

Universidade de São Paulo

Instituto de Geociências

ARTRÓPODES FÓSSEIS DO MEMBRO CRATO (FORMAÇÃO SANTANA, BACIA DO
ARARIPE, EOCRETÁCEO, NE DO BRASIL): LEVANTAMENTO TAXONÔMICO,
TAFONÔMICO E PALEOECOLÓGICO UTILIZANDO TÉCNICAS NÃO-DESTRUTIVAS

Gabriel Ladeira Osés

Orientador: Prof. Tit. Setembrino Petri

Co-orientadora: Profa. Dra. Mírian Liza Alves Forancelli Pacheco

MONOGRAFIA DO TRABALHO DE FORMATURA

(TF-13/21)

São Paulo

2013

TF
O81
GL.a
e.2

Universidade de São Paulo

Instituto de Geociências

ARTRÓPODES FÓSSEIS DO MEMBRO CRATO (FORMAÇÃO SANTANA, BACIA DO
ARARIPE, EOCRETÁCIO, NE DO BRASIL): LEVANTAMENTO TAXONÔMICO,
TAFONÔMICO E PALEOECOLÓGICO UTILIZANDO TÉCNICAS NÃO-DESTRUTIVAS

Gabriel Ladeira Osés



Orientador: Prof. Tit. Setembrino Petri

Co-orientadora: Profa. Dra. Mírian Liza Alves Forancelli Pacheco

DEDALUS - Acervo - IGC



30900031978

MONOGRAFIA DO TRABALHO DE FORMATURA

(TF-13/21)

São Paulo

2013

Universidade de São Paulo

Instituto de Geociências

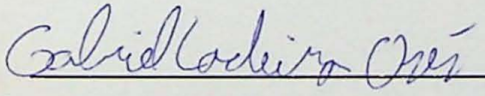
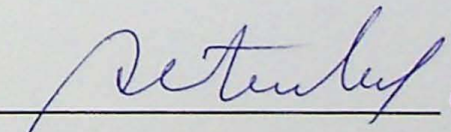
ARTRÓPODES FÓSSEIS DO MEMBRO CRATO (FORMAÇÃO SANTANA, BACIA DO
ARARIPE, EOCRETÁCEO, NE DO BRASIL): LEVANTAMENTO TAXONÔMICO,
TAFONÔMICO E PALEOECOLÓGICO UTILIZANDO TÉCNICAS NÃO-DESTRUTIVAS

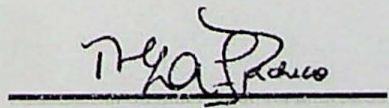
Gabriel Ladeira Osés

Orientador: Prof. Tit. Setembrino Petri

Co-orientadora: Profa. Dra. Mírian Liza Alves Forancelli Pacheco

MONOGRAFIA DO TRABALHO DE FORMATURA
(TF-13/21)

 De acordo  e
Gabriel Ladeira Osés Prof. Tit. Setembrino Petri


Profa. Dra. Mírian Liza Alves Forancelli Pacheco

São Paulo

2013

DEDICATÓRIA

Eu dedico este trabalho à minha família, aos meus professores e aos meus amigos, que sempre me divertiram e me obrigaram a pensar muito. Por fim, também dedico este trabalho a todas as pessoas curiosas, principalmente as que gostam de contar histórias, em especial, as histórias que se passaram há milhões de anos.

AGRADECIMENTOS

O aluno, o seu orientador e a sua co-orientadora gostariam de agradecer a Polícia Federal pela liberação de milhares de espécimes que se encontravam em processo judicial, o Prof. Dr. Thomas Rich Fairchild (IGc-USP) pela liberação dos fósseis da Coleção Científica do IGc-USP para pesquisa e Ivone Cardoso Gonzales (funcionária responsável pela Coleção Científica), pelo assessoramento técnico durante a análise e incorporação do material. A ajuda dada por Marcelha, Aldelanio, Lucas, Amanda, Jaqueline, Dayane, Débora e Verônica foi essencial para o suporte logístico ao trabalho realizado.

Gostaríamos de estender os nossos agradecimentos aos pós-graduandos do IGc-USP Evelyn Sanchez, Guilherme Romero e a Felipe Meira e à Prof. Dra. Juliana Moraes de Leme Basso (IGc-USP) por dicas dadas acerca das atividades realizadas. O auxílio prestado pelos técnicos em radiologia Marta Elsa Dichel, Fabiana Pereira da Silva, Carlos da Silva, Jurema Otaviano e Walter Moraes dos Santos, pelo Dr. Cláudio Campi de Castro e pela Dra. Márcia (todos do Setor de Radiologia do HU-USP), foi fundamental para a obtenção das radiografias. O colega Wilson Soares Junior contribuiu, também, com algumas dicas. O técnico Rafael Parra também contribuiu muito para as análises de MEV e de EDS.

Gostaríamos de agradecer os Drs. Fabio Rodrigues e Douglas Galante e o técnico Evandro Pereira da Silva pela ajuda oferecida durante a obtenção dos espectros de Raman, no Laboratório de Astrobiologia (Astrolab/IAG-USP). Por fim, queremos agradecer a Prof. Dra. Márcia de Almeida Rizzutto, a Dra. Suene Bernardes e a Prof. Dra. Adriana de Oliveira Delgado Silva por suas contribuições para obtenção e tratamento dos dados de XRF, assim como a todas as outras pessoas que contribuíram para este trabalho e não foram aqui mencionadas.

Sumário

	Pág.
RESUMO	5
ABSTRACT	6
1. INTRODUÇÃO	7
2. LOCALIZAÇÃO E CONTEXTO GEOLÓGICO	8
3. OBJETIVOS	12
4. TRABALHOS PRÉVIOS	12
5. MATERIAIS E MÉTODOS	14
5.1. Inventário taxonômico	14
5.2. Levantamento tafonômico	14
5.3. Imageamento por Raios-X	15
5.4. Aplicação de espectroscopia Raman	15
5.5. Aplicação de fluorescência de Raios-X	19
5.6. Aplicação de fluorescência de Raios-X em vácuo e com luz sincrotron	21
5.7. MEV e EDS	22
6. RESULTADOS	23
6.1. Inventário taxonômico	23
6.2. Imageamento por Raios-X	23
6.3. Aplicação de espectroscopia Raman	25
6.4. Aplicação de fluorescência de Raios-X	27
6.5. Aplicação de fluorescência de Raios-X em vácuo e com luz sincrotron	28
6.6. MEV e EDS	28
7. INTERPRETAÇÕES E DISCUSSÃO	31
7.1. Aplicação de espectroscopia Raman	31
7.1.1. A influência do bleaching na identificação dos minerais	31
7.1.2. Composição química dos fósseis analisados	31
7.1.3. Generalizações para as diferentes formas de preservação dos insetos do Membro Crato	33
7.2. Aplicação de fluorescência de Raios-X	34
7.3. MEV e EDS	36
7.4. Tafonomia dos artrópodes fósseis do Membro Crato	39
7.4.1. Aspectos gerais sobre o paleoambiente	39
7.4.2. Nova proposta de modelo tafonômico para a preservação dos artrópodes fósseis do Membro Crato e as suas implicações	41
8. CONCLUSÕES	46
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

Anexo I (CD)- Inventário taxonômico e levantamento tafonômico

Anexo II- Imagens das radiografias

Anexo III- Espectros Raman

Anexo IV- Fotomicrografias de MEV

RESUMO

O Membro Crato (Formação Santana, Bacia do Araripe, Eocretáceo) é considerado uma janela tafonômica, já que o paleoambiente gerador desta unidade possuía condições adequadas para a preservação excepcional de fósseis. Estes organismos, sobretudo os insetos, fornecem informações taxonômicas, evolutivas, paleoecológicas e tafonômicas. Este trabalho apresenta o inventário taxonômico de 1053 espécimes e a análise dos parâmetros tafonômicos de 855 fósseis. O estudo taxonômico foi auxiliado pela utilização de imageamento por Raios-X, para a visualização de estruturas diagnósticas encobertas por matriz. Esta contribuição também discute a aplicação inédita de técnicas não destrutivas de alta resolução, para a caracterização do material responsável pela preservação dos insetos do Membro Crato. Foram utilizadas, de forma complementar, as técnicas de espectroscopia Raman, fluorescência de Raios-X (FRX), EDS e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises de espectroscopia Raman evidenciaram a presença de diversos minerais (*e.g.* pirita, sulfato e hematita amorfa ou limonita) nos fósseis. A utilização de FRX (com equipamento portátil e em alto vácuo com aplicação de luz síncrotron) e de EDS mostraram a ocorrência de maior concentração de ferro, fósforo, cobre, zinco e sódio nos fósseis, em comparação à matriz. Este padrão é interpretado como resultante do recobrimento das carcaças dos organismos por biofilmes, que liberaram os elementos químicos citados no exoesqueleto dos insetos, contribuindo para a litificação precoce do sedimento adjacente à carcaça, do biofilme e da carapaça dos insetos. A taxa de litificação deve ter auxiliado no controle da compactação das carcaças, explicando a tridimensionalidade da maior parte dos fósseis preservados. As fotomicrografias de MEV permitiram a caracterização detalhada do exoesqueleto e da parte interna dos fósseis, ajudando a explicar a preservação excepcional dos fósseis, incluindo os tecidos moles. Os insetos fósseis do Membro Crato foram preservados por diversos processos de fossilização, principalmente, por piritização e, subordinadamente, por fosfatização.

ABSTRACT

The Crato Member (Santana Formation, Araripe Basin, Early Cretaceous) is considered a taphonomic window, since its paleoenvironment had suitable conditions for the exceptional preservation of fossils. These organisms, particularly insects, provide taxonomic, evolutionary, paleoecological and taphonomic information. This work presents the taxonomic inventory of 1053 specimens and the analysis of taphonomic parameters of 855 fossils. The taxonomic study was enhanced by X-ray imaging, for visualization of diagnostic structures concealed by the rock matrix. This contribution also presents a novel application of non-destructive and high resolution techniques for the characterization of the material responsible for the preservation of the insects. We have used, in a complementary way, the techniques of Raman spectroscopy, X-ray fluorescence (XRF), EDS and scanning electron microscopy (SEM). The analysis of Raman spectroscopy revealed the presence of several minerals (*e.g.* pyrite, sulfate and amorphous hematite or limonite) in the fossils. The application of XRF (with portable equipment and high vacuum with application of synchrotron light) and EDS indicated a higher concentration of iron, phosphorus, copper, zinc and sodium in the fossils, compared to the matrix. This pattern is interpreted as resulting from the enveloping of the carcasses by biofilms, which liberated the elements in the exoskeleton of the insects, contributing to early lithification of the sediment adjacent to the substrate, the biofilm and the carapace of the insects. The rate of lithification has contributed to control the compression of carcasses, explaining the three-dimensionality of most of the preserved fossils. The SEM photomicrographs allowed the detailed characterization of the exoskeletons and the inner part of the fossils, helping to explain their exceptional preservation, including soft tissue preservation. The fossil insects from the Crato Member were preserved by various processes, mainly by pyritization and, subordinately, by phosphatization.

1. INTRODUÇÃO

O Cretáceo marca a continuação da tendência de ocupação dos ambientes de água doce pelos insetos, cujo auge foi no Eojurássico e, conseqüentemente, o estabelecimento de complexas cadeias tróficas modernas estabelecidas em sistemas lacustres. O Cretáceo é, ainda, caracterizado pela diversificação de insetos parasitas de outros insetos (*e.g.* Hymenoptera) e de insetos sociais (*e.g.* formigas e cupins). Deste modo, no Cretáceo, houve o surgimento de muitas linhagens modernas de insetos, sendo que pelo menos metade das famílias atuais já existia nesse período (Sinichenkova & Zherikhin 1996; Labandeira & Eble 2000). Este fato também tem forte correlação com o aparecimento das primeiras angiospermas, cuja irradiação ocorreu entre 115 e 90 Ma, intensificando a coevolução inseto-planta, que se revelou fundamental para o desenvolvimento dos mecanismos de polinização e de fitofagia (Grimaldi & Engel, 2005; Martill & Bechly, 2007). O período Cretáceo também foi marcado por profundas transformações tectônicas e climáticas.

Os fósseis do Membro Crato (Formação Santana, Bacia do Araripe) são fundamentais para a compreensão dos aspectos discutidos acima, pois são mundialmente conhecidos pela elevada abundância e excepcional diversidade de artrópodes, principalmente insetos excepcionalmente preservados. Ao longo de muitos anos de pesquisa paleontológica no Membro Crato, foram encontradas e descritas mais de 200 espécies de insetos (Martill & Bechly 2007). Os insetos da Formação Santana constituem, portanto, importante fonte para estudos taxonômicos, sistemáticos, evolutivos, paleoecológicos e tafonômicos. Conseqüentemente, as pesquisas com os insetos do Membro Crato possuem caráter fortemente interdisciplinar.

O estabelecimento de inventários taxonômicos de coleções científicas é fundamental tanto para a atualização dos bancos de dados sobre diversidade biológica, como para a sistematização de pesquisas. Este trabalho apresenta o inventário taxonômico de 1053 insetos fósseis do Membro Crato, acondicionados na Coleção Científica do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (IGc-USP). A análise taxonômica foi auxiliada pelo imageamento de alguns espécimes por Raios-X, com o objetivo de documentar estruturas diagnósticas dos indivíduos.

O estudo dos processos bioestratinômicos é fundamental para melhor compreensão da paleoecologia e do paleoambiente. A presente contribuição apresenta levantamento dos parâmetros bioestratinômicos de 855 espécimes, também da coleção do IGc-USP.

Conforme discutido anteriormente, o Membro Crato consiste em janela tafonômica já que o paleoambiente gerador desta unidade possuía condições únicas, que permitiram a

preservação excepcional de fósseis, os quais representam janela para o estudo de paleoambiente do Eocretáceo de Gondwana. Apesar de terem sido explorados em trabalhos prévios (e.g. Briggs 2003; Menon & Martill 2007), os processos fossilizantes dos insetos do Membro Crato são muito pouco conhecidos. Os autores concordam que a piritização dos organismos assumiu papel central na preservação dos fósseis. Entretanto, os detalhes dos processos de fossilização nunca foram investigados. Este trabalho apresenta os resultados da utilização combinada de técnicas não destrutivas de alta resolução para o estudo da preservação dos insetos fósseis do Membro Crato. Na pesquisa, foram utilizadas as técnicas de espectroscopia Raman, fluorescência de Raios-X, EDS e MEV para caracterizar a composição das amostras. Os resultados sugerem a participação de biofilmes nos processos de fossilização e contribuem para a compreensão da preservação de tecidos moles, no interior dos insetos.

2. LOCALIZAÇÃO E CONTEXTO GEOLÓGICO

Os fósseis utilizados nesta pesquisa são provenientes do Membro Crato, Formação Santana, a mais expressiva concentração fossilífera da Bacia Sedimentar do Araripe. Esta bacia engloba porções de três estados do nordeste brasileiro: Ceará, Pernambuco e Piauí (figuras 1 e 2). A Chapada do Araripe tem direção E-W e mergulho de baixo ângulo para W (Assine 2007).

A Bacia Sedimentar do Araripe é uma bacia continental interior do tipo *rift*, como pode ser observado na Figura 1. Ela foi formada durante a abertura do Oceano Atlântico Sul, cujos estágios precoces iniciaram-se no Jurássico. Os intensos movimentos tectônicos provocaram reativamento de falhas proterozóicas, originando bacias interiores (Martill 1993; Araripe & Feijó 1994; Caixeta *et al.* 1994; Assine 2007; Martill 2007).

A Bacia Sedimentar do Araripe é constituída por duas sub-bacias: Cariri, a leste e Feira Nova, a oeste.

