



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA**

**FRANCISCO IRINEUDO BEZERRA DE OLIVEIRA**

**IMPLICAÇÕES TAFONÔMICAS E DIAGENÉTICAS DE ENSIFERA,  
FORMAÇÃO CRATO, BACIA DO ARARIPE, CRETÁCEO INFERIOR**

**FORTALEZA**

**2018**

FRANCISCO IRINEUDO BEZERRA DE OLIVEIRA

IMPLICAÇÕES TAFONÔMICAS E DIAGENÉTICAS DE ENSIFERA, FORMAÇÃO  
CRATO, BACIA DO ARARIPE, CRETÁCEO INFERIOR

Tese ou Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Geologia. Área de concentração: Paleontologia e Geologia Histórica.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Mendes.

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog. Mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(o)

---

- O47i Oliveira, Francisco Irineudo Bezerra de.  
Implicações tafonômicas e diagenéticas de Ensifera, Formação Crato, Bacia do Araripe, Cretáceo Inferior / Francisco Irineudo Bezerra de Oliveira. – 2008.  
69 f. : Il. Color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Geologia, Fortaleza, 2018.  
Orientação: Prof. Dr. Márcio Mendes.
1. Tafonomia, Formação Crato, Ensifera. I. Título.

CDD 551

---

FRANCISCO IRINEUDO BEZERRA DE OLIVEIRA

IMPLICAÇÕES TAFONÔMICAS E DIAGENÉTICAS DE ENSIFERA, FORMAÇÃO  
CRATO, BACIA DO ARARIPE, CRETÁCEO INFERIOR

Tese ou Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Geologia. Área de concentração: Paleontologia e Geologia Histórica.

Aprovada em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Márcio Mendes (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. João Hermínio da Silva  
Universidade Federal do Cariri (UFCA)

Dedico este trabalho a todos que acreditam que o algo a mais é sempre possível, independente de classe social, raça ou credo, e continuam sonhando e fazendo acontecer.

## **AGRADECIMENTOS**

Sou grato a todas as pessoas envolvidas durante as várias etapas de construção desta dissertação.

Quero agradecer a minha família por representarem o alicerce fundamental na construção do meu caráter.

Ao Prof. Márcio Mendes e Prof. João Hermínio, pela excelente orientação, demonstração de humildade e confiança em mim, me concedendo total liberdade para expor minhas ideias, o que sem dúvidas contribuiu enormemente para o meu crescimento acadêmico.

Ao professor participante da banca examinadora Paulo de Tarso Cavalcante Freire pelo tempo e pelas valiosas sugestões. Agradeço à Central Analítica da UFC, em especial ao prof. Emílio de Castro Miguel e aos técnicos João Vitor Serra Nunes e Marlos de Medeiros Chaves, pela fundamental assistência prestada durante as análises de MEV. Também agradeço ao Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Microscopia, do Departamento de Física da UFC, por oferecer acesso à espectroscopia Raman. Especial agradecimento ao Prof. Alexandre Paschoal pelo auxílio na obtenção dos dados de Raman.

Ao corpo docente do Departamento de Geologia da UFC, em especial ao professor Daniel Rodrigues pelo incentivo e comentários críticos que contribuíram para fundamentação do trabalho.

A CAPES, pelo apoio financeiro com manutenção da bolsa de auxílio sem a qual não seria possível a realização deste trabalho.

“Stay low, stay quiet, keep it simple,  
don't expect too much, enjoy what  
you have.”

Dean Koontz

## RESUMO

A Formação Crato é um dos mais importantes *Lagerstätte* do período Cretáceo, pois encerra fósseis de invertebrados, vertebrados, plantas e icnofósseis extremamente bem preservados, depositados em camadas carbonáticas lacustres. Neste trabalho procuramos entender os processos envolvidos na excepcional fossilização de Ensifera (grilos), utilizando técnicas não destrutivas - MEV-EDX e espectroscopia Raman – conseguimos caracterizar composição química, mineral e morfologia em escala micrométrica, aumentando nosso entendimento das transformações tafonômicas e diagenéticas que possibilitaram essa fiel preservação. Nosso estudo comparou fósseis de diferentes camadas da Formação Crato. Os resultados sugerem que bactérias anaeróbicas tiveram extrema importância durante o processo, e que os Ensifera estão preservados por dois processos principais: Querogenização e Piritização. A querogenização ocorre como produto de repolimerização *in situ* de tecidos alifáticos oriundos da cutícula do próprio organismo durante a mesodiagênese, enquanto que a piritização ocorre imediatamente após a morte, durante a decomposição do indivíduo na eodiagênese. Nós sugerimos que esses diferentes estilos preservacionais são governados pela posição e tempo de residência das carcaças em zonas geoquímicas distintas do paleolago Araripe.

**Palavras-chave:** Tafonomia. Formação Crato. Ensifera.



## ABSTRACT

The Crato Formation from Araripe Basin, northeast Brazil, is one of most significant Cretaceous *Lagerstätte* since it records well-preserved fossil invertebrates, vertebrates, plants and icnofossils deposited in lacustrine carbonate beds. In this dissertation we seek to understand the preservational processes responsible for fossilization of Ensifera, insect, through SEM-EDS and Raman spectroscopy. Using these non-destructive techniques we have got to characterize morphology, chemical and mineral compositions in micrometre scale. We compared soft-tissue preservation in different layers of Crato limestone. Our results reveal that anaerobic bacterial respiration processes played a key role in the preservation of labile- tissues. Ensifera fossils display preservational stages ranging from kerogenization to pyritization. Kerogenization seems to be product of repolymerization *in situ* aliphatic molecules from the cuticle of the organism itself during mesodiagenesis, while pyritization occurs immediately following the decaying of carcass during early diagenesis. We suggest that these preservation processes are governed principally by variations in the positioning and residence time of the carcass in different microbial zones of the Araripe paleolake.

**Keywords:** Taphonomy .Crato Formation. Ensifera.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa Geológico da Bacia do Araripe .....	15
Figura 2 - Mapa de localização do município de Olinda .....	16
Figura 3 - Mapa da Bacia do Araripe no contexto regional da Província Borborema .....	17
Figura 4 - Coluna Cronoestratigráfica simplificada da Bacia do Araripe .....	18
Figura 5 - Modelo paleogeográfico proposto por Arai (2009) .....	24
Figura 6 - Cenário paleogeográfico para o Aptiano do nordeste do Brasil, baseado em paleocorrentes .....	25
Figura 7 - Morfologia externa básica de Ensifera .....	26
Figura 8 - Microscópio Eletrônico de Varredura Quanta 450 FEG – FEI com detector de raios-x Oxford acoplado .....	28
Figura 9 - Diagrama de níveis de energia ilustrando diferentes tipos de espalhamentos ....	30

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	12
1.1	Justificativa .....	14
1.2	Objetivos .....	15
1.3	Localização da Área .....	15
1.4	Contexto Geológico .....	16
1.5	Tafonômia: uma combinação de processos .....	20
1.6	Formação Crato .....	21
1.6.1	<i>Idade</i> .....	21
1.6.2	<i>Litologia e Paleoambiente</i> .....	21
1.6.3	<i>Paleogeografia</i> .....	23
1.7	Ensifera .....	25
<b>2</b>	<b>MATÉRIAS E MÉTODOS</b> .....	27
2.1	Procedência do Material Fóssil .....	27
2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de raios-x de energia dispersiva (EDX) .....	27
2.3	Espectroscopia Raman .....	29
<b>3</b>	<b>MANUSCRITO PROPOSTO</b> .....	31
<b>4</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	63
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	64

## 1 INTRODUÇÃO

A Bacia do Araripe situa-se nos estados do Ceará, Pernambuco, Piauí e Paraíba, com aproximadamente 9.000 km<sup>2</sup> de extensão e idade predominantemente cretácea. Esta bacia destaca-se por possuir o registro geológico mais completo dentre as bacias interiores do Nordeste compreendendo as fases Pré-rifte, Rifte e Pós-rifte, sendo consequência da evolução do oceano Atlântico Sul. A bacia é reconhecida como um dos dez mais importantes sítios paleontológicos do mundo, pois apresenta a maior paleodiversidade da vida existente em nosso país há cerca de 112 milhões de anos atrás, excepcionalmente bem preservada e mundialmente conhecida. A prova deste reconhecimento foi a criação de um GEOPARK pela UNESCO nesta área.

De todas as unidades que preenchem a Bacia do Araripe, a Formação Crato se destaca pela relativa abundância e diversificação dos fósseis de artrópodes, principalmente insetos. Além de outros invertebrados (ostracodes, conchostráceos, aracnídeos e gastrópodes), vertebrados (actinopteriégios, celacantos, pterossauros, quelônios, crocodilianos, lagartos, aves e anuros) e vegetais (algas, gimnospermas e angiospermas), além de icnofósseis (coprólitos, pistas de invertebrados) e palinomorfos (VIANA & NEUMANN, 2002). Devido à abundância e à qualidade dos fósseis encontrados nesses calcários, este é considerado um *Lagerstätte*, ou seja, um local com uma quantidade de fósseis acima do normal (*Konzentrat-Lagerstätten*) ou cujo estado de preservação dos fósseis é excepcional (*Konservat-Lagerstätten*) (MAISEY, 1991; BOTTJER *et al.*, 2002).

Os *fossil-Lagerstätten*, segundo Seilacher *et al.*, (1985) são verdadeiras janelas paleobiológicas que favorecem a visualização do desenvolvimento da vida ao longo do tempo geológico. Outros exemplos de fóssil *Lagerstätten* atestam a importância destes depósitos para o atual entendimento da evolução da vida no planeta: O *Apex Chert* (SCHOPF, 1993) na Austrália, revela os primeiros passos da vida microbiana no arqueano; No Proterozoico, *Mistaken point*, no Canadá, e Pilbara na Austrália, fornecem ampla visualização da fauna de Ediacara; *Burguess Shale*, no Canadá, apresenta uma diversificada vida marinha. *Rhynie chert*, na Escócia, onde se registram as primeiras ocorrências de plantas terrestres (TREWIN, 2003), ambos no Paleozoico; No Mesozoico, se destacam o *plattenkalk solnhofen*, na Alemanha, onde se encontra, provavelmente, a primeira ave descrita, o *archaeopteryx*. Também são destaque os bem preservados insetos da *Jehol biota* do eocretáceo da China; Finalmente, a extraordinariamente bem preserva da fauna de mamíferos, aves entre outros do Folhelho de Messel, Eoceno da Alemanha, que se tornara ponto chave para a compreensão

dos ecossistemas no Cenozoico.

A Formação Crato constitui um dos sítios mais importantes do ponto de vista paleontológico e possui uma abundante coleção de espécimes, dentro dos quais os insetos assumem papel importante, pois são diversificados e extremamente bem preservados. Nos calcários laminados da Formação Crato já foi descrita cerca de 360 espécies. De fato, o conhecimento taxonômico acerca dos insetos fósseis da Formação Crato se encontra bem avançado. No entanto, os processos físico-químico-biológicos que possibilitam a extraordinária preservação ainda carecem de mais investigações, embora considerável avanço tenha ocorrido nesta área nos últimos anos (HEADS *et al.*, 2005; MENON & MARTILL, 2007; SILVA *et al.*, 2013; DELGADO *et al.*, 2014; BARLING *et al.*, 2015; OSÉS *et al.*, 2016). A fim de responder essas questões alguns paleontólogos, geólogos, biólogos e físicos têm recorrido à utilização de técnicas não destrutivas de alta resolução, como Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), *laser* Confocal etc. Este conjunto de técnicas aplicadas à Paleontologia ficou conhecido como Paleometria (RIQUELME *et al.*, 2009).

Neste trabalho analisamos Ensifera fósseis pertencentes a diferentes camadas de calcários oriundos do município de Nova Olinda, Ceará. O critério de escolha das amostras foi a coloração da rocha na qual o fóssil está encerrado. Os espécimes LP/UFC CRT 2455; LP/UFC CRT 1822 e LP/UFC CRT 122 pertencem, respectivamente, ao calcário cinza, calcário amarelo/branco e calcário vermelho.

Os Ensifera são de comum ocorrência na paleofauna de insetos da Formação Crato. Por isso, desdobramentos tafonômicos relacionados a essa ordem são importantes para auxiliar em problemas como: questões posicionais singenéticas e pós-deposicionais, diagenéticas. Além de propiciar um modelo tafonômico que pode ser estendido para outros grupos de insetos fósseis desta Formação.

## 1.1 JUSTIFICATIVA

A Formação Crato do Grupo Santana, Bacia do Araripe, possui um dos melhores e mais importantes jazigos fossilíferos do Cretáceo Inferior. Os fósseis contidos nesta unidade são relativamente abundantes e diversificados, principalmente os invertebrados. Mas ainda são poucos os trabalhos voltados para análises tafonômicas e químicas em insetos fósseis da bacia do Araripe, o mais comum são análises puramente taxonômicas. Esse tipo de trabalho busca investigar possíveis alterações singenéticas e/ou diagenéticas, que possam ter contribuído para o atual estado preservacional dos insetos fósseis, uma vez que a natureza desse processo é pouco compreendida. Dúvidas a respeito da composição química dos fósseis, também anseiam por respostas: se integralmente constituídos de minerais, ou detentores de componentes orgânicos importantes na síntese da cutícula.

Deste modo, o presente trabalho busca preencher uma lacuna no conhecimento paleontológico deste grupo, pois o reconhecimento de processos fósildiagenéticos também pode contribuir para posteriores trabalhos de caráter paleoambiental.

## 1.2 OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo principal investigar a relação entre o grau de preservação dos Ensifera e os diferentes tipos de coloração dos calcários laminados da Formação Crato, Bacia do Araripe, Cretáceo Inferior. Para tal propósito foi necessário o desenvolvimento de objetivos específicos como:

I-Verificar ultraestruturas a fim de caracterizar e entender os mecanismos fossildiagnéticos responsáveis pela mineralização dos Ensifera fósseis da Formação Crato.

II - Analisar a composição química dos espécimes fósseis buscando informações referentes aos processos de fossilização comuns a essa ordem.

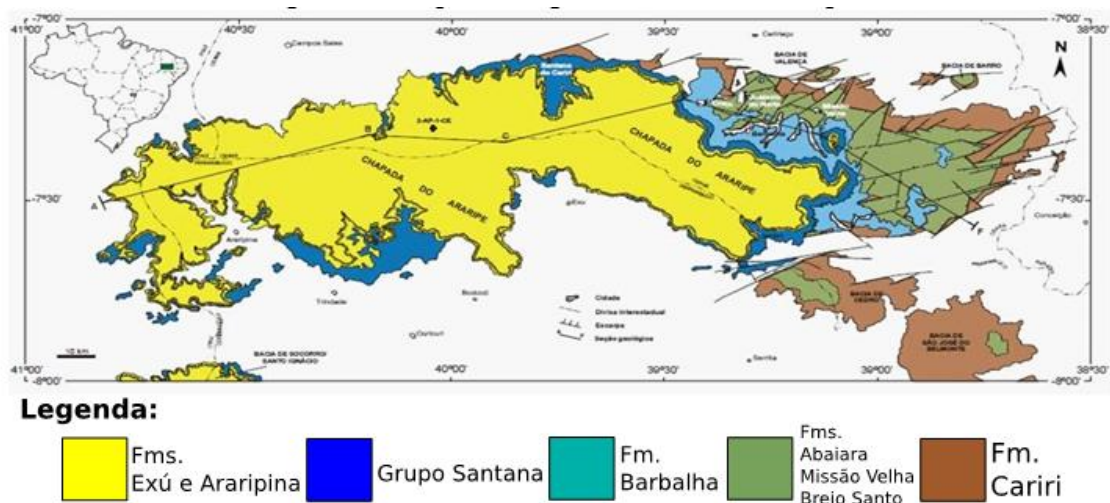
III – Entender a dinâmica paleoambiental do Paleolago Araripe e as possíveis condições ambientais que possibilitaram essa excepcional preservação.

V – Propor possíveis modelos tafonômicos.

## 1.3 LOCALIZAÇÃO DA ÁREA

A Bacia do Araripe (FIGURA 1) se localiza no interior da região Nordeste do Brasil, entre os estados do Ceará, Pernambuco e Piauí, e recobre uma área de cerca de 9.000 km<sup>2</sup>. A Bacia é limitada pelas seguintes coordenadas geográficas: 38°30' a 40°65' a oeste de Greenwich e 7°07' a 7°49' de latitude sul.

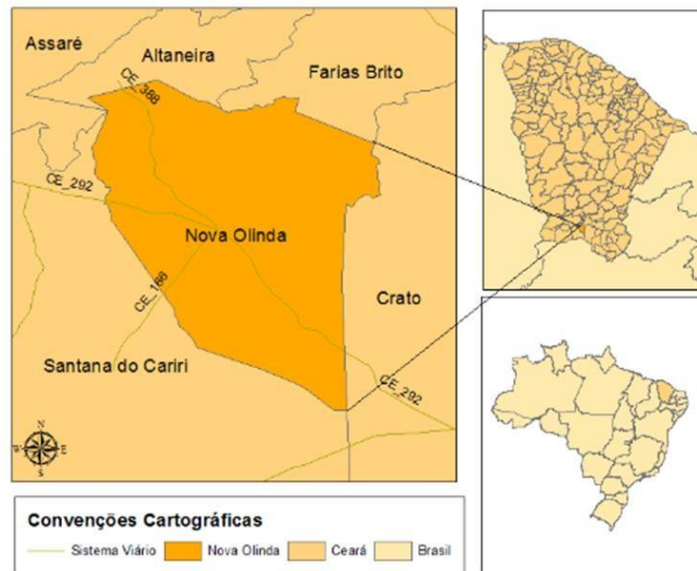
Figura 1 - Mapa Geológico da Bacia do Araripe.



Fonte: Modificado de Assine (2007).

O afloramento, pedreira do Idemar, onde foi feita a coleta dos fósseis estudados se localiza no município de Nova Olinda (FIGURA 2), estado do Ceará.

Figura 2 – Mapa de localização de Nova Olinda.



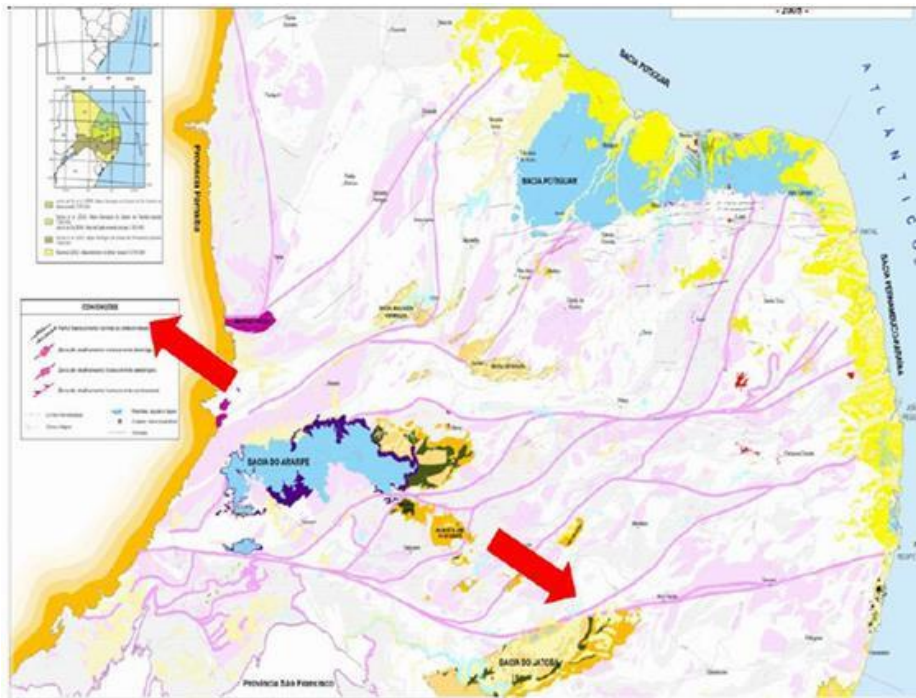
Fonte: O autor.

#### 1.4 CONTEXTO GEOLÓGICO

A Bacia do Araripe é uma bacia alongada, com eixo de direção W-E, sendo uma das maiores bacias do interior do Nordeste brasileiro (FIGURA 3). A bacia está situada sobre a Província Borborema, uma província geotectônica pré-cambriana de estruturação complexa. Possui lineamentos de direções E - W e NE - SW, dentre os quais se destacam dois, Lineamento de Patos (ao norte) e Lineamento de Pernambuco (ao sul), ambos de direção E-W, que delimitam a “Zona Transversal” da Província Borborema (Ponte e Ponte Filho, 1996). Rand e Manso (1984), com base em dados gravimétricos e magnetométricos perceberam pela primeira vez a compartimentação da bacia, e a dividiram em duas sub-bacias, chamaram as sub-bacias de Oeste e Leste. Estes autores também notificaram falhamentos nas bordas da bacia. Depois, com base em modelagem gravimétrica 3D confirmaram a existência das duas sub-bacias, definindo profundidades de até 1.600m para o topo do embasamento. Segundo estes autores, estas duas sub-bacias, chamadas de Feitoria (oeste) e Cariri (leste) são separadas pelo *Horst* (ou alto) de Dom Leme.



Figura 3 – Mapa da Bacia do Araripe no contexto regional da Província Borborema.

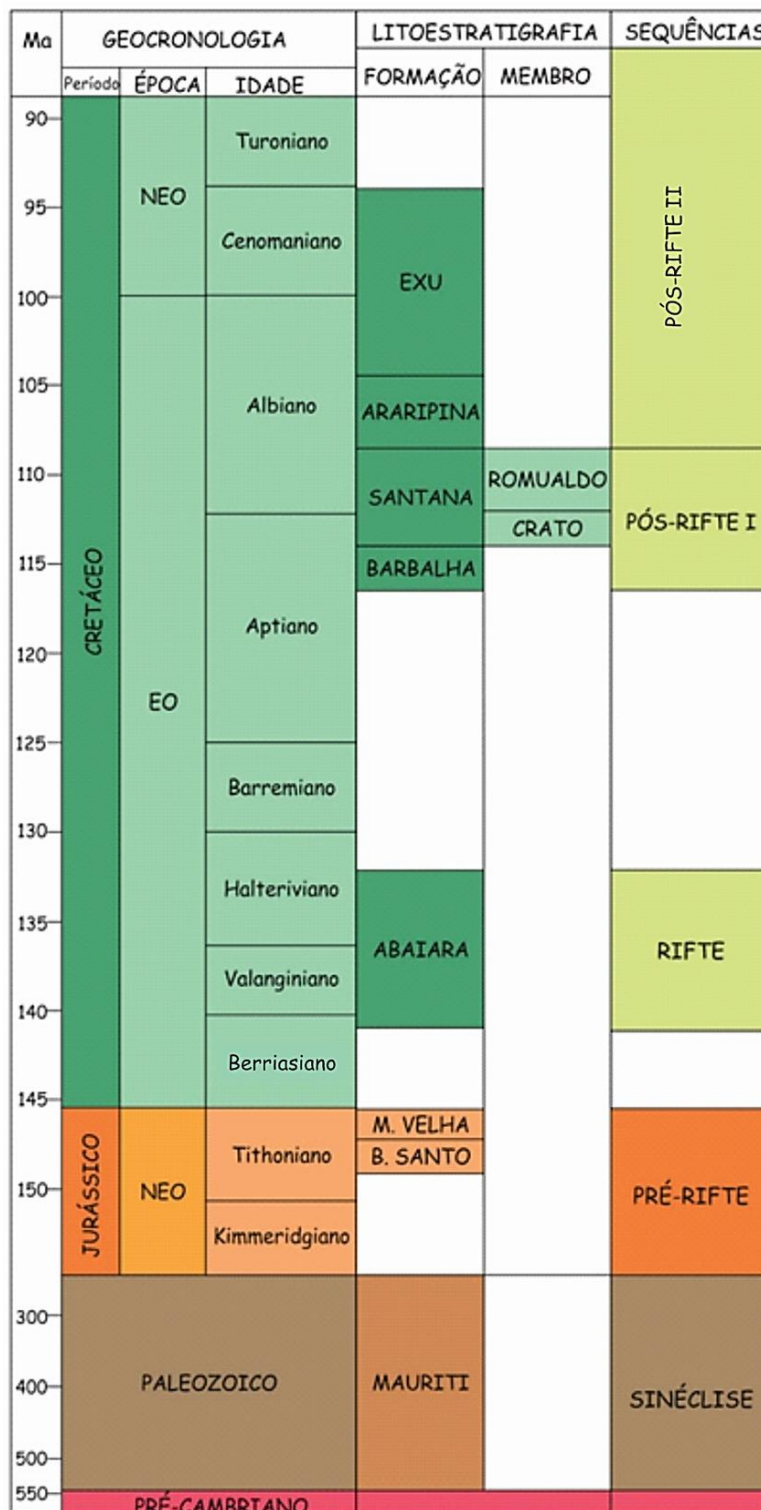


Fonte: Jardim de Sá et al. (2008).

O arcabouço estratigráfico da Bacia é constituído por seqüências estratigráficas, limitadas por discordâncias regionais, que representam o registro fragmentário de embaciamentos gerados em ambientes tectônicos distintos. Cada seqüência tectono-sedimentar apresenta um contexto paleogeográfico diferente, integrado a outras bacias e também marcam seus distintos estágios de evolução. O arcabouço tectono-sedimentar da Bacia do Araripe é constituído por cinco seqüências: as seqüências Paleozóica; Pré-Rifte; Rifte; Pós-Rifte I e Pós-Rifte II (ASSINE, 2007).

A primeira sugestão de divisão estratigráfica para a seqüência sedimentar da Bacia do Araripe foi feita por Small (1913), que propôs três seqüências distintas, chamadas de: a) Arenito Inferior, com um conglomerado basal; b) Calcário Santana e c) Arenito Superior. Depois, outros autores contribuíram para a evolução da compartimentação estratigráfica da bacia, dentre os quais Beurlen (1962, 1971), Mabesoone e Tinoco (1973), Assine (1990, 1994, 2007, 2014), Neumann (1999), Martill e Heimhofer (2007). A proposta de Assine et al., (2014) é a prevalecente neste trabalho.

Figura 4: Coluna Crono-litoestratigráfica simplificada da Bacia do Araripe baseada em Assine (2007).



Fonte: Santos *et al.* (2017).

A sequência Paleozóica é constituída por uma única unidade litoestratigráfica, denominada Formação Cariri por Beurlen (1962) ou Formação Mauriti (GASPARY &

ANJOS, 1964). A Formação Mauriti representa um registro residual de uma extensa sedimentação desenvolvida durante o paleozóico do nordeste brasileiro e caracteriza-se por arenitos grossos, com níveis conglomeráticos intercalados, de cores claras (branco, róseo, cinza), compostos essencialmente por grãos de quartzo, e secundariamente feldspato, os níveis de conglomerados ocorrem comumente na base, onde incluem fragmentos líticos do embasamento.

A sequência Pré-Rifte de idade Juro-Neocomiana (ASSINE, 1992) é composta pelas formações Brejo Santo e Missão Velha. A Formação Brejo Santo apresenta uma espessura de aproximadamente 400m, e sua exposição também se restringe a norte e nordeste da bacia. Foi definida por Gasparly e Anjos (1964). Caracteriza-se por argilitos bem estratificados de cor marrom e por margas esverdeadas. Representa a base da primeira fase lacustre da Bacia. No tocante à idade, a presença de ostracodes *Bisulcocypris princei* e *Darwinula oblonga Roemer*, posiciona a Formação Brejo Santo no Andar Dom João (BRAUN, 1966). A Formação Missão Velha, que sobrepõe concordantemente a Formação Brejo Santo, tem espessura máxima de cerca de 200m e é caracterizada por porta fragmentos de madeira fósseis silicificados, atribuídos à conífera *Dadoxylon benderi*.

A sequência Rifte Neocomiana corresponde à Formação Abaiara unidade que apresenta significativa variação faciológica lateral e vertical, caracterizando sedimentação numa calha tectônica. A unidade dispõe-se em contato discordante, tanto com a Formação Missão Velha, inferiormente, como com a Formação Barbalha, superiormente. As associações faciológicas e o conteúdo fóssilífero indicam sedimentação em tratos deposicionais continentais, num cenário aonde lagos rasos vão sendo paulatinamente substituídos por planícies fluviais de canais entrelaçados (ASSINE, 2007).

A sequência Pós-Rifte de idade Aptiana-Albiana é constituída pelo Grupo Santana, constituído pelas formações Barbalha, Crato, Ipubi e Romualdo (ASSINE *et al*, 2014). A Formação Barbalha de Assine (1990) representa o início da Tectono-sequência Pós-Rifte da Bacia do Araripe. Apresenta espessura de cerca de 200m e o predomínio de arenitos com intercalações de folhelhos de colorações avermelhadas e de níveis delgados de conglomerados. As rochas da Formação Crato representam um sistema lacustre carbonático. A Formação Ipubi representa as fácies evaporíticas do sistema lacustre Aptiano-Albiano, sendo composta essencialmente por corpos descontínuos de gipsita e anidrita intercalados com folhelhos escuros ricos em ostracodes (ASSINE, 2007). A Formação Romualdo é constituída

lutitos de cor variando entre o cinza e o verde, com níveis de concreções carbonáticas fossilíferas e alguns níveis de folhelhos pirobetuminosos.

A sequência Pós-Rifte II constitui o Grupo Araripe; as formações Araripina e Exú (ASSINE, *et al.* 2014). A Formação Araripina corresponde ao Membro Inferior da Formação Exú de Beurlen (1963) e Mabesoone e Tinoco (1973) e é constituída por fácies heterolíticas restrita à porção oeste da bacia (ASSINE, 2007). A Formação Exú é composta de arenitos grossos e argilosos, intercalados com níveis conglomeráticos, com cores variando do roxo ao amarelo e estratificações cruzadas, interpretados como sistemas fluviais entrelaçados (PONTE & PONTE FILHO, 1996).

### 1.5 TAFONÔMIA: UMA COMBINAÇÃO DE PROCESSOS

A preservação de um fóssil pode envolver um ou diversos processos, já os processos responsáveis pela preservação excepcional podem variar ainda mais, por exemplo, os fósseis ediacaranos pertencentes ao Membro Gaojiashan no sul da China, estudados por Cai *et al.*, (2012), são famosos por apresentarem aluminossilicificação, piritização e querogenização (BRIGGS, *et al.*, 1991; GABBOTT, 1998; GAINES, *et al.*, 2008; RAISWELL, *et al.*, 2008). Outros exemplos incluem: fósseis calcificados/fosfatizados de Libros, Espanha (MCNAMARA *et al.*, 2009); aluminossilicificados e querogenizados em depósitos *Burgess Shale-type* (Orr *et al.*, 1998; NARBONE, 2005; ANDERSON, *et al.*, 2011; LAFLAMME *et al.*, 2011); fósseis fosfatizados/piritizados/calcificados em Eocene London Clay (ALLISON, 1988); microfósseis fosfatizados e silicificados da Formação Doushantuo, China (MUSCENTE *et al.*, 2015). Todos esses exemplos pressupõem que as carcaças permaneceram em microambientes responsáveis por conduzir diferentes processos tafonômicos sob circunstâncias globais comuns. Na grande maioria dos casos o desenvolvimento destes microambientes é, em parte, causado pela atividade metabólica bacteriana na interface sedimento/coluna d água e os processos em si vão se sucedendo à medida que as carcaças vão se posicionando através das diferentes zonas geomicrobiológicas (CAI, *et al.*, 2012; SCHIFFBAUER *et al.*, 2014).

Os fósseis preservados por múltiplos processos tafonômicos fornecem evidências para a formulação de um modelo conceitual unificado, baseado na Geomicrobiologia e nas definições da Geologia Sedimentar. Assim, as distintas zonas microbiais na coluna sedimentar dependem da disponibilidade de requisitos geoquímicos ( $O_2$ , matéria orgânica, ferro reativo, pH,  $SO_4^{2-}$ , HS,  $PO_4^{3-}$ ,  $SiO_2$ , etc) essenciais para a degradação ou a mineralização do fóssil.

## 1.6 FORMAÇÃO CRATO

### 1.6.1 *Idade*

A idade da Formação Crato sempre foi motivo de muito debate e incertezas. No entanto, a maioria dos trabalhos converge para uma idade Aptiana ou limite Aptiano/Albiano, Cretáceo Inferior. Uma das primeiras tentativas de datar essas camadas foi feita por Braun (1966), comparando ostracodes com outras assembleias do oeste africano. Depois, Lima (1979a, 1979b e 1980) levantou e comparou uma série de palinozonas chegando a uma possível idade aptiana. Porém, a bioestratigrafia da Bacia do Araripe baseia-se no trabalho de Coimbra *et al.*, (2002), que zoneou a sequência aptiana-albiana verificando que, em direção ao topo da sequência, os ostracodes tornam-se mais abundantes e com baixa diversidade. Em contraste, a riqueza e diversidade de palinomorfos, permitiu aos autores o reconhecimento de duas palinozonas: A Zona *Sergipea variverrucata*, Aptiano Inferior, ocorrendo na Formação Barbalha até a base da Formação Crato; e a Zona *Cicatricosisporites avnimelechi*, Aptiana Superior/Albiana, ocorrendo na porção média da Formação Ipubi e Formação Romualdo.

O conteúdo micropaleontológico das formações Barbalha e Crato sugerem fortemente que o Andar Alagoas é Aptiano Superior para as duas primeiras formações e Aptiano/Albiano para as formações Ipubi e Romualdo.

Rios-Neto *et al.*, (2012) optaram por não definir um biozoneamento local para o intervalo estudado; em vez disso, eles buscaram reconhecer as unidades bioestratigráficas do biozoneamento proposto por Regali *et al.*, (1974) para o Brasil. Neste trabalho concluiu-se que o intervalo correspondente às formações Barbalha e Crato são correlacionáveis com os intervalos estudados por Antonioli (2001); formações Codó, Bacia do Parnaíba, Rosseti *et al.*, (2001); Formação Codó e Dino (1992); Formação Alagamar, Bacia Potiguar.

### 1.6.2 *Litologia e Paleoambiente*

A Formação Crato inicia com a passagem do último ciclo fluvial da Formação Barbalha e foi originalmente denominada de “calcário Santana” por Small (1913). A Formação Crato é basicamente composta por carbonatos laminados intercalados com camadas siliciclásticas e níveis centímetros de gipsita. Apesar das rochas carbonáticas serem o componente litológico significativo da unidade suas diversidades são extremamente baixas, com calcários micríticos milimetricamente laminados dominando quase toda a seção (MARTILL *et al.*, 2008).

Neumann e Cabrera (2002) identificaram seis níveis carbonáticos (denominados

de C1 – C6) geradas nas zonas centrais e marginais da bacia, protegidas do aporte sedimentar, com distintas espessuras e variada extensão lateral. Cada unidade inclui: litofácies ritmito argila- carbonato (submicrofície Sm1) e a litofácies calcário laminado. Segundo estes autores, os calcários são predominantemente constituídos por calcita com baixo teor de magnésio e possuem as submicrofácies: Sm2, lâminas onduladas e estruturas *loop bedding*; Sm3, peloídes; Sm4, lâminas onduladas do tipo *microslumps* e *microripples*; Sm5, lâminas plano-paralelas e onduladas; Sm6, lâminas plano-paralelas ricas em ostracodes.

A origem dos carbonatos lacustre desta unidade é tradicionalmente atribuída à precipitação química associados com sedimentos finos sem ou com restrita mediação de agentes biológicos (HEIMHOFER, *et al.*, 2010). Recentemente, Catto *et al.*, (2016) propôs que a deposição dos calcários foi intensamente influenciada por agentes microbiológicos. Neste estudo, os autores subdividiram os carbonatos laminados em quatro microfácies baseados em suas características mineralógicas, textura e componentes biológicos: microfície Ritmito, Nodular, Laminado Planar e Crustiforme.

As feições diagenéticas compreendem ocasionais concreções carbonáticas eodiagenéticas, raras concreções silicosas, barita autigênica e pequenos agregados de galena e esfarelita na base do Membro Nova Olinda ou base da Formação Crato (MARTILL *et al.*, 2008). Pequenas fraturas preenchidas por calcita recristalizada são frequentemente observadas ao longo do depósito. Estruturas verticais distintas (“*pipe-like*”), compostas por dolomita, foram observadas na porção oeste da bacia. Alguns intraclásticos carbonáticos ocorrem dentro dos “*pipes*”, estes ocorrem próximos aos limites da bacia, que são marcados por megaestruturas cisalhantes, mas não possuem nenhuma relação clara entre as discontinuidades e os “*pipes*” (MARTILL *et al.*, 2008). Segundo Martill *et al.*, (2008), a dolomitização destes “*pipe-like*” pressupõe um fluido oriundo de uma fonte marinha rica em magnésio.

A Formação Crato foi considerada por K. Beurlen (1971) como depositada em um ambiente lacustre de águas doces em uma bacia relativamente restrita. Para Neumann e Cabrera (2002), a baixa diversidade da paleobiota (apesar da grande quantidade de fósseis encontrados) e as acumulações de peixes juvenis do gênero eurihalino *Dastilbe* sugerem eventos de mortalidade em massa que poderiam ser causados por possíveis mudanças de salinidade que afetaram o sistema lacustre. A presença de raros representantes de *Cladocylus gardneri* Agassiz 1841, de celacantos tidos como de ambientes salinos e de *Yoldia*, *Barbatia* e *Malletia*, gêneros de bivalvíos atualmente marinhos, reforçam essa teoria. Porém, segundo estes autores, apesar dos indícios de aumento de salinidade durante algumas etapas evolutivas

do sistema, a presença de algas do gênero *Botryococcus* em várias amostras indicam que em alguns setores do lago a água era doce, como por exemplo, próximo a desembocaduras fluvio-deltáicas. Ainda ocorrem bivalvíos *Pseudohyria*, tipicamente dulceaquícola.

Neumann *et al.*, (2003) postularam que a Formação Crato foi depositada em um sistema lacustre salino com certa influência de águas doces. Periodicamente, por ocorrência de tormentas e enchentes fluviais, as águas desta bacia lacustre relativamente restrita (Beurlen, 1971) tornavam-se estratificadamente menos salinas, o que é registrado pela deposição de folhelhos com bivalvíos do gênero *Pseudohyria* e conchostráceos. Algumas espécies de peixes marinhos poderiam ingressar em águas menos salinas em tempos de reprodução, como sugerido por Brito *et al.*, (2005).

Do Carmo *et al.*, (2008) enfatiza a presença de ostracodes do gênero *Harbinia*, originalmente descritos como não-marinhos, mas que poderiam suportar no mínimo condições marinhas restritas. *Harbinia micropapillosa* é registrada na Bacia do Araripe na Zona 011, também conhecida como Zona *Cytheridea?* spp proposta por Moura (1987), juntamente com *H. salitrensis*, *H. angulata*, *H. sinuata* e *H. symmetrica*. Esta foi renomeada para *Harbinia* spp. 201-218 por Do Carmo *et al.*, (2008). Esses ostracodes postulam ocorrência de ambientes marginais do proto-oceano Atlântico sul, um estágio de golfo, quando o proto-oceano já estava formado.

### 1.6.3 Paleogeografia

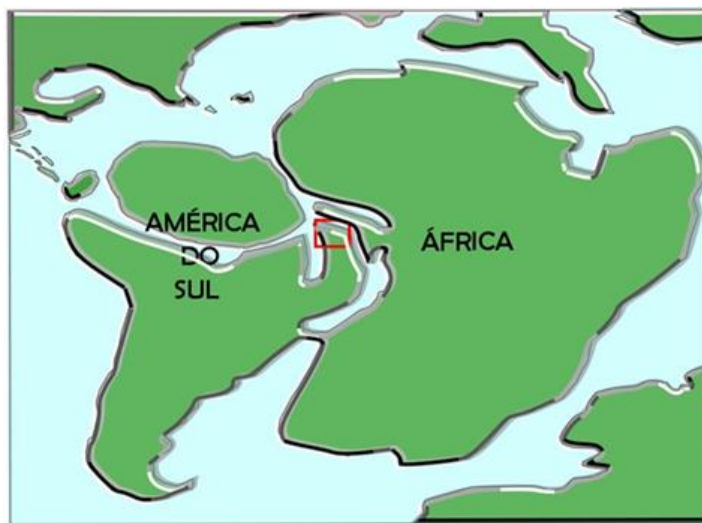
A Bacia do Araripe em sua extensão original era maior que sua atual área de ocorrência, sendo testemunho a Bacia de Socorro, a Bacia de Cedro e São José do Belmonte (Ponte, 1994). Isto pode ser uma das razões da paleogeografia do intervalo Aptiano-Albiano ser um assunto controverso, sendo tema de intenso debate até hoje. Já foram aventados pelo menos três sentidos para a ingressão marinha na Bacia do Araripe, a partir da Bacia Sergipe-Alagoas, a partir da Bacia Potiguar e a partir da Bacia do Parnaíba.

Arai (2007) usou o fato de os dinoflagelados serem termófilos, ou seja, sua distribuição é controlada pela isoterma de 15 - 16°C, sendo mais abundantes nas águas tropicais quentes, para propor uma reconstrução paleogeográfica para sequência aptiana-albiana da Bacia do Araripe. Arai e Coimbra (1990) registraram a presença, em grande quantidade, de dinoflagelados dos gêneros *subtilisphaera* e *Spiniferides* na porção mais basal da Formação Romualdo, o que indica que o pacote já poderia ter sofrido uma ingressão marinha. No mesmo intervalo os autores registram uma monofauna de ostracodes, o que

indica condições ambientais desfavoráveis para estes espécimes, uma possível explicação para esse cenário é que o aumento súbito da salinidade contribuiu para o decréscimo dos ostracodes e para o aumento dos dinoflagelados.

Arai (2009) sugere que o processo de separação entre América do Sul e África não interferiu no trajeto das ingressões marinhas (FIGURA 5). O autor supõe que a incursão marinha é ocorrida a partir do Mar de Tetis no norte (Bacia São Luís), e utiliza a Ecozona *subtilisphaera* (REGALI, 1989) de ocorrência globalmente diácrona, mas no Brasil essa zona só ocorre no aptiano, para basear sua hipótese.

Figura 5 – Modelo paleogeográfico proposto por Arai (2009).



Fonte: Modificado de Arai (2009)

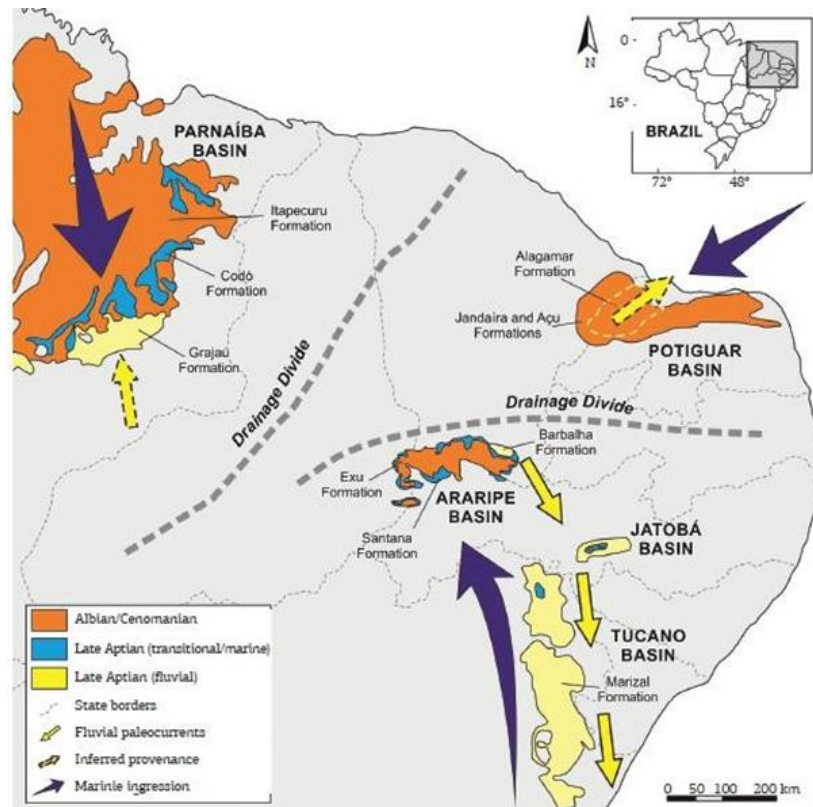
Arai (2014) postula que no final do Aptiano ao Albiano, todas as bacias da margem continental brasileira (BCMB) exceto a Bacia de Pelotas (Margem Sul) estavam sob influência das águas do Atlântico.

Todavia, Assine (1994) utilizando dados de paleocorrentes chegou a uma hipótese diferente. O autor verificou que as paleocorrentes das formações Barbalha e Marizal, respectivamente, Bacia do Araripe e Bacia Tucano norte, indicam drenagem fluvial para sul e sudeste. Considerando que a água flui de cotas topográficas mais elevadas para cotas menos elevadas e que o destino final destes rios seria o mar. Então, o sentido mais lógico da ingressão seria o oposto ao da paleodrenagem continental, ou seja, a partir da Bacia Sergipe-Alagoas. Assine *et al.*, (2016), criticam a hipótese de Arai (2014) afirmando que o conteúdo de *Subtilisphaera* é mais diversificado em espécies em depósitos relacionados ao Mar de Tetis do que os encontrados no nordeste do Brasil. Os autores sugerem um cenário paleogeográfico onde as bacias do Parnaíba, Potiguar e as bacias do Araripe, Tucano – Jatobá configurariam três bacias de drenagem distintas. Assim, a direção de incursão marinha é possível ao longo de



rios contemporâneos por pelos menos três caminhos diferentes (FIGURA 6).

Figura 6 – Cenário paleogeográfico para o Aptiano do Nordeste do Brasil, baseado em paleocorrentes.

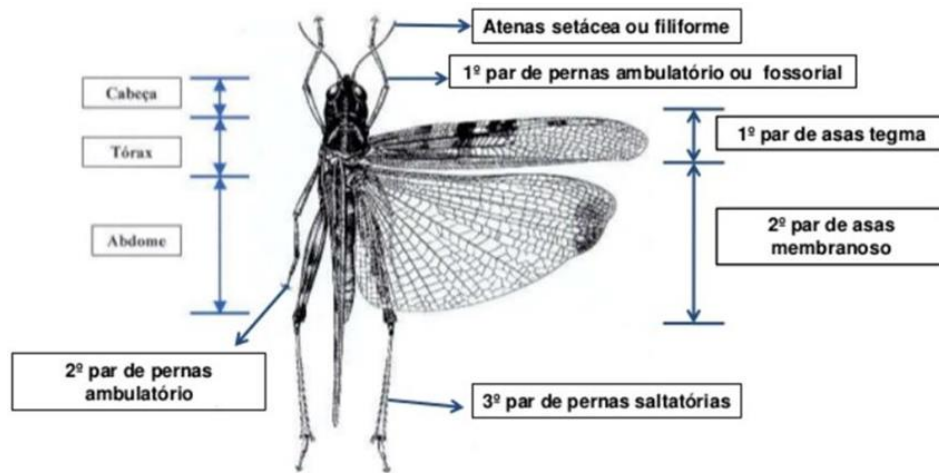


Fonte: Assine *et al.* (2016).

## 1.7 ENSIFERA

Os Ensifera atuais (FIGURA 7) são conhecidos popularmente como grilos e esperanças. Ocorrem em todos os continentes, à exceção dos pólos e grandes altitudes, sendo mais abundantes nos trópicos onde formam um importante componente da fauna (EADES *et al.*, 2010). São insetos de tamanho médio a pequeno, sendo as formas pequenas as mais comuns.

Figura 7 - Morfologia externa básica de Ensifera.



Fonte: Eades *et al.*, (2010).

Os Ensifera são conhecidos principalmente pela sua capacidade de “cantar”, ou seja, emitir sons através do atrito entre duas partes do corpo. Esse som é emitido pelo macho com pretexto de atrair uma fêmea para acasalar (ALEXANDER, 1964). Os grilos e esperanças emitem esse som de “chamado” atritando as asas anteriores, que possuem nervuras modificadas chamadas de aparelho estridulador, que são responsáveis pela reprodução e propagação deste som ou estridulação.

Os Ensifera são hemimetábolos e, como outros insetos com metamorfose gradual, desenvolvem-se de ninfas a adultos por meio de uma série de estágios, que se tornam progressivamente mais semelhantes ao adulto (KEY, 1970). Uma das principais características deste grupo são as pernas posteriores adaptadas ao salto, essas possuem maior desenvolvimento do fêmur em relação às demais pernas (pernas saltadoras). Outra característica que diferencia os grilos de outros insetos é o tamanho da antena, geralmente duas vezes o tamanho do corpo. O aparelho bucal é do tipo mastigador, sendo a maioria das espécies classificadas como onívoras (BOLFARINI, 2007). O órgão auditivo se localiza nas tíbias anteriores. Segundo Grimaldi e Engel (2005) existem cerca de 22,500 espécies atuais de ortopteromorfos. Porém, outras estimativas supõem que o número total de insetos neste grupo pode ser até 30 vezes maior que o número de espécies descritas (AMORIM, 2001). Para Sperber (1999), essa perspectiva se faz notar especialmente em ambientes tropicais, devido ao difícil acesso a espécimes que habitam grandes áreas de floresta densa. Atualmente, os grilos são muito utilizados como organismos modelo para estudos de comportamento territorial e reprodutivo (HEIDELBACH & DAMBACH, 1997) e ecologia (DESUTTER-GRANDCOLAS, 1997; SPERBER, 1999; SPERBER *et al.*, 2003). Entretanto, estudos taxonômicos e sistemáticos são relativamente escassos para este grupo. Desta forma, os grilos

podem contribuir significativamente para construção de um quadro com referente a mudanças físicas e biológicas, além de sua dinâmica populacional ser altamente influenciada pela heterogeneidade dentro de um mesmo habitat (THOMAZINI & THOMAZINI, 2000), ou seja, dados úteis para inferências paleoambientais, paleoclimáticas e paleobiogeográficas.

A fauna de Ensifera da Formação Crato é mais bem preservada, diversificada e bem documentada no Mesozoico (GRIMALDI & ENGEL, 2005). As dez famílias atuais de Ensifera estão agrupadas em quatro superfamílias: Stenopelmatoidea, compreendendo as famílias Gryllacrididae, Raphidophoridae, Schizodactylidae, Anostostomatidae e Stenopelmatidae; Tettigonioidea, compreendendo apenas a família Tettigoniidae; Hagloidea compreendendo a família extinta Haglidae; e Grylloidea, compreendendo as famílias Gryllidae, Myrmecophilidae e Gryllotalpidae. Dessas superfamílias apenas as superfamílias Haglidae e Grylloidea possuem representantes nos calcários laminados da Formação Crato (HEADS & MARTINS-NETO, 2007).

Os Gryllidae (Grilos verdadeiros) são os mais abundantes dentre os Ensifera da Formação Crato sendo representado por onze espécies distribuídas em quatro gêneros (HEADS & MARTINS-NETO, 2007). A família Baissogryllidae possuem 19 espécies distribuídas em seis gêneros (MARTINS-NETO, 1998). Gryllotalpidae ou *mole crickets* estão presentes na Formação Crato por três gêneros diferentes e Hagloidea por dois gêneros *Kevania araripensis* e *Cratohaglopsis santanaensis* Martins-Neto (1991).

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Procedência do Material Fóssil

Os espécimes fósseis utilizados nesta pesquisa pertencem ao acervo do Laboratório de Paleontologia do Departamento de Geologia da UFC. Os fósseis são identificados pelo código LP/UFC (Lab. de Paleontologia da UFC) CRT (Coleção Reserva Técnica). As seguintes amostras foram analisadas: LP/UFC CRT 2455; LP/UFC CRT 1822 e LP/UFC CRT 122. Todos os fósseis são oriundos das pedreiras de calcário laminado do município de Nova Olinda, Ceará.

### 2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de raios-x de energia dispersiva (EDX)

O princípio de funcionamento do MEV (FIGURA 8) consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio, mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. O feixe gerado passa por lentes que reduzem seu

diâmetro em alguns micrômetros. Após as lentes há uma objetiva que focaliza o feixe sobre a amostra. Ou seja, o MEV é basicamente composto por uma fonte emissora de elétrons (filamento) e uma série de lentes magnéticas (GOLDSTEIN *et al.*, 2012).

Figura 8 - Microscópio Eletrônico de Varredura Quanta 450 FEG – FEI com detector de raios-x *Oxford* acoplado.



Fonte: <http://www.centralanalitica.ufc.br/index.php/infraestrutura/equipamentos>.

O elétron oriundo do aquecimento do filamento de tungstênio chega até a superfície da amostra, interage com a mesma e é capturado por um detector. Então, a imagem é formada baseada nos pontos varridos. Caso os materiais não sejam eletricamente condutores, a amostra deve ser metalizada com um filme fino de Au ou outro metal, antes de serem colocados na câmara. Os tipos de sinais produzidos quando o feixe de elétrons interage com a superfície da amostra incluem: elétron secundário; elétrons retroespalhados; raios-x característicos entre outros. O MEV foi usado para criar imagens detalhadas, em microescala, das ultraestruturas dos Ensifera fósseis.

O feixe de elétrons, além de aumentar a magnificação da imagem, produz raios-x fluorescentes, emitidos pelos elementos químicos que constituem a amostra. Esse é o mecanismo utilizado para determinar qualitativamente e semiquantitativamente a composição e a distribuição destes elementos na amostra. Esse método de energia dispersiva (EDX) é conhecido como microanálise.

O EDX ou EDS (*energy dispersive x-ray detector*) é um acessório importante na caracterização química de materiais orgânicos e inorgânicos. A microanálise é baseada nos mesmos princípios físicos da fluorescência de raios-x, que possibilitam análises pontuais e

amplos mapas, através de varredura de campo amplo. Quando um feixe de elétrons incide sobre uma amostra, os elétrons mais externos dos átomos, os íons são excitados mudando para outros níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida como luz com comprimento de onda no espectro de raios-x. Então, um detector acoplado na câmara de vácuo do microscópio mede a energia associada a esse elétron. Como cada elemento possui elétrons com energias distintas, é possível determinar quais os elementos presentes naquele local.

As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico Quanta-450FEG (FEI) equipado com um detector GAD (*gaseous analytical detector*) e um detector de raios-x Oxford, na Central Analítica da Universidade Federal do Ceará. Os espécimes foram colocados no microscópio sem nenhuma preparação prévia. Logo, as medidas foram realizadas a baixo vácuo (aproximadamente 100Pa).

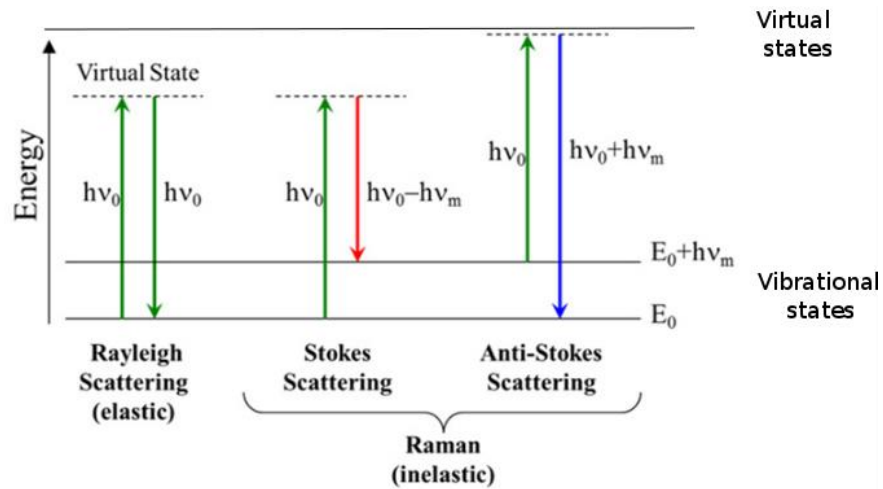
### 2.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica fotônica de alta resolução que proporciona em poucos segundos informação sobre a composição química e estrutural da amostra. Quando os materiais são iluminados por uma fonte de luz monocromática visível, os fótons incidentes interagem com as moléculas vibrantes do material. Como consequência deste processo, os fótons espalhados têm diferentes energias se comparados aos fótons incidentes, definindo assim o fenômeno do espalhamento Raman (NEUVILLE *et al.*, 2014). Essa diferença de energia é medida por um espectrômetro resultando em um espectro ou gráfico das moléculas vibrantes do material. O fenômeno Raman foi descrito pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman em 1928, o que lhe rendeu o prêmio Nobel de física em 1930.

Raman deu nome ao fenômeno de dispersão da luz que permite a identificação de rotações e vibrações moleculares. A técnica baseia-se em uma luz monocromática de frequência  $\nu_0$  que é incidida sobre a amostra, a maior parte da luz dispersada possui a mesma frequência da luz incidente, esse fenômeno recebe o nome de dispersão Rayleigh e não guarda nenhuma informação sobre composição ou estrutura. Porém, outra fração muito pequena de luz que apresenta mudança na frequência, proporciona informações sobre a composição da amostra. Se o resultado da interação luz-amostra for um fóton espalhado com frequência distinta da luz incidente, tem-se um espalhamento inelástico (transferência de energia entre a molécula e o fóton). Se o fóton dispersado tem frequência menor que a incidente, significa que houve transferência do fóton para a molécula, dando origem ao espalhamento Raman

Stokes. Se o fóton dispersado tem frequência maior que a incidente, significa que houve transferência da molécula para o fóton, esse fenômeno é chamado de efeito Raman Anti-Stokes (FIGURA 9).

Figura 9 - Diagrama de níveis de energia ilustrando diferentes tipos de espalhamento.



Fonte: Modificado de Franzen and Windber (2015).

A informação sobre o espalhamento Raman pode ser usada para caracterização química e mineralógica de diferentes materiais. Sua grande vantagem, em relação às demais técnicas de caracterização, é o fato de essa ser uma técnica não destrutiva. As análises Raman foram realizadas no Laboratório de Microscopia e Espectroscopia Vibracional do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, fazendo uso de um LabRAM HR (Horiba). A informação Raman foi utilizada para investigar a associação mineralógica que substituiu os tecidos orgânicos dos Ensifera estudados.

### 3 MANUSCRITO PROPOSTO

## **From diagenesis to post-diagenesis: All taphonomic pathways of Ensifera (Insecta) from Crato Formation, Araripe Basin.**

Francisco Irineudo Bezerra de O.<sup>1</sup>, João Hermínio da Silva<sup>2</sup>, Emílio de Castro Miguel<sup>3</sup>, Alexandre R. Paschoal<sup>4</sup>, Daniel R. Nascimento Jr<sup>1</sup>, Paulo Tarso C. Freire<sup>4</sup>, Bartolomeu C. Viana<sup>5</sup>, Márcio Mendes<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Departamento de Geologia - Universidade Federal do Ceará, 64049-550, Fortaleza – CE, Brazil.

<sup>2</sup>Campus de Juazeiro do Norte – Universidade Federal do Cariri, 63000-000, Juazeiro do Norte – CE, Brazil.

<sup>3</sup>Central Analítica - Universidade Federal do Ceará, 60020-181, Fortaleza, CE, Brazil. <sup>4</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, 60455-970, Fortaleza – CE, Brazil. <sup>5</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Piauí, 64049-550, Teresina- PI, Brazil.

#### *Abstract*

The Crato Formation palaeoentomofauna from Lower Cretaceous (Aptian) of northeast Brazil is extremely well preserved. Macro and micro cuticle details are frequently observed. The Crato Fm. stands out for the high diversity of fossil insects with at least 360 described species, so far. We investigate the preservational pathways through SEM-EDS and Raman spectroscopy, non-destructive techniques. Our study compared Ensifera soft-tissue preservation in different layers of Crato limestone. The results support that anaerobic bacterial respiration processes influenced the labile-tissues preservation. Ensifera fossils display preservational stages ranging from kerogenization to pyritization. Kerogenization seems to be product of polymerization *in situ* during mesodiagenesis, while pyritization occurs immediately following the decaying of carcass during early diagenesis. We suggest that these preservation processes are governed principally by variations in the positioning and residence time of the carcasses in different microbial zones within sediment column. Besides early/mesodiagenetic modifications, oxidation processes during recent weathering led to some mineral transformations that played a key role in the Ensifera preservation.

**Key-words:** *Taphonomy; Post-diagenesis; Crato Formation; Ensifera; Kerogenization; Pyritization.*

#### *1. Introduction*

Fossil insects have been well studied taxonomically in the last years, but details on their fossildiagenesis are still far from understood. However, remarkable progress has been made in studying the insect taphonomy by analytical approaches, i.e. electron microscopy

(Zhehikhin, 2002; Martínez-Delclòs et al., 2004; Smith et al., 2006; Smith and Moe-Hoffman, 2007; McNamara et al., 2011; Thoene-Henning et al., 2012; McNamara et al., 2012; Wang et al., 2012; McNamara, 2013; Pan et al., 2014; Barling et al., 2015; Greenwalt et al., 2015; Osés et al., 2016; Anderson and Smith, 2017). The processes involved in the preservation of organisms depend on type of tissue, rate of decay, time and depth of burial and geochemical conditions during and after that (Forchielli et al., 2014). This way fossil deposits with exceptional preservation are important for understanding the taphonomic pathways that allow delicate tissue could be preserved.

The Araripe Basin stands out from others in the mainland Northeast Brazil because it encompasses the most complete Cretaceous geological record and, mainly, for its paleontological content. The Crato Formation, Early Cretaceous, is known worldwide as a *Konservat-Lagerstätte* due to its well-preserved fossil record in a lacustrine paleoenvironment (Martill and Bechly, 2007). The fossils are relatively abundant and diverse, including vertebrates, invertebrates, plants, trace fossils and palynomorphs (Viana and Neumann, 2000). The most abundant fossils are arthropods, mainly insects, considered as highly-fidelity preserved and including non-mineralized tissues (Barling et al. 2015). Crato insects are commonly complete, often 3-dimensionally, therefore revealing details like abdominal segmentation, thoracic appendages, wings displaying well defined venation and head appendages (e.g., antennae and eyes). Soares et al. (2013) declared that the rich paleoentomofauna of this unit is a taphonomic window for the lower Cretaceous. The Crato Fm. deposit is regarded as the largest in taxonomic diversity and number of individual Cretaceous insects (Grimaldi, 1990), being represented Orthoptera, Ensifera, Isoptera, Homoptera, Hymenoptera, Blattodea, Ephemeroptera, Odonata, Dermaptera, Raphidioptera, Diptera, Trichoptera, Coleoptera, Neuroptera and Heteroptera orders. Among them, Ensifera is highlighted in terms of number of individuals. From the four known superfamilies, two (Grylloidea and Hagloidea) have been noticed in the Crato Fm. (Heads and Martins-Neto, 2007).

There is an intimate relationship between insect soft-tissue preservation and fine-grained laminated carbonates (Martínez-Declós et al., 2004). Like in Crato Fm., other localities are rich in fine laminated carbonates preserving diversified fossil insects such as Solnhofen (Germany), Las Hoyas and Montsec (Spain) and Green River (USA). The Crato's limestone is traditionally attributed to chemical precipitation associated with fine terrigenous sediments affected by a microbial organic mediation (Catto et al., 2016). According to Neumann et al. (2003), two laminated limestone facies (microfacies) do occur: clay-carbonate



rhythmite ('blue') and laminated limestone ('pale', dominated by calcite crystals), that would correspond to a shift in the depositional balance of authigenic carbonate precipitation and terrigenous input (Heimhofer and Martill, 2007). In fact, a notable feature of the Crato carbonates is their color pattern, in the most of quarries varying between blue to dark gray and light yellow to orange. Heimhofer and Martill (2007) suggested that, during the early phase of burial of the Crato Fm., circulating calcium carbonate-rich pore fluids resulted in precipitation of sparry cements and then forced the lithification of the soft sediment. Whereas the laminated limestone facies shows a porosity decrease due to a widespread sparry cementation, the clay-carbonate rhythmites are virtually unaffected by that. These distinct colors are probably due to secondary alteration under influence of meteoric waters affecting the limestone (Heimhofer and Martill, 2007; Menon and Martill, 2007). There is no evidence for strong mechanical compaction in the Crato limestone, implying a shallow burial and low thermal alteration (Heimhofer and Martill, 2007; Santos et al., 2017).

In this work we seek to analyze *Ensifera* fossils of the Crato Fm. from each color-based limestone. Besides the light yellow and dark gray types, we also included a variety of reddish limestone [(Figs. 1, B - Dark-gray limestone (DL); C - Yellow limestone (YL); D - Red limestone (RL)]. Some previous studies have discussed fossilization processes of insects in the Crato Fm. (Menon and Martill, 2007; Delgado et al., 2014; Barling et al., 2015; Osés et al., 2016), but they focused in several groups of organisms and rarely analyzing possible effects of the weathering, if so. Our main purpose is to investigate preservational taphonomic pathways of *Ensifera* fossils from the Crato Fm.'s limestones, based on chemical effects from early to late (weathering) diagenesis, and also supporting additional information on previous taphonomic models for this unit.

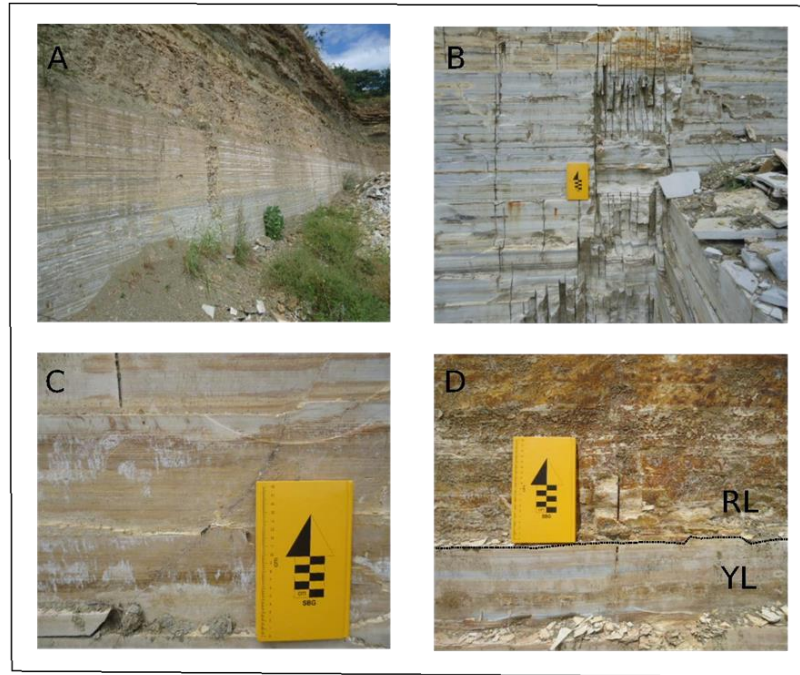


Figure 1 – Distinct coloration patterns observed in the Crato Formation limestones. A, General view of the quarry located in Nova Olinda, Ceará State; B, Dark-gray limestone layers (DL); C, Yellow limestone layers (YL); D, Reddish limestone layers (RL).

## 2. Geological Setting

The Araripe Basin located in the border area of the States of Piauí, Ceará and Pernambuco in northeast Brazil, covers an area of approximately 9000 km<sup>2</sup> (Figure 2).

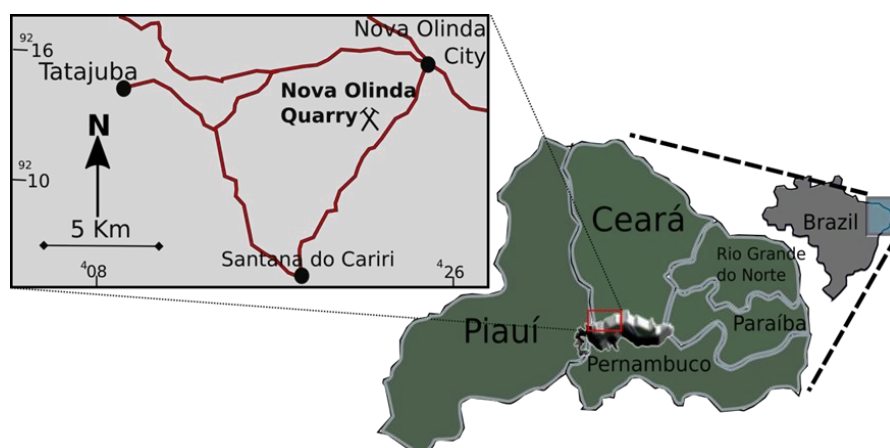


Figure 2 – Position of the Araripe Basin in northeast Brazil and the quarry in Nova Olinda territory. Red lines corresponds to roads.

The sedimentary evolution of this basin is related to the Gondwana rifting event and the opening of the South Atlantic Ocean (Matos, 1999). The Araripe Basin is limited in the south by the Pernambuco Lineament and in the north by the Patos Lineament, both

oriented in an almost E–W direction (Ponte and Ponte Filho, 1996). Gravimetric, magnetometric and seismic studies indicate reactivation of ancient NE–SW lineaments that was responsible for the development of a horst-graben system under the basin, originating the Feira Nova and Cariri sub-basins separated by the Dom Leme High (Ponte and Ponte Filho, 1996). The stratigraphic framework is organized in three major tectono-stratigraphic phases, called pre-rift, syn-rift, and post-rift (Ponte and Ponte Filho, 1996; Assine, 2007). The pre-rift phase is characterized by siliciclastic fluvial-lacustrine sediments deposited during the Late Jurassic. It is composed by Brejo Santo and Missão Velha formations. The syn-rift phase developed in the Berriasian–Early Aptian, is fluvial and lacustrine siliciclastic sediments from the Abaiara Formation (Assine, 2007). The post-rift phase starts with mixed siliciclastic-carbonate-evaporite successions (Santana Group) and finishes with entirely siliclastic deposits (Araripe Group). The main fossiliferous unit, Crato Formation, evolved in the middle Santana Group during the Late Aptian – Early Albian.

The Crato Fm. comprises a 70-m-thick succession and is composed of metric-scale laminated carbonate units interlayered with equally thick successions of green shales and fine-to- coarse sandstones (Assine et al., 2014; Santos et al., 2017). The lacustrine carbonate facies is made of micritic laminated limestones composed by calcite with low magnesium content (Catto et al., 2016). According to Martill et al. (2007), the presence of halite pseudomorphs in some levels suggests deposition under fluctuating salinity conditions. The origin of the Crato carbonates was attributed to chemical precipitation from the water column by Heimhofer et al. (2010), despite recently evidences of benthic microbial activity described by Catto et al. (2016) and Warren et al. (2017). According to Coimbra et al. (2002), the Crato Formation is part of the *Sergipea variverrucata* palynozone suggesting an Aptian age for the unit.

### 3. Materials and Methods

#### 3.1 Fossil Material

The Ensifera analyzed are deposited in the Scientific Palaeontological Collection of the Laboratório de Paleontologia (LP) of the Universidade Federal do Ceará (UFC), Brazil. The material analyzed here was collected from Pedra Cariri quarry in Nova Olinda, Ceará State. The specimens were chose according to color-type of calcareous matrix: The sample LP/UFC CRT 2455 belongs to DL; LP/UFC CRT 1822 to RL and LP/UFC CRT 122 to YL.

### *3.2 Large-field energy dispersive spectroscopy (EDS) and scanning electronic microscopy (SEM) analysis*

The SEM-EDS analysis were performed in the Central Analítica from Federal University of Ceará (UFC). The large-field scan was carried out in a Quanta-450 electron microscope (FEI) with a field-emission gun (FEG) equipped with a GAD (gaseous analytical detector), 10 mm work distance and an X-ray detector (model 150, Oxford) for energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Looking the integrity of the samples for future analysis we avoid to use a thin layer of gold-palladium on the fossil. Thus the fossil material was inserted into the microscope chamber without previous preparation. The analyses were performed in a low vacuum to avoid sample charging. Images were acquired at beam acceleration voltages of 20 kV, using a resolution of 1024x884 pixels per image. To generate the large-field images, an overlapping of marginal areas (a border which contains 20% of the image area) of adjacent images acquired independently after dislocations of the microscope stage along the x and y axes was performed. The images were processed and exported on AZtec software (version 3.0/Oxford).

### *3.3 Raman Spetroscopy*

The Raman spectra were obtained by a LabRAM HR (Horiba) spectrometer equipped with a liquid N<sub>2</sub>-cooled CCD detector behind a 600 g/mm grating, using 785 nm laser radiation for excitation (~2 mW at the sample surface). For the Raman images, the sample was placed on an x–y stage and scanned under the illumination of the laser using an objective Leica 50x and a numerical aperture (NA) of 0.80 used to focus on the sample surface was 1 mW with an integration time of 20 s. The laser power was set at ~1 mW on the sample. Each spectral segment and each sample was measured several times in different positions. No sample preparation was necessary here.

## *4. Results*

### *4.1 Ensifera from DL*

The DL layers correspond to the clay-carbonate rhythmite facies (Neumann et al., 2003), it is characterized by detrital clay contents and pale/dark banding. The dark part is rich in continent-derived detrital grains/organic debris and the pale laminae is dominated by calcite crystals. The DL layers are dominated by euhedral to subhedral calcite crystals varying between 2.1 to 4.6  $\mu\text{m}$ . Within the fossil the size of the crystals range from 3.1 to 11  $\mu\text{m}$  (Sup.

file 1) and alveolar structures with spherical calcite are preserved as well. The SEM analysis from LP/UFC CRT 2455 reveal that the soft-tissue fossil consists of a thick dark material along the body often covered by calcite debris. This dark material does not have any well-defined microfabrics and contains small spaced microcracks (Fig. 3, G) possibly caused by decompression due to decline of lithostatic pressure. Internal cavities, sometimes empty, are filled with sub-spherical grains ranging from 0.5 to 1  $\mu\text{m}$ .

The Secondary Electron (SE) analyses reveal finer details hidden by the naked eye that resemble biogenic features, such as numerous parallel longitudinal veins, wings ribs, of LP/UFC CRT 2455 (Fig. 3, D). We interpreted these structures as the main longitudinal veins because the diameter thickens near the base the vein and decreases from base to extremity. This character is commonly seen in modern venation patterns. Within each of the major veins there is fine long fibrous-like interconnected segments (Fig. 3, E) possibly nerves or trachea responsible for the transmission of fluids through the organism (Chapman, 1998).

In some parts individual grains of calcite micro-rhomboheda associated with the presence of filaments cover the fossil, these structures may appear to be of biological origin. The size of the filaments varies from 2.0 to 3.6  $\mu\text{m}$  (Fig. 3, F). The filaments presume that calcite rhombohedra are product of biologically-induced precipitation by bacterial activity. The calcitic filaments may represent the calcification of filamentous bacteria sheaths (Sup. file 2) (Catto et al., 2016).

The concentrations of both elements C and Ca in the fossil LP/UFC CRT 2455 are distinctly higher from each other. The EDS analysis indicates that element C is equally distributed in the fossil (Fig. 3, B). Elemental maps for C and Ca match the profile of the fossil and the richest areas in the C elemental map agree with the areas absent Ca (Figs. 3, B and C). EDS analyses revealed that the carbon, sulfur and phosphorus clearly correlate in the outline of fossil and they are substantially reduced in the matrix. The low abundance of iron and manganese attest to the minimal weathering undergone by the sample (Sup. file 7).

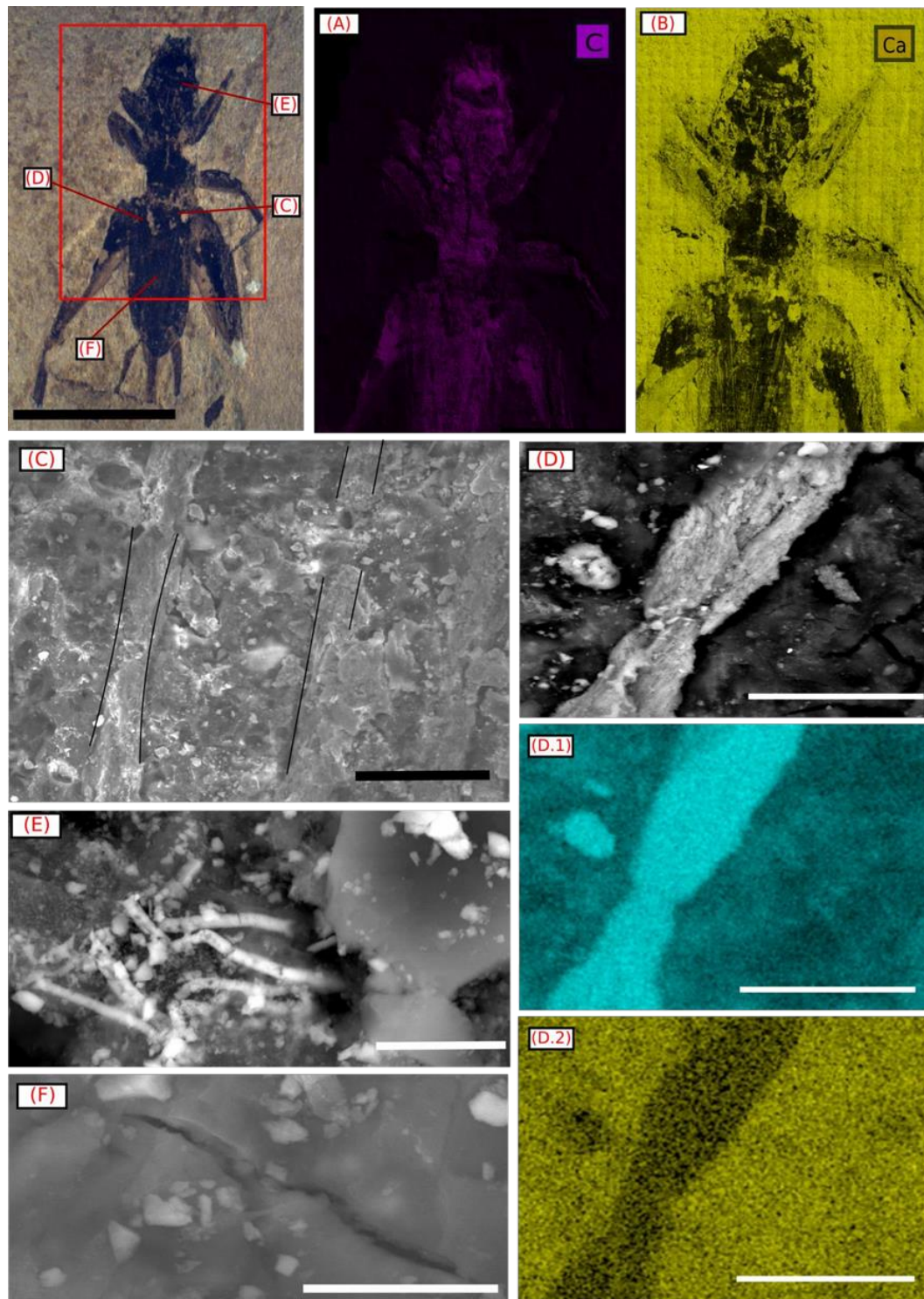


Figure 3 - SEM-EDS analyses of Crato Formation Ensifera from DL layers. A. Light photomicrograph of LP/UFC CRT 2455, the areas analyzed shown by the red square and arrows. Scale bar = 5 mm; B. Large-Field carbon elemental map. C. Large-Field calcium elemental map. D. Scanning electron microscopy secondary electron of parallel longitudinal veins. Scale bar = 50  $\mu\text{m}$ ; E. Details of the individual vein. Scale bar = 25  $\mu\text{m}$ ; E.1 – E.2. Calcium and Sulfur maps, respectively, of the figure E. Scale bars = 25  $\mu\text{m}$ ; F. Calcified filaments covering the fossil. Scale bar = 5  $\mu\text{m}$ ; G. Microcracks on the fossil. Scale bar = 5  $\mu\text{m}$ .



The Raman spectrum from LP/UFC CRT 2455 represented only a small contribution because Raman scattering was superimposed on an intense luminescence background. Increasing the acquisition time resulted in a corresponding increase in overall spectral intensity, but no significant change in spectral shape. Then, it was not possible to acquire Raman spectra from the sample LP/UFC CRT 2455.

#### *4.2 Ensifera from RL*

The RL layers correspond to the laminated limestone facies of Neumann et al. (2003), often with manganese dendrites. Fossils of this layer are often 3-dimensions and uncompact and sometimes display iridescence (Barling et al., 2015). We analyzed the specimen LP/UFC CRT 1822 (three-dimensional preserved) in two regions: wing and abdomen (Fig. 4). The Secondary Electron analysis revealed that the rock matrix is composed by euhedral to subhedral calcite rhombohedra with diameters mainly in the range of 5 - 15  $\mu\text{m}$ . The preservational fabric within the LP/UFC CRT 1822 is dominated by one fabric consisting of small hollow crystals or cylindrical aggregates forming small clusters (Sup. file 3). The outer cuticle is preserved by sub-spherical to spherical grains varying of 3 – 6  $\mu\text{m}$ . The cuticle is also commonly arranged into hollow spherical or cylindrical aggregates that vary in size between 1 and 15  $\mu\text{m}$  diameters; frequently the hollow spheres appear to be merged into larger globular clusters. The exoskeleton can display a weakly laminar arrangement. The inner cuticle is filled with grains of approximately 1 – 2  $\mu\text{m}$ . According Barling et al. (2015), this pattern seems to result of a precursor mineral. These crystals replacing the cuticle, as previously documented by Osés et al. (2016); Barling et al. (2015) and Delgado et al. (2014). They have interpreted these minerals as pyrite framboids–pseudoframboids (Fig. 4, E).

Large-Field electron scan on the specimen LP/UFC CRT 1822 showed clear morphological details and Fe-rich mineralization occur almost strictly into fossil outline than the surrounding matrix (Figs. 4, B and C). EDS analyses indicate that the Fe-oxide-rich coatings have low abundance of sulfur; Sulfur has probably been lost through diagenesis or weathering, we inferred that the loss of sulfur has occurred by weathering (Littke et al., 1991). The high-scattering concentration of iron plus depleted-sulfur indicate that the pyrite framboids are early diagenetic underwent oxidation later. Thus, we follow the interpretation of Delgado et al. (2014). Besides that, dissolution cavities in cuticle, described by Osés et al. (2016), reinforces the oxidation hypothesis.

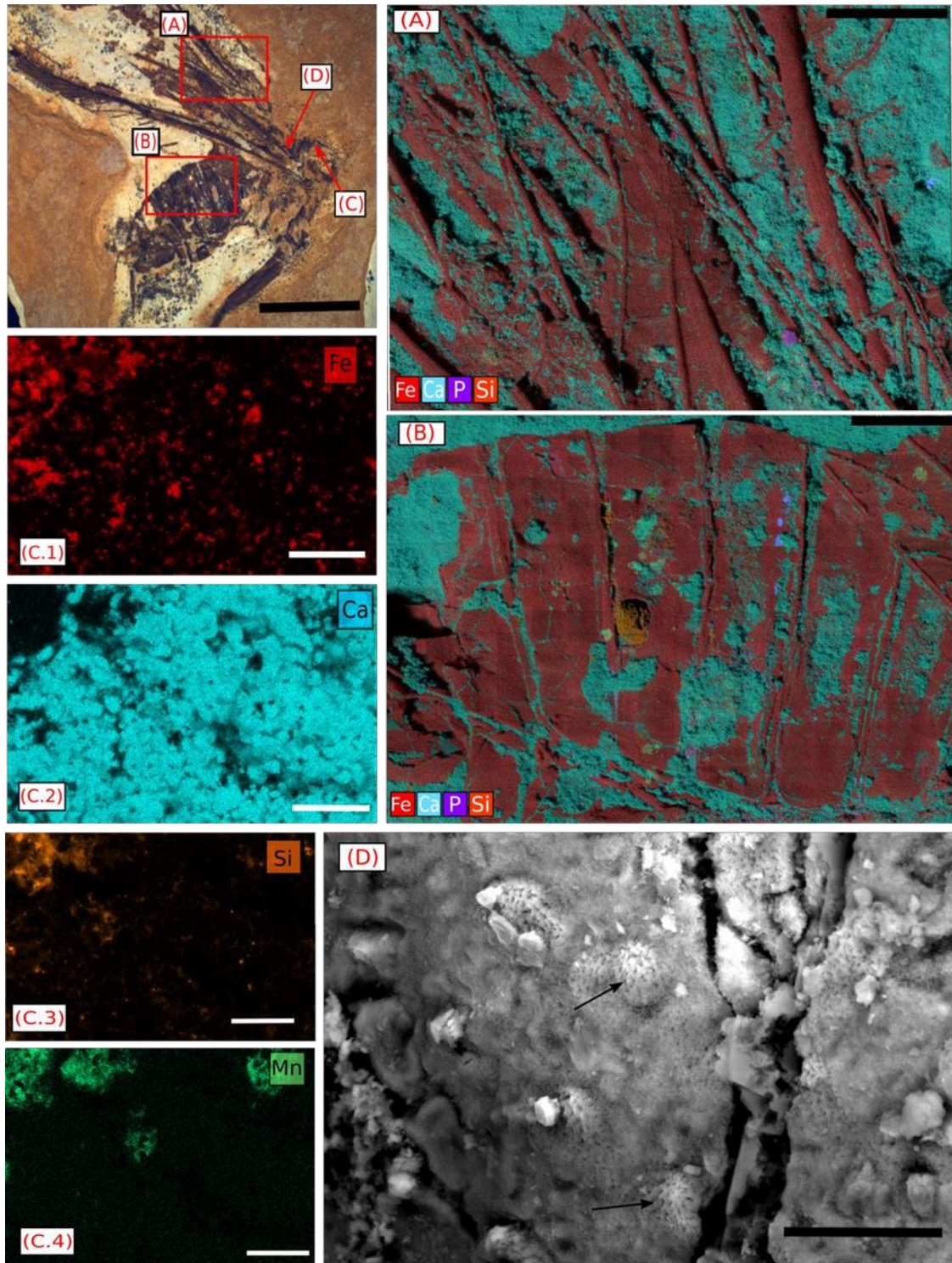


Figure 4 - SEM-EDS analyses of Crato Formation Ensifera from RL layers. A. Light photomicrograph LP/UFC CRT 2288, the areas analyzed shown by red squares and arrows. Scale bar = 5 mm; B - C. Large-Field-EDS maps of several elements distributed in the wing and abdomen. D.1 – D.4. Fe, Ca, Si and Mn elemental maps, respectively, for D. Scale bars = 50  $\mu$ m; E. Scanning electron microscopy secondary electron, revealing microfabric of the cuticle, black arrow point pyrite framboids. scale bar = 4  $\mu$ m.



The low abundance of phosphorus and zinc were attributed, respectively, to diagenetic alteration of apatite, spharelite. Along the SEM-EDS analysis of the fossil, it was noticeable the greater participation of terrigenous elements, such as Si, Mn and Al (Figs. D.3, D.4; Sup. data 3) in LP/UFC CRT 1822 than the Ensifera from DL layers. Nodules composed of Si often appear inside the fossil. The presence of aluminium has been interpreted as clay minerals formed after K-feldspar weathering (Osés et al., 2016). Disseminated manganese is easily seen as pyrolusite dendrites on the upper section in most of the quarries of Nova Olinda City.

Raman data reinforces the hypothesis of Fe sulphide phase's oxidation during surface weathering. According to Goldhaber (1983), the pyrite oxidation begins through a direct attachment of an O<sub>2</sub> molecule to pyrite surface. Singer and Stumm (1970) observed that Fe<sup>3+</sup> is the main oxidizing complex of pyrite in the acidic pH, while O<sub>2</sub> is expected to be the direct pyrite oxidant in neutral and alkaline pH due to the low solubility of Fe<sup>3+</sup>. However, Moses et al. (1987) and Moses and Herman (1991) concluded that Fe<sup>3+</sup> may be a very effective pyrite oxidant even at circumneutral pH. Fe<sup>3+</sup> is evidently the preferred reactant, but the reaction could only be sustained in the presence of O<sub>2</sub> because the reaction mechanism involves electron transfer from adsorbed Fe<sup>2+</sup> to O<sub>2</sub> followed by electron transfer from pyrite to the resulting adsorbed Fe<sup>3+</sup>. In this point it is interesting to remember that goethite presents in the Raman spectrum peaks at 225, 297 and 393 cm<sup>-1</sup>, but the latter two bands are of higher intensities. As a consequence, the defined peaks at 295 and 393 cm<sup>-1</sup> in the Raman spectra (Fig. 5) can be attributed to the goethite (Perardi et al., 2000; Li and Hihara, 2015). Thus, Raman spectrum revealed goethite as the main identified phase in LP/UFC CRT 1822.

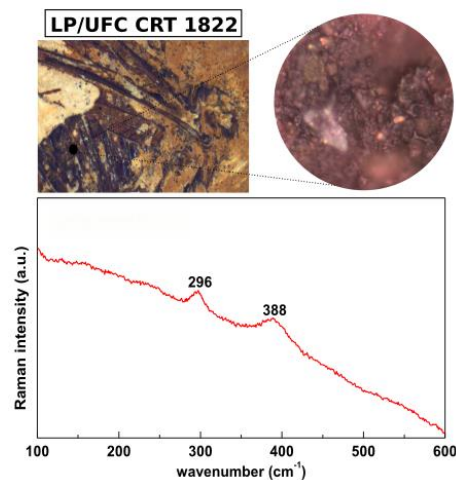


Figure 5 - Raman spectra from LP/UFC CRT 1822.

### 4.3 *Ensifera* from YL

The YL layers are dominated by sub-spherical calcite crystals between 5 and 8  $\mu\text{m}$ . We analyzed the specimen LP/UFC CRT 122 in three regions: head; thorax and abdomen (Fig. 6). LP/UFC CRT 122 presents structures/ultrastructures more diversified than the samples of the layers DL and RL. The Secondary Electron analyses revealed that fossil exoskeleton is preserved by spherical to sub-spherical crystals of 5 - 4  $\mu\text{m}$  in diameter. Some portions of the sample are preserved as dark-colored films (Fig. 6, F) composed predominantly by carbonaceous material and other portions composed by brownish minerals containing Fe-oxides (Fig. 6, E). The Fe-oxide-rich grains in the specimen were arranged into two types: microspherules and framboids. The microspherules vary in size between 0.3 to 0.4  $\mu\text{m}$  in diameter (Fig. 6, E.1) and occur preferentially within the cuticle. Microspherules are often regular in shape and size. The framboids (Fig. 6, E.2) are rarer than the microspherules and occur irregularly in wrinkled area in the abdomen varying in size from 2 to 4  $\mu\text{m}$ .

Large-Field electron scan on the specimen LP/UFC CRT 122 revealed that larger iron concentration occurs within the outline of the organism instead of the surrounding (Figs. 6, B, C and D), indicating that the Fe element is equally distributed in the fossil. The specimen is slightly weathered. EDS analyses indicate that the microspherules and framboids are now composed of Fe-oxides/hydroxide. The original spherical morphology of framboidal Fe-rich diagenetic minerals as well as the microspherules was probably precipitated as pyrite.

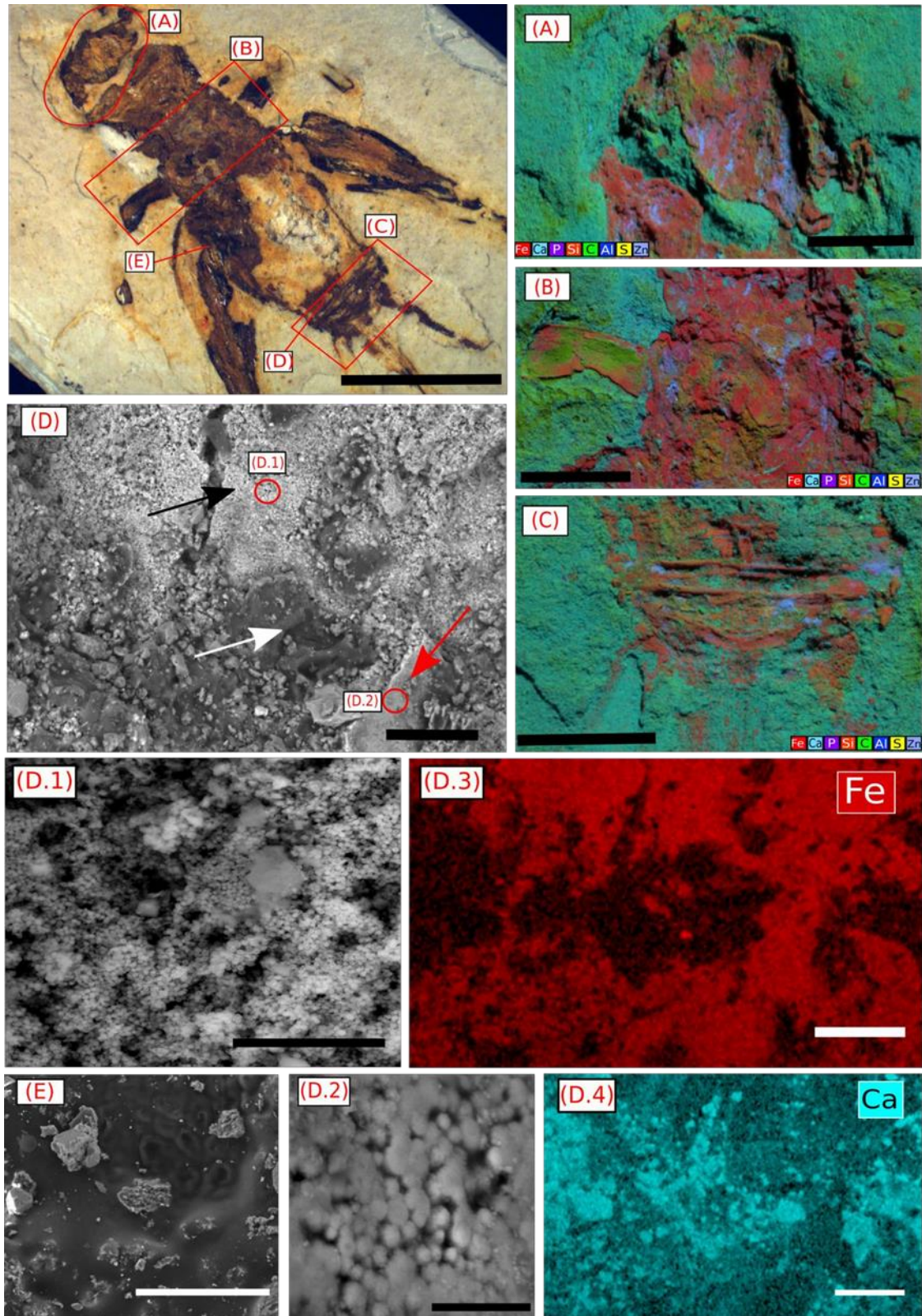


Figure 6 - SEM-EDS analyses of Crato Formation Ensifera from YL layers. A. Light photomicrograph of LP/UFC CRT 122, the areas analyzed shown by red squares and arrows. Scale bar = 4 mm; B – D. Large-Field-EDS display elemental overlap in the head, thorax and abdomen, respectively. Scale bars = 2 mm; E - Scanning electron microscopy secondary electron for abdomen mineral characterization. Note three textural domains; black arrow indicates microspherules grains, red arrow indicates framboids minerals and carbonaceous

material indicated by white arrow. Scale bar = 50  $\mu\text{m}$ ; E.1. Higher magnification scanning electron micrograph of E, showing microspherules. Scale bar = 10  $\mu\text{m}$ ; E.2. Higher magnification image of E, highlighting framboidal pyrite. Scale bar = 10  $\mu\text{m}$ ; E.3 and E.4. Fe and Ca, respectively, elemental maps of E. Scale bars = 50  $\mu\text{m}$ .

The carbon and iron concentrations are higher in the fossil than the carbonate matrix. EDS analyses indicate occurrence of Silicon and Aluminum (Sup. file 7) in low amount which can be attributed to siliciclastic inputs (Neumann et al., 2003; Heimhofer and Martill, 2007; Heimhofer et al., 2010; Santos et al., 2017). The elemental mapping revealed that manganese distribution is narrowly associated with the matrix than the fossil itself, which probably indicates precipitation of this metal under oxidizing conditions. The presence of sulfur is substantially reduced when compared to Ensifera from DL layer and does not match the fossil outline.

LP/UFC CRT 122 retains preservational details that can be found in LP/UFC CRT 2455 and LP/UFC CRT 1822, described above. This means that the Ensifera from YL layer can have been exposed to both processes occurred in DL and RL layers.

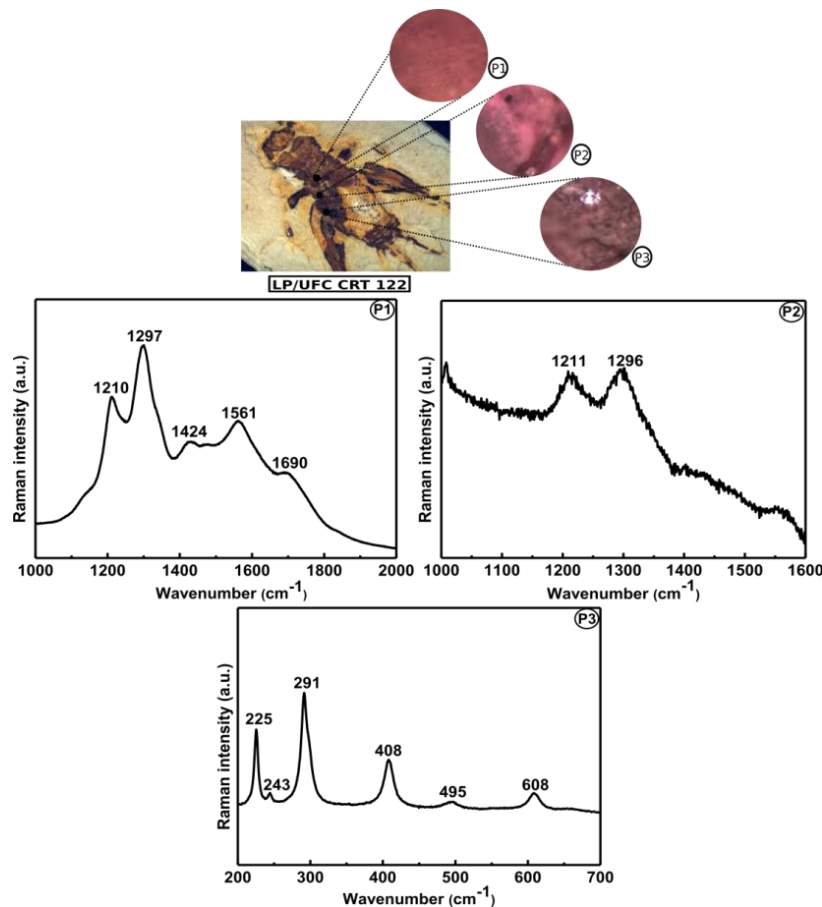


Figure 7 - Raman spectra of different points (p1, p2 and p3) in LP/UFC CRT 122. p1 and p2 presents peaks in the wavenumber region 1200 – 1700  $\text{cm}^{-1}$ ; p3 shows peaks in the wavenumber region 200 – 610  $\text{cm}^{-1}$ .



Now we analyze the Raman spectrum of LP/UFC CRT 122, the most complex spectra among the sample fossils (Fig. 7). Heterogeneous character of the sample is shown through different peaks recorded at various positions. Signals were observed occurring mainly in two spectral regions: 200 – 610  $\text{cm}^{-1}$  and 1200 – 1700  $\text{cm}^{-1}$ . Fig. 7.p1 shows a spectral region where it is possible to observe bands related to stretching vibrations of carbon in general ways. For example, just to cite a few, carbon with a certain structural disorder can present peaks at 1350 and 1580  $\text{cm}^{-1}$ , while graphite presents an internal band at 1580  $\text{cm}^{-1}$  (Ferrari and Robertson, 2001). Regarding the spectrum shown in p1, an important band around 1210  $\text{cm}^{-1}$  was assigned as defect band D4 associated with disordered crystal structure. This band is usually observed as a lower energy shoulder of D1 due to  $\text{sp}^2$ – $\text{sp}^3$  bonds or vibrations from single and double bound carbons (Sadezky et al., 2005; Herdman et al., 2011). Jehlička et al. (2003) reported D4 defect band in solid bitumen. Sadezky et al. (2005) also observed similar band in glassy carbon. The band around 1297  $\text{cm}^{-1}$  was associated with  $\text{CH}_2$  scissors modes (Edwards et al., 2007). The peak at 1424  $\text{cm}^{-1}$  can be associated with the antisymmetric stretching of  $\text{CO}_3^{2-}$  (Freire et al., 2014). We can observe band around 1561  $\text{cm}^{-1}$  which can be assigned to G bands (Ferrari and Robertson, 2001; Alencar et al., 2015). A band around 1690  $\text{cm}^{-1}$  was assigned by Giuliano et al. (2007) to the carboxylic acid groups. Truică et al. (2014) attributed the band 1690  $\text{cm}^{-1}$  to the C-O bond stretching. The spectrum presented in Fig. 7.p2 indicates high luminescence, showing the difficulty of obtaining acceptable signals along the sample. However, it is possible to observe two huge bands. Bands at 1211 and 1296  $\text{cm}^{-1}$  correspond to defect band D4 and  $\text{CH}_2$  bend, respectively. In the present study, our Raman spectra (Fig. 7.p1 and p2) showed the presence of carbon bonds which indicate that there is carbonaceous material in the LP/UFC CRT 122. On the other hand, we have observed the presence of bands that can be associated with late diagenetic phases. The spectrum showed clearly bands at 225, 243, 291, 408, 495 and 608  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 7.p3 spectrum) correspond to mineral hematite (Shim and Duffy, 2002). Bands related to pyrite (e.g., 343, 350, 376, 379, 430  $\text{cm}^{-1}$ ); (Vogt et al., 1983; Freire et al., 2013) were not recorded in any analyzed area. Bands associated with carbonaceous material occur in the light smooth areas of fossil, while characteristic vibrational modes of hematite increase in the dark wrinkled regions.

## 5. Discussion

On one hand insect cuticles are mainly composed of chitin or protein (Muzzarelli, 1977). On the other hand, it is difficult to demonstrate which components could be identified

as deriving from chitin or proteins (Stankiewicz et al., 1996). Stankiewicz et al. (1997) reported that fossil cuticles have two distinctive chemical signatures: (1) pairs of *n*-alk-1-enes and *n*-alkanes, aliphatic cuticle, and (2) constituted by C<sub>0</sub>-C<sub>3</sub>(alkyl)benzenes and C<sub>0</sub>-C<sub>2</sub>(alkyl)indenes, aromatic cuticle. The survivals of these organic structures through the fossil record are rare because intense activity of decomposing agents. However, peculiar physico-chemical conditions may inhibited decomposition and disarticulation of the deposited organisms. The parts of insect cuticles may survive for a long time under anoxic conditions (Zhehikhin, 2002).

According to Martill and Heimhofer (2007), the Crato Formation had essential conditions to preservation, based on the presence of halite pseudomorphs (oxygen solubility in water is known to decrease with increasing salinity) and absence of sediment mixing by bioturbation. Then, the anoxic and hypersaline bottom water result of a combination of different processes that controlled the peculiar physico-chemical conditions of the depositional environment. However, anoxia alone was not sufficient to retard the decay of tissue. Only under reducing conditions, tissue decay is strongly retarded, remaining intact for long period until mineralization occurs (Butler et al. 2015). The notion of mineralization associated with biofilms suggests that internal biofilms are the precursors to exceptional preservation through the mineral replication of soft tissue anatomy, is supported by previous studies (Sagemann et al., 1999; Briggs, 2003; Raff et al., 2008; LaFlamme et al., 2011; Butler et al., 2015; Briggs and McMahon, 2016). Therefore, the mineralization of soft tissues requires a precise balance between rate of decay and diffusion of mineral ions in anaerobic bacterial respiration zone within the sediment. The sediment column typically consists of an aerobic respiration zone in the water–sediment interface, followed by an anaerobic zone with nitrate, manganese and iron reduction, then the sulphidic zone, and finally the methanogenesis zone at depth (Canfield and Thamdrup, 2009).

The specimen LP/UFC CRT 2455 belonging to DL is preserved by black amorphous homogeneous material. EDS elemental map clearly shows stronger localization of carbon within body outline. The amorphous character and absence of distinctive ultrastructure in fossil arthropod cuticles is consistent with polymerization of epicuticular lipids within the cuticle (Stankiewicz et al., 1997). This absence of ultrastructure may be due to degradation of non-waxy constituents and infilling of the resultant void by polymerized cuticular and/or tissue lipids, where the original chemical constituents should be of the organism (Stankiewicz et al., 1998).

The distinctive gross morphological preservation was here interpreted as kerogen, based on Osés et al. (2017) that proposed a preservation model to *dastilbe crandalli*. According to Osés et al. (2017), the fish carbonaceous probably resided for a longer period in the methanogenesis zone (Lower sulfate percolation).

During early diagenesis stage living organisms can participate of chemical changes in the sedimented organic matter, under oxic conditions at the water/sediment interface there may be partial oxidation and oxygen enrichment in the organic matter (Vandenbroucke and Largeau, 2007). The anoxic bottom water body of Crato paleolake allowed the organic matter was no longer broken down by aerobic heterotrophic bacteria. Once in the methanogenesis zone (Fig. 8, C), where the cracking reactions are incapable of decomposing higher molecular weight organic compounds, tends to overestimate H<sub>2</sub>O production at the expense of CH<sub>4</sub> formation ( $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{HCO}_3^-$ ). Indeed, chitin is composed of a set of complex biomolecules such as polysaccharide and glycolipids, this complexation may induce greater resistance to degradation (Vandenbroucke and Largeau, 2007) and hence organic degradation is limited to labile tissues, such that only the recalcitrant tissues become kerogen (Fig. 8, D) (Schiffbauer et al., 2014).

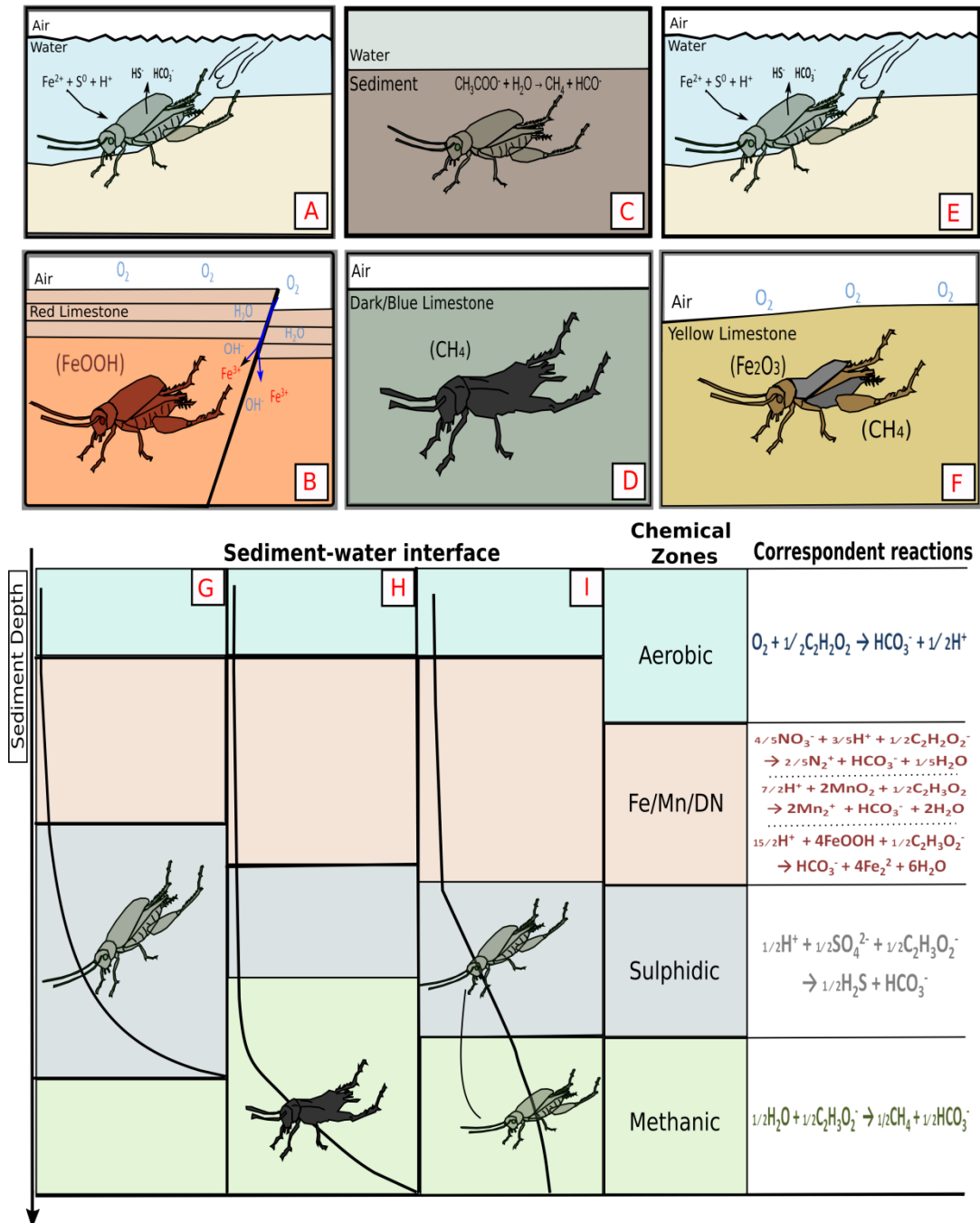


Figure 8 - Taphonomic pathways of the Crato Formation Ensifera. (A – F) upper figure show the individuals during early – late diagenesis. A and E represents early preservation stages of Ensifera from RL and YL layers in the BSR zone. B, indicates the post-diagenetic alteration undergone by the fossil of the RL layers. C, shows fossil from DL layers in the in the methanic zone. D, specimen from DL layers preserved by complete kerogenization. F, specimen from YL layers with admixed preservation mode pyrite-carbonaceous material. The lower diagram shows the fossils located in the correspondent simplified sedimentary microbial zone. Black diagonal lines track the position of the organism decaying in the sediment column. Curve from left to right represents an increase in the residence time of fossil within the geochemical zone. Microbial respiration process zonation and correspondent reactions, based on Canfield and Thamdrup (2009). Sediment depth is represented by vertical



black arrow. G, diagram shows initial rapid event deposition combined with thick sulphate reduction zone making pervasive pyritization possible in RL. H, corresponding diagram shows that in DL the fossils spent more time in the methanic zone, hence yielding complete kerogenization. I, diagram shows a reduction on residence time in BSR zone thickness, leading earlier termination of pyritization and onset of kerogenization, in the YL. The hypothetical diagram is based on Cai et al. (2012); Schiffbauer et al. (2014); Osés et al. (2016) and Osés et al. (2017).

After early diagenesis, organic matter transformation at depth is driven by increasing temperature and time lead loss of N and O from kerogen. However, the burial of the Santana Group must not have been too deep (Heimhofer et al., 2010; Nascimento Jr et al., 2016; Santos et al., 2017). Thus, the carbonaceous preservation in LP/UFC CRT 2455 indicates that the remnant cuticle is not the product of random repolymerization of organic matter in the sediment, but rather polymerization *in situ*, within the cuticles during mesodiagenetic stage (Stankiewicz et al., 1998).

The fossil LP/UFC CRT 1822 from RL layers is mainly composed of iron oxide/hydroxide spherical grains, sometimes constituting aggregates, which we interpret to be originally preserved by framboidal pyrite as previously described by Delgado et al. (2014) and Osés et al. (2016). The pervasive pyritization undergone by LP/UFC CRT 1822 can provide insights into early diagenetic conditions responsible for this taphonomic style. According to Raiswel et al. (1993), diffusion–precipitation model for pyritization is controlled by the presence of sulfide metabolized from located organic nucleus within Bacterial Sulfate Reduction (BSR), and reactive iron from sediment source. The intersection of sulfide with reactive iron results in pyrite-precursor iron monosulfide precipitation (Suits and Wilkins, 1998). Briefly, the precipitation of pyrite can occur for  $\text{Fe}^{2+} + \text{S}^0 + \text{HS}^- \rightarrow \text{FeS}_2 + \text{H}^+$ , presuming an estimated ratio of reservoir concentrations ( $C^0$ ) of sulfur to iron, ( $C^0_{\text{S}}: C^0_{\text{Fe}} < 0.1$ ) for localized pyrite formation at the site of decay (Raiswel et al., 1993). In the other words, reactive iron [ $\text{Fe}^{2+}$ ] must be greater than bisulfite [ $\text{HS}^-$ ] to induce pyrite precipitation.

The calcareous facies of the Araripe Paleolake are commonly poor-total organic carbon (Catto et al., 2016). Furthermore, the main iron source consists of  $\text{Fe}^{3+}$ , through pulses of freshwater, which in anaerobic respiration is reduced to  $\text{Fe}^{2+}$ , thus driving to the mineralization. The low values of organic matter and sedimentary iron made possible the pyritization process in the Crato Formation (Osés et al., 2017). Thereby, would be few decay sites in the SRB allowing the sulphite from sulphate reduction was fixed by  $\text{Fe}^{2+}$ , pyrite, to be concentrated in carcasses and not diffused through the sediment.

Soft-tissue preservation on early diagenetic pyritization depends on facilitating conditions such as availability of sulfate, iron, metabolizable organic material and positioning of the carcass within the BSR zone (Schiffbauer et al., 2014). The LP/UFC CRT 1822 is completely pyrite-replaced, which suggests that initial pyrite mineralization must have occurred rapidly and entirely in the BSR zone (Fig. 8, G), and then the decaying carcass must stay in the BSR zone for a sufficient amount of time (Cai et al., 2012; Schiffbauer et al., 2014; Osés et al., 2017). The specimen was quickly placed below the aerobic zone; otherwise its three-dimensional structural integrity would have been affected.

The defined peaks at 295 and 393  $\text{cm}^{-1}$  in the Raman spectra are attributed to the goethite. This fossil style of preservation strongly suggests the specimen has been oxidized *in situ* over a prolonged period (Menon and Martill, 2007; Barling et al., 2015). In this paper, we concluded that the oxidation of the specimens is closely associated with the weathering process undergone by the laminated limestones, which in turn are related to the topographic inversion of the Araripe Basin. Morais Neto et al. (2005-2006) identified two exhumation events in this basin; the first event probably began during the Upper Cretaceous, and the second one occurred during the Oligocene or later. Therefore, uplift of the Araripe plateau promoted the establishment of fractures/faults supporting the percolation underground of meteoric waters, hence, carrying oxide/hydroxides leading oxides/hydroxides formation from precursor pyrite mineral (Fig. 8, B).

The specimen LP/UFC CRT 122 from YL layers, examined in this study is preserved three-dimensionally through incomplete pyritization. Elemental map indicates prevalence of iron and also showed positive carbon concentration in the fossil. The pyritization is dominated by precipitation of framboids and abundant micrometric crystals (microspherules) as are observed in some abdomen portions (Fig. 6, D.1). The distinct sizes of pyrite framboids can be explicated through some stages of framboidal pyrite precipitation (Butler and Rickard, 2000). Ferrand (1970) suggested that the origin of spheroidicity in framboids depends of coagulation of the preexisting amorphous iron sulphide gel. Rickard (1970) has concluded that the spheroidicity cannot be caused by physical property of iron-sulphur-water system, but must be imposed by two requirements, presence of globules organic compounds and formation of spherical vacuoles in the sediment. Although, no organic structures pre-existence is required for the generation of pyrite framboids (Kribek, 1975). The distinct sizes of crystals replacing LP/UFC CRT 122 suggest different nucleation rates. Thus, the minute framboids are formed under conditions favourable for rapid nucleation (Butler and Rickard, 2000) controlled by high decay sites. In other words, the localized distribution of

crystals indicates that the organic surface likely plays a role in directing the onset of nucleation, during the earliest stages of microbially induced degradation.

The Raman spectral data demonstrate a strong contrast on the preservation mode from LP/UFC CRT 122 (Fig. 7). The intense bands around 1200 – 1700  $\text{cm}^{-1}$  suggest the presence of carbonaceous material, probably invertebrate cuticle source, and bands around 200 – 610  $\text{cm}^{-1}$ , indicate hematite (resulting from the pyrite oxidation). A possible explanation for the difference noted in the spectroscopic results could be attributed to primary microbial influence plus admixed interactions with the BSR and methanogenesis zones.

The thickness of the BSR zone is controlled by availability of organic carbon, sulfate and reactive iron in the sediment column. Incomplete pyritization is also facilitated by rapid burial, minimal organic material available, persistent anoxia, reactive iron and sulfate availability, low bioturbation and BSR zone (Cai et al., 2012; Schiffbauer et al., 2012; Schiffbauer et al., 2014). However, some required chemical component is restricted; such the pyritization in the BSR zone is prematurely terminated. As such, some possible approaches can be hypothesized, for example, the extent of the BSR zone can be reduced by diffusive extinction of sulfate, and slow sedimentation rate can influence the availability of reactive iron or even exhaustion of organic material. Alternatively, a high sedimentation rate could transport the carcass from BSR zone to methanogenesis zone, making the pyritization process incomplete. In other words, pervasive and incomplete pyritization can be controlled by how much time the decaying carcass spends within BSR zone (Schiffbauer et al., 2014). Thus, the admixed preservation mode of specimen from YL suggests a short residence time in the BSR zone and subsequent interaction with methanogenesis zone.

## 6. Conclusions

The Crato Formation *Ensifera* fossils analyzed are extremely well preserved. Details of structure and ultrastructural cuticle are frequently visible. SEM-EDS and Raman spectroscopy techniques exhibited at least two main taphonomic pathways: Kerogenized and Pyritized fossils. Scanning electron microscopy analyses revealed that the fossil from DL consist of opaque amorphous thick dark material that occurs along the body without microfabric well defined. The fossil from RL has microfabrics dominated by sub-spherical to spherical grains, frequently the hollow spheres appear to be merged into larger globular clusters. Sometimes, the inner cuticle is filled with hollow crystals. *Ensifera* from YL has mineral composition similar to RL, including microspherulites and thick hard dark material, which suggest an intermediate-process between the two models mentioned above. The anoxic

bottom environment bacterially mediated played a key role in the exceptional preservation. Kerogenization–Pyritization preservation mode can be understood as the amount of time spent by the carcass within the methanogenesis and BSR zones. Kerogenized fossils were more rapidly buried in the methanogenesis zone. In contrast, the fossils that show pyritization spend more time in the BSR zone. Three-dimensionality and framboidal pyrite in RL and YL fossils are evidence that pyritization occurred quite early in the taphonomic process. The Raman date also show that the fossils from RL and YL were later followed by oxidation of Fe sulphide phases during surface weathering. Indeed, the quality of preserved structures of the fossil in Crato limestone *Lagerstätte* was directly influenced by a combination of different particular processes, controlling the biogeochemical conditions of the environment.

#### Acknowledgments

We would like to acknowledge Laboratório de Paleontologia from Federal University of Ceará for donate insect samples. We gratefully thank João Victor Serra Nunes and Marlos de Medeiros Chaves from Central Analítica-UFC for their assistance for SEM micrographs of insects. We thank Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Microscopia (LEVM), Physical Department-UFC, for Raman analyses. Particular thanks to Dr. Wellington Ferreira da Silva Filho from Geology Department-UFC for his assistance with fieldwork and always encouraged our work on the Crato Formation. We acknowledge CAPES for Irineudo Bezerra scholarship. Author João Hermínio acknowledge support from Brazilian agencies FUNCAP (5777874/2015) and CNPq (456608/2014-1).

## References

- Alencar, W.J., Santos, E.P., Cisneros, J.C., Silva, J.H., Freire, P.T., Viana, B.C., 2015. Spectroscopic analysis and X-ray diffraction of trunk fossils from the Parnaíba Basin, Northeast Brazil. *Spectrochimica Acta A* 135, 1052–1058.
- Anderson, E.P., Smith, D.M., 2017. The same picture through different lenses: quantifying the effects of two preservation pathways on Green River Formation insects. *Paleobiology* 43(2), 224–247.
- Assine, M.L., 2007. Bacia do Araripe. *Boletim de Geociências da Petrobras* 15 (2), 371–389.
- Assine, M.L., Perinotto, J.A.J., Neumann, V.H., Custódio, M.A., Varejão, F.G., Mescolotti, P.C., 2014. Sequências Depositionais do Andar Alagoas (Aptiano superior) da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil. *Boletim de Geociências da Petrobras* 22(1), 3–28.
- Barling, N., Martill, D.M., Heads, S. W., Gallien, F., 2015. High fidelity preservation of fossil insects from the Crato Formation (Lower Cretaceous) of Brazil. *Cretaceous Research* 52(B), 605–622.
- Briggs, D.E.G., McMahon, S., 2006. the role of experiments in investigating the taphonomy of exceptional preservation. *Paleontology* 59, 1–11.
- Briggs, D.E.G., 2003. The role of decay and mineralization in the preservation of soft-bodied fossils. *Annu. Rev. Earth Pl. Sci.* 31, 275–301.
- Butler, A.D., Cunningham, J.A., Budd, G.E., Donoghue, P.C., 2015. Experimental taphonomy of *Artemia* reveals the role of endogenous microbes in mediating decay and fossilization. *Proceedings of the Royal Society B* 282, 1–10.
- Butler, I.B., Rickard, D., 2000. Framboidal pyrite formation via the oxidation of iron (II) monosulphide by hydrogen sulphide. *Geochim.Cosmochim. Acta* 64, 2665–2672.
- Cai, Y., Schiffbauer, J.D., Hua, H., Xiao, S., 2012. Preservational modes in the Ediacaran Gaojiashan *Lagerstätte*: pyritization, aluminosilicification, and carbonaceous compression. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 326-328, 109–117.
- Canfield, D.E., Thamdrup, B., 2009. Towards a consistent classification scheme for geochemical environments, or, why we wish the term ‘suboxic’ would go away. *Geobiology* 7, 385–392.
- Catto, B., Jahnert, R.J., Warren, L.V., Varejão, F.G. Assine, M.L., 2016. The microbial nature of laminated limestones: lessons from the Upper Aptian, Araripe Basin, Brazil. *Sediment Geol.* 341, 304–315.
- Chapman, R.F., 1998. *The Insects: Structure and function*, 4th ed. Cambridge University Press, Cambridge, 749 pp.

- Coimbra, J.C., Arai, M., Carreno, A.L., 2002. Biostratigraphy of Lower Cretaceous microfossils from the Araripe Basin, northeastern Brazil. *Geobios* 35, 687–698.
- Delgado A de O., Buck, P.V., Osés, G.L., Ghilardi, R.P., Rangel, E.C., Pacheco, M.L., 2014. Paleometry: a brand new area in Brazilian science. *Materials Research* 17, 1434–1441.
- Matos, R.M.D., 1999. History of the northeast Brazilian rift system: kinematic implications for the break-up between Brazil and West Africa. In: Cameron, N.R. Bate, R.H., Clure, V.S. (Eds.), *The Oil and Gas Habitats of the South Atlantic*. Geological Society, London. 55–73.
- Edwards, H.G.M., Farwell, D.W., Villar, S.E.J., 2007. Raman microspectroscopic studies of amber resins with insect inclusions. *Spectrochimica Acta* 68, 1089–1095.
- Ferrand, M., 1970. Framboidal sulphides precipitated synthetically. *Mineral deposita* 5, 237–247.
- Ferrari, A.C., Robertson, J., 2001. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamond like carbon. *Physical Review* 64, 075414–13.
- Forchielli, A., Steiner, M., Kasbohm, J., Hu, S., Keupp, H., 2014. Taphonomic traits of clay hosted early Cambrian Burgess Shale-type fossil *Lagerstätten* in South China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 398, 59–85.
- Freire, T.C., Abagaro, B.T., Souza-Filho, F.E., da Silva, J.H., Saraiva, A.A., Brito, D.D., Viana, B.C., 2013. Pyritization of fossils from *Lagerstätte* Araripe Basin, Northeast Brazil, from the Cretaceous Period. In: Whitley, N., Vinsen, P.T. (Eds.), *Pyrite – synthesis, characterization and uses*. Nova science, New York. 123–140.
- Freire, T.C., Silva, J.H., Sousa-Filho, F.E., Abagaro, B.T., Viana, B.C., Saraiva, G.D., Batista, T.A., Barros, O.A., Saraiva, A.A., 2014. Vibrational spectroscopy and X-ray diffraction applied to the study of Cretaceous fish fossils from Araripe Basin, Northeast of Brazil. *J. Raman Spectrosc.* 45, 1225–1229.
- Goldhaber, M.B., 1983. Experimental study of metastable sulfur oxyanion formation during pyrite oxidation at pH 6–9 and 30°C. *American Journal of Science* 283, 193–217.
- Greenwalt, D.E., Rose, T.R., Siljeström, S.M., Goreva, Y.S., Constenius, K.N., Wingerath, J.G., 2015. Taphonomy of the fossil insects of the middle Eocene Kishenehn Formation. *Acta Palaeontologica Polonica* 60 (4): 931–947.
- Grimaldi, D.A., 1900. Insects from the Santana Formation, Lower Cretaceous, of Brazil. *Bull. Am. Mus. Nat. Hist.*, New York, 191 pp.
- Guiliano, M., Asia, L., Onoratini, G., Mille, G., 2007. Applications of diamond crystal ATR FTIR spectroscopy to the characterization of ambers. *Spectrochimica Acta Part A* 67, 1407–1411.

Heads, S.W., Martins-Neto, R.G., 2007. Orthoptera: grasshoppers, crickets, locusts and stick insects. In: Martill, D.M., Bechly, G., Loveridge, R.F. (Eds.), *The Crato Fossil Beds of Brazil – Window into an Ancient World*. Cambridge University Press, Cambridge, 262–265.

Heimhofer, U., Martill, D.M., 2007. The sedimentology and depositional environment of the Crato Formation. In: Martill, D.M., Bechly, G., Loveridge, R.F. (Eds.), *The Crato Fossil Beds of Brazil – Window into an Ancient World*. Cambridge University Press, Cambridge, 44–63.

Heimhofer, U., Ariztegui, D., Lenniger, M., Hesselbo, S.P., Martill, D.M., Rios-Netto, A.M., 2010. Deciphering the depositional environment of the laminated Crato fossil beds (early Cretaceous, Araripe Basin, north-eastern Brazil). *Sedimentology* 57, 677–694.

Herdman, J.D., Connelly, B.C., Smooke, M.D., Long, M.B., Miller, J.H., 2011. A comparison of Raman signatures and laser-induced incandescence with direct numerical simulation of soot growth in non-premixed ethylene/air flames. *Carbon* 49, 5298–5311.

Jehlička, J., Urban, O., Pokorný, J., 2003. Raman spectroscopy of carbon and solid bitumens in sedimentary and metamorphic rocks. *Spectrochimica Acta*. 59, 2341–2352.

Kribek, B., 1975. The origin of framboidal pyrite as a surface effect of sulphur grains. *Mineral Deposita* 10, 389–396.

Laflamme, M., Schiffbauer, J.D., Narbonne G.M. and Briggs D.E.G., 2011. Microbial biofilms and the preservation of the Ediacara biota. *Lethaia*. 44, 203–213.

Li, S., Hihara, L.H., 2015. A Micro-Raman Spectroscopic study of marine Atmospheric corrosion of carbon steel: The effect of akaganeite. *Journal of The Electrochemical Society* 162 (9), 495-502.

Littke, R., Klusmann, U., Krooss, B., Leythaeuser, D., 1991. Quantification of loss of calcite, pyrite, and organic matter due to weathering of Toarcian black Shales and effects on kerogen and bitumen characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 3369–3378.

Martill, D.M., Bechly, G., 2007. Introduction to the Crato Formation. In: Martill, D.M., Bechly, G., Loveridge, R.F. (Eds.), *The Crato Fossil Beds of Brazil – Window into an Ancient World*. Cambridge University Press, Cambridge, 3–7.

Martill, D.M., Heimhofer, U., 2007. Stratigraphy of the Crato Formation. In: Martill, D.M., Bechly, G., Loveridge, R.F. (Eds.), *The Crato Fossil Beds of Brazil – Window into an Ancient World*. Cambridge University Press, Cambridge. 25–43.

Martill, D.M., Loveridge, R., Heimhofer, U., 2007. Halite pseudomorphs in the Crato Formation (Early Cretaceous, Late Aptian– Early Albian), Araripe Basin, northeast Brazil: further evidence for hypersalinity. *Cretac. Res.* 28, 613–620.

Martínez-Delclòs, X., Briggs, D.E.G., Peñalver, E., 2004. Taphonomy of insects in carbonates and amber. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 203, 19–64.

- McNamara, M.E., Briggs, D.E.G., Orr, P.J., Wedmann, S., Noh, H., Cao, H., 2011. Fossilized Biophotonic Nanostructures Reveal the Original Colors of 47-Million-Year- Old Moths. *PLoS Biol.* 9(11), 1001200.
- McNamara, M.E., Briggs, D.E.G., Orr, P.J., Noh, H., Cao, H., 2012. The original colours of fossil Beetles. *Proc. R. Soc. B.* 279, 1114–1121.
- McNamara, M.E., 2013. The taphonomy of colour in fossil insects and feathers. *Paleontology* 56(3), 557–575.
- Menon, F., Martill, D.M., 2007. Taphonomy and preservation of Crato Formation arthropods. In: Martill, D.M., Bechly, G., Loveridge, R.F. (Eds.), *The Crato Fossil Beds of Brazil – Window into an Ancient World*. Cambridge University Press, Cambridge, 79–94.
- Morais Neto, J.M., Hegarty, K., Kerner, G.D., 2005-2006. Abordagem preliminar sobre paleotemperatura e evolução do relevo da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil, a partir da análise de traços de fissão em apatita. *Boletim de Geociências da Petrobras* 14, 113–119.
- Moses, C.O., Nordstrom, D.K., Herman, J.S., Mills, A.L., 1987. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. *Geoch. Cosmoch. Acta* 51, 1561–1571.
- Moses, C.O., Herman, J.S., 1991. Pyrite oxidation at circumneutral pH. *Geoch. Cosmoch. Acta* 55, 471–482.
- Muzzarelli, R.A.A., 1977. *Chitin*. Pergamon Press, Oxford, 326 pp.
- Nascimento Jr., D.R., Silva Filho, W.F., Freire Jr., J.G., Santos, F.H., 2016. Syngenetic and diagenetic features of evaporite-lutite successions of the Ipubi Formation, Araripe Basin, Santana do Cariri, NE Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 72, 315–327.
- Neumann, V.H., Borrego, A.G., Cabrera, L., Dinod, R., 2003. Organic matter composition and distribution through the Aptian–Albian lacustrine sequences of the Araripe Basin, northeastern Brazil. *International Journal of Coal Geology* 54, 21–40.
- Osés, G.L., Petri, S., Becker-Kerber, B., Romero, G.R., Rizzutto, M.A., Rodrigues, F., Galante, D., Silva, T.F., Curado, J.F., Rangel, E.C., Ribeiro, R.P., Pacheco, M.L., 2016. Deciphering the preservation of fossil insects: a case study from the Crato Member, Early Cretaceous of Brazil. *Peerj* 4, 1–28.
- Osés, G.L., Petri, S., Voltani, C.G., Prado, G.M., Douglas, G., Rizzutto, M.A., Rudnitzki, I.D., Silva, D., Rodrigues, F., Rangel, E.C., Sucerquia, P.A., Pacheco, M.L., 2017. Deciphering pyritization -kerogenization gradient for fish soft-tissue preservation. *Scientific Reports* 7, 1–15.
- Pan, Y., Sha, J., Fürsich, F.T., 2014. A model for organic fossilization of the early Cretaceous Jehol *lagerstätte* based on the taphonomy of *Ephemeropsisstrisetalis*. *Palaios* 29, 363–377.



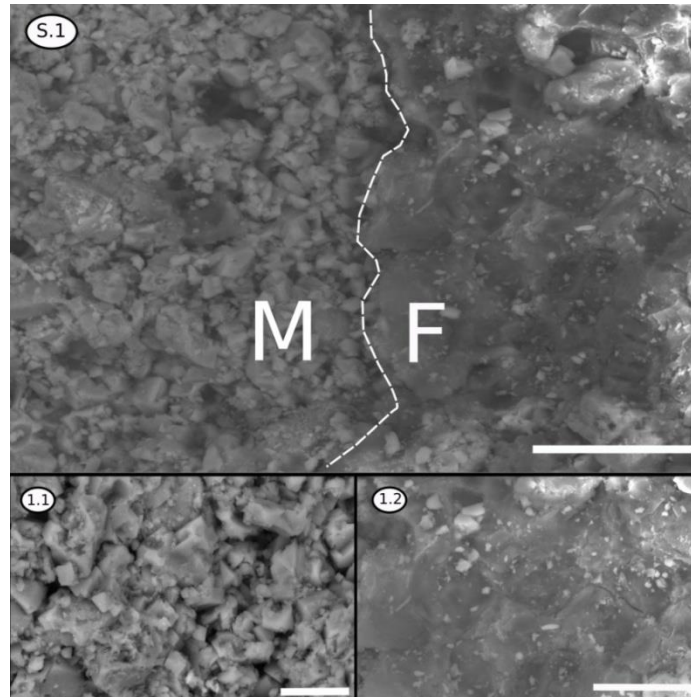
- Perardi, A., Zoppi, A., Castellucci, E., 2000. Micro-Raman spectroscopy for standard and in situ characterisation of painting materials. *J. Cult. Heritage* 1, 269–272.
- Ponte, F., Ponte Filho, F., 1996. Evolução tectônica e classificação da Bacia do Araripe. In: *Boletim do 4º Simpósio sobre o Cretáceo do Brasil UNESP*. Campus de Rio Claro, São Paulo. 123–133
- Raff, E.C., Schollaert, K.L., Nelson, D.E., Donoghue, P.C.J., Thomas, C.W., Turner, F.R., Stein, B.D., Dongd, X., Bengtson, S., Huldgtren, T., Stampanoni, M., Chongyu, Y., Raff, R.A., 2008. Embryo fossilization is abiological process mediated by microbial biofilms. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* 105, 19360–19365.
- Raiswell, R., Whaler, K., Dean, S., Coleman, M.L., Briggs, D.E.G., 1993. A simple three-dimensional model of diffusion-with-precipitation applied to localized pyrite formation in framboids, fossils and detrital iron minerals. *Mar. Geol.* 113, 89–100.
- Rickard, D.T., 1970. The origin of framboids. *Lithos* 3, 269–293.
- Sadezky, A., Muckenhuber, H., Grothe, H., Niessner, R., Poeschl, U., 2005. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon* 43, 1731–1742.
- Sagemann, J., Bale, S.J., Briggs, D.E.G., Parkes, R.J., 1999. Controls on the formation of authigenic minerals in association with decaying organic matter: an experimental approach. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 1083–1095.
- Santos, F.H., Azevedo, J.M., Nascimento Jr., D.R., Souza, A.C.B., Mendes, M., Bezerra, F.I., Limaverde, S.S., 2017. Análise de fácies e petrografia de uma seção do Membro Crato em Nova Olinda (CE): contribuições à história deposicional e diagenética do neoaptiano na Bacia do Araripe. *Geol. USP, Sér. cient.* 17, 3–18.
- Schiffbauer, J.D., Laflamme, M., 2012. Lagerstätten through time: a collection of exceptional preservational pathways from the terminal Proterozoic through today. *Palaios* 27, 275–278.
- Schiffbauer, J.D., Xiao, S., Cai, Y., Wallace, A.F., Hua, H., Hunter, J., Xu, H., Peng, Y., Kaufman, A.J., 2014. A unifying model for Neoproterozoic–Palaeozoic exceptional fossil preservation through pyritization and carbonaceous compression. *Nat. Commun.* 5, 1–12.
- Shim, S., Duffy, T.S., 2002. Raman spectroscopy of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to 62 GPa. *American Mineralogist* 87, 318–326.
- Singer, P.C., Stumm, W., 1970. Acidic mine drainage: the rate-determining step. *Science* 167, 1121–1123.
- Smith, D.M., Moe-Hoffman, A.P., 2007. Taphonomy of Diptera in lacustrine environments: A case study from Florissant Fossil Beds, Colorado. *Palaios* 22, 623–629.
- Smith, D.M., Cook, A., Nufio, C.R., 2006. How physical characteristics of beetles affect their fossil preservation. *Palaios* 21, 305–310.

- Soares, L.P., Kerber, B.B., Osés, G.L., De Oliveira, A.M., Pacheco, M.L., 2013. Paleobiologia e evolução: o potencial do registro fossilífero brasileiro. *Revista Espinhaço* 2, 24–40.
- Stankiewicz, B.A., van Bergen, P.F., Duncan, I.J., Carter, J.F., Briggs, D.E.G., Evershed, R.P., 1996. Recognition of chitin and proteins in invertebrate cuticles using analytical Pyrolysis/Gas Chromatography and Pyrolysis/Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 10, 1747–1757.
- Stankiewicz, B.A., Briggs, D.E.G., Evershed, R.P., 1997. Chemical composition of Paleozoic and Mesozoic Fossil invertebrate cuticles as revealed by Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* 11, 515–521.
- Stankiewicz, B.A., Scott, A.C., Collinson, M.E., Finch, P., Möhle, B., Briggs, D.E.G., Evershed, R.P., 1998. Molecular taphonomy of arthropod and plant cuticles from the Carboniferous of North America: implications for the origin of kerogen. *Journal of the Geological Society* 155, 453–462.
- Suits, N.S., Wilkin, R.T., 1998. Pyrite formation in the water column and sediments of a meromictic lake. *Geology* 26, 1099–1102.
- Thoene-Henning, J., Smith, D.M., Nufio, C.R., Meyer, H.W., 2012. Depositional setting and fossil insect preservation: a study of the late Eocene Florissant Formation, Colorado. *Palaios* 27, 481–488.
- Truică, G.I., Ditaranto, N., Caggiani, M.C., Mangone, A., Lițescu, S.C., Teodor, E.D., Sabbatini, L., Radu, G.L., 2014. A multi-analytical approach to amber characterization. *Chemical Papers* 68(1), 15–21.
- Vandenbroucke, M., Largeau, C., 2007. Kerogen origin, evolution and structure. *Organ. Geochem.* 38, 719–833.
- Viana, M.S., Neumann, V.H., 2000. Membro Crato da Formação Santana, Chapada do Araripe, CE. Riquíssimo registro de fauna e flora do Cretáceo. In: Schobbenhaus, C., Campos, D.A., Queiroz, E.T., Winge, M., Berbert-Born, M.L.C. (Eds.), *Sítios geológicos e paleontológicos do Brasil*, 5. Departamento Nacional da Produção Mineral/Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais/Comissão Brasileira de Sítios Geológicos e Paleobiológicos, Brasília, 113–120.
- Vogt, H., Chattopadhyay T., Stolz, H.J., 1983. Complete first-order Raman spectra of the pyrite structure compounds FeS<sub>2</sub>, MnS<sub>2</sub>, and SiP<sub>2</sub>. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 44, 869–873.
- Wang, B., Zhao, F., Zhang, H., Fang, Y., Zheng, D., 2012. Widespread pyritization of insects in the early Cretaceous Jehol biota. *Palaios* 27, 707–711.

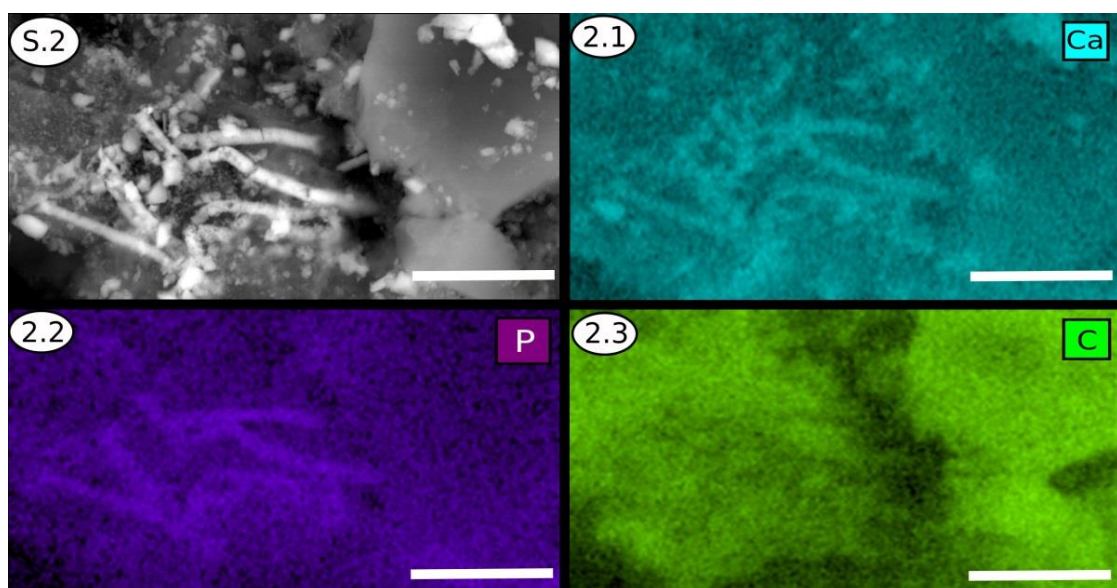
Warren, L.V., Varejão, F.G., Quaglio, F., Simões, M.G., Fürsich, F.T., Poiré, D.G., Catto, B., Assine, M.L., 2017. Stromatolites from the AptianCrato Formation, a hypersaline lake system in the Araripe Basin, northeastern Brazil. *Fácies* 63(3), 1–19.

Zhehikhin, V.V., 2002. Pattern of insect burial and conservation. In: Rasnitsyn, A.P., Quicke, D.L.J. (Eds.), *History of Insects*. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht. pp. 17–63.

*Supplementary data*

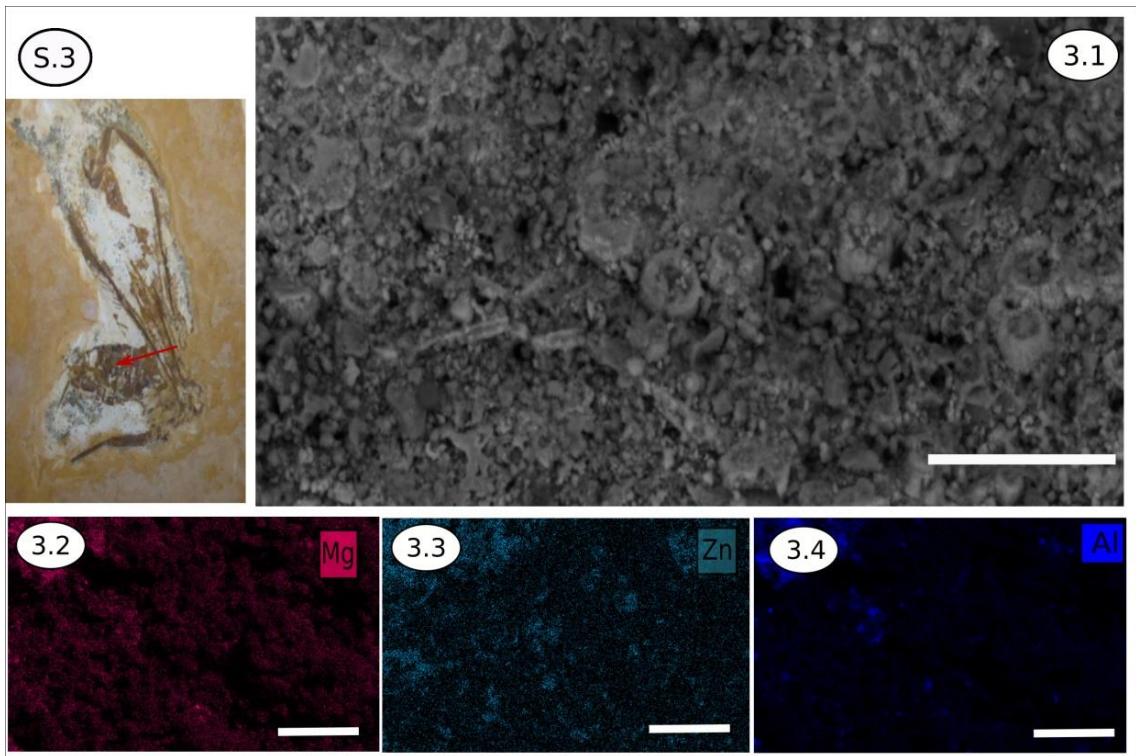


**Supl.data 1** - Scanning electron microscopy secondary electron micrograph of the specimen LP/UFC CRT 2455 (M = matrix; F = fossil). 1.1 - Matrix detail. 1.2 – Fossil detail. Upper image, scale bar = 30  $\mu\text{m}$ . 1.1, scale bar = 10  $\mu\text{m}$ . 1.2, scale bar = 20  $\mu\text{m}$ .

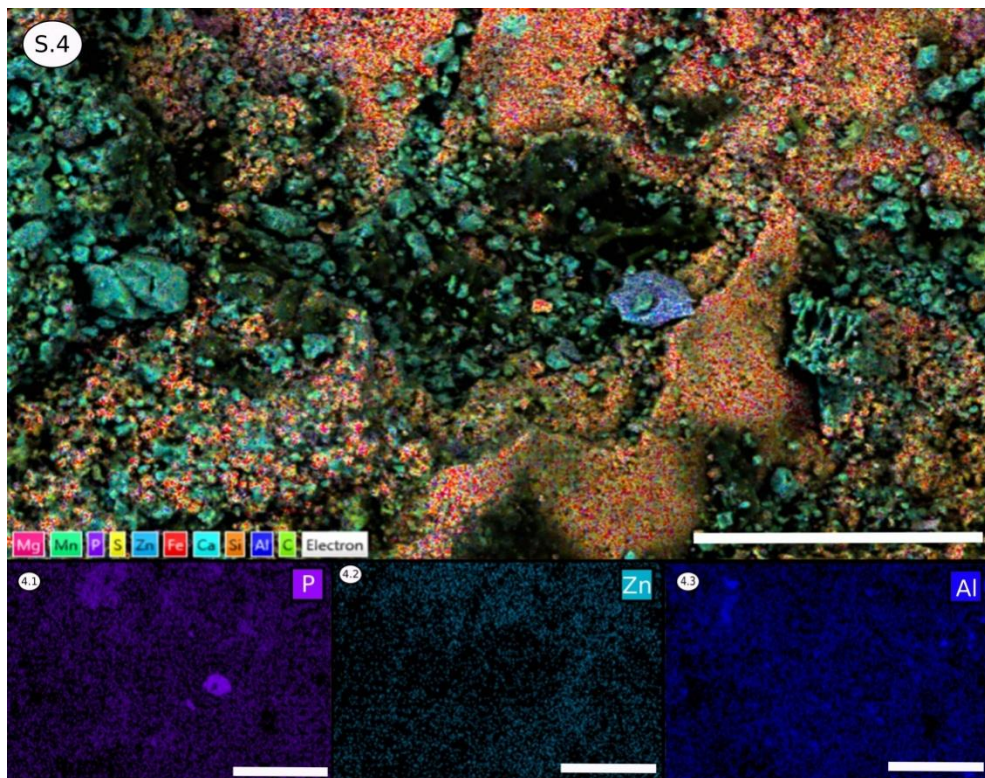


**Supl.data 2** -Energy dispersive X-ray spectroscopy elemental maps of calcified filaments on LP/UFC CRT 2455, highlighting. 2.1 - Ca. 2.2 – P and 2.3 - C. Scale bars = 5  $\mu\text{m}$ .

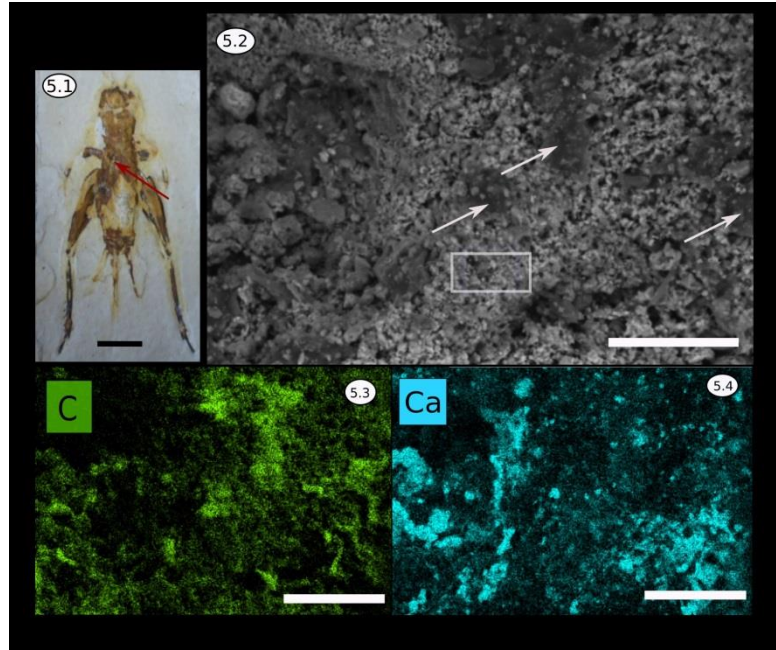




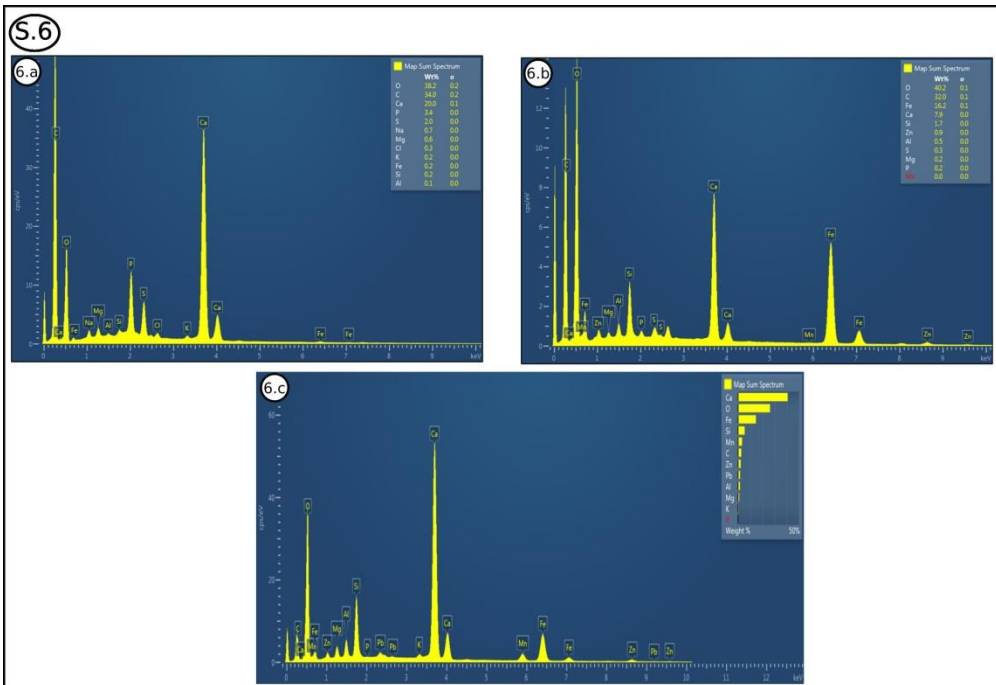
**Supl.data 3** - Scanning electron microscopy analysis and Energy dispersive X-ray spectroscopy elemental maps of the abdomen from LP/UFC CRT 1822. 3.1 - Electron microscopy secondary. Elementary maps are showed in; 3.2 – Mg, 3.3 – Zn and 3.4 – Al. Scale bars = 50  $\mu\text{m}$ .



**Supl.data 4** – Energy dispersive x-ray spectroscopy overlap elemental maps of the abdomen from LP/UFC CRT 122, showing the heterogeneity of the sample. 4.1 – P, 4.2 – Zn, 4.3 – Al. Scale bars = 100  $\mu\text{m}$ .



**Supl.data 5** - Scanning electron microscopy secondary electron micrograph and elemental maps of the thorax from LP/UFC CRT 122. 5.1 – Optical image, red arrow indicates the analyzed site. 5.2 – Secondary electron image, white arrows indicate organic matter and white square showing microspherulites. 5.3 – C. 5.4 – Ca. 5.1 Black scale bar = 3 mm. 5.2; 5.3 and 5.4 – Scale bars = 50  $\mu\text{m}$ .



**Supl.data 6** - Energy dispersive X-ray spectroscopy point spectra. 6.a – LP/UFC CRT 2455. 6.b – LP/UFC CRT 122. 6.c - LP/UFC CRT 1822.

<b>Table 1 – Relative abundance for elements in percentage of atom weight</b>											
<b>Specimens</b>	<b>O</b>	<b>Ca</b>	<b>C</b>	<b>Fe</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>Mg</b>	<b>Mn</b>	<b>S</b>	<b>P</b>	<b>Zn</b>
<b>LP/UFC CRT 2455</b>	38.2	20.0	34.0	0.2	0.2	0.1	0.6	0.0	2.0	3.4	0.0
<b>LP/UFC CRT 2258</b>	28.1	48.8	1.4	15.6	3.1	0.1	0.1	2.0	0.0	0.1	0.4
<b>LP/UFC CRT 122</b>	40.2	7.9	32.0	16.2	1.7	0.5	0.2	0.0	0.3	0.2	0.8
<u>Obs</u> ; Relative abundance of all elements in Supplementary data.6											

*Supl.data 7* – Table 1 – Relative abundance of all elements showed in Additional Information Supl. data 6.

## 4 CONCLUSÃO

Os Ensifera analisados mostraram excepcional grau de preservação, incluindo visíveis detalhes morfológicos estruturais e microestruturais a nível celular da cutícula. Os resultados obtidos através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Raman revelaram pelo menos dois estilos tafonômicos distintos para os Ensifera da Formação Crato, a saber: 1 – Querogenização, LP/UFC CRT 2455; se apresenta consistindo de um fino filme escuro e opaco, ao longo do corpo. Uma marcante característica deste modo de preservação é a alta concentração de carbono e ausência de um *microfabric* definido. Esse modo tafonômico ocorre nos calcários cinza-azul escuros. 2 – Piritização, LP/UFC CRT 1822; apresenta *microfabric* bem definido por cristais esféricos à sub-esféricos, às vezes formando agregados circulares. Na porção interna da cutícula ocorre predominância de microcristais arredondados. Este espécime é oriundo de camadas calcárias avermelhadas. O Ensifera LP/UFC CRT 122 oriundo das camadas amarelas, representa um caso especial, pois encerra características observadas dos dois supracitados. A composição de LP/UFC CRT 122 consiste de cristais similares aos encontrados em LP/UFC CRT 1822, incluindo grãos microesféricos e material carbonáceo, sugerindo um processo intermediário entre querogenização e piritização.

As condições físico-químicas influenciadas pela atividade bacteriana ocorrida no fundo do paleolago Araripe foram fundamentais em direcionar a fossilização dos insetos desta Formação. O balanço entre o processo de querogenização e piritização pode ser entendido pela quantidade tempo que a carcaça gasta nas zonas de metanogênese e redução de sulfato. Desta forma, os fósseis querogenizados foram rapidamente alocados nas porções mais profundas (metanogênese), enquanto os piritizados passaram mais tempo nas zonas sulfato redutora mais rasa. Os fósseis querogenizados e piritizados transitaram por essas duas zonas por razões sedimentológicas ou geoquímicas.

Além de piritização - querogenização, processos ocorridos na eodiagênese e mesodiagênese, os resultados também mostram que os fósseis LP/UFC CRT 1822 e LP/UFC CRT 122 sofreram intenso processo de oxidação associada ao processo de inversão de relevo que originou a chapada do Araripe atual. O presente estudo vislumbrou possíveis meios onde diferentes fatores biológicos e químicos convergiram a fim de propiciar o modo de preservação excepcional dos espécimes estudados.

## REFERÊNCIAS

- ALLISON, P.A. Taphonomy of the Eocene London Clay biota. **Palaeontology**, v. 31, p. 1079-1100, 1988.
- ALEXANDER, R.D. The evolution of mating behavior in arthropods: *In*: Highnam K.C. (ed.), *Insect Reproduction*, Symposium N° 2, Royal Entomological Society of London, 1964, Londres. p. 78-94.
- AMORIM, D.S. Sistemática e Biogeografia de Diptera na Região Neotropical: estado-da-arte. *In*: COSTA, C. (Org.). **III Jornada Ibero-Americana sobre Diversidade Biológica**. São Paulo, Scortecci, 2001.
- ANDERSON, E.P.; SCHIFFBAUER, J.D.; XIAO, S. 2011. Taphonomic study of Ediacaran organicwalled fossils confirms the importance of clay minerals and pyrite in Burgess Shale-type preservation. **Geology**, v. 39, p. 643-646. 2011.
- ANTONIOLI, L. **Estudo palino-cronostratigráfico da Formação Codó – Cretáceo Inferior do Nordeste brasileiro**. Tese de Doutorado – Programa de Pós-graduação em Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2001.
- ASSINE, M.L. **Sedimentação e tectônica da Bacia do Araripe Nordeste do Brasil**. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-graduação em Geociências, Instituto de Geociências e Ciências Exatas e UNESP, Rio Claro. 1990.
- ASSINE, M.L. Paleocorrentes e Paleogeografia na bacia do Araripe, Nordeste Brasil. **Rev. Bras. de Geoc.** v. 4, p. 223-232, 1994.
- ASSINE, M.L. Bacia do Araripe. **Bol. Geociências Petrobras**, v.152, p. 371-387. 2007.
- ASSINE, M.L.; PERINOTTO, J.A.J.; NEUMANN, V.H.; CUSTÓDIO, M.A.; VAREJÃO, F.G.; MESCOLOTTI, P.C. Sequências Depositionais do Andar Alagoas (Aptiano superior) da Bacia do Araripe, Nordeste do Brasil. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v.22(1), p. 3-28, 2014.
- ARAI, M. **Sucessão das associações de dinoflagelados (Protista, Pyrrhophyta) ao longo das colunas estratigráficas do Cretáceo das bacias da Margem Continental Brasileira: uma análise sob o ponto de vista paleoceanográfico e paleobiogeográfico**. Tese de Doutorado – Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.
- ARAI, M. Aptian/Albian (Early Cretaceous) paleogeography of the South Atlantic: a paleontological perspective Paleogeografia do Atlântico Sul no Aptiano/Albiano (Eocretáceo): perspectiva paleontológica. **Brazilian Journal of Geology**, v. 44(2), p. 339-350, 2014.
- ARAI, M.; COIMBRA J.C. Análise paleoecológica do registro das primeiras ingressões marinhas na Formação Santana (Cretáceo Inferior da Chapada do Araripe). *In*: 1° Simpósio sobre a Bacia do Araripe e Bacias Interiores do Nordeste, 1990, Crato. **Atas**. Crato, 1990. p.225-239.



- BARLING, N.; MARTILL, D.M.; HEADS, S.W.; GALLIEN, F. Highfidelity preservation of fossil insects from the Crato Formation (lower Cretaceous) of Brazil. **Cretaceous Research**, v. 52, p. 605-622, 2015.
- BEURLEN, K. A geologia da Chapada do Araripe. **An. Acad. Bras. Ciências**, v.343, p.365-370, 1962.
- BEURLEN, K. As condições ecológicas e faciológicas da Formação Santana na chapada do Araripe (nordeste do Brasil). **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 43, p. 411-415, 1971.
- BRAUN, O.P.G. 1966. Estratigrafia dos Sedimentos da parte interior da Região Nordeste do Brasil (bacias de Tucano-Jatobá, Mirandiba e Araripe). Dep. Nac. Prod. Min. Bol nº 236, 75p.
- BRIGGS, D.E.G., BOTTRELL, S.H., RAISWELL, R. Pyritization of soft-bodied fossils: Beecher's Trilobite Bed, Upper Ordovician, New York State. **Geology**, v. 19, p. 1221-1224. 1991.
- BRITO, P.M., MAYRINCK, D., LEAL, M.E.C., Martill, D.M. An overview of the Crato Formation ichthyofauna. *In: International Meeting on Mesozoic Fishes*, 4, 2005, Madrid. **Extended Abstracts**, Madrid: Universidad Autónoma de Madrid, p. 47-49.
- BOLFARINI, M.P. **Novos táxons de Grylloidea provenientes de um ponto localizado na vertente leste da Serra da Mantiqueira paulista (Orthoptera, Ensifera, Gryllidea)**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Ciências biológicas, Instituto de Biociências de Botucatu. Botucatu, 2007.
- CAI, Y.; SCHIFFBAUER, J.D.; HUA, H.; XIAO, S. Preservational modes in the Ediacaran Gaojiashan Lagerstätte: Pyritization, aluminosilicification, and carbonaceous compression. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 326-328, p. 109-117, 2012.
- COIMBRA, J.C.; ARAI, M.; CARREÑO, A.L. Biostratigraphy of Lower Cretaceous microfossils from the Araripe basin, northeastern Brazil. **Geobios**, v. 35, p. 687-698, 2002.
- DELGADO, A de O.; BUCK, P.V.; OSÉS, G.L.; GHILARDI, R.P.; RANGEL, E.C.; PACHECO, M.L.A.F. Paleometry: a brand new area in Brazilian science. **Materials Research**, v. 17, p. 1434-1441, 2014.
- DESUTTER-GRANDCOLAS, L. Le peuplement de grillons (Orthoptères, Grylloidea) des sous-bois forestiers du Col d'Amieu (Nouvelle-Calédonie). I. Étude du peuplement. *Zoologia Neocaledonica, Mémoires du Museum d'Histoire naturelle*, v. 171, p. 125-135, 1997.
- DINO, R. **Palinologia, bioestratigrafia e paleoecologia da Formação Alagamar – Cretáceo da Bacia Potiguar, Nordeste do Brasil**. Tese de Doutorado – Programa de Pós-graduação em Geologia Sedimentar, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1992.
- Do CARMO, D.A.; WHATLEY, R.; QUEIROZ NETO, J.V.; COIMBRA, J.C. On the validity of two Lower Cretaceous non-marine ostracode genera: biostratigraphic and paleogeographic

implications. **Journal of Paleontology**, v. 82(4), p. 790-799, 2008.

EADES, D.C., OTTE, D., NASKRECKI, P. Orthoptera: Species File Online. *In*: Website: <http://viceroy.eeb.uconn.edu/Orthoptera>, 2010. Acesso em: 8 mar. 2017.

FRANZEN, L.; WINDBERGS, M. Applications of Raman spectroscopy in skin research — From skin physiology and diagnosis up to risk assessment and dermal drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 89, p. 91-104, 2015.

GABBOTT, S.E. Taphonomy of the Upper Ordovician Soom Shale Lagerstätte: a unique example of soft tissue preservation in clay minerals. **Palaeontology**, v. 41, p. 631-637. 1998.

GAINES, R.R.; KENNEDY, M.J.; DROSER, M.L. A new hypothesis for organic preservation of Burgess Shale taxa in the Middle Cambrian Wheeler Formation, House Range, Utah. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 220, p. 193-205. 2005.

GOLDSTEIN, J., NEWBURY, E.D., ECHLIN, P., JOY, D.C., ROMIG, A.D., LYMAN, C.E., FIORI, C., LIFSHIN, E. 2012. Scanning Electron Microscopy and X- Rays Microanalysis: A text for biologists, Materials scientist and geologist. 2. ed. New York: Phlenum press, 2012.

GRIMALDI, D.; ENGEL, M.S. **Evolution of Insects**. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.

HEADS, S.W.; MARTILL, D.M.; LOVERIDGE, R.F. An exceptionally preserved antlion (Insecta, Neuroptera) with colour pattern preservation from the Cretaceous of Brazil. **Palaeontology**, v. 48, p. 1409-1417, 2005.

HEADS, S.; MARTINS-NETO, R.G. Orthopterida: grasshoppers, crickets, locusts and stick insects. *In*: MARTILL, D.M.; BECHLY, G.; LOVERIDGE, R.F. (Org.). **The Crato Fossil Beds of Brazil – Window into an Ancient World**. Cambridge: University Press, 2007. p. 44-63.

HEIDELBACH, J.; DAMBACH, M. Wing-flick signals in the courtship of the African cave cricket, *Phaeophilacris spectrum*. **Ethology**, v. 103, p. 827-843, 1997.

JARDIM DE SÁ, E.F., SOUSA, D.C.; AQUINO, M.M.; SCHERER, C.M.S.; CÓRDOBA, V.C.C.; ALVES DA SILVA, F.C. A Tectonossequência Rifte na Bacia do Araripe, NE do Brasil. *In*: XXIII Simp. Geol. Nordeste, 2008, Fortaleza. **Bol. Anais**. Fortaleza, 2008.

LAFLAMME, M.; SCHIFFBAUER, J.D.; NARBONNE, G.M.; BRIGGS, D.E.G. Microbial biofilms and the preservation of the Ediacara biota. **Lethaia**, v.44, p. 203-213, 2011.

LIMA, M.R. Palinologia da Formação Santana (Cretáceo do Nordeste do Brasil). II. Descrição sistemática dos esporos da subturma Zonotriteles e turma Monoletes e dos pólenes das turmas Saccites e Aletes. **Ameghiniana**, v. 14 (1-2), p. 27-63, 1979a.

LIMA, M.R. Paleontologia da Formação Santana (Cretáceo do Nordeste do Brasil). Estágio Atual de Conhecimento. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 51(3), p. 545-556, 1979b.

- LIMA, M.R. Palinologia da Formação Santana (Cretáceo do Nordeste do Brasil). III. Descrição sistemática dos pólenes da turma Plicates (subturma Costates). **Ameghiniana**, v. 17 (1), p. 15-47, 1980.
- KEY, K.H.L. Orthoptera. *In: The insects of Australia*. Victoria, Melbourne University. 1970. p. 323-346.
- MABESOONE, J.M.; TINOCO. Palaeoecology of the Aptian Santana Formation (Northeastern Brazil). **Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecology**, v. 14, p. 97-118. 1973.
- MARTILL, D.M.; HEIMHOFER, U. Stratigraphy of the Crato Formation. *In: MARTILL, D.M., BECHLY, G., LOVERIDGE, R.F. (Org.). The Crato Fossil Beds of Brazil – Window into an Ancient World*. Cambridge: University Press, 2007. p. 25-43.
- MARTILL, D.M.; LOVERIDGE, R.F., HEIMHOFER, U. Dolomite pipes in the Crato Formation fossil-lagerstätten (Lower Cretaceous, Aptian), of northeastern Brazil. **Cretaceous Research**, v. 29, p. 78-86, 2008.
- MARTINS-NETO, R.G. Sistemática dos Ensifera (Insecta, Orthopteroida) da Formação Santana, Cretáceo Inferior do nordeste do Brasil. Estudo Tecnológico, **Acta Geologica Leopoldensia**, v. 32, p. 3-162, 1991.
- MARTINS-NETO, R.G., 1998. **A new subfamily of Ensifera (Insecta, Grylloidea) from the Santana Formation (Lower Cretaceous), Araripe Basin, NE Brazil**. Proceedings of the First International Palaeoentomological Conference, Moscow 1998: 91-97.
- McNAMARA, M.E.; ORR, P.J.; KEARNS, S.L.; ALCALA, L.; ANADON, P.; PENALVER MOLLA, E. Soft tissue preservation in Miocene frogs from Libros, Spain: Insights into the genesis of decay microenvironments. **PALAIOS**, v. 24, p. 104-117, 2009.
- MENON, F.; MARTILL, D.M. Taphonomy and preservation of Crato Formation arthropods. *In: MARTILL, D.M.; BECHLY, G.; LOVERIDGE, R.F. (Org.). The Crato Fossil Beds of Brazil – Window into an Ancient World*. Cambridge: University Press, 2007. p. 79-94.
- MOURA, J.A. 1987. Biocronoestratigrafia da sequência não marinha do Cretáceo Inferior da Bacia de Campos, Brasil: Ostracodes. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PALEONTOLOGIA, X., 1987, Rio de Janeiro. Anais do X Congresso Brasileiro de Paleontologia*. Rio de Janeiro. 1987. p. 717-731.
- MUSCENTE, A.D.; HAWKINS, A.D.; XIAO, S. Fossil preservation through phosphatization and silicification in the Ediacaran Doushantuo Formation (South China): A comparative synthesis. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 434, p. 46-62, 2015.
- NARBONNE, G.M. The Ediacara Biota: Neoproterozoic origin of animals and their ecosystems. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, v. 33, p. 421-442. 2005.
- NEUMANN, V.H. **Estratigrafia, Sedimentologia, Geoquímica y Diagenesis de los Sistemas Lacustres Aptienses-Albienses de la Cuenca de Araripe Noroeste do Brasil**. Tese Doutorado, Facultat de Geologia e UB, Barcelona. 1999.

- NEUMANN, V. H. e CABRERA, L. Una Nueva Propuesta Estratigráfica para la Tectonosecuencia post-rifte de la Cuenca de Araripe, Noreste de Brasil. In: Bol. 5º Simpósio Sobre o Cretáceo do Brasil e 1º Simpósio Sobre el Cretácico de América Del Sur. Serra Negra-SP. UNESP, Rio Claro. 1999. p. 279-285
- NEUMANN, V.H.; BORREGO, A.G.; CABRERA, L.; DINO, R. The Aptian-Albian lacustrine system of the Araripe Basin, northeastern Brazil: Paleoambiental and paleoclimatic significance of the recognized paleoflora. In: LATIN-AMERICAN CONGRESS OF SEDIMENTOLOGY, 3., 2003, Belém, **Abstract Book**, Belém: IAS, 2003. p. 131-133.
- NEUVILLE, D.R.; LIGNY, D.; HENDERSON, G.S. Advances in Raman spectroscopy applied to Earth and material sciences. In: HENDERSON, G.S.; NEUVILLE, D.R.; DOWNS, R.T. (Org). **Spectroscopy methods in mineralogy and materials sciences, Reviews in mineralogy and geochemistry.**, Chantilly: Mineralogical Society of America, 2014, p. 509-541.
- ORR, P.J.; BRIGGS, D.E.G.; KEARNS, S.L. Cambrian Burgess Shale animals replicated in clay minerals. **Science**, v. 281, p. 1173-1175, 1998.
- OSÉS, G.L.; PETRI, S.; BECKER-KERBER, B.; ROMERO, G.R.; RIZZUTTO, M.A.; RODRIGUES, F.; GALANTE, D.; SILVA, T.F.; CURADO, J.F.; RANGEL, E.C.; RIBEIRO, R.P.; PACHECO, M.L.A. Deciphering the preservation of fossil insects: a case study from the Crato Member, Early Cretaceous of Brazil. **Peerj**, v. 4, p.1-28, 2016.
- PONTE, F.C.; PONTE FILHO, F.C. **Estrutura geológica e evolução tectônica da Bacia do Araripe**. Departamento Nacional de Produção Mineral, Recife. 1996.
- RAISWELL, R.; NEWTON, R.J.; BOTTRELL, S.H.; COBURN, P.M.; BRIGGS, D.E.G.; BOND, D.P.G.; POULTON, S.W. Turbidite depositional influences on the diagenesis of Beecher's Trilobite bed and the Hunsrück Slate: site of soft tissue pyritization. **American Journal of Science**, v. 308, p.105-129. 2008.
- RAND, H.M.; MANSO, V.A.V. 1984. In: Levantamento gravimétrico e magnetométrico da Bacia do Araripe. XXXIII Congresso Brasileiro de Geologia, vol. 4. **SBG**, 1984. Rio de Janeiro, p. 2011-2016
- REGALI, M.S.P, UESUGUI, N., SANTOS, A.S. Palinologia dos sedimentos Meso-Cenozoicos do Brasil. **Boletim Técnico da PETROBRÁS**, v. 17(3). p. 177-191, 1974.
- RIQUELME, F.; RUVALCABA-SIL.; J.L., ALVARADO-ORTEGA, J. Paleometry: Non-destructive analysis of fossil materials. **Bol. Soc. Geol. Mex.**, v. 61(2), p. 177-183, 2009.
- ROSSETTI D.F.; GÓES, A.M.; ARAI, M. A passagem Aptiano-Albiano na Bacia do Grajaú. In: ROSSETTI, D.F.; GÓES, A.M.; TRUCKENBRODT, W. (Org). **O Cretáceo na Bacia de São Luís-Grajaú**. Belém: Coleção Friedrich Katzer Ed., p. 101-117, 2001.
- SCHIFFBAUER, J.D.; XIAO, S.; CAI, Y.; WALLACE, A.F.; HUA, H.; HUNTER, J.; XU, H.; PENG, Y.; KAUFMAN, A.J. A unifying model for Neoproterozoic–Palaeozoic exceptional fossil preservation through pyritization and carbonaceous compression. **Nature Communications**, v. 5, p. 1-12, 2014.

SCHOPF, J.W. Microfossils of the early Achean Apex Chert: new evidence of the antiquity of life. **Science**, v. 260, p. 640-646, 1993.

SEILACHER, A.; REIF, W.E.; WESTPHAL, F. Sedimentological, ecological and temporal patterns of fossil Lagerstätten. **Philos Trans R Soc. Lond. B Biol. Sci**, v. 311, p. 5-23, 1985.

SILVA, J.H DA.; FREIRE, P.T.C.; ABAGARO, B.T.O.; SILVA, J.A.F.; SARAIVA, G.D.; LIMA, F.J de.; BARROS, O.A.; BANTIM, R.A.; SARAIVA, A.A.F.; VIANA, B.C. Spectroscopic studies of wood fossils from the Crato Formation, Cretaceous Period, **Spectrochimica Act.**, v. 115, p. 324-329, 2013.

SMALL, H. **Geologia e suprimento de água subterrânea no Piauí e parte do Ceará, Brasil**. Inspetoria de Obras contra Seccas, Fortaleza. 1913.

SPERBER, C.F. **Por que há mais espécies de grilos (Orthoptera: Grylloidea) em fragmentos florestais maiores?** Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Ecologia, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Rio Claro, 1999.

SPERBER, C.F.; VIEIRA, G.H.; MENDES, M.H. 2003. Aprimoramento da amostragem de grilos de serapilheira (Orthoptera: Gryllidae) por armadilha. **Neotropical Entomology**, v. 32, p. 733-735, 2003.

THOMANZINI, M.J.; THOMANZINI, A.P.B.W. **A fragmentação florestal e a diversidade de insetos nas florestas tropicais úmidas**. (Circular Técnica, 57). EMBRAPA Acre, Rio Branco, 2000.

TREWIN, N.H. History of research on the geology and paleontology of the Rhynie area, Aberdeenshire, Scotland. **Trans R Soc. Edimburg: Earth Sci.**, v. 94, p. 285-297, 2003.

VIANA, M.S.; NEUMANN, V.H. Membro Crato da Formação Santana, Chapada do Araripe, CE. Riquíssimo registro de fauna e flora do Cretáceo. In: SCHOBENHAUS, C., CAMPOS, D.A., QUEIROZ, E.T., WINGE, M., BERBERT-BORN, M.L.C. (Org.), **Sítios geológicos e paleontológicos do Brasil 5**. Departamento Nacional da Produção Mineral/Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais/Comissão Brasileira de Sítios Geológicos e Paleobiológicos, Brasília, 2000. p. 113–120.