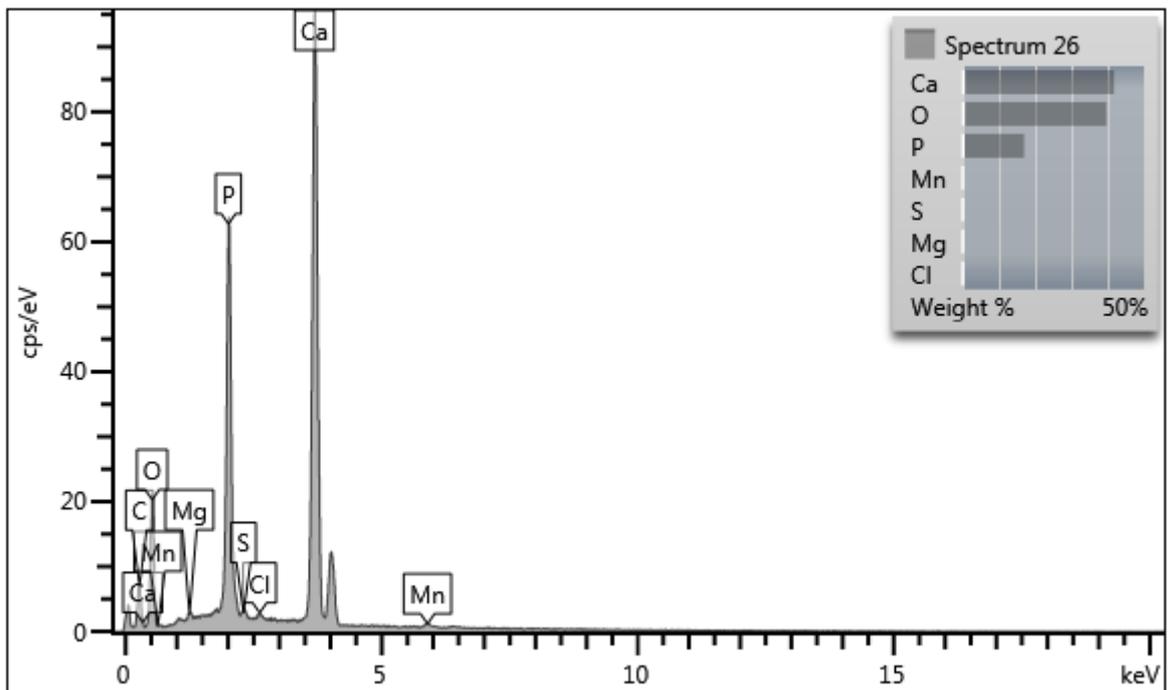
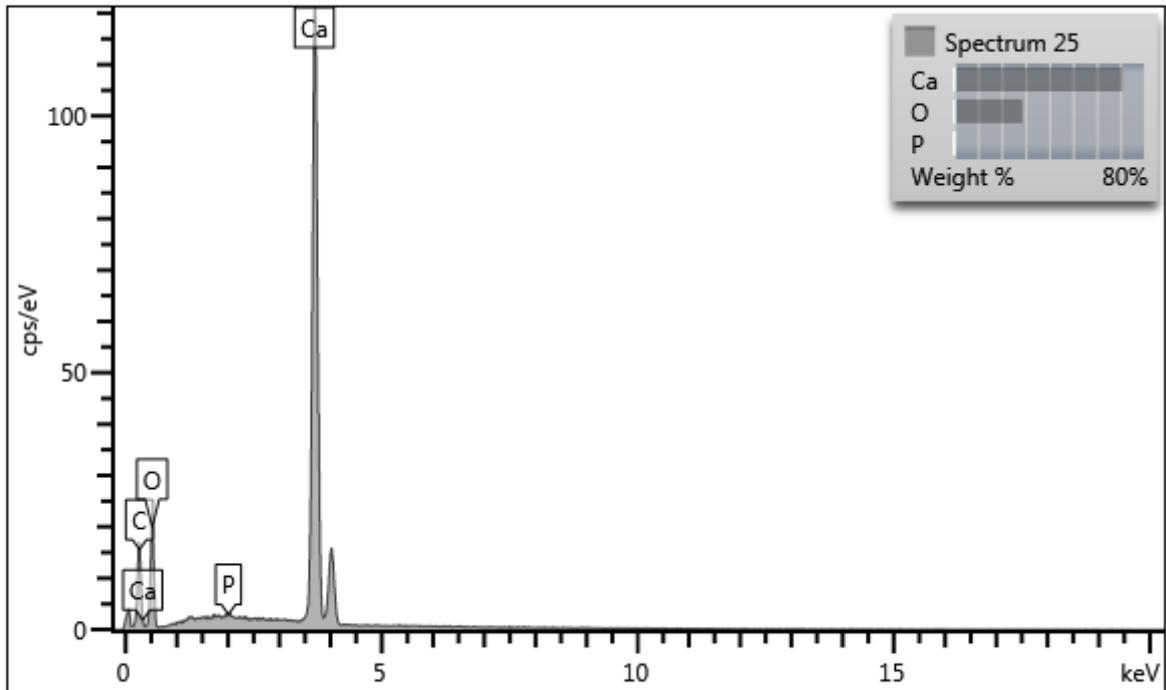
Electron Image 4



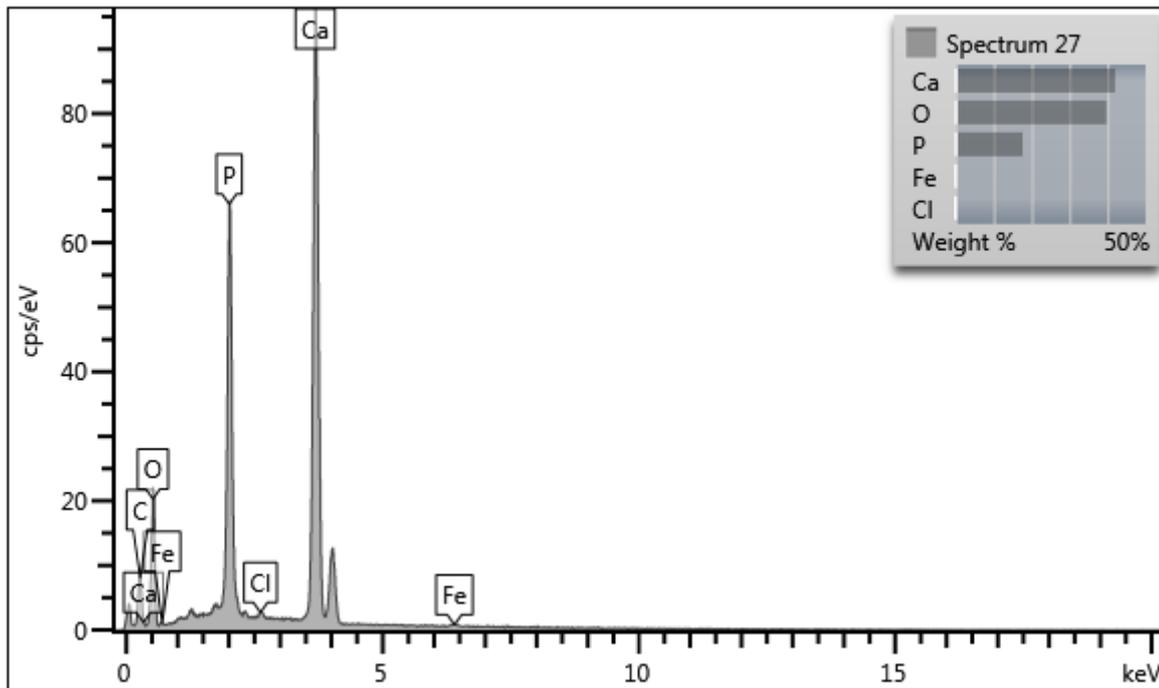
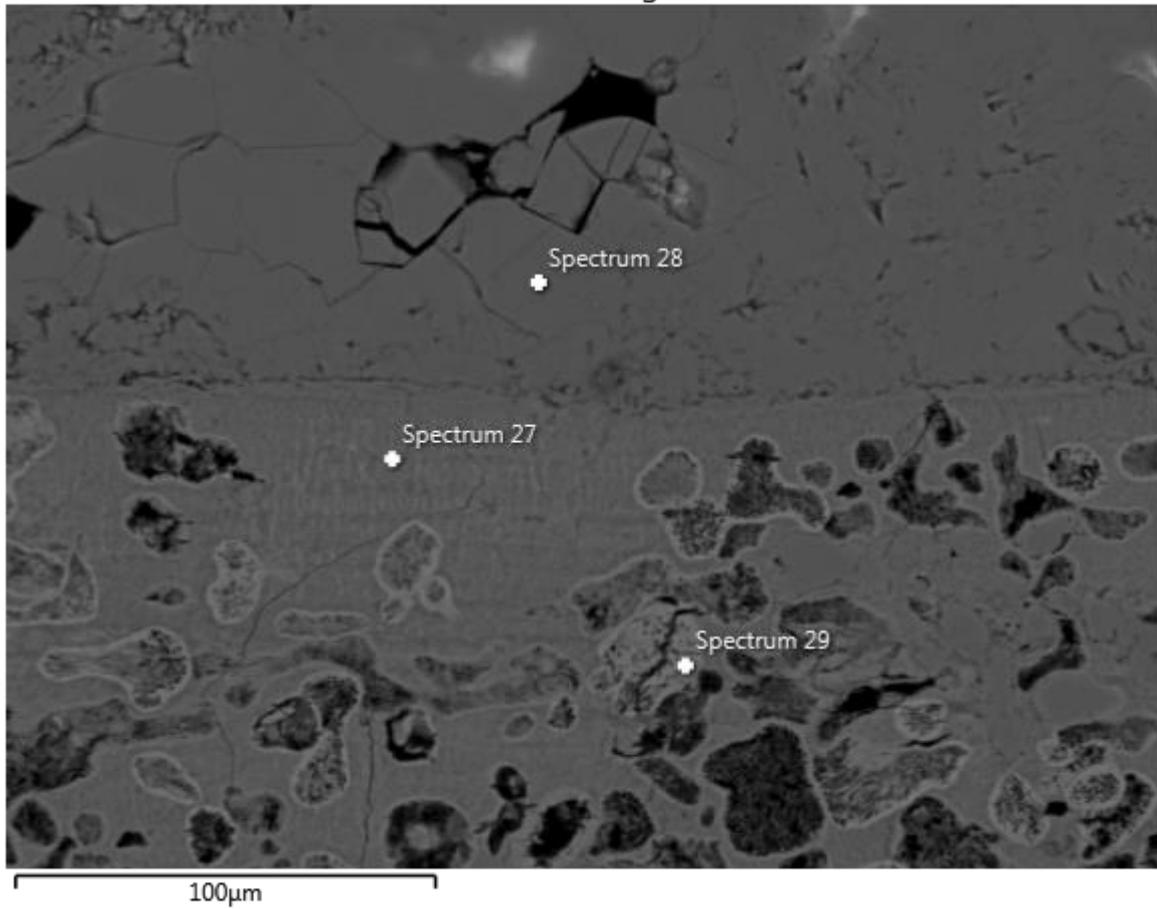


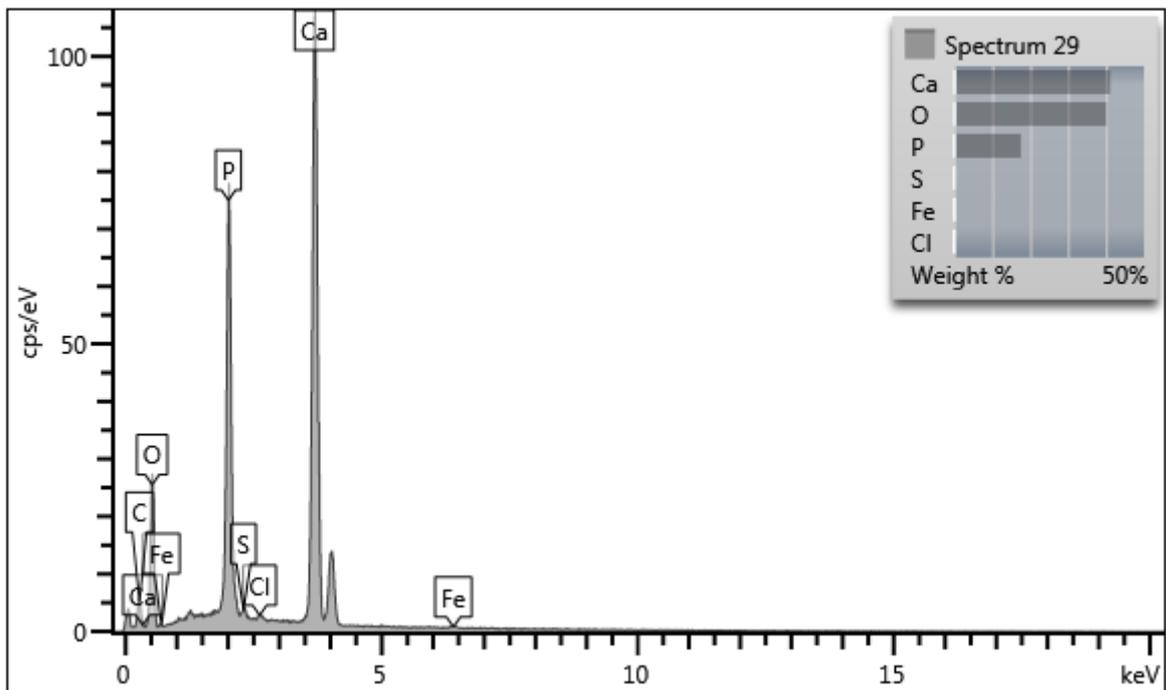
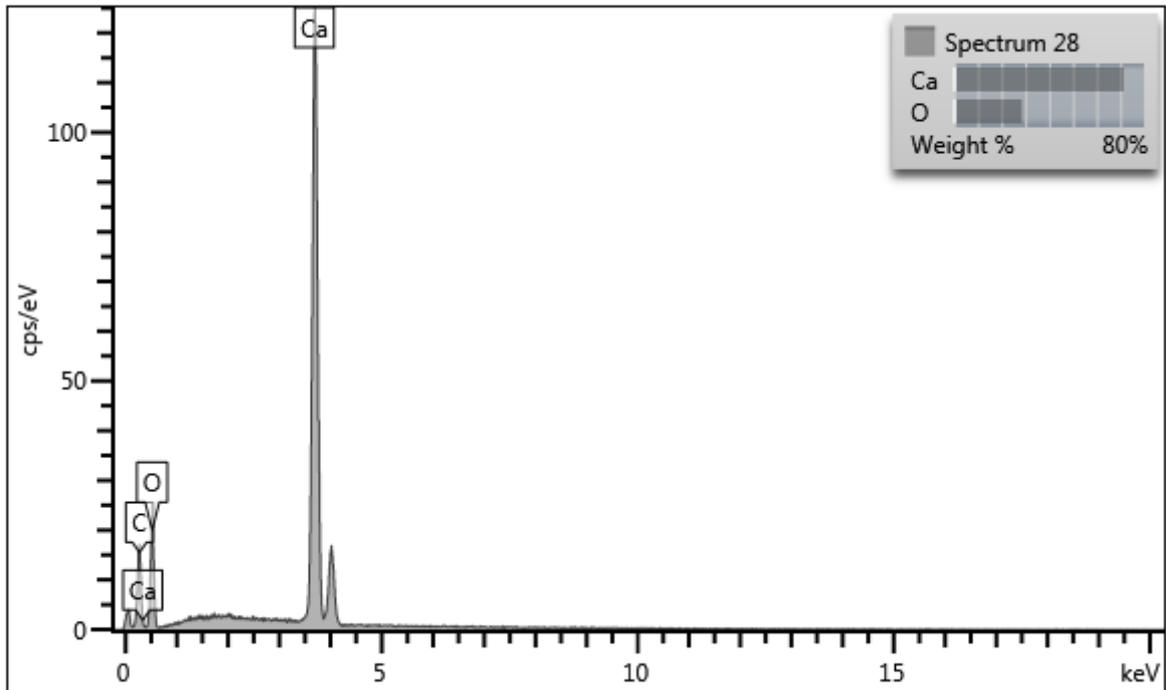




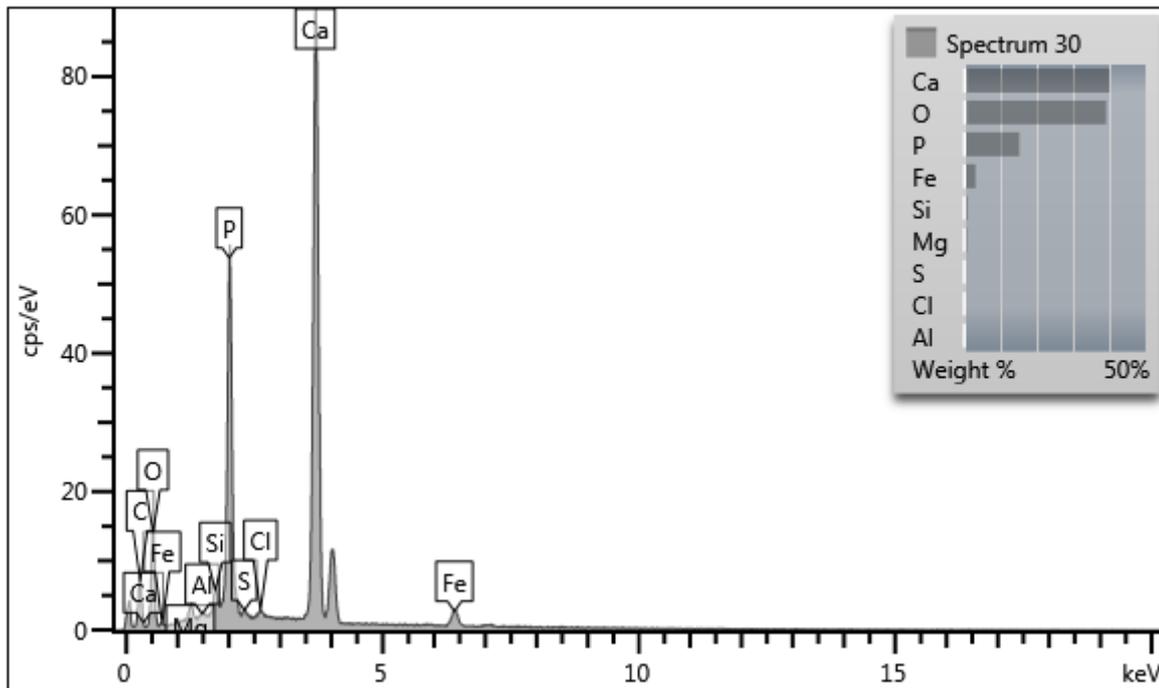
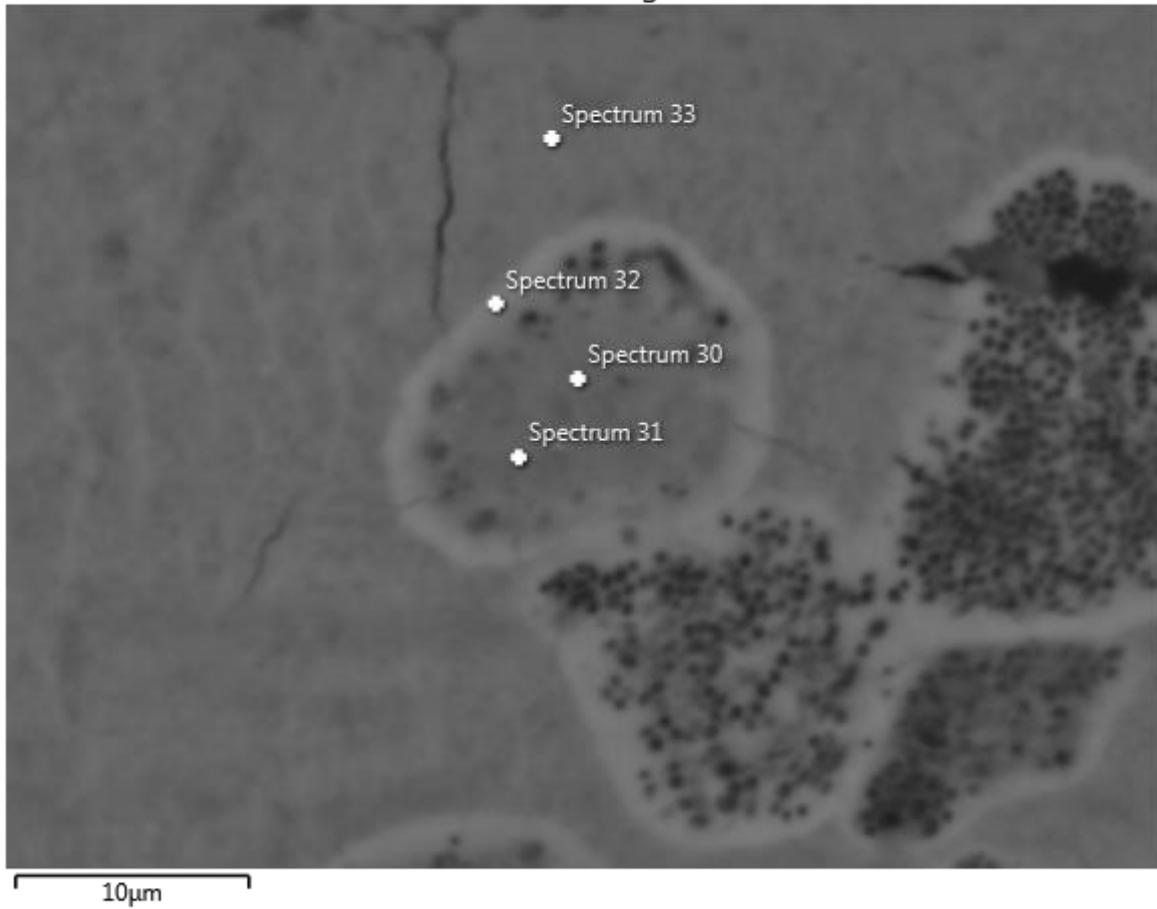


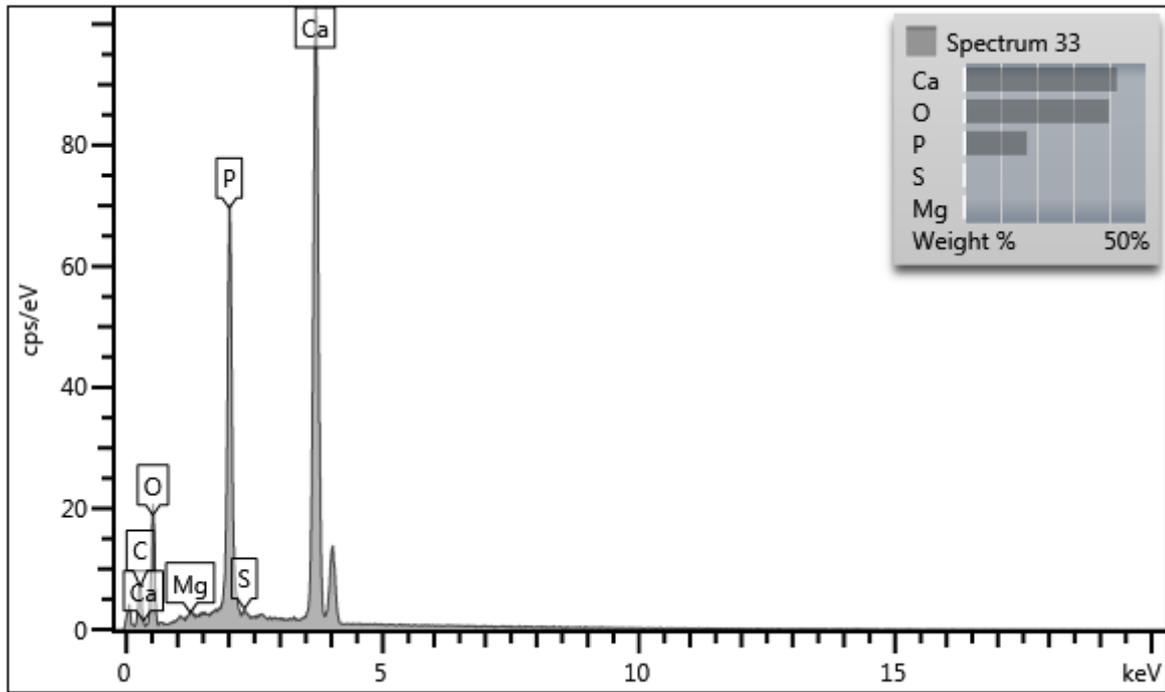
Electron Image 5





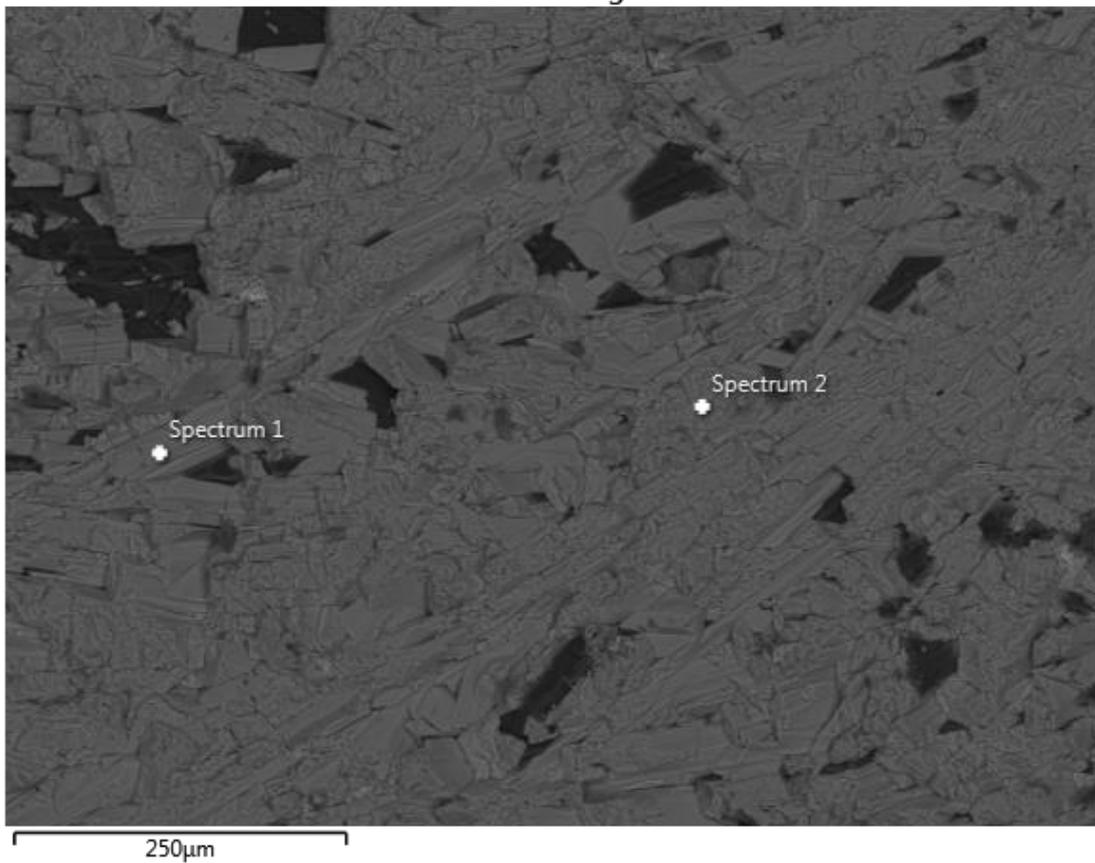
Electron Image 6

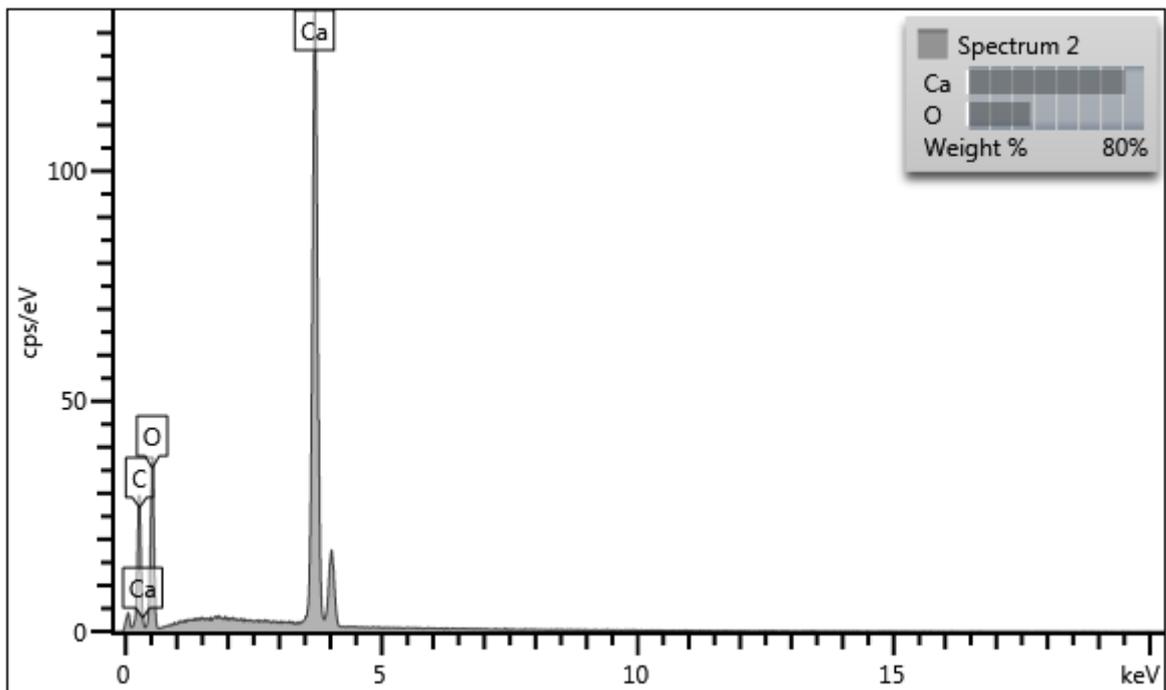
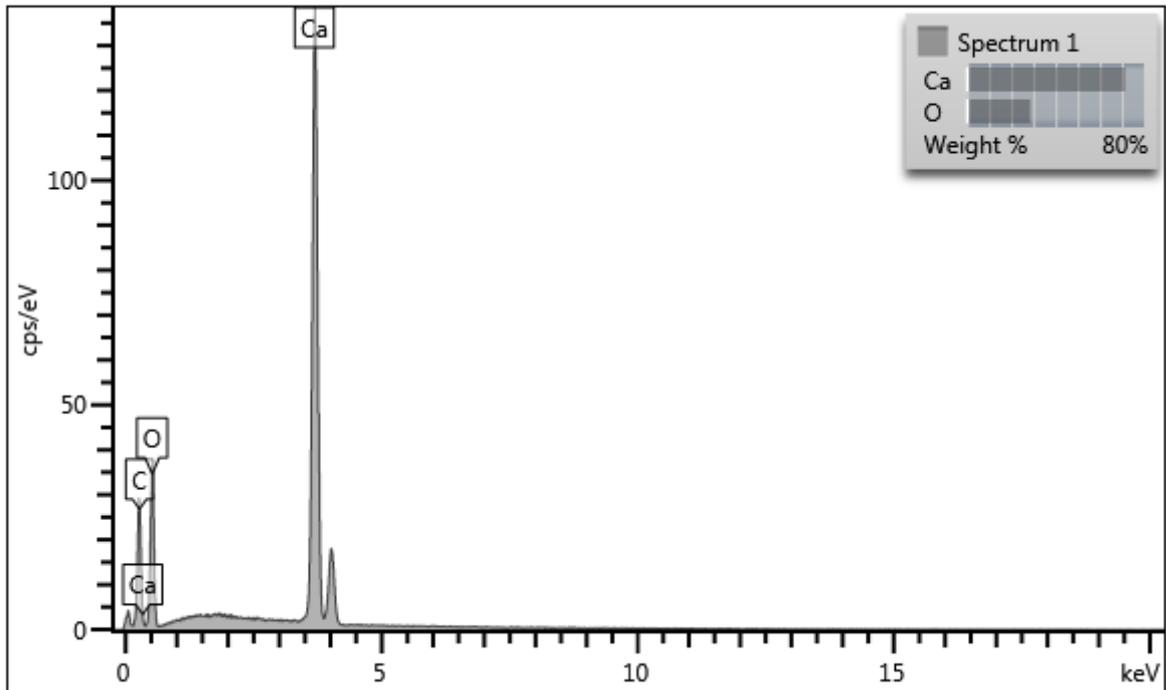




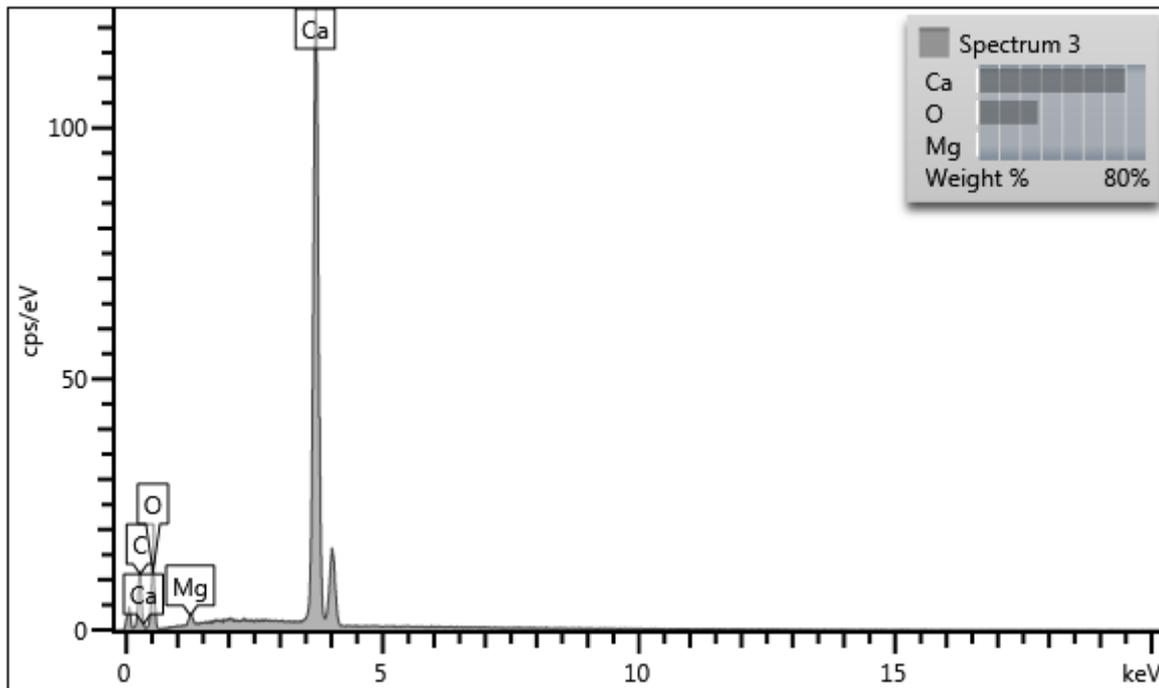
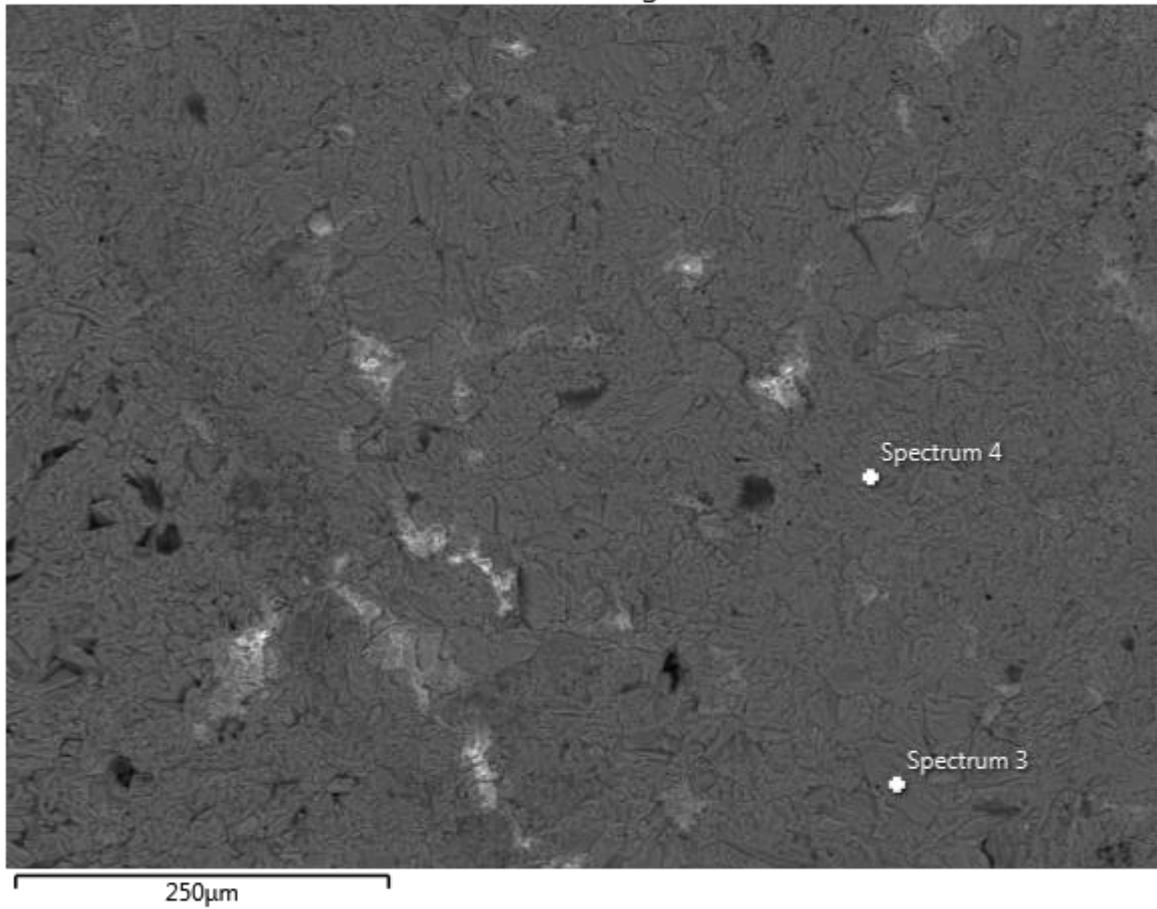
- TBV-001

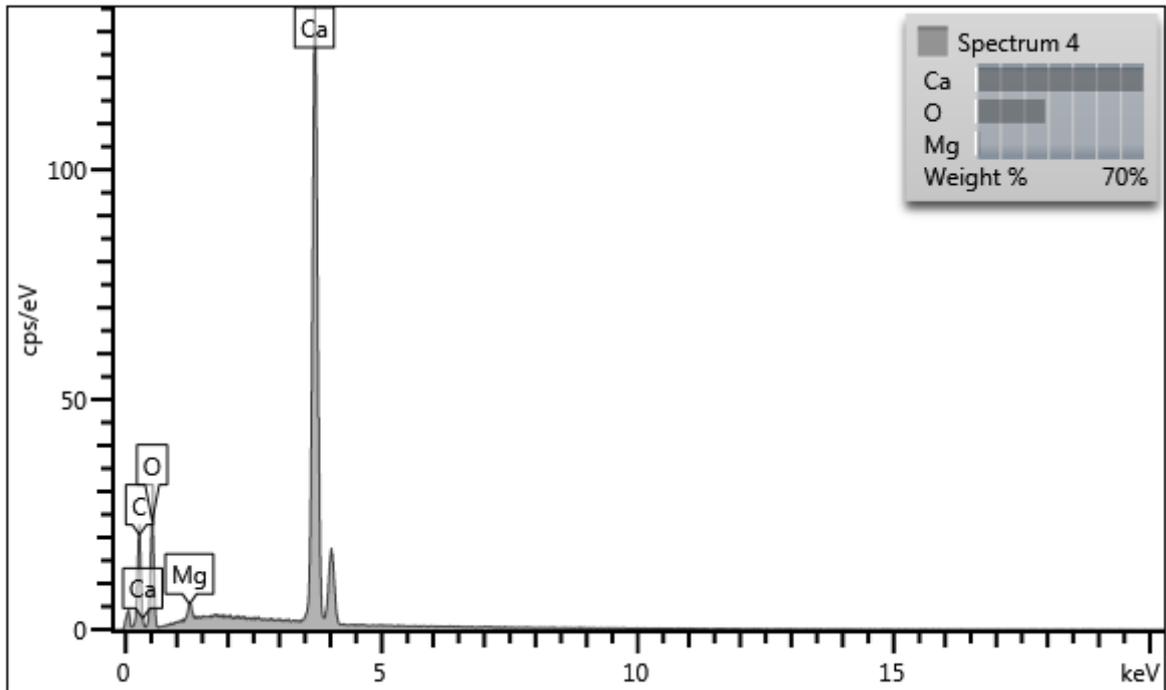
Electron Image 1



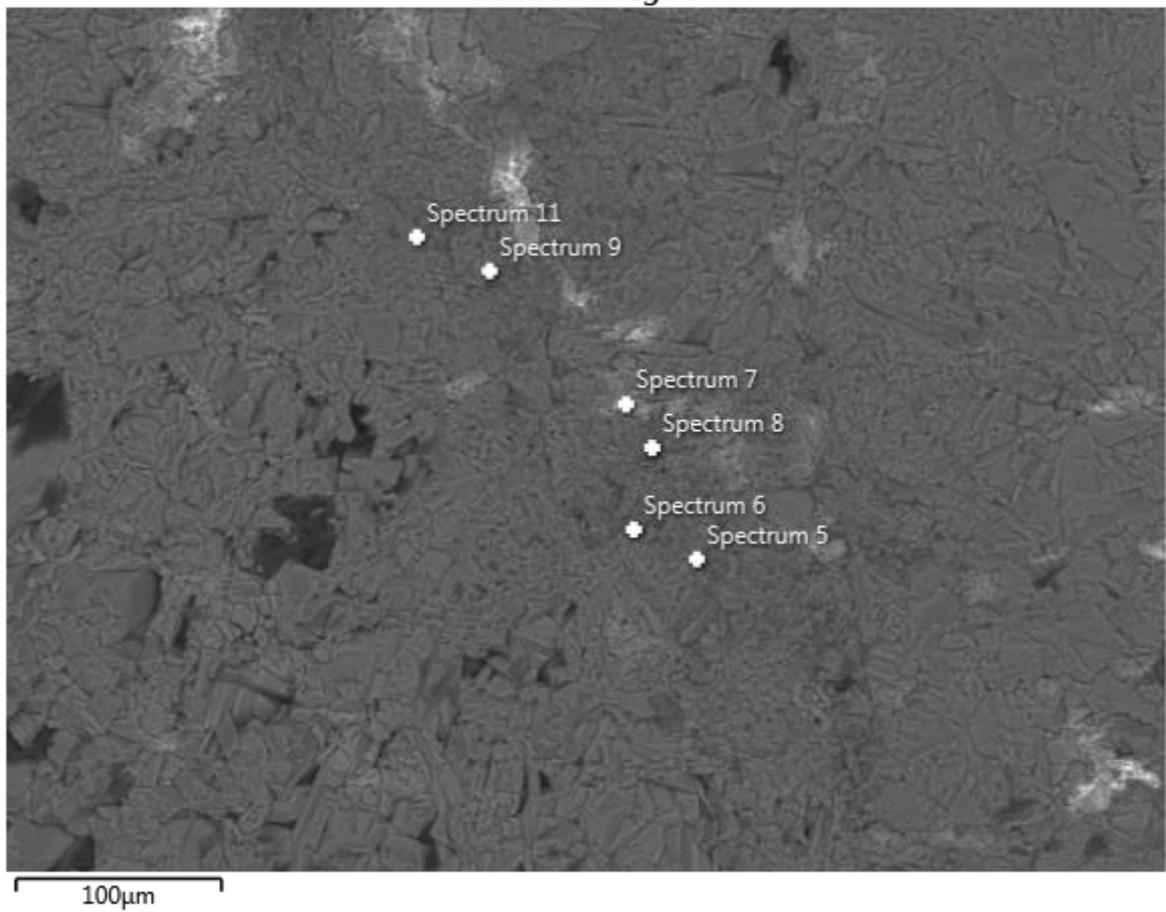


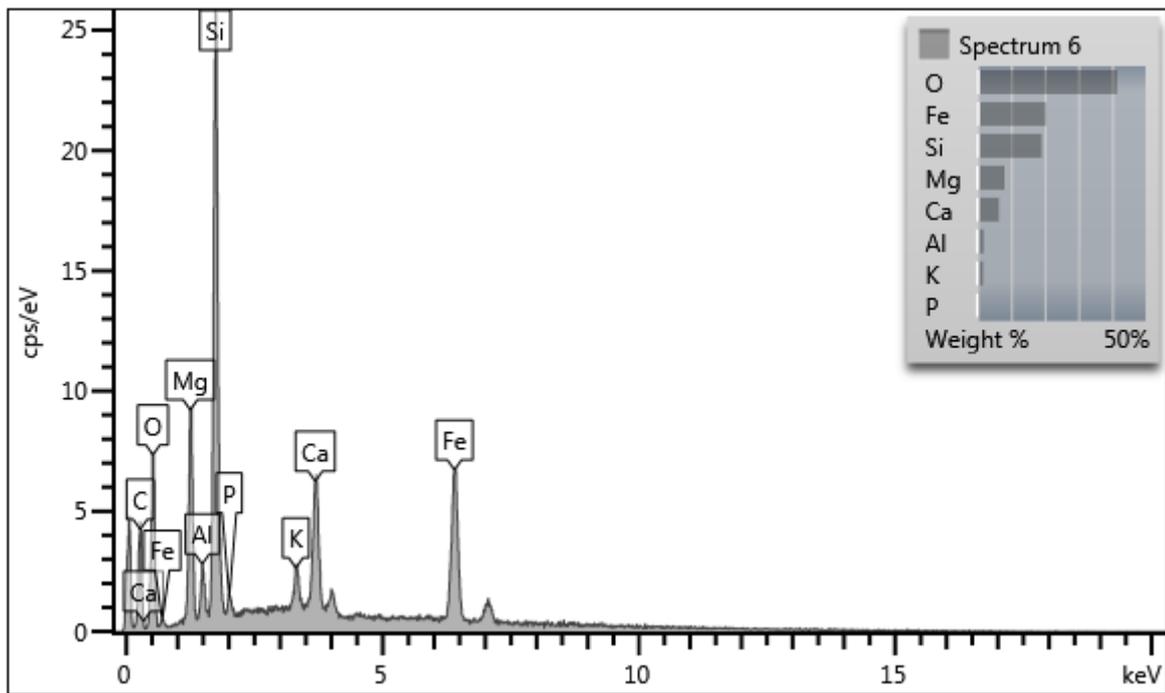
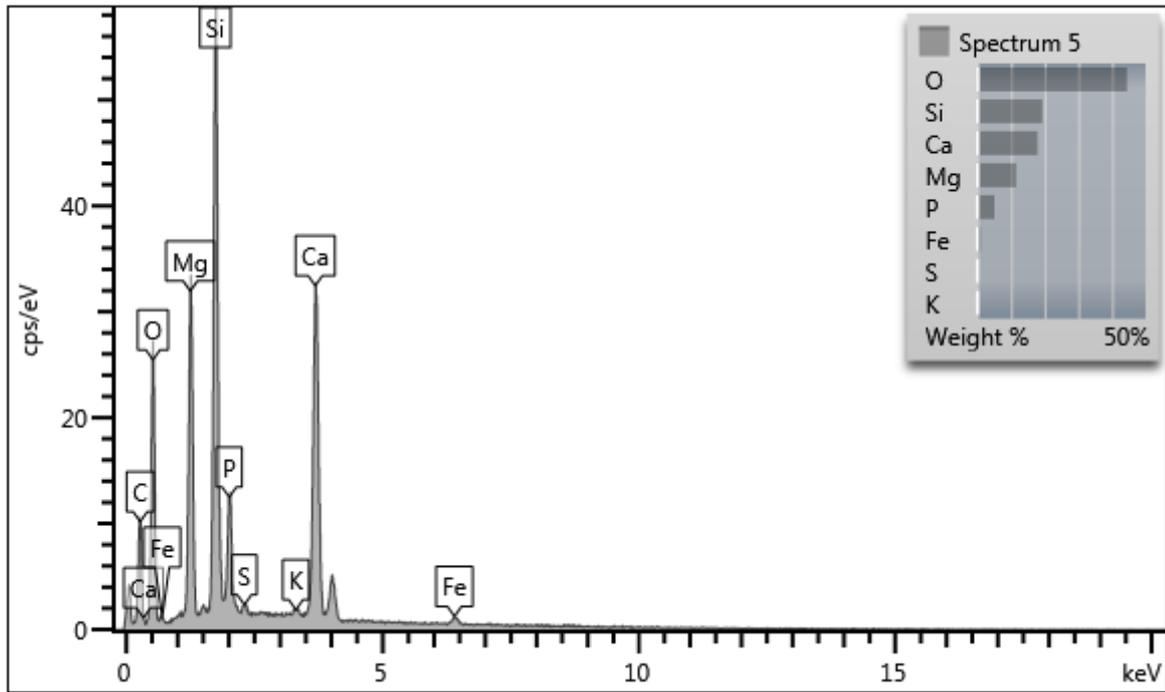
Electron Image 2

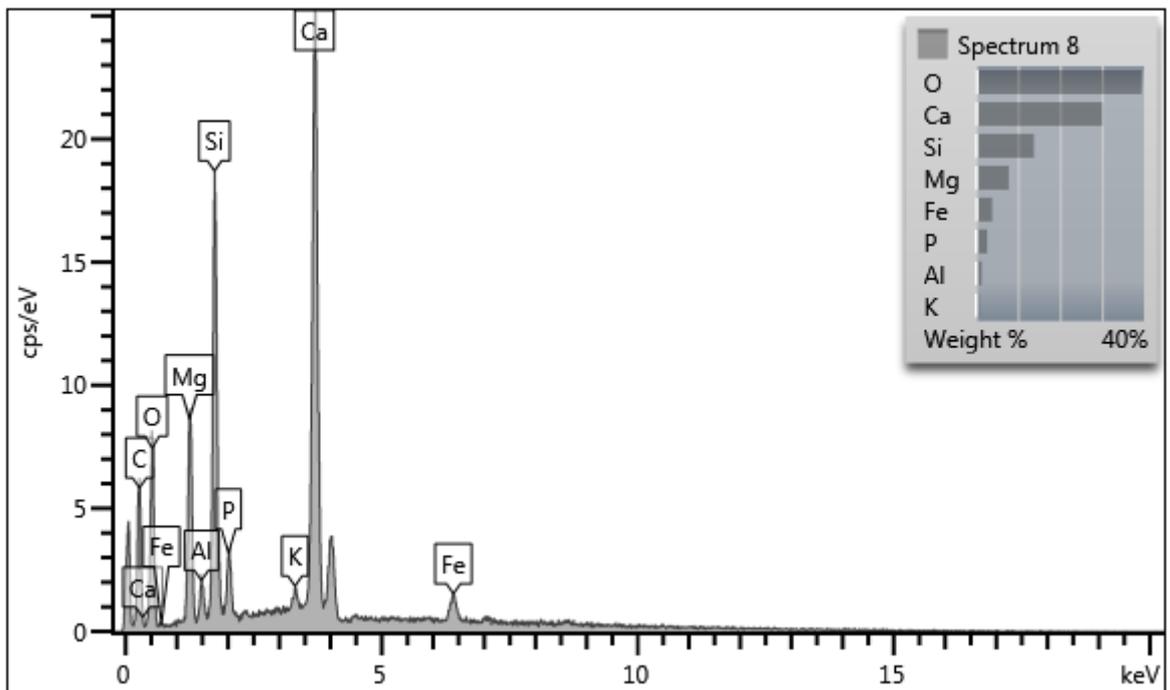
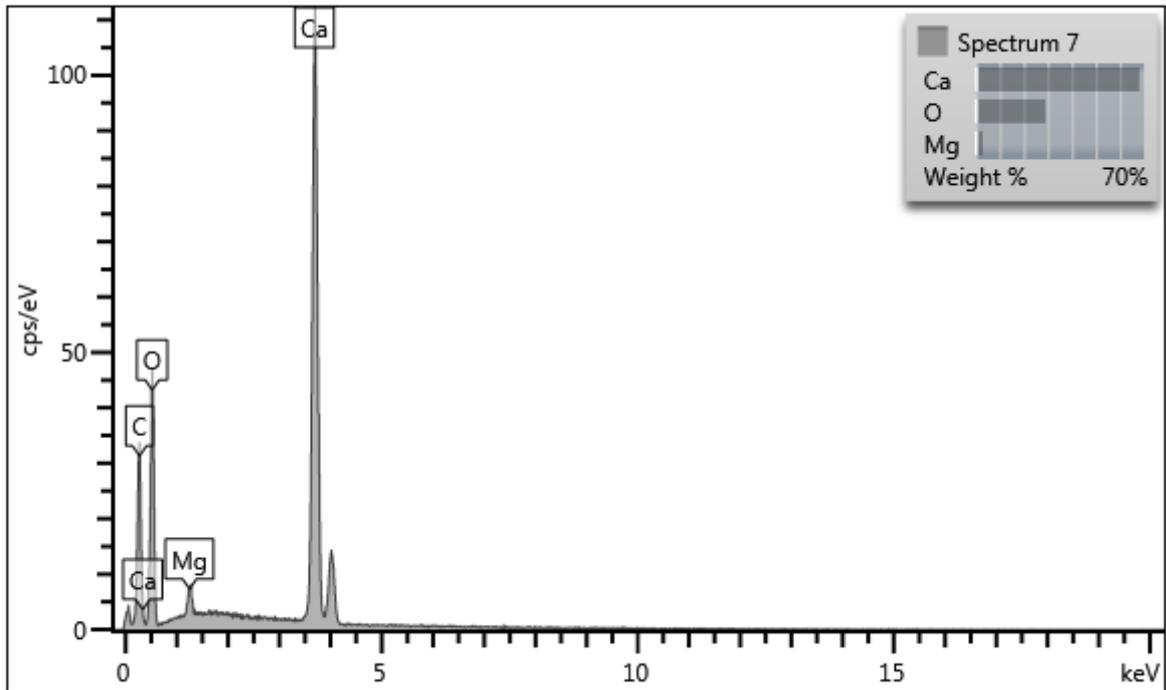


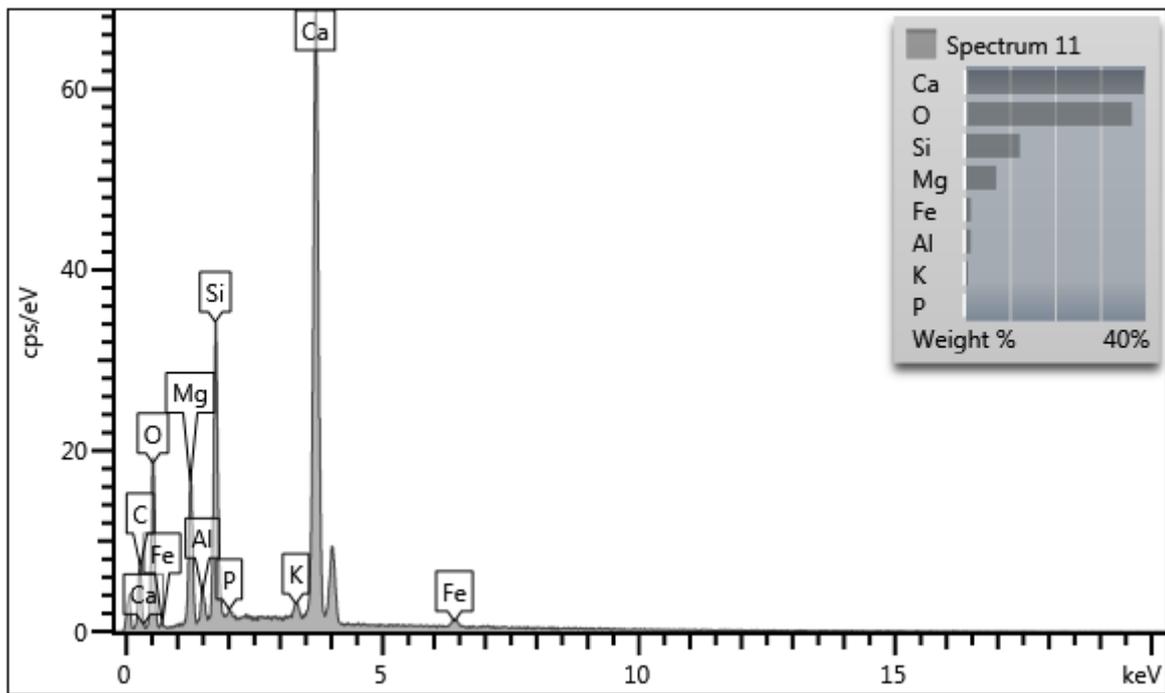
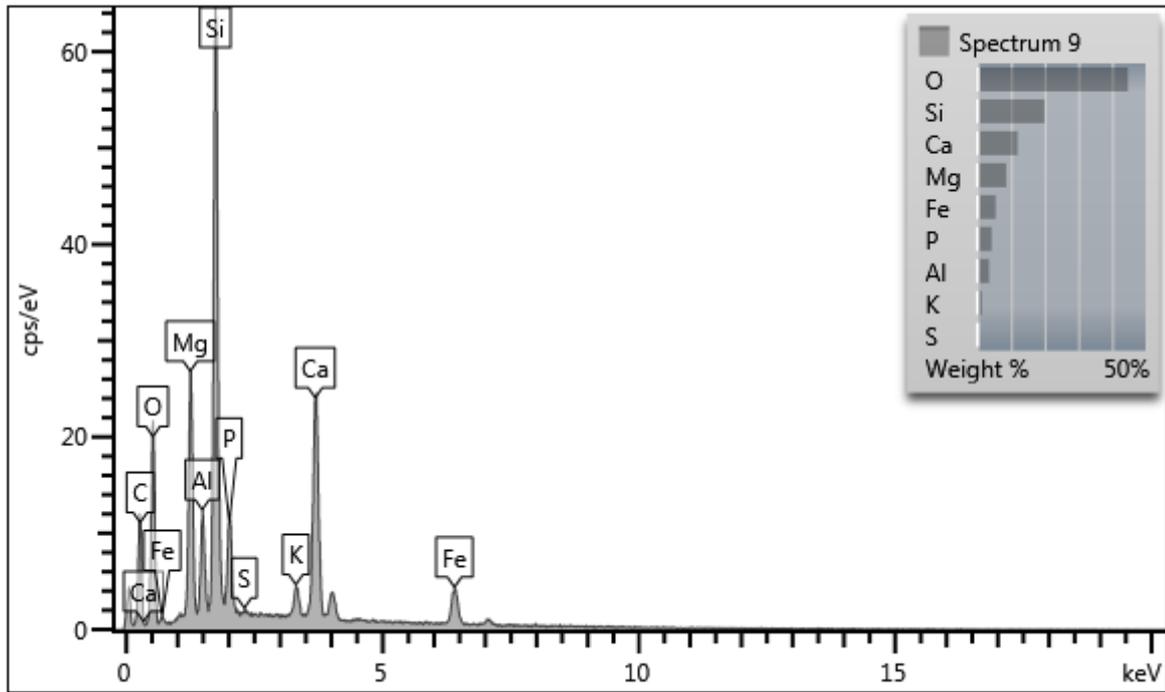


Electron Image 3









- ESC-079

Electron Image 2