O Membro Crato, a unidade estratigráfica mais basal da Formação Santana, aflora somente na porção E da Bacia do Araripe (Figura 2). Os calcários lacustres desta unidade constituem bancos descontínuos, com mais de 20 metros de espessura e são lateralmente interdigitados com folhelhos esverdeados. O Membro Crato corresponderia ao Aptiano (para maiores informações ver Coimbra *et al.* 2002).

O Membro Crato é constituído por calcários (principal concentração fossilífera), intercalados em folhelhos, arenitos, siltitos e argilitos (Viana & Neumann 2000) (Figura 2), em sucessão heterolítica (clástica/carbonática). Os carbonatos podem ser divididos em seis

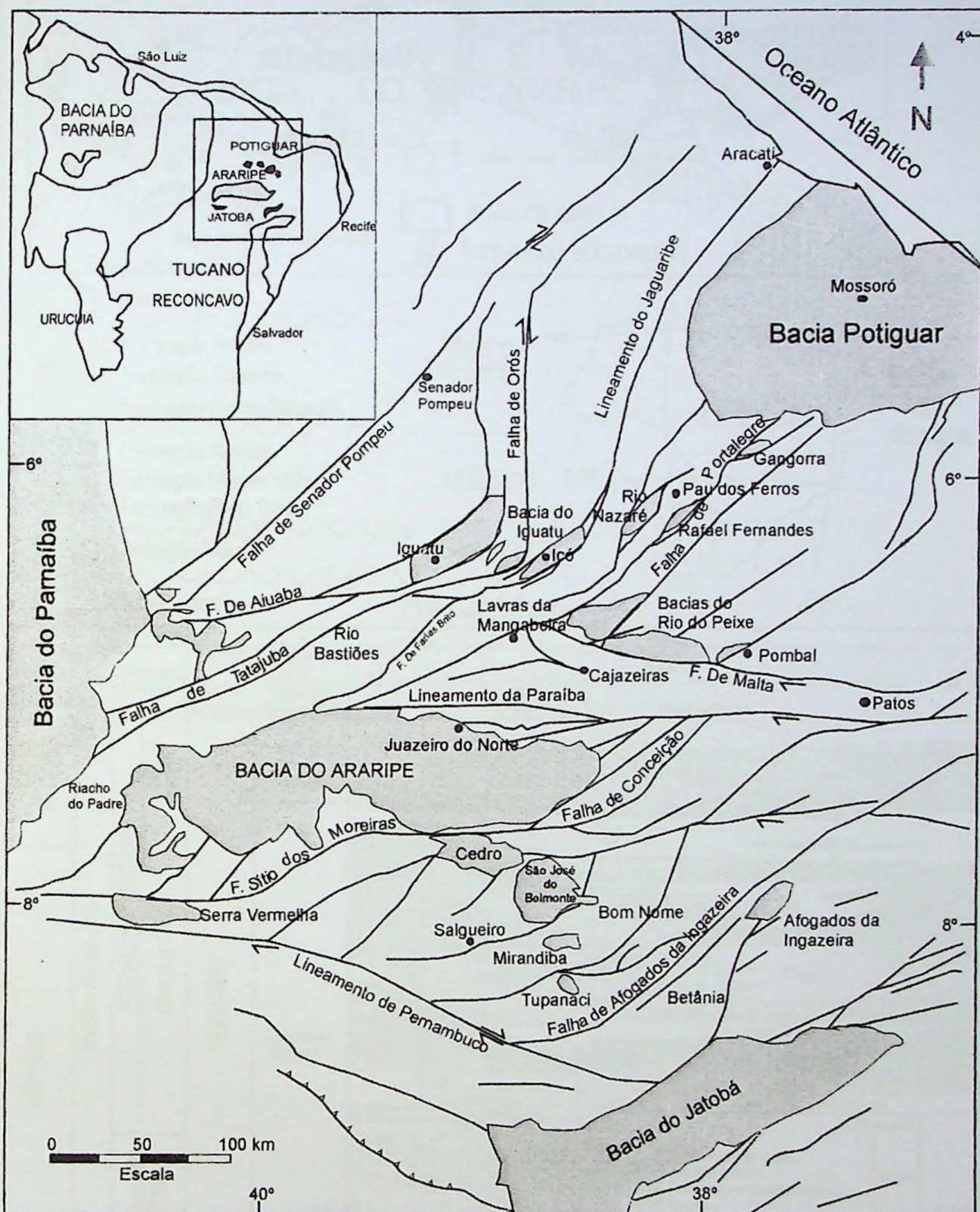


Figura 1. Mapa de localização da Bacia do Araripe no contexto tectônico regional (modificado de Ponte & Ponte-Filho 1996).

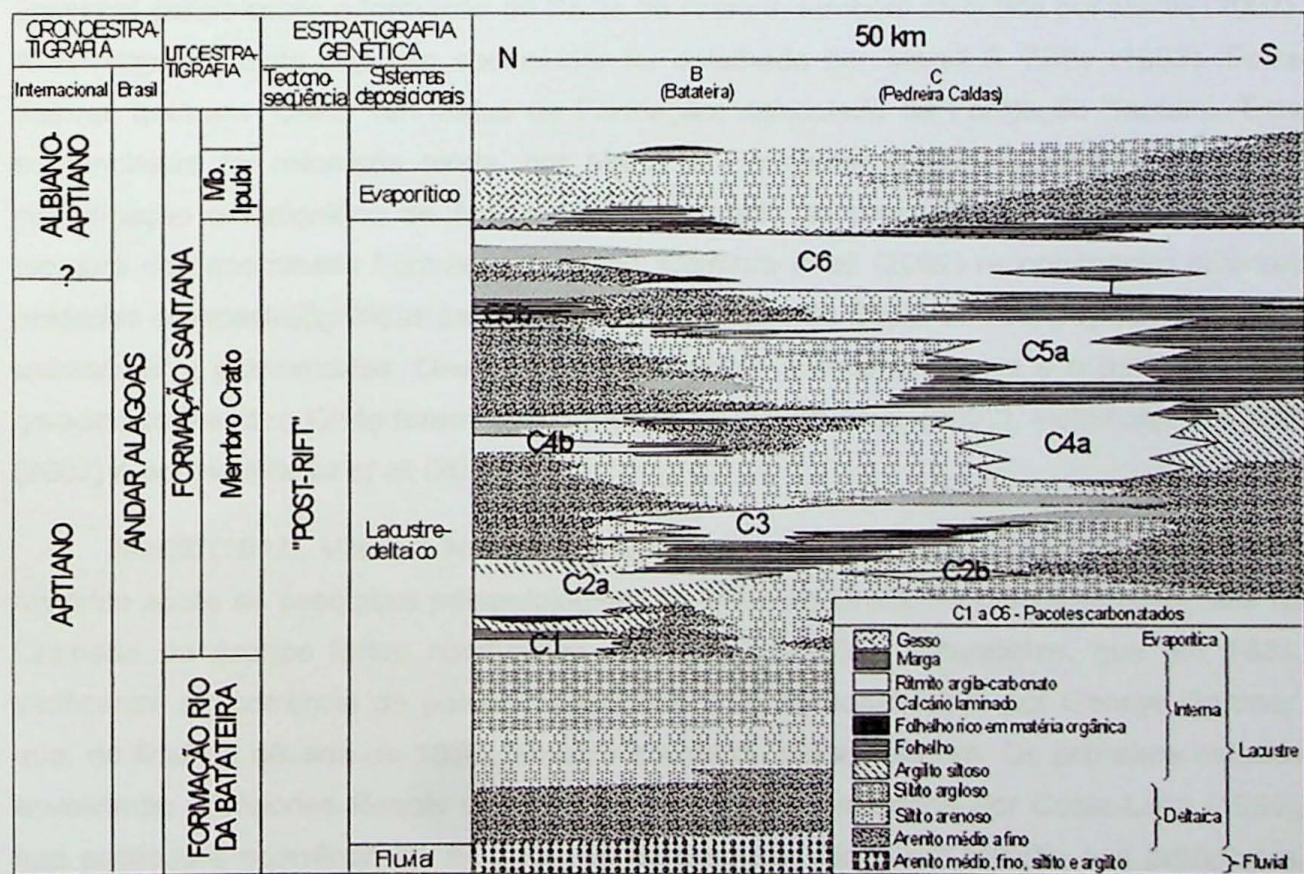
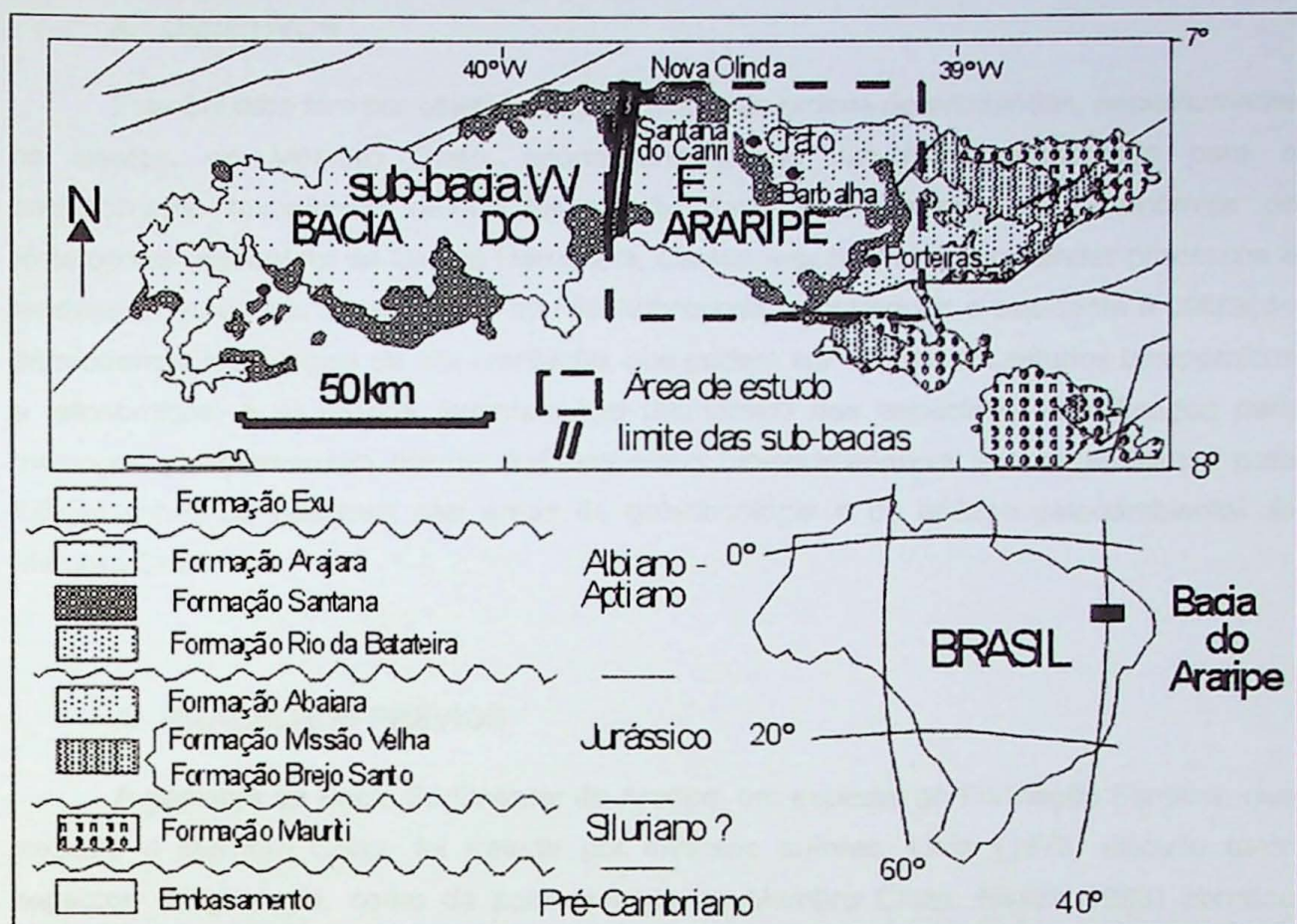


Figura 2 . Mapa geológico simplificado da Bacia Sedimentar do Araripe (figura superior). B. Coluna estratigráfica da Bacia do Araripe (figura inferior). Retirado de Viana & Neumann (2000).

3. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivos: **a)** identificar as ordens de artrópodes, especialmente os insetos, do Membro Crato, acondicionados no IGc-USP, contribuindo para o conhecimento taxonômico destes fósseis; **b)** detalhar a classificação taxonômica de Heteroptera (subordem da Ordem Hemiptera, Classe Insecta); **c)** compreender processos e tendências evolutivas relacionados ao Filo Arthropoda; **d)** introduzir o estudante à utilização de modernas tecnologias de alta resolução, que podem ser usadas em estudos taxonômicos e tafonômicos; e **e)** realizar levantamento tafonômico dos espécimes identificados para melhorar a compreensão acerca dos processos bioestratigráficos e criar subsídios para futuras linhas de pesquisa nas áreas de paleoecologia e de análise paleoambiental do Membro Crato.

4. TRABALHOS PRÉVIOS

A geologia da Bacia Sedimentar do Araripe, em especial da Formação Santana, que engloba o Membro Crato, foi tratada por diversos autores. Lima (1978) discutiu tanto aspectos da geologia, como da paleontologia do Membro Crato. Martill (1993) abordou aspectos gerais sobre a formação da Bacia do Araripe, também discutida por Martill (2007). A estratigrafia deste depósito sedimentar foi detalhada por Martill & Wilby (1993). Estes autores trataram "Crato" em *status* de Formação, dissociada da Formação Santana. Esta nomenclatura foi retomada ainda, por Martill & Heimhofer (2007). Contudo, segundo a classificação estratigráfica de Assine (2007), adotada no presente trabalho, "Crato" seria membro da denominada Formação Santana. Coimbra *et al.* (2002) reconheceram diversas unidades cronoestratigráficas jurássicas ?/eocretácicas da Bacia do Araripe, com base em ostracodes e palinórfos. Diversos aspectos sobre a sedimentologia e o paleoambiente gerador do Membro Crato foram discutidos por Neumann *et al.* (2003), Heimhofer & Martill (2007) e por Heimhofer *et al.* (2010).

Martill (1993), Viana & Neumann (2000) e Martill *et al.* (2007a) apresentaram breve histórico sobre as pesquisas paleontológicas no Membro Crato. As primeiras pesquisas na Chapada do Araripe foram conduzidas por Spix e Martius, naturalistas, que em 1823, verificaram a ocorrência de peixes fósseis nas lajes carbonáticas e por George Gardner, que, no final da década de 1830, também encontrou peixes fósseis. Os primeiros estudos envolvendo artrópodes fósseis do Membro Crato foram realizados por Costa-Lima (1950), que publicou a ocorrência de ninfa de Ephemeroptera. Ainda em relação aos artrópodes, destacam-se, também, os seguintes trabalhos: Brito (1987) continuou a discussão sobre as larvas de efemérides; Campos (1986) apresentou o primeiro registro de aracnídeos para o

Membro Crato; Martins-Neto (2005) tratou do estado da arte das pesquisas brasileiras em paleoartropodologia; Martins-Neto (1990 e 2003) expôs ampla revisão sistemática de Orthoptera; Grimaldi (1990) tratou pela primeira vez das diversas ordens de insetos de modo sistemático; Grimaldi (1991) e Martill (1993) apresentaram visão geral sobre as ordens de insetos presentes no Membro Crato; Grimaldi & Engel (2005) discutiram alguns grupos de insetos do Membro Crato no contexto evolutivo das ordens de Insecta; e, finalmente Martill *et al.* (2007b) apresentaram o trabalho mais completo sobre a paleoartropodofauna da Chapada do Araripe.

A tafonomia dos fósseis do Membro Crato foram abordados por poucos autores. Beurlen (1971) foi o primeiro autor a explorar o tema. Grimaldi (1990) estudou brevemente o processo de fossilização dos artrópodes do Membro Crato, indicando que a composição original dos fósseis teria sido substituída por goethita. Mendes (1998) realizou análise de tafonomia experimental em fósseis de baratas, o que levou à correlação entre o tempo de decomposição e a sequência de desarticulação dos indivíduos. Já Martins-Neto & Galego (2006), propuseram o conceito de tanatoetologia ou "comportamento de morte", que consiste, essencialmente, no estudo do comportamento de organismos logo antes da sua morte. Tassi & Martins-Neto (2007) estudaram a relação entre o grau de preservação de grupos de ortópteros desta unidade e o nicho ecológico que ocuparam, possibilitando o estabelecimento de distâncias relativas entre os diferentes nichos. Por fim, Menon & Martill (2007) discutira tanto prováveis processos bioestratigráficos quanto diagenéticos envolvidos na fossilização dos artrópodes em questão. Porém, nenhum estudo empírico sistemático foi realizado nos fósseis para avaliar de forma detalhada os processos de preservação dos artrópodes.

A aplicação de técnicas de Raios-X foi também abordada em algumas publicações. Grimaldi & Engel (2005) e Heads & Martins-Neto (2007) apresentaram, respectivamente, imagens de *CT scan* em 3D, de Belostomatidae (Heteroptera, Hemiptera) e de Gryllotalpidae (Orthoptera). A utilização de espectroscopia Raman, EDS e fluorescência de Raios-X no estudo da preservação dos fósseis de artrópodes do Membro Crato são pioneiras. A aplicação de MEV em fósseis é mais frequente do que estas outras técnicas, sendo que um dos exemplos mais notáveis é o presente em Grimaldi & Engel (2005), que conseguiram visualizar fibras musculares preservadas em fóssil de heteróptero do Membro Crato.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Inventário taxonômico

Apesar dos fósseis serem provenientes de afloramentos do Membro Crato, a sua procedência exata não pode ser informada, pois foram coletados ilegalmente e sem sistemática adequada por pessoas locais. Posteriormente, foram apreendidos e cedidos ao IGc-USP por órgãos de fiscalização do patrimônio fossilífero nacional. Atualmente, o material encontra-se liberado para pesquisa científica.

A identificação e a classificação dos fósseis consistiram na análise da morfologia externa dos espécimes, com o auxílio de estereomicroscópios. O procedimento foi auxiliado pelo levantamento dos caracteres diagnósticos dos grupos de insetos que ocorrem no Membro Crato, pela comparação dos fósseis com imagens disponíveis na internet e em livros especializados com os fósseis analisados e pela observação de grande diversidade de táxons atuais da Coleção Didática de Entomologia do Instituto de Biociências da USP (IB-USP).

A classificação da maioria dos fósseis foi somente até nível de ordem, com exceção dos fósseis da subordem Heteroptera (Ordem Hemiptera), que foram classificados até nível de família. Este critério foi adotado, pois o aluno planeja aprofundar estudos envolvendo os heterópteros.

5.2. Levantamento tafonômico

O levantamento dos parâmetros bioestratigráficos de 855 insetos analisados foi feito concomitantemente à identificação dos espécimes (Anexo I).

O estabelecimento dos parâmetros tafonômicos foi baseado em Martins-Neto e Gallego (2006) e em Tassi e Martins-Neto (2007), com algumas designações adicionais propostas neste relatório: tipo de preservação do fóssil; grau de articulação; grau de fragmentação; grau de compactação; posição do espécime na matriz; comprimento do corpo (em mm); largura do corpo (em mm); formato do corpo; comprimento da asa (em mm); largura da asa (em mm); formato da asa; posição das asas; e presença de filamentos algais ou bacterianos.

Houve, inicialmente, a tentativa de estabelecimento de padrões tafonômicos nas ordens inventariadas e entre as ordens. Porém, esta tentativa mostrou-se inviável já que o número de indivíduos de cada ordem ainda é limitado para estudo tafonômico aprofundado.

5.3. Imageamento por Raios-X

O imageamento por Raios-X foi realizado em cinco amostras: PF 91/3485/97, GP/1E 5235, GP/1T 1663, IPHAN (02/07) 132 e IPHAN (02/07) 107.

A aplicação sistemática de Raios-X para o imageamento de insetos fósseis do Membro Crato é pioneira no Brasil. Entretanto, o procedimento já é consagrado em pesquisas paleontológicas (e.g. Zangerl 1965; Grimaldi & Engel 2005). Esta técnica é importante para o estudo das delicadas estruturas dos fósseis já que dispensa a utilização de técnicas mecânicas e/ou químicas de preparação de amostras para expor as estruturas de interesse. Nos casos em que a exposição de algumas estruturas é indispensável, a técnica de Raios-X é importante para orientar a preparação convencional dos fósseis.

O princípio envolvido é o do contraste de densidades entre o fóssil e a matriz. No caso do Membro Crato, os fósseis de insetos são preservados por substituição por óxidos/hidróxidos de ferro (ou por incarbonização com pirita associada), que possuem densidades altas, enquanto a matriz carbonática possui menor densidade, viabilizando o contraste necessário para a visualização das estruturas. As análises tiveram como objetivos: **a)** observar alguns caracteres taxonômicos diagnósticos que estariam encobertos parcial ou totalmente pela matriz; e **b)** documentar tecidos moles possivelmente preservados no interior dos espécimes. Foram priorizadas amostras (i.e. rocha) com espessuras de no máximo 1 mm, critério fundamental para a obtenção de imagens com nível maior de detalhes.

Após testes iniciais em equipamentos de tomografia computadorizada e de mamografia do Hospital Universitário da USP (HU-USP), verificou-se resultados mais satisfatórios com o equipamento de mamografia MAMMOMAT 3000 Nova. As imagens das radiografias, assim como as fotos dos espécimes analisados por Raios-X e por outras técnicas utilizadas no presente trabalho, foram obtidas sob estereomicroscópio Zeiss acoplado a câmera digital e microcomputador PC com o *software* de edição de imagens AxioVision da Zeiss. Alguns espécimes foram fotografados em câmera digital Canon Powershot SX 110 IS e em scanner convencional.

5.4. Aplicação de espectroscopia Raman

A utilização de espectroscopia Raman em estudos tafonômicos de insetos fósseis do Membro Crato é pioneira. As análises de espectroscopia Raman foram realizadas em seis amostras: IPHAN (02/07) 132, PF (04/07) 328, GP/1T 1663, IPHAN (02/07) 126, PF 90 2-3485/97 e PF (04/07) 624.

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva de alta resolução, relacionada à determinação da composição química de materiais. Rodrigues (2010) resume a técnica nas seguintes etapas: 1- incidência de fonte de luz monocromática (*i.e. laser* de faixa específica do espectro) em uma amostra; 2- interação dos fótons da luz monocromática com as ligações moleculares do material analisado; e 3- detecção da dispersão inelástica (*i.e. variação de energia*) apresentada pelo *laser* após a interação. Consequentemente, a variação de energia sofrida pelos fótons da fonte de luz informa as características das ligações químicas (*i.e. frequência de vibração*) das moléculas do material estudado, resultando em espectros (*i.e. gráficos*) com bandas (*i.e. picos*) diagnósticas. A espectroscopia Raman é importante para pesquisas na área de Geociências (*e.g. White 2009*) já que são obtidos dados de ligações moleculares, chegando-se ao reconhecimento de minerais.

A espectroscopia Raman foi aplicada ao estudo de insetos fósseis do Membro Crato para a determinação de sua composição mineralógica. Os espécimes foram selecionados com base no grau de alteração e na eventual exposição da parte interna do corpo, de modo a serem analisadas tanto estruturas relacionadas ao exoesqueleto, como estruturas internas dos insetos.



Figura 3. Equipamento de micro-Raman utilizado nas análises.

As análises dos espécimes foram realizadas em equipamento de micro-Raman inVia Renishaw (Figura 3) acoplado a sensor CCD, no Laboratório de Astrobiologia (Astrolab), do Núcleo de Apoio à Pesquisa em Astrobiologia (NAP/Astrobio, do IAG-USP), localizado em

Valinhos, SP. Antes da realização das medidas, o equipamento foi calibrado com padrão de silício. As áreas de incidência do *laser* foram escolhidas com o auxílio de microscópio óptico acoplado ao equipamento Raman. As análises foram realizadas com o cuidado de evitar degradação das amostras, fenômeno que poderia mascarar a composição mineralógica real. Portanto, a variação da posição das bandas dos espectros foi acompanhada, durante os testes de diferentes intensidades do *laser*, em distintos intervalos de tempo e números de acumulações de aquisição de dados. Foram utilizados dois tipos de *laser* (633 nm/potência de 17 mW e 785 nm/potência de 300 mW) já que, inicialmente, apenas o *laser* de maior energia estava disponível. Posteriormente, foi feita a aquisição do *laser* de 785 nm, que apesar de gerar sinal menor (*i.e.* bandas menos intensas), está associado a fenômeno de fluorescência menos intenso.

Foi realizado *bleaching* com potência do *laser* a 100% em alguns pontos de alguns espécimes. O *bleaching* consiste na incidência de *laser* em determinado ponto da amostra durante certo intervalo de tempo, seguido pela aquisição de dados espectrais. O objetivo dessa técnica é avaliar mudanças do padrão de bandas dos espectros ao longo do tempo, pela eliminação de materiais que podem causar fluorescência e mascarar sinais de compostos importantes do objeto analisado. Após o *bleaching*, verificou-se a degradação do ponto de incidência do *laser*.

Após diversos testes, foi possível estabelecer os parâmetros mais adequados para a análise dos insetos da Bacia do Araripe (Quadro 1).

Os espectros foram tratados nos programas de construção e edição de gráficos Origin e WIRE. As edições realizadas em cada espectro também estão listadas no Quadro 1. Os espectros foram interpretados com base na comparação do padrão de bandas obtido com dados fornecidos pela literatura (*e.g.* Faria *et al.* 1997; Todd *et al.* 2003; Caldeira 2005; Gunasekaran *et al.* 2006; White 2009; Tisato *et al.* 2012) e com espectros de referência disponíveis no banco de dados *online RRUFF Project*. A interpretação seguiu três critérios: 1- padrão de intensidades relativas das bandas, ou seja, consideração da banda diagnóstica como sendo a mais intensa; 2- limite de cerca de 10 cm^{-1} para a variação de posição das bandas potencialmente correspondentes entre os espectros comparados. Esse limite de tolerância também se aplica para comparação de minerais detectados em diferentes pontos de uma amostra ou em amostras distintas; e 3- consideração da presença apenas de minerais coerentes com a assembleia mineralógica esperada para a amostra, em caso de dúvidas.

Espécime	Espectro (P=PRANCHA)		Parâmetros da análise									Edições		
			L (nm)	A (x)	TE (s)	NA	PL (%)	M (cm ⁻¹)	PB (%)	TB (min.)	CRR	T	B	S
IPHAN (02/07) 132	P I	B	633	50	1	3	5	ES/620				-	-	-
		C	633	50	10	20	5	E/100- 1200				-	-	-
		D	633	50	10	11	5	E/100- 500				-	-	-
	P II	A ^{IM?}	785	50*	10	20	0.05	E/100- 2000	100	5	-	-	-	-
		B ^{IM?}	785	50*	10	40	1	E/100- 2000	100	5	-	-	-	-
		C ^{IM?}	785	50*	10	6	0.05	E/100- 1400			-	-	-	-
		D	633	5	20	30	0.1	E/900- 1100			-	-	-	-
	P III	A	633	20	10		5	E/800- 1100				-	-	-
PF (04/07) 328	P III	C ^E	633	20	10	15	5	E/100- 500				-	-	
	P IV	A ^E	633	20	20	30	1	E/100- 1800			-	-	-	
GP/1T 1663	P IV	C ^E	633									-	-	
IPHAN (02/07) 126	P V	B ^E	633	20	10	11	1	E/100- 2000				-	-	-
PF 90/2- 3485/97	P VI	B ^{PI}	785	50*	10	20	0.05	E/100- 2000			-	-	-	
		C ^{PI}	785	50*	10	20	0.05	E/100- 2000			-	-	-	
	P VII	A ^{PI}	785	50*	10	20	0.05	E/100- 2000	100	1	-	-	-	
		B ^{PI}	785	50*	10	2	0.05	E/100- 2000	100	2		-	-	
		C ^{PI}	785	50*	10	1	0.05	E/100- 2000	100	3		-	-	-
		D ^{PI}	785	50*	10	10	0.05	E/100- 2000	100	1	-	-	-	-
	P VIII	A ^{PI}	785	50*	10	20	0.05	E/100-	100	2	-	-	-	-

								2000						
		B ^{PI}	785	50*	10	20	0.05	E/100-2000	100	2	-	-	-	-
		C ^M	785	50*	10	20	0.05	E/100-2000			-	-	-	
		D ^M	785	50*	10	20	0.05	E/100-2000			-	-	-	
PF (04/07) 624	P X	A ^{PI}	785	50*	10	16	0.05	E/100-2000			-	-	-	
		B ^{PI}	785	50*	10	16	0.05	E/100-2000			-	-	-	
		C ^{PI}	785	50*	10	22	0.5	E/100-2000	100	1	-	-	-	-
		D ^{PI}	785	50*	10	5	0.5	E/100-2000			-	-	-	
	P XI	A ^M	785	50*	10	5	0.05	E/100-2000			-	-	-	-
		B ^M	785	50*	10	5	0.05	E/100-2000			-	-	-	-
		C ^E	785	50*	10	27	0.5	E/100-2000			-	-	-	

Quadro 1. Lista dos parâmetros das análises de espectroscopia Raman e das edições realizadas nos espectros. Parâmetros da análise: tipo do *laser* (L); aumento da objetiva (A); tempo de exposição (TE); número de acumulações (NA); potência do *laser* (PL); modo de aquisição dos dados (M): estático (ES) ou estendido (E); potência do *laser* no *bleaching* (PB); tempo de *bleaching* (TB); *cosmic ray removal* (CRR). Edições: *truncate* (T); *baseline* (B); *smooth* (S). A objetiva de 50x* é do tipo LW (*long working distance*), utilizada para análise de amostras mais irregulares por possuir distância focal mais longa. Estruturas analisadas: exoesqueleto (E); parte interna (PI); matriz (M); possível tecido mole (TM).

5.5. Aplicação de fluorescência de Raios-X (XRF)

Assim como em relação à espectroscopia Raman, a aplicação da técnica de fluorescência de Raios-X em estudos tafonômicos de insetos fósseis do Membro Crato é inédita. Apesar das análises terem sido feitas em diversas amostras, apenas os resultados relativos ao espécime GP/1T 1663 são mostrados no presente trabalho, pois os demais dados ainda estão sendo tratados.

A fluorescência de Raios-X (FRX ou XRF) consiste em técnica não destrutiva aplicada na análise da composição elementar de materiais. O fenômeno de FRX ocorre da seguinte forma: 1- emissão de Raios-X por fonte primária; 2- excitação do material analisado, o que gera ionização dos átomos; e 3- emissão de radiação (Raios-X

secundários) pelo material, com energia diferente da inicial (*i.e.* fluorescência). A energia emitida pelo material analisado é diagnóstica de sua composição. A técnica em questão é largamente aplicada em análises geoquímicas.



Figura 4. Arranjo experimental de FRX.

A FRX foi utilizada para avaliar a composição elementar dos fósseis e da matriz e, conseqüentemente, possibilitar a comparação da composição e das proporções dos elementos encontrados em diferentes porções das amostras analisadas. As análises foram realizadas em equipamento de FRX portátil (Figura 4) com tubo de Raios-X AMPTEK (voltagem máxima de 40 kV, corrente máxima de 100 μ A e ânodo de prata) e detector X-123 SDD (espessura de ~ 450 μ m, área de 25 mm², janela de berílio de 0.5 mil e resolução de 140 eV a 5.9 KeV), no Instituto de Física da USP (IF-USP). Foram utilizados os seguintes parâmetros: voltagem= 30 kV; corrente= 5 μ A; *gain*= 51.999; e *t*= 100 s.

As áreas de incidência do feixe de Raios-X foram escolhidas após inspeção visual das estruturas mais apropriadas para os objetivos das análises. As medidas foram repetidas em ao menos dois pontos de cada estrutura analisada para se obter quantidade representativa de espectros. Posteriormente, os espectros obtidos foram tratados no programa Origin. Os espectros dos elementos associados às diferentes partes analisadas das amostras estão agrupados separadamente em elementos majoritários e elementos minoritários.

5.6. Aplicação de fluorescência de Raios-X em vácuo com fonte de luz síncrotron

Da mesma forma que a espectroscopia de fluorescência de Raios-X convencional, a FRX realizada em vácuo com fonte de luz síncrotron, consiste em técnica não destrutiva de alta resolução, aplicada na determinação e quantificação da composição química de amostras. Assim como foi citado nas seções correspondentes à espectroscopia Raman e à FRX, a utilização da técnica em questão para o estudo da preservação dos insetos fósseis do Membro Crato é pioneira. As análises foram realizadas em quatro amostras. Porém, apenas os resultados preliminares do espécime PF (04/07) 624 é apresentado já que o tratamento dos outros dados ainda está em andamento.

A técnica de FRX foi aplicada com os objetivos de detectar e de caracterizar o fosfato presente em algumas amostras de insetos fósseis da Bacia do Araripe. As amostras foram selecionadas em função da presença de exoesqueleto preservado e da exposição de partes internas dos fósseis. Conforme verificado em experimentos prévios realizados com outros fósseis, o estudo do fosfato pela utilização de espectroscopia Raman e por FRX convencional é complexo, em decorrência de problemas experimentais, como a impossibilidade da detecção de baixas quantidades de fósforo (Rodrigues *et al.* 2013). Portanto, o registro de apatita em espécime analisado por espectroscopia Raman é tratado de forma questionável no presente trabalho. Outro problema experimental é a necessidade da destruição do material para análises espectroscópicas (Rodrigues *et al.* 2013). A técnica em questão foi escolhida já que não é limitada pelos problemas experimentais citados, visto que não pressupõem a destruição das amostras e possui baixo limite de detecção (~10 ppm e até inferior).

Ao longo do processo de preparação das amostras, foram utilizadas luvas para evitar a contaminação do porta amostras (Figura 5). Este instrumento foi limpo com álcool isopropílico e envolto em papel alumínio, também, para evitar contaminação. Todos cuidados tomados visaram a eliminação de qualquer resíduo que poderia baixar a eficiência do vácuo da câmara de amostras (Figura 5). Em cada uma das faces do porta amostras, foi colada fita de carbono sem amostra, para servir como branco de laboratório.

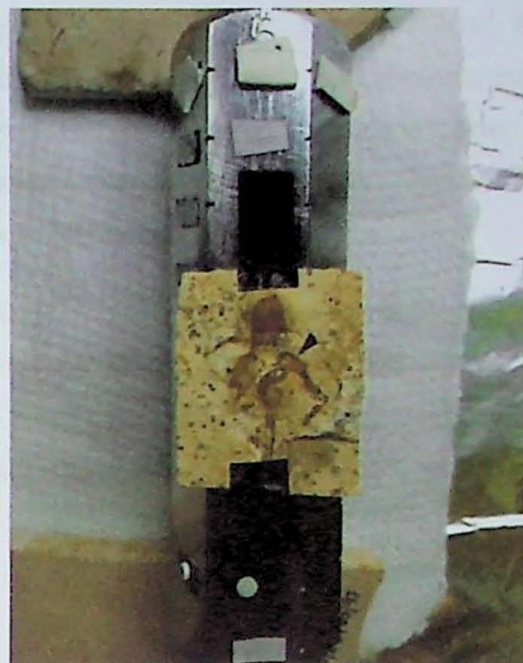
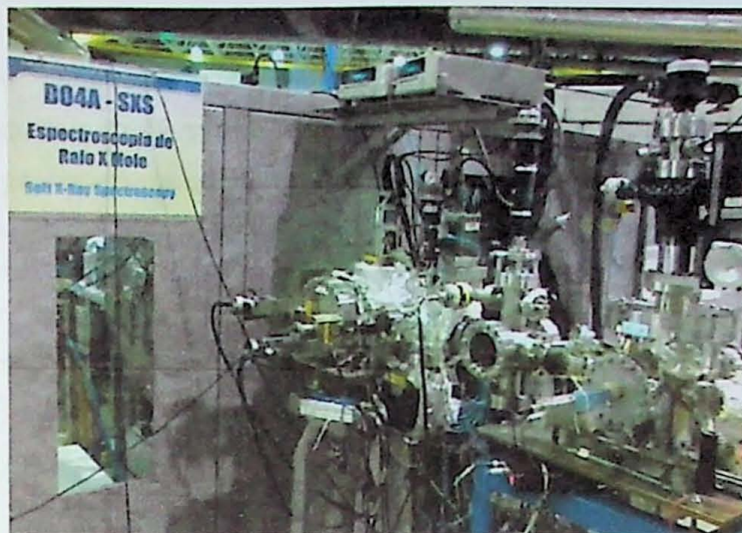


Figura 5. Linha de SXS e câmara de amostras (esquerda).
Amostra PF (04/07) 624 no porta amostras (direita).

As análises foram realizadas na linha de espectroscopia de Raio-X mole (*soft X-ray spectroscopy*, SXS) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), vinculado ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), localizado em Campinas, SP. Essa linha de luz fornece feixes intensos monocromáticos de Raios-X (10^{12} - 10^{14} ph/s), no intervalo de 900-5500 eV. Segundo o princípio discutido para a FRX, o feixe de Raios-X foi utilizado para excitar os átomos de fósforo das amostras em condições de alto vácuo para evitar influências ambientais, resultando na emissão de radiação secundária, captada por detector SSD da Amptek. Após as análises, foram construídas curvas de calibração de fosfato de cálcio de diferentes padrões para quantificar de forma absoluta a concentração de fósforo nos fósseis e em sua matriz.

5.7. MEV e EDS

Pela primeira vez foram feitas análises dos insetos do Membro Crato com microscopia eletrônica de varredura (MEV) e com espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X (*energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDS) para o estudo de sua preservação. Estas análises foram realizadas nas amostras PF (04/07) 624 e PF 90 2-3485/97.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura consiste na emissão de feixe de elétrons, que interage com os átomos de uma amostra, resultando em sinais correspondentes à topografia do material, que são captados por sensor. Esta técnica é utilizada para a geração de imagens de estruturas microscópicas em alta resolução. A técnica de EDS consiste na detecção da radiação secundária emitida pelos átomos de uma amostra após ela ter sido excitada por feixe de elétrons, prótons ou Raios-X. O EDS permite a análise da composição elementar de materiais.

A microscopia eletrônica e o EDS foram utilizados, em conjunto, para analisar, em detalhe, os minerais que compõem os insetos fósseis do Membro Crato, contribuindo para definir seus processos de fossilização. Os espécimes foram selecionados com base na presença de exoesqueleto preservado e na eventual exposição da parte interna, analisando-se, portanto, tanto estruturas relacionadas à carapaça, como estruturas internas.

As análises foram realizadas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano/CNPEM) e no Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec/ UNESP- Campus Sorocaba). Os equipamentos utilizados no LNNano e no LaPTec foram, respectivamente, um microscópio FEI Quanta 650 FEG e microscópio JEOL JSM-6010 LA.

6. RESULTADOS

6.1. Inventário taxonômico

O inventário taxonômico (Anexo I) inclui 1053 espécimes de diversas ordens de insetos. Não foi possível identificar todos os espécimes da coleção do IGc-USP.

O levantamento taxonômico mostrou que as ordens mais recorrentes são Orthoptera, Blattaria, Hemiptera e Ephemeroptera, o que está de acordo com a estimativa de Menon & Martill (2007). Em relação à ordem Hemiptera, foram analisados 35 espécimes da subordem Heteroptera, que incluíam indivíduos das famílias Belostomatidae (ninfas e adultos), Naucoridae, Hydrometridae, Notonectidae, Corixidae e Pachymerididae. Foram ainda identificados possíveis espécimes das famílias Mesoveliidae, Cydnidae e Saldidae.

6.2. Imageamento por Raios-X

As imagens das radiografias estão disponíveis no Anexo II. As pranchas e figuras listadas nesta seção correspondem a este anexo.

Os contornos e detalhes das estruturas dos fósseis ficaram mais evidentes nas radiografias em relação à análise visual dos fósseis (Pranchas 1-6). A visualização de maiores detalhes das amostras é importante para estudos sistemáticos e morfofuncionais, que exigem análise apurada das estruturas.

As radiografias dos espécimes PF 91/3485/97 (Prancha 4) e GP/1E 5235 (Prancha 5) contribuíram para a classificação taxonômica desses fósseis. Foi possível colocar o espécime PF 91/3485/97 na família Naucoridae (Heteroptera, Hemiptera) pelos fêmures anteriores bem espessados e tíbias anteriores curvilíneas, ambas as estruturas apenas parcialmente visíveis sem o auxílio dos Raios-x (Prancha 4- Figura B). O espécime GP/1E 5235 pode ser colocado na família Corixidae (Heteroptera, Hemiptera) pela presença de

pernas anteriores curtas, com tarsos 1- segmentados e em forma de “colher” ou “concha” (*i.e.* com depressão característica) e de outras características diretamente visíveis no fóssil (Prancha 5- Figura C). Como no naucorídeo, os detalhes (*e.g.* formato e ponto de inserção no tórax) da perna anterior do corixídeo não puderam ser reconhecidos sem a utilização de Raios-X.

A radiografia do espécime GP/1T 1663 (Prancha 1) revelou a presença de prováveis tecidos moles preservados no interior da cabeça e do tórax do espécime. A estrutura tubular presente no tórax aparenta ser segmentada ou anelada e possui continuidade na porção correspondente à cabeça do fóssil (Prancha 1- Figuras B, C). A radiografia do espécime IPHAN (02/07) 132 (Pranchas 2 e 3) também indicou a presença de tecidos moles, porém preservados no interior do tórax (“massa” clara disforme) e dos fêmures posteriores. As feições associadas ao tórax (Prancha 2- Figuras B, C) são semelhantes às estruturas observadas em outra radiografia de ortóptero fóssil do Membro Crato (Prancha 2- Figura D), interpretadas como sendo tecido mole, por Heads & Martins-Neto (2007). As estruturas no fêmur posterior esquerdo (Prancha 2- Figuras B, C) possuem forma de rede porosa fibrosa disposta ao longo do comprimento do apêndice e, provavelmente, correspondem a tecido muscular, o qual é bem desenvolvido nas pernas saltatórias dos Orthoptera. As estruturas documentadas no fêmur direito (Prancha 3- Figuras B, D) também podem corresponder a tecido muscular já que se dispõem ao longo do fêmur e possuem aspecto fibroso. A ocorrência de tecido muscular preservado em outros fósseis de insetos do Membro Crato já foi documentada (*e.g.* Grimaldi & Engel 2005).

O quadro abaixo (Quadro 2) lista as estruturas dos fósseis identificadas somente nas radiografias dos espécimes.

Espécime	Estruturas identificadas somente nas radiografias
GP/1T 1663	Provável tecido mole no interior da cabeça e do tórax e as peças bucais
IPHAN (02/07) 132	Provável tecido mole preservado no interior do tórax e dos fêmures posteriores; detalhes da articulação do fêmur com a tíbia posteriores; espinhos mais distais da tíbia posterior esquerda
PF 91/3485/97	Pernas anteriores
GP/1E 5235	Detalhes da perna anterior esquerda
IPHAN (02/07) 104	Pernas anteriores, partes das pernas posteriores e detalhes das articulações

Quadro 2. Estruturas identificadas somente nas radiografias.

Obs.: As pranchas dos anexos III e IV são abreviadas pela letra “P” ao longo do texto.

6.3. Aplicação de espectroscopia Raman

Os resultados obtidos com as análises de espectroscopia Raman (Anexo III) estão resumidos no Quadro 3.

Espectros (P=PRANCHA)	Minerais e elementos encontrados	Bandas dos espectros
P II. A, B	Carbono amorfo	1400-1500 cm^{-1} , ca 1600 cm^{-1} (banda G correspondente à grafita nanocristalina)
P I. B, C, D; P III. C; P VI. B ?; P X. A, D ?; P XI. C ?	Pirita	ca 425 cm^{-1} ?, ca 337 cm^{-1} , ca 374 cm^{-1}
P I. B, C, D	Enxofre	ca 215 cm^{-1} , ca 477 cm^{-1}
P I. B, C; P II. A, B; P. III A	Sulfato (não identificado)	ca 1028 cm^{-1}
P I. C, D; P II. C; P VIII. C, D; P XI. A, B	Calcita	ca 270 cm^{-1} , ca 1087 cm^{-1}
P I. C; P II. A, B	Gipsita ?	ca 621 cm^{-1} , ca 1130 cm^{-1}
P II. A, B	Anidrita ?	ca 1130 cm^{-1}
P VIII. A, B; P X. C	Hematita	ca 230 cm^{-1} , ca 245 cm^{-1} , ca 290 cm^{-1} , ca 410 cm^{-1} , ca 500 cm^{-1} , ca 610 cm^{-1} , ca 1325 cm^{-1}
P II. A, B; P IV. A, C; P V. B; P VII. C	Hematita amorfa ou limonita	Idem hematita, porém com banda extra de ca 660 cm^{-1}
P II. D	Apatita ?	ca 975 cm^{-1}

Quadro 3. Composição química dos fósseis analisados por espectroscopia Raman.

6.4. Aplicação de fluorescência de Raios-X

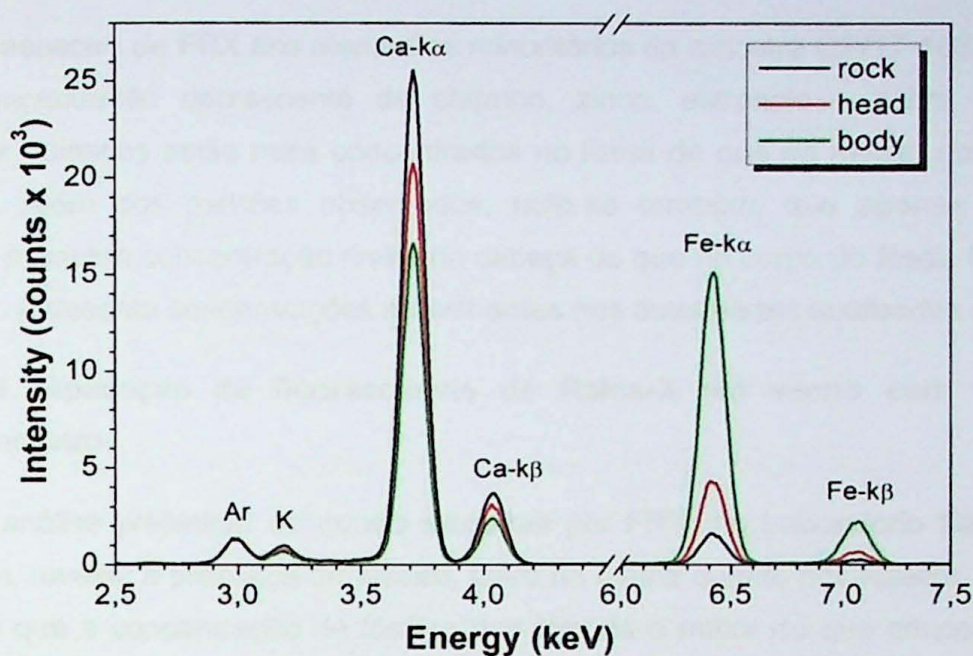


Figura 6. A. Espectro de FRX dos elementos majoritários da amostra GP/1T 1663.

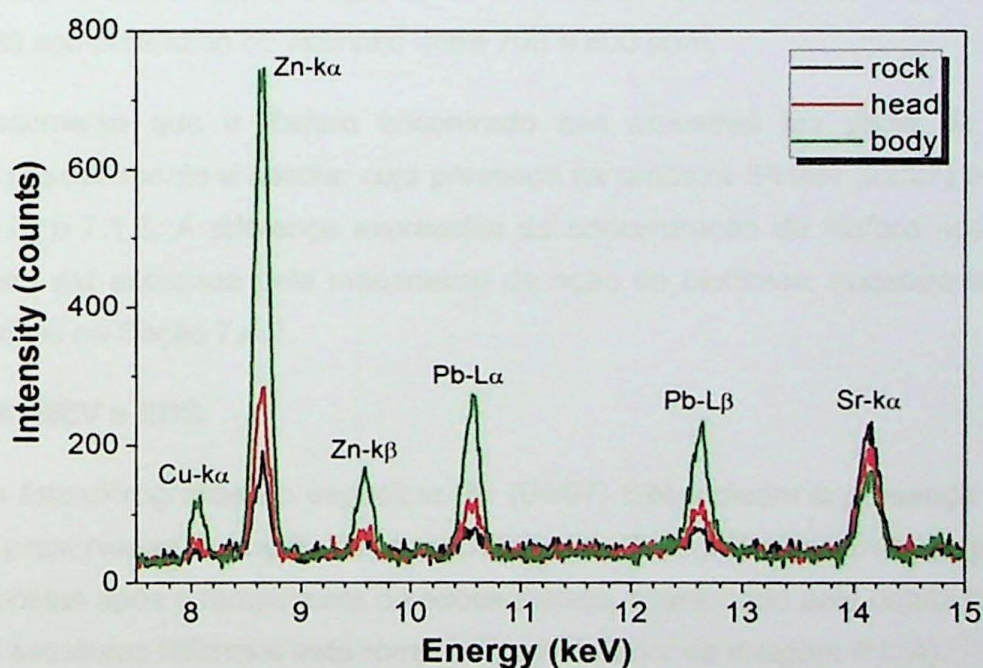


Figura 6. B. Espectro de FRX dos elementos minoritários da amostra GP/1T 1663.

O espectro de FRX correspondente aos elementos majoritários da amostra GP/1T 1663 (Figura 6. A; Anexo III- P IV. B) indica a presença, em ordem decrescente de concentração, de cálcio, ferro e potássio. A concentração de cálcio é maior na matriz do

que no fóssil. Já a concentração de ferro do fóssil é maior em comparação à da matriz. O potássio apresenta concentrações semelhantes no fóssil e na matriz.

O espectro de FRX dos elementos minoritários da amostra GP/1T 1663 (Figura 6. B) indica concentração decrescente de chumbo, zinco, estrôncio e cobre. Todos esses elementos químicos estão mais concentrados no fóssil do que na matriz, com exceção do estrôncio. Além dos padrões observados, nota-se também, que apenas o cálcio e o estrôncio possuem concentração maior na cabeça do que no corpo do fóssil. Por outro lado, o potássio apresenta concentrações semelhantes nas duas partes analisadas do espécime.

6.5. Aplicação de fluorescência de Raios-X em vácuo com fonte de luz síncrotron

A análise preliminar de quatro amostras por FRX, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, revelou a presença de fósforo, tanto na matriz quanto nos fósseis. Entretanto, foi verificado que a concentração de fósforo nos fósseis é maior do que concentração desse elemento químico na matriz carbonática. A concentração de fósforo foi quantificada na amostra PF (04/07) 624. Os dados indicam que a concentração de fosfato no fóssil está entre 50.000 e 60.000 ppm, enquanto o valor da concentração do mesmo elemento na matriz está compreendido no intervalo entre 700 e 800 ppm.

Assume-se que o fósforo encontrado nas amostras faz parte de fase mineral fosfática, possivelmente a apatita, cuja presença na amostra IPHAN (02/07) é discutida nas seções 5.6. e 7.1.3. A diferença expressiva da concentração de fósforo nos fósseis e na matriz pode ser explicada pelo mecanismo de ação de biofilmes, sugerido e discutido em mais detalhes na Seção 7.4.2.

6.6. MEV e EDS

As fotomicrografias do espécime PF (04/07) 624 indicam a presença de estruturas filiformes preservadas na região do tórax (Anexo IV- P I. A). Estas estruturas provavelmente foram expostas após o rompimento do exoesqueleto, ocasionado pela coleta do fóssil já que parte das estruturas filiformes está rompida (parte inferior da imagem P I. A).

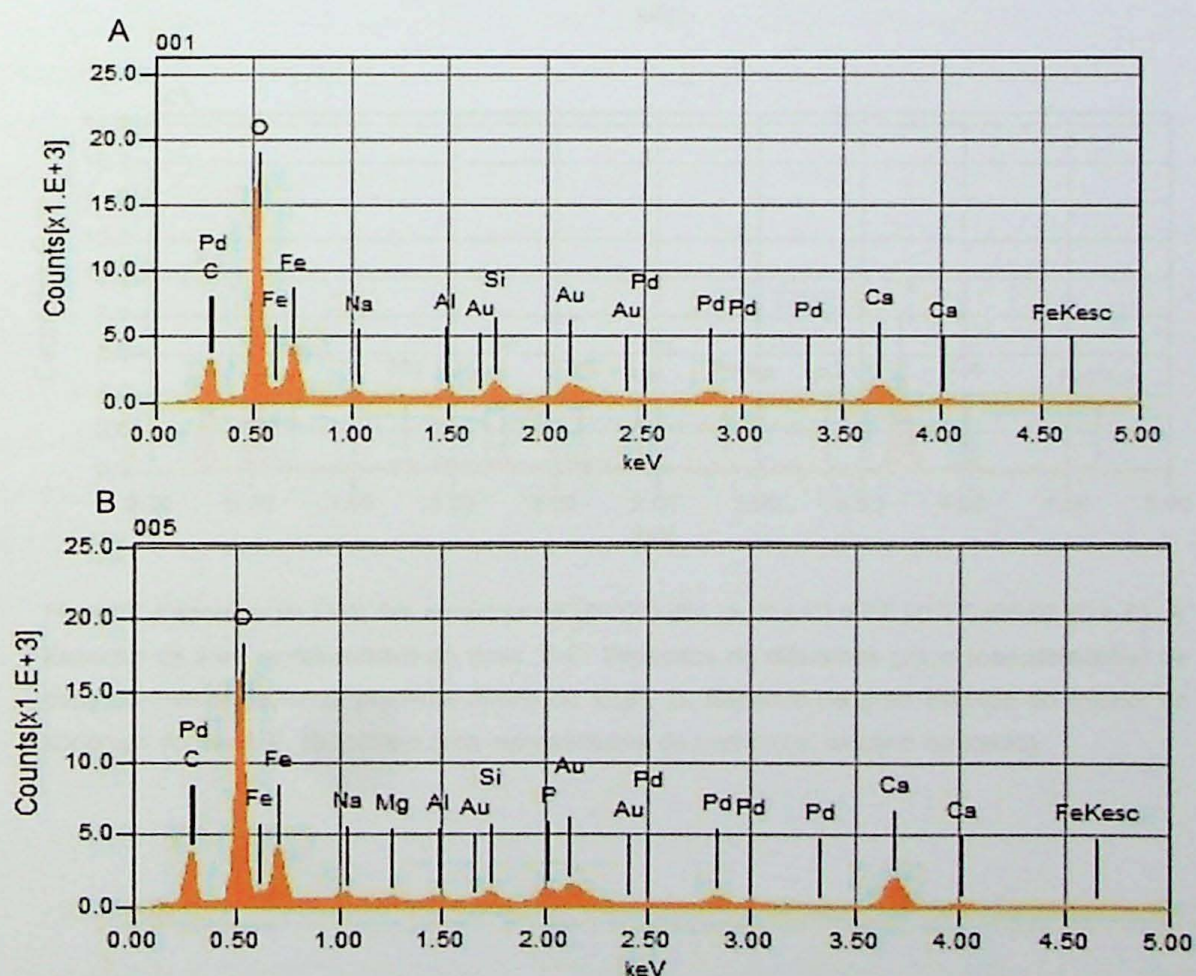
A fotomicrografia P I. B mostra que as estruturas filiformes estão cobertas por película de aspecto rugoso. Os espaços vazios entre essas estruturas são preenchidos por grãos de mineral com hábito globular, de cerca de 1 μm de diâmetro. Estes grãos também estão cobertos por película rugosa.

A imagem P II. B demonstra a diferença textural entre os minerais que constituem o exoesqueleto (EX) e a parte interna do fêmur posterior direito (PI) do espécime PF (04/07) 624. A porção preservada do exoesqueleto está organizada em camadas, estruturação

típica da quitina (Fabritius *et al.* 2001). As fotomicrografias P III. A, B e P IV. A revelam que a parte interna do fêmur não apresenta tecido mole preservado. A cavidade deixada após a decomposição dos tecidos está preenchida pelos mesmos grãos globulares registrados no tórax do fóssil. Os glóbulos possuem superfície irregular, pois aparentemente são compostos por cristais menores, de modo similar à pirita framboidal (P IV. A). Entretanto, as pequenas dimensões dos glóbulos ($\sim 1 \mu\text{m}$) sugerem pirita microframboidal. Segundo Sawlowicz (1993), também existe pirita framboidal com essas dimensões. Portanto, utilizaremos esta nomenclatura mais comum para se referir aos glóbulos. A fotomicrografia P IV. B ilustra outra porção do tórax do espécime PF (04/07) 624. A imagem mostra que o exoesqueleto é predominantemente composto por óxido de ferro.

As imagens P V. A, B revelam que o espaço vazio deixado após a decomposição das partes moles do interior do abdômen do espécime PF 90 2-3485/97 foi preenchido por pirita framboidal, da mesma forma que o fêmur do fóssil PF (04/07) 624. Entretanto, os grãos que ocupam a cavidade do abdômen estão bem mais oxidados e hidratados do que a pirita verificada no fêmur do outro espécime. A fotomicrografia P VI mostra os cristais de calcita que constituem o calcário laminado.

Os espectros de EDS abaixo (Figura 7) indicam a composição elementar de diferentes partes das amostras analisadas.



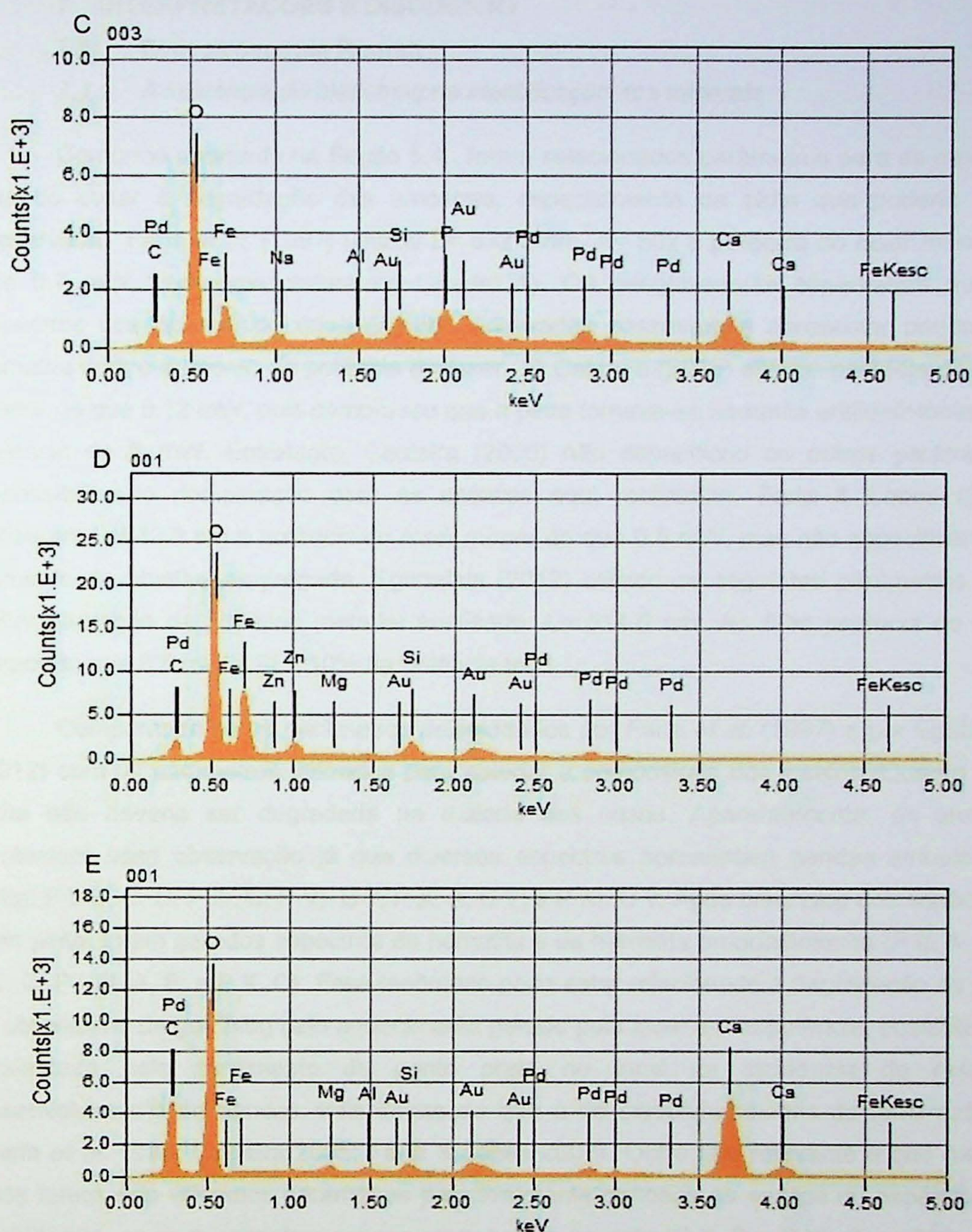


Figura 7. Espectros de EDS das amostras PF (04/07) 624 (A, B e C) e PF 90 2-3485/97 (D e E). A. Espectro de área representativa do tórax. B-C: Espectros de diferentes grãos (pseudomorfo) de pirita do interior do fêmur posterior direito do fóssil. D. Espectro de grão oxidado do interior do abdômen do fóssil. E. Espectro d área representativa da matriz (*i.e.* calcário laminado).

7. INTERPRETAÇÕES E DISCUSSÃO

7.1. Espectroscopia Raman

7.1.1. A influência do *bleaching* na identificação dos minerais

Conforme abordado na Seção 5.4., foram selecionados parâmetros para as medidas visando evitar a degradação das amostras, especialmente da pirita que poderia estar preservada. Faria *et al.* (1997) utilizou $L = 632.8$ nm, $A = 80\times$ e potência do *laser* menor do que 0.7 mW (ver nomenclatura no Quadro 1). Os pesquisadores observaram que os espectros dos óxidos/hidróxidos de ferro analisados passavam a apresentar bandas da hematita com o aumento da potência do *laser*. Já Caldeira (2005) aplicou potência do *laser* menor do que 0.12 mW, pois comprovou que a pirita tornava-se hematita artificialmente com potência de 3 mW. Entretanto, Caldeira (2005) não especificou os outros parâmetros, impossibilitando comparação com as análises aqui realizadas. Faria & Lopes (2007) utilizaram $L = 632.8$ nm e potência do *laser* menor do que 0.5 mW, mas não especificaram o aumento da objetiva empregada. Eghbalnia (2012) utilizou os seguintes parâmetros para evitar alteração da pirita no material analisado: $L = 514.5$ nm; $A = 50\times$; potência do *laser* menor do que 0.5 mW e PL = 10% da potência total.

Comparando-se os parâmetros selecionados por Faria *et al.* (1997) e por Eghbalnia (2012) com os parâmetros utilizados para estudar a composição dos insetos (Quadro 1), a pirita não deveria ser degradada na maioria dos casos. Aparentemente, as análises sustentam essa observação já que diversos espectros apresentam bandas atribuídas à pirita: P I. B, C, D; P III. C; P VI. B ?; P X. A, D ?; e P XI. C ?. Após *bleaching* dos espécimes com pirita, foram gerados espectros da hematita e da hematita amorfa/limonita (P II. A, B; P VII. C; P VIII. A, B; e P X. C). Esse fenômeno pode estar relacionado à degradação da pirita (e até mesmo da goethita) pelo aquecimento gerado pelo *laser* a alta potência, possibilidade sustentada pelo surgimento de ponto preto no local de incidência do *laser* e desenvolvimento de bandas mais largas do que a de óxidos/hidróxidos de ferro naturais (Faria *et al.* 1997; Caldeira 2005; Faria & Lopes 2007). Outro fato relevante é que mesmo após terem sido utilizados parâmetros potencialmente danosos na análise do espécime PF (04/07) 624, os seus espectros conservaram banda da pirita (P X. D e P XI. C, ca 390 cm^{-1}). O fato em questão indica, possivelmente, que a aplicação de *laser* 785 nm (potência de 300 mW) a 0.5% de potência, com objetiva de $50\times$ não gera degradação da pirita na parte interna dos insetos (P X. D). Além disso, é possível que o exoesqueleto resista mais ao *bleaching* do que a parte interna dos fósseis (P XI. C).

7.1.2. Composição química dos fósseis analisados

A ocorrência de bandas de carbono amorfo foi verificada apenas nos espectros P II. A e B, sendo que o sinal das bandas no segundo espectro, após maior tempo de *bleaching*,

é bem menor. A banda ca 1600 cm^{-1} corresponde possivelmente à banda G da grafita nanocristalina (Ferrari *et al.* 2003). Segundo estes autores, o valor de ca 1600 cm^{-1} é constante independentemente do comprimento de onda do *laser* utilizado na análise da grafita nanocristalina (Ferrari & Robertson 2001 *apud* Ferrari *et al.* 2003). O espectro Raman do carbono amorfo também possui bandas pouco intensas na faixa $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ (Ferrari & Robertson 2000), o que ocorre nos espectros P II. A, B.

Em algumas amostras, foi verificada a ocorrência de pirita. Nos espectros P I. B e C, a banda ca 425 cm^{-1} pode ser associada a esse mineral. Entretanto, há dúvidas sobre essa relação já que essa é a menos intensa das três bandas principais da pirita e o espectro P I. C indica que a banda ca 425 cm^{-1} é mais intensa do que os valores ca $337/374\text{ cm}^{-1}$, correspondentes às duas principais bandas diagnósticas da pirita. Já nos espectros P VI. B, P X. A, D e P XI. C, aparece a banda ca 390 cm^{-1} (e ca 345 cm^{-1} no espectro P VI. B), a qual também pode ser atribuída à pirita. Alternativamente, essa banda em conjunto com as demais bandas desses espectros pode representar o fenômeno de fluorescência. Contudo, considera-se na presente contribuição que há pirita nas amostras, pois a presença de óxidos/hidróxidos de ferro nos fósseis (discutida adiante) pode ser atribuída à alteração de pirita original (Noffke *et al.* 2003; Mapstone & McIlroy 2006; Menon & Martill 2007) e as análises de MEV indicaram a presença de pseudomorfos pirita framboidal no interior dos insetos, sugerindo que pirita pode ainda estar preservadas em alguns locais.

Alguns espectros obtidos indicam a presença de enxofre (P I. B, C, D) e de sulfato (P I. B, C; P II. A, B; P. III A), respectivamente caracterizados pelas bandas ca 215 cm^{-1} /ca 477 cm^{-1} e ca 1028 cm^{-1} . Há ainda evidências da ocorrência dos sulfatos de cálcio gipsita (P I. C; P II. A, B) e anidrita (P II. A, B) em algumas amostras. Apesar desses sulfatos estarem representados por bandas pouco intensas (ca 621 cm^{-1} , ca 1130 cm^{-1}), algumas de suas bandas principais correspondem às bandas da hematita ou da limonita, minerais presentes nas amostras e que podem mascarar a presença dos referidos sulfatos de cálcio.

O enxofre é produto da oxidação da pirita (Turcotte *et al.* 1993; Eghbalnia 2012). Consequentemente, a ocorrência desse elemento reforça a presença de pirita nos fósseis e indica a influência do intemperismo nas amostras. No processo de oxidação de pirita, o enxofre é formado pela oxidação de polissulfetos, possivelmente evidenciados pela banda larga em ca 477 cm^{-1} (P I. B). Após a sua formação, o enxofre passa a ser o componente predominante na superfície do material oxidado já que o ferro é oxidado no processo (Turcotte *et al.* 1993). O sulfato identificado nas amostras poderia estar disponível no paleoambiente durante os episódios de hipersalinidade.

A calcita nas amostras (P I. C, D; P II. C; P VIII. C, D; P XI. A, B) é associada às bandas ca 270 cm^{-1} e ca 1087 cm^{-1} . A ocorrência de calcita nos fósseis pode representar

contaminação da matriz carbonática ou a associação deste mineral ao organismo em decomposição, durante o processo de fossilização.

A ocorrência de hematita desordenada/amorfa ou limonita nos fósseis reforça que algumas amostras sofreram alteração intempérica (P IV. A, C; P V. B). Foi descartada a degradação de pirita induzida pelo *laser* nesses casos já que os parâmetros utilizados estão abaixo dos limites adotados por outros autores (e.g. Faria *et al.* 1997). Todos os espectros apresentam bandas largas, o que pode estar associado à estrutura amorfa dos óxi-/hidróxidos de ferro em questão (Faria & Lopes 2007). Segundo estes autores, não é possível diferenciar goethita aquecida, hematita com estrutura desordenada/amorfa (e.g. por ação intempérica) e limonita, pela aplicação de espectroscopia Raman. Portanto, os insetos fósseis analisados podem conter associação de limonita e hematita alterada ou apenas um destes minerais.

7.1.3. Generalizações para as diferentes formas de preservação dos insetos do Membro Crato

Há duas formas de preservação dos artrópodes fósseis do Membro Crato (Menon & Martill 2007): 1- incarbonização dos espécimes associada à presença de pirita disseminada; e 2- oxidação e hidratação da pirita durante o intemperismo, a qual se tornaria, essencialmente, goethita pura, $\text{FeO}(\text{OH})$ (Grimaldi & Maisey 1990). No segundo processo, o material carbonoso é degradado (oxidado). A cor da matriz dos espécimes incarbonizados passa de azul/cinza para bege, branca ou ocre (e até marrom) e a coloração dos fósseis, que originalmente é preta, se torna avermelhada ou alaranjada. Essas duas formas de fossilização envolvem a preservação de partes duras.

O tipo 1 de preservação pode ser associado ao espécime IPHAN (02/07) 132 pois a matriz possui cor cinza-azulada e o fóssil é predominantemente preto (P I. A). A composição do fóssil sustenta a classificação tafonômica já que a análise de espectroscopia Raman indica ocorrência de carbono amorfo, de pirita, de enxofre e de sulfato. A presença de carbono amorfo pode ser explicada pela preservação do processo de incarbonização. A pirita pode estar associada ao processo de piritização do organismo. Segundo a discussão sobre a pirita na seção prévia, a ocorrência de enxofre e de sulfato pode ser compreendida, respectivamente, pela oxidação do sulfeto e pelos episódios de hipersalinidade do paleoambiente. A amostra IPHAN (02/07) 132 provavelmente possui, também, apatita (P II. D), representada pela banda de $\text{ca } 975 \text{ cm}^{-1}$ e possivelmente associada à preservação de tecidos moles (e.g. Briggs 2003), os quais foram visualizados em imagens de Raios-X de algumas partes do espécime em questão.

Os espécimes PF (04/07) 328 (P III. B), PF 90 2-3485/97 (P VI. A) e PF (04/07) 624 (P IX. A, B), associados ao tipo 2 de preservação, também apresentam pirita. Essa observação indica que essas amostras não foram completamente alteradas. A existência de mais bandas diagnósticas de pirita e de enxofre no espécime IPHAN (02/07) 132 pode ser explicada pela menor alteração intempérica (e menor oxidação da pirita) sofrida pelo fóssil em relação às outras amostras analisadas. Como seria esperado, os fósseis relacionados ao tipo 2 de preservação também são os únicos com evidências da presença de hematita amorfa/limonita não induzida pela incidência de *laser*, como pode ser observado nos espectros dos espécimes PF (04/07) 328 (P IV. A), GP/1T 1663 (P IV. B, C) e IPHAN (02/07) 126 (P V. A, B).

7.2. Aplicação de fluorescência de Raios-X (FRX)

O espectro de FRX da Figura 6. A indica que os elementos majoritários da amostra GP/1T 1663 são o cálcio, o ferro e o potássio. As grandes concentrações de cálcio e de ferro podem ser compreendidas, respectivamente, pela composição calcária da matriz e pelo fato dos fósseis serem compostos, predominantemente, por pirita e por óxi-/hidróxidos de ferro. Essas observações são coerentes com os dados de espectroscopia Raman da amostra GP/1T 1663 (e.g. espectro P IV. C). O cálcio e o ferro devem ser provenientes do intemperismo de rochas ricas desses elementos (Heimhofer *et al.* 2007).

O potássio pode ser explicado pelo aporte de minerais detríticos (e.g. feldspatos) no paleolago. Análises petrográficas realizadas por Heimhofer *et al.* (2007) revelaram a ocorrência de k-feldspato, em baixas quantidades, nos calcários laminados do Membro Crato. A baixa concentração de feldspato seria explicada pelo aporte reduzido de material siliciclástico no paleolago, durante a deposição do calcário. Os minerais detríticos ficariam retidos em fácies mais proximais do paleolago durante os períodos de elevação do nível d'água e deposição do carbonato (Heimhofer *et al.* 2007). Esta hipótese é coerente com a baixa concentração de potássio encontrada na amostra GP/1T 1663 em relação aos outros elementos majoritários (Figura 6. A).

O espectro da Figura 6. B indica que os elementos minoritários da amostra GP/1T 1663 são chumbo, zinco, estrôncio e cobre. A presença desses quatro elementos nas amostras pode ser explicada, também, pelo aporte de minerais detríticos ao paleoambiente. De acordo com o que foi discutido acima, essa hipótese ajuda na compreensão das baixas concentrações desses elementos. Os elementos chumbo e zinco podem estar relacionados, respectivamente, à presença dos sulfetos galena e esfalerita, ambos presentes nos calcários laminados (Heimhofer & Martill 2007).

A maior concentração de cálcio na matriz do espécime GP/1T 1663 pode ser compreendida pela composição predominantemente calcítica do calcário laminado (Heimhofer *et al.* 2007). A ocorrência de concentração expressiva de cálcio no fóssil pode ser explicada pela presença de apatita e sulfato (e.g. gipsita e anidrita) no espécime, o que foi aparentemente verificado pelas análises de espectroscopia Raman do espécime IPHAN (02/07) 132. A concentração preferencial de ferro no fóssil se dá pelo fato dos espécimes serem compostos, predominantemente, por pirita e por óxidos-/hidróxidos de ferro.

A aparente maior concentração de cálcio e de estrôncio em medidas realizadas na cabeça do fóssil, em comparação ao corpo, pode ser explicada da seguinte forma: o diâmetro do feixe ultrapassa as dimensões da cabeça e, conseqüentemente, maior área da matriz (mais rica em Ca e Sr) é sujeita à medição do que quando a análise é feita no corpo.

A concentração mais elevada de ferro, fósforo (possivelmente evidenciado na amostra IPHAN (02/07) 132 e explicado pela descoberta de apatita após análise por espectroscopia Raman; a presença de fósforo é discutida com mais detalhes nas próximas seções), cobre, zinco e chumbo no fóssil em relação à matriz e a ocorrência de potássio e enxofre (também evidenciado pelas análises de espectroscopia Raman no espécime IPHAN (02/07) 132) associada ao espécime GP/1T 1663 podem ser compreendidas por processos relacionados à fossilização, como também pela composição original dos organismos. Apesar da ocorrência dos elementos citados poder ser potencialmente explicada pelo aporte de minerais detríticos no paleoambiente, poucos processos conhecidos fornecem explicações satisfatórias para a concentração diferencial dos referidos elementos nos fósseis em relação à matriz.

A presença e a concentração preferencial de elementos químicos, como ferro, potássio, cálcio, fósforo e enxofre em fósseis em relação ao sedimento é interpretada como sendo resultado da liberação desses elementos por biofilmes de micro-organismos que envolveram os organismos durante os estágios iniciais de sua decomposição, na eodiagênese (Toporski *et al.* 2002; Westall *et al.* 2006; Laflamme *et al.* 2011). Este processo teria contribuído para a litificação precoce do sistema formado pelo sedimento próximo ao organismo, pelo biofilme e pela carcaça em decomposição, evitando estágios mais avançados de degradação e contribuindo para a preservação excepcional (Laflamme *et al.* 2011). A atividade de biofilmes e a subsequente litificação do sedimento, do biofilme e do exoesqueleto ajudam a explicar, também, o baixo grau de compactação verificado na maior parte dos espécimes de insetos fósseis do Membro Crato. Estas ideias são mais discutidas adiante.

A maior abundância de cobre e zinco no fóssil, em relação à matriz pode refletir a composição original do espécime. Neugebauer (1986) identificou a associação preferencial

de cobre e zinco à quitina de crustáceos marinhos. Gonzalez-Davila & Millero (1990) descobriram que a adsorção de cobre não é afetada pela competição com outros metais, como o chumbo, já que o cobre possui grande afinidade pela superfície de materiais quitinosos. Bergmann *et al.* (2010) demonstraram que cobre e zinco estavam preferencialmente associados a fósfil de *Archaeopteryx*, em relação à matriz do espécime, o que refletiria parcialmente a composição original da ave fósfil.

Kan *et al.* (2013), em estudo sobre a remoção de metais pesados em ambientes contaminados, descobriram que a quitina constitui importante agente para o desenvolvimento de micro-organismos, incluindo bactérias produtoras de sulfeto e solubilizadoras de fosfato. O estudo demonstrou que todos os micro-organismos estudados facilitaram a retirada de metais pesados do sedimento (*e.g.* Cu e Zn). O fosfato solubilizado pela ação de bactérias ou por mecanismos abióticos levou à ligação de metais ao íon PO_4^{3-} , contribuindo para a formação de fosfatos mais estáveis. De modo semelhante, a quitina dos insetos e o fosfato, seguramente identificado nas amostras pela aplicação de FRX em vácuo (discutido na próxima seção), podem ter contribuído para a proliferação de micro-organismos (*e.g.* bactérias dessulfurantes, como sugerido por Menon & Martill 2007), que teriam se ligado aos metais disponíveis no sedimento (*e.g.* Cu e Zn) e acelerado o processo de litificação do sedimento adjacente às carcaças dos insetos, da própria carapaça dos organismos e do biofilme, como já discutido previamente.

A maior concentração de chumbo no fósfil pode ser explicada pela sua associação com os oxi-/hidróxidos de ferro encontrados na amostra GP/1T 1663 pela análise de espectroscopia Raman. Esta associação entre o chumbo e oxi-/hidróxidos de ferro também foi percebida por Bergmann *et al.* (2010) em suas análises.

7.3. MEV e EDS

A textura do exoesqueleto é diferente da textura da porção interna dos fósseis estudados (Anexo IV- P II. B). O interior dos insetos é preenchido por grãos (pseudomorfos) de pirita framboidal, frequentemente oxidados, com $\sim 1 \mu\text{m}$, de hábito globular e formato regular. A fotomicrografia do tórax do espécime PF 90 2-3485/97 (P IV. B) indica que o exoesqueleto do fósfil é essencialmente constituído por óxido de ferro, possivelmente resultado da oxidação de pirita. A carapaça é formada por grãos com tamanho variável (média de $\sim 2 \mu\text{m}$) com formato irregular e que formam agregados de até $\sim 20 \mu\text{m}$ (P IV. B). O grau de empacotamento dos grãos do interior dos insetos é bem superior ao grau de empacotamento dos grãos que constituem o exoesqueleto dos fósseis (*e.g.* P III. A e P IV. B). As características do material que constitui a carapaça e a porção interna dos fósseis, principalmente as pequenas dimensões dos grãos, ajudam a explicar o detalhamento e a alta fidelidade da preservação às estruturas originais dos organismos (*e.g.* P I. A e P II. B).

Este fato é especialmente perceptível em relação à preservação dos tecidos moles, estruturas delicadas cuja matéria orgânica foi, provavelmente, substituída pelos grãos de pirita framboidal.

A ocorrência de tecidos moles preservados no interior dos fósseis (e.g. Anexo IV- P I. A, B) já havia sido documentada por outros autores, inclusive pela utilização de MEV (Grimaldi & Engel 2005). Entretanto, estes autores não realizaram análise mais detalhada da composição dessas estruturas. As fotomicrografias do tórax do espécime PF (04/07) 624 revelaram a presença de estruturas filiformes, correspondentes a possíveis fibras musculares. A presença de porções preservadas de exoesqueleto ao redor de área com as estruturas filiformes, o encobrimento parcial das extremidades destas feições e o seu formato e arranjo corroboram que as estruturas em questão consistem em tecidos moles internos preservados. Da mesma forma que as estruturas filiformes (P I. B), os grãos interpretados como pseudomorfos de pirita framboidal apresentam película ao redor de sua superfície (P II. A), em alguns casos muito bem desenvolvida (P V- espécime PF 90 2-3485/97). A película observada pode ser resultado da oxidação das estruturas recobertas, as quais não são mais compostas por pirita, e sim por óxi-/hidróxidos de ferro. Consequentemente, os tecidos moles internos dos insetos do Membro Crato seriam preservados pela substituição da matéria orgânica original por pirita (conforme sugerido no parágrafo anterior), a qual sofreu oxidação durante o intemperismo. As fotomicrografias dos espécimes indicaram, também, que os espaços vazios do interior do corpo dos insetos foi preenchido por pirita framboidal (P I. B; P III. A; P V. A).

A ausência de pseudomorfos de pirita framboidal nos calcários laminados do Membro Crato e na porção externa dos fósseis e a sua presença exclusiva como mineral de preenchimento dos espaços vazios no interior dos fósseis analisados, sugere que este mineral pode ter se formado no interior dos organismos. A formação de pirita framboidal não exige a participação de micro-organismos, porém a formação de sulfeto em biofimes, por exemplo, pode levar à geração desse tipo de pirita, muito comum em sistemas ricos em matéria orgânica (Wilkin & Barnes 1997; Maclean *et al.* 2008).

O sulfato, disponível em abundância durante os episódios de hipersalinidade no paleolago, estava presente junto com íons de ferro, em fluídos no sedimento ao redor dos corpos dos insetos. Estas soluções poderiam entrar livremente nas carcaças dos organismos em decomposição. Consequentemente, a redução de sulfato e o crescimento dos grãos de pirita framboidal podem ter ocorrido em condições geoquímicas redutoras geradas no microambiente estabelecido no interior dos insetos, durante o processo de decomposição dos tecidos moles. O processo de formação dos grãos de pirita framboidal deve ter ocorrido rapidamente (indicado pelo tamanho micrométrico dos grãos),

preenchendo as cavidades das carcaças e preservando em detalhe tecidos ainda em processo de decomposição.

Diversos autores comprovaram a formação biogênica de pirita framboidal, especialmente durante a degradação de matéria orgânica. Folk (2005) propôs que estruturas esféricas nanométricas que cobriam grãos de pirita framboidal seriam nanobactérias que precipitaram o sulfeto, durante a degradação de matéria orgânica. Brock *et al.* (2006) realizaram estudo de tafonomia experimental para avaliar a formação de pirita associada à decomposição de restos vegetais. Os pesquisadores concluíram que a piritização pode ocorrer rapidamente nas condições estabelecidas pelo experimento, especialmente na presença de atividade microbiana. Os autores também concluíram que o processo talvez dependa mais da relação entre a nucleação da pirita e tecidos em decomposição, do que fatores que coordenam a formação desse mineral. Apesar das hipóteses levantadas, outros estudos mais detalhados tem que ser feitos para elucidar a formação de pirita framboidal no interior dos insetos do Membro Crato.

O processo de oxidação da pirita framboidal que ocupava as cavidades internas dos insetos e da pirita que originalmente foi precipitada na carapaça é sustentado pelos espectros de EDS, pois confirmam alta concentração de ferro e de oxigênio nos grãos globulares e no exoesqueleto (Figura 7. A-D). Esses elementos podem estar associados a algum óxido de ferro, muito provavelmente a hematita com estrutura desordenada, como demonstrado pela espectroscopia Raman. Já o espectro da matriz (Figura 7. E) indica que o elemento predominante é o cálcio, o que era esperado em função da composição calcítica do calcário. A relação ferro/cálcio nos fósseis e na matriz é consistente com os dados de FRX portátil.

Os elementos zinco, sódio, alumínio, fósforo, silício e magnésio estão em concentração bem inferior ao ferro e ao cálcio nas amostras (Figura 7). A ocorrência de zinco, sódio e fósforo nos fósseis e a ausência desses elementos na matriz podem ser explicadas pela contribuição dos biofilmes (*e.g.* Neugebauer 1986; Westall *et al.* 2006). De modo similar, a precipitação de minerais durante a redução do sulfato pela ação de bactérias dos biofilmes, pode explicar a presença de alumínio nos fósseis (Briggs 2003).

A ausência de enxofre nas regiões das amostras analisados por EDS pode ser decorrência da oxidação natural da pirita. A não detecção de enxofre pelo EDS pode ser explicada pela relação entre a escassez de pirita não afetada pela oxidação e a área pequena da região investigada pelo feixe de Raios-X. Como há poucos grãos de pirita não oxidados, é difícil que o feixe de Raios-X do EDS capte sinal da pirita. Já no caso da espectroscopia Raman, o *laser* abrange área maior das amostras, havendo maior possibilidade de detectar a presença de pirita, o que de fato ocorreu.

A ocorrência de fósforo, provavelmente na forma de apatita (Anexo III- P II. D), tanto no exoesqueleto (análise de FRX do espécime PF (04/07) 624), como na porção interna (Figura 7. B e C) do corpo dos insetos (análises de EDS e de espectroscopia Raman) sugere a ocorrência do processo de fosfatização. A solubilização do fosfato do exoesqueleto pode ter sido favorecida pela atividade de bactérias solubilizadoras de fosfato, que se proliferam em substratos quitinosos (Kan *et al.* 2003; Martínez-Delclòs *et al.* 2004). A ação desses micro-organismos seria essencial já que apenas águas continentais pobres em cálcio possuem elevadas concentrações de fosfato em solução, o que não era o caso do Membro Crato (Martínez-Delclòs *et al.* 2004). Além de contribuírem para a solubilização de fosfato, os biofilmes reduzem o pH ao redor das carcaças soterradas e em processo de decomposição, levando ao aumento da concentração de fosfato, à restrição da precipitação de calcita e à precipitação de apatita (Briggs 2003). O fósforo também pode ter sido originado pela decomposição da matéria orgânica dos insetos (Briggs 2003; Martínez-Delclòs *et al.* 2004). Segundo discutido por Briggs (2003), a preservação de tecidos moles por apatita ou calcita pode ser controlada pelas condições geoquímicas, principalmente o pH induzido pela atividade de micro-organismos decompositores. Este mecanismo deve ter ocorrido tanto ao redor do corpo dos insetos, como no interior dos organismos, pela ação de bactérias decompositoras.

7.4. Tafonomia dos artrópodes fósseis do Membro Crato

7.4.1. Aspectos gerais sobre o paleoambiente

A presença de evaporitos e a ocorrência de pólen de vegetação xerofítica no Membro Crato demonstram que o ambiente era semi-árido a árido (Martill *et al.* 2007c; Heimhofer & Martill 2007).

Análises de isótopos estáveis ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$) realizadas por Heimhofer *et al.* (2010) revelaram que o paleoambiente gerador do Membro Crato (especificamente o Membro Nova Olinda, segundo a classificação de Martill & Wilby 1993) seria correspondente a sistema lacustre estratificado, com pequeno teor de oxigênio e grande salinidade para o fundo, pouco conectado a outros corpos d'água e com condições de estagnação na base da coluna d'água. O trabalho de Heimhofer *et al.* (2010) também reforçou interpretações da presença de condições anóxicas no fundo do sistema deposicional, pois comprovou abundância de pirita nas lâminas escuras, ricas em matéria orgânica do calcário laminado. A ocorrência de galena e esfalerita no sedimento também corrobora as condições redutoras do paleoambiente (Heimhofer & Martill 2007).

O estudo isotópico de Heimhofer *et al.* (2007) indicou, também, que o caráter mais restrito da bacia evoluiria para condições mais aberta à circulação de água, durante a deposição do carbonato.

No Membro Crato não há evidências da ocorrência de fluxos de massa (exceto em uma localidade citada por Heimhofer & Martill 2007) e de retrabalhamento dos cristais de calcita, o que poderia indicar aporte terrígeno. Adicionalmente, o carbonato laminado não é predominantemente bioclástico. Martill & Wilby (1993) e Heimhofer & Martill (2007) atribuíram a origem de textura semelhante a *ripples*, com distância de 2-3 mm entre as cristas e camadas com superfícies irregulares à presença de esteiras microbianas e de biofilmes. Durante a confecção do inventário dos fósseis, notou-se que algumas amostras também apresentavam texturas semelhantes. Algumas amostras possuíam bandas de coloração esverdeada, avermelhada e amarelada, com espessura sub- a milimétrica regular ou variável, intercaladas entre si ou com bandas mais largas de carbonato. Estas feições podem estar associadas a biofilmes ou microbialitos, mas necessitam de maiores análises. Apesar das evidências apresentadas, a ocorrência de microbialitos bentônicos em larga escala nunca foi registrada, fato coerente com as características dos cristais de calcita e da ausência de evidências sedimentares da presença de esteiras microbianas (Heimhofer *et al.* 2007). Estes autores propõem que a calcita seria autóctone, hipótese discutida mais adiante.

A estratificação do ambiente deposicional em função da salinidade e do teor de oxigênio dissolvido na água sugere que o paleoambiente seria lago salino. Estes tipos de ambientes são divididos em duas zonas, a mais superior (mixolimnion) e a inferior (monimolimnion, na qual a anoxia é constante ou associada a eventos sazonais) separadas por gradiente de salinidade (Gierlowski-Kordesch, 2010; Wetzel, 2001; Loeffler, 2004 *apud* Gierlowski-Kordesch, 2010). A maior parte dos carbonatos lacustres é constituída por sedimentos de baixa granulometria (Gierlowski-Kordesch 2010), aspectos coerentes com as rochas do Membro Crato (e.g. Heimhofer *et al.* 2007).

A estratificação do sistema deposicional do Membro Crato pode ser explicada por dois fatores: 1- ausência ou ineficiência de mistura da água, fator já discutido; e/ou 2- pela provável alta taxa de produtividade primária na parte superficial do lago, fator que geraria decomposição, aumento da demanda de O₂ e anoxia em profundidade, conforme sugerido por Heimhofer & Martill (2007). Este processo condiz com o mecanismo de deposição do carbonato no paleolago proposto por Heimhofer *et al.* (2010), já que o modelo destes autores inclui presença de fitoplâncton e picoplâncton na porção superficial do corpo d'água. Estes organismos seriam responsáveis pela precipitação autigênica da calcita.

Ocasionalmente, o paleoambiente seria hipersalino, cuja ocorrência ainda não foi claramente atribuída à influência marinha. Os eventos de alta salinidade seriam gerados, provavelmente, pela dissolução de evaporitos depositados anteriormente, dada a presença de cinco tipos distintos de pseudomorfos de halita no sedimento do Membro Crato (segundo Martill *et al.* 2007c e observações realizadas durante a análise dos insetos). Heimhofer & Martill (2007) mostram que os eventos de aumento do grau de salinidade poderiam intensificar o caráter anóxico da base do paleolago. Martill *et al.* (2007c) mostra, também, que há variação do tipo de pseudomorfo concomitantemente ao desaparecimento de ostracodes, conchostráceos e de evidências de bioturbação, indicando que o ambiente lacustre tornou-se mais profundo e mais salino durante parte de sua evolução. Adicionalmente, há evidências que mostram que outras morfologias de pseudomorfos podem estar relacionadas a contextos ambientais mais rasos (e.g. borda do lago).

A preservação da laminação plano-paralela não perturbada dos calcários laminados do Membro Crato indica os seguintes fatores: deposição abaixo do nível de base de onda normal, o que exclui a influência de tempestades; profundidade superior a 50 m; e ação limitada de correntes. A conservação da laminação plano-paralela é coerente, também, com a estratificação do sistema deposicional, já que as condições anóxicas e hipersalinas do fundo do paleolago explicam a ausência de organismos bentônicos que poderiam alterar o padrão original de deposição (Glenn & Kets 1991 *apud* Gierlowski-Kordesch 2010; Heimhofer & Martill 2007).

7.4.2. Nova proposta de modelo tafonômico para a preservação dos artrópodes fósseis do Membro Crato e as suas implicações

O estudo sobre a composição dos artrópodes, em especial dos insetos fósseis da Bacia do Araripe, pela utilização de diversas técnicas complementares não destrutivas e de alta resolução, em conjunto com a comparação dos resultados obtidos com estudos realizados em outros fósseis e em organismos atuais, resultou em nova proposta de modelo tafonômico para a preservação dos artrópodes fósseis do Membro Crato. Embora a possibilidade da participação de micro-organismos na preservação excepcional dos insetos da Formação Santana ter sido sugerida por Menon & Martill (2007), estes autores não apresentaram evidências empíricas que poderiam corroborar a hipótese levantada.

Após a entrada dos corpos dos insetos no sistema deposicional, as carcaças seriam, provavelmente, logo envolvidas por micro-organismos, que evitariam maior desarticulação dos indivíduos por transporte e decomposição (Martínez-Delclòs *et al.* 2004; Menon & Martill 2007). Menon & Martill (2007) levantaram a possibilidade da existência de bactérias autotróficas Chlorobiaceae no paleolago, pois há a presença do biomarcador isorenieratano nos calcários laminados do Membro Crato. As Chlorobiaceae utilizam sulfeto de hidrogênio

e não oxigênio na fotossíntese. Porém, necessitam de luz, o que posiciona estes micro-organismos na zona fótica do paleoambiente, talvez no limite entre o mixolimnion (oxigenado e com presença de luz) e o monimolimnion (saturado em sulfeto de hidrogênio). Consequentemente, tais organismos podem ter sido responsáveis pelo envolvimento das carcaças durante o seu afundamento.

Posteriormente, as carcaças afundariam até a base do paleolago e seriam recobertas por biofilmes e soterradas pelo sedimento carbonático. A formação de biofilmes na base do paleolago pode ter sido mais localizada, restrita ao redor das carcaças em processo de decomposição. Esta hipótese pode explicar a ausência de evidências claras da abundância de esteiras microbianas no fundo do paleoambiente, apesar da existência de alguns indícios que sugerem a presença de microbialitos (Martill & Wilby 1993). O registro escasso de evidências diretas de esteiras microbianas poderia ser reflexo, também, da profundidade e, consequentemente, da baixa luminosidade, fator que afeta o ritmo de crescimento das esteiras, como sugerido por Gehling (1999) para paleoambientes do Pré-cambriano.

O desenvolvimento dos biofilmes seria acelerado pela proliferação de bactérias anaeróbias, induzida pela composição quitinosa do exoesqueleto dos insetos e/ou pela oferta de carbono presente em compostos (e.g. frutose) gerados pela decomposição da quitina (Kan *et al.* 2003). Estes autores demonstraram que, nesse processo, bactérias se ligam a metais como cobre e zinco e podem produzir sulfeto. Neugebauer (1986) e Gonzalez-Davila & Millero (1990) perceberam que o cobre e o zinco possuem grande afinidade com a superfície da quitina, fato que sustenta o mecanismo estudado por Kan *et al.* (2003). A hipótese da atuação de micro-organismos na retirada de metais pesados do sedimento e concentração desses elementos nas carcaças de insetos do Membro Crato é sustentada pelos dados geoquímicos de espectroscopia de fluorescência de Raios-X de EDS. As análises indicam maior concentração de cobre, zinco, chumbo, ferro, sódio e fósforo no fóssil analisado em comparação à matriz.

Além da contribuição para a dinâmica biogeoquímica do ambiente deposicional pela criação de microambiente ao redor dos corpos dos insetos, as bactérias protegiam os corpos dos artrópodes mortos contra danos, agindo como selante (Martínez-Delclòs *et al.* 2004). Os elementos químicos ligados ao corpo dos insetos pelo mecanismo descrito acima também contribuiriam para a proteção da carcaça.

A participação de biofilmes no processo de fossilização de insetos da Formação Santana pode ser sustentada pelo estudo de Pinheiro *et al.* (2012). Estes autores relataram a ocorrência inédita de bactérias autolíticas (*i.e.* fossilizadas no tecido que estavam decompondo), substituindo o material original de partes moles de crista de Tapejaridae

(pterossauro) do Membro Crato. Esta substituição ocorreu por meio da formação de fosfato, provavelmente apatita. Segundo os autores, o fóssil de pterossauro teria sido recoberto por biofilme, no fundo do ambiente lacustre. Entretanto, os detalhes da ultraestrutura dos tecidos não foram replicados.

As condições anóxicas do fundo do sistema deposicional gerador do Membro Crato não limitariam a atividade de bactérias anaeróbias heterotróficas (*i.e.* decompositoras, de taxa mais lenta do que as aeróbias) já que elas poderiam utilizar outros elementos químicos ou moléculas, em substituição ao oxigênio, como aceptores de elétrons em reações de redução (Briggs 2003). Menon & Martill (2007) citam, por exemplo, as bactérias *Desulfovibrium* spp, organismos que atuam neste processo. Um desses aceptores poderia ser o íon sulfato (SO_4^{2-}), disponível em solução durante os episódios de hipersalinidade, no paleolago. Há ocorrência de sulfato nos sedimentos do Membro Crato (Heimhofer & Martill 2007), fato corroborado pelas análises de espectroscopia Raman. A redução do sulfato leva à formação de sulfeto de hidrogênio e de FeS, o qual é convertido em pirita (FeS_2). Conforme indicado pelos espectros Raman, pelas fotomicrografias de MEV e pela presença de altas concentrações de ferro e oxigênio nos fósseis demonstrada pela aplicação de FRX e de EDS, ocorre pirita ou minerais resultantes de sua oxidação, nos fósseis. Consequentemente, a formação precoce de pirita autigênica (Briggs 2003; Heimhofer & Martill 2007) durante a eodiagênese contribuiu, em conjunto com os biofilmes e os outros elementos ligados à carapaça dos insetos (*i.e.* Cu, Zn e Pb), para a proteção do corpo dos organismos, bem como para a substituição da matéria orgânica original por pirita. O grau de precipitação de pirita era controlado pela quantidade de matéria orgânica no sistema biofilme/carcaça e pela taxa de difusão de sulfato no sedimento sobrejacente a esse sistema (Gehling 1999).

A ausência de organismos bioturbadores e de evidências de tempestades sugere que não ocorria revolvimento do substrato. A combinação desses fatores, em conjunto com a natureza micrítica do calcário laminado, a presença de cimentação bem desenvolvida e a baixa porosidade dessa rocha (Heimhofer *et al.* 2007), intensificava as condições anóxicas do substrato, evitando percolação de H_2O , o que permitiria a precipitação da pirita. Consequentemente, não haveria a necessidade da presença de esteiras microbianas recobrimo a interface água-sedimento para explicar o controle da difusão de gases e fluídos ao longo do substrato, ao contrário do exigido por Gehling (1999) para a preservação de fósseis da fauna de Ediacara. Entretanto, o fundo do paleolago deveria passar por episódios, possivelmente sazonais, de estabelecimento de condições mais oxigenadas, dado que a precipitação de ferro, sob a forma de Fe^{3+} ocorre em presença de O_2 . Já a precipitação de pirita se dá pela formação de íons Fe^{2+} e pela redução de sulfato, em

condições redutoras. Portanto, as condições geoquímicas do fundo do paleoambiente sofreriam variação, talvez sazonal.

O cimento do calcário e a baixa porosidade da rocha poderiam limitar a difusão de sulfato e de outros íons ao longo do sedimento e restringir o acúmulo de quantidade suficiente desses componentes ao redor das carcaças. Consequentemente, a litificação do sistema formado pelo sedimento, pelo biofilme e pela carapaça seria mais lenta, possibilitando certo grau de compactação observado em alguns espécimes. Ainda assim, a preservação de grande parte dos espécimes seria excepcional, em muitos casos resultando em espécimes preservados tridimensionalmente. Este fato pode ser sustentado pelos seguintes fatores: relativa resistência das carcaças à compactação, o que poderia durar dias a semanas, de modo semelhante ao proposto por Gehling (1999) para *Dickinsonia*; a decomposição realizada por micro-organismos anaeróbios apresenta taxa mais lenta do que o processo em presença de O₂ (Briggs 2003), contribuindo para o retardamento do colapso das carcaças por compactação; e as condições anóxicas e hipersalinas do paleoambiente inibiriam a atividade de necrófagos (Menon & Martill 2007), que poderiam reduzir a resistência da carapaça à compressão.

Segundo o modelo assumido por Gehling (1999) para o Ediacarano, os biofilmes apenas recobriam o “topo” do corpo de organismos ediacaranos, explicando o colapso da parte inferior por compactação após a decomposição total das carcaças. Já o modelo de preservação proposto para os insetos do Membro Crato pressupõem que toda a carapaça era envolvida por biofilme e, consequentemente, litificada em conjunto com o biofilme e o sedimento ao redor. Consequentemente, dados os fatores que contribuíam para a resistência das carcaças à compactação (parágrafo anterior) e a proposição de que o corpo dos insetos era envolto por biofilme, na maioria dos casos, não haveria colapso da parte inferior dos corpos. Portanto, o relativo grau de compactação verificado em alguns insetos pode ser explicado pelos seguintes mecanismos: decomposição prévia ao soterramento final, reduzindo a resistência à compressão; soterramento temporário próximo às bordas do paleolago, sem recobrimento das carcaças por biofilmes, seguido por compactação e subsequente redeposição do corpo no fundo do paleolago; e/ou a variação sazonal das taxas de deposição do carbonato, que levariam a diferenças na espessura do sedimento sobreposto aos fósseis, gerando esforços compressivos diferentes sobre as carcaças. As taxas de difusão de íons e de litificação do sedimento ao redor dos biofilmes, dos biofilmes e dos insetos seriam diferenciadas, o que ajuda a explicar os diferentes graus de compactação observados nos fósseis.

Análises realizadas com MEV (e.g. Grimaldi & Engel 2005; Anexo IV- P I. A, B) e com imageamento por Raios-X (e.g. Heads & Martins-Neto 2007; imagens mostradas no

presente trabalho) evidenciaram a preservação de tecidos moles no interior dos insetos do Membro Crato. Os tecidos menos lábeis teriam resistido mais à decomposição. Por outro lado, os tecidos mais frágeis eram degradados, gerando espaços, posteriormente preenchidos por pirita framboidal, formada no interior dos insetos, e por apatita. Os tecidos que ainda estavam presentes no interior dos corpos seriam, provavelmente, substituídos por pirita e por apatita, interrompendo o processo de decomposição, hipótese que ainda deve ser mais trabalhada. As partes moles dos insetos do Membro Crato seriam preservadas, portanto, pela associação dos processos de piritização e fosfatização (ver discussão anterior), de modo distinto ao proposto por Pinheiro *et al.* (2012) para o tecido mole de crista de pterossauro do Membro Crato. Já nos casos em que os tecidos haviam sido totalmente decompostos, a pirita apenas preenchia o interior dos insetos (*e.g.* espécimes PF (04/07) 624 e PF 90 2-3485/97).

Os minerais que ocuparam a parte interna dos insetos nos insetos e mineralizaram os tecidos contribuiriam para o aumento do grau de resistência das carcaças à compactação. A relação entre a preservação de tecidos moles e a tridimensionalidade dos fósseis pode ser embasada pela recorrência de tecidos moles em fósseis com baixo ou nenhum grau de compactação (*e.g.* Anexo II). Em última análise, os fatores que influenciariam a taxa de difusão de íons através do sedimento e a litificação do sistema sedimento/biofilme/carapaça também controlariam a disponibilidade e, conseqüentemente, o aporte desses íons no interior dos organismos, limitando ou facilitando a preservação de tecidos moles e a compactação dos fósseis.

Além dos mecanismos de preservação proposto no presente trabalho, a preservação excepcional dos artrópodes fósseis do Membro Crato foi facilitada pelas condições anóxicas e hipersalinas da porção mais profunda do sistema deposicional já que impossibilitaram a ação de macro-organismos bentônicos bioturbadores e necrófagos (Menon & Martill, 2007). A ausência desses organismos e de animais que se alimentavam de esteiras microbianas também contribuiria para o desenvolvimento e manutenção da integridade dos biofilmes. Da mesma forma, atualmente, os microbialitos (*e.g.* estromatólitos) estão praticamente restritos a locais com condições ambientais extremas, que impedem a proliferação de organismos que limitam o desenvolvimento de esteiras microbianas (Gehling 1999).

Posteriormente, o exoesqueleto e a porção interna dos insetos foram alterados durante o intemperismo, resultando na coloração alaranjada ou amarelada característica dos óxi-hidróxidos gerados pela oxidação da pirita (Menon & Martill 2007). No processo de alteração, foram formados pseudomorfos de óxidos de ferro de grãos de pirita framboidal, pois análises de EDS demonstram ausência de enxofre nesses grãos. As fotomicrografias

de MEV revelam que os pseudomorfos possuem cobertura desenvolvida no processo de oxidação. Esta película impede a visualização dos cristais que constituem os pseudomorfos.

8. CONCLUSÕES

As seguintes conclusões podem ser formuladas:

1) A análise inédita de insetos fósseis do Membro Crato pela utilização de técnicas não destrutivas e de alta resolução sugere que os fósseis foram preservados por diversos processos distintos que atuaram tanto na parte externa das carcaças, como no interior dos corpos dos insetos.

2) A aplicação das técnicas de FRX portátil, de FRX em alto vácuo com luz síncrotron e de EDS revelou que alguns elementos químicos (e.g. ferro, fósforo, cobre, zinco e sódio) estão em maior concentração nos fósseis do que na matriz carbonática. Este padrão pode ser explicado pela atividade de micro-organismos organizados em biofilmes, que recobririam os corpos dos insetos em processo de decomposição desde a sua entrada no paleolago, retardando a degradação das carcaças. Os biofilmes seriam responsáveis pela liberação de minerais constituídos pelos elementos citados (alguns identificados por espectroscopia Raman), no exoesqueleto dos insetos. O principal mineral que constitui os fósseis é a pirita, precipitada pela redução do sulfato pela ação de bactérias dessulfurantes. A formação precoce de minerais contribuiria para a litificação do sedimento adjacente aos corpos, do biofilme e do exoesqueleto dos insetos, evitando maior degradação das carcaças.

3) Os controles sedimentológicos (e.g. grau de cimentação e de porosidade do calcário laminado) da difusão de íons e, conseqüentemente, da taxa de litificação do sistema sedimento/biofilme/carcaça influenciariam o grau de compactação dos fósseis, principalmente pela precipitação de pirita.

4) As fotomicrografias e as análises de EDS mostraram que o exoesqueleto dos fósseis é constituído por grãos de óxido de ferro sem forma definida, com $\sim 2 \mu\text{m}$ e por agregados com cerca de $20 \mu\text{m}$. Já a parte interna dos insetos é preenchida por pseudomorfos de pirita framboidal de, aproximadamente, $1 \mu\text{m}$ de diâmetro. As características do material que constitui os fósseis, principalmente os pseudomorfos de pirita framboidal, que apresentam pequenas dimensões e são bem empacotados, ajuda a explicar a alta fidelidade e detalhamento da preservação dos fósseis.

5) As fotomicrografias de MEV e as imagens de Raios-X apresentadas neste trabalho e publicadas por outros autores comprovam a existência de tecidos moles preservados no interior de insetos da Formação Santana. As fotomicrografias do interior dos fósseis sugerem que os espaços vazios gerados após a decomposição parcial dos tecidos

moles foram preenchidos por pirita framboidal. A formação de película ao redor de possíveis fibras musculares preservadas sugere que os tecidos moles teriam sido substituídos pela pirita framboidal, cuja oxidação também gera cobertura de óxido de ferro, como demonstrado pelo EDS. Os tecidos mineralizados contribuiriam para evitar a compactação dos fósseis.

6) O fato de que até o presente momento pseudomorfos de pirita framboidal foram encontrados somente no interior dos fósseis indica que essa forma de pirita pode ter se formado sob condições redutoras, no interior das carcaças em decomposição.

7) A maior concentração de fosfato nos fósseis, em comparação à matriz sugere a ocorrência do processo de fosfatização, de modo complementar à piritização.

8) O exoesqueleto e a porção interna dos insetos foram alterados durante o intemperismo, resultando na coloração alaranjada ou amarelada característica dos óxi-hidróxidos gerados pela oxidação da pirita e na formação de pseudomorfos de pirita framboidal.

O modelo proposto no presente trabalho possui importantes implicações tafonômicas e paleoecológicas, pois relaciona evidências geoquímicas à paleoecologia microbiana que se estabelecia ao redor e, provavelmente também no interior de insetos em decomposição, em paleolago do Eocretáceo. A interação dos micro-organismos com o sedimento ao seu redor e com a carcaça dos insetos em processo de decomposição propiciou a preservação excepcional de fósseis (incluindo tecidos moles), em um dos mais notáveis *Konservat-Lagerstätten* conhecidos.

Apesar das técnicas empregadas no presente trabalho terem contribuído para a geração de modelo de fossilização dos insetos da Bacia do Araripe, são necessários ensaios de tafonomia experimental e estudos petrográficos detalhados dos fósseis para melhor compreensão dos processos diagenéticos que influenciaram os processos de fossilização.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Araripe P.T. & Feijó F.J. 1994. *Bacia Potiguar*. Petrobras, Boletim de Geociências da Petrobras, 8(1), p.: 127-142.

Assine M.L. 2007. *Bacia do Araripe*. Petrobras, Boletim de Geociências da Petrobras, 15 (2), p.: 371-389.

Bergmann U., Morton R.W, Manning P.L., Sellers W.I., Farrar S., Huntley K.G., Wogelius R.A., Larson P. 2010. Archaeopteryx feathers and bone chemistry fully revealed via synchrotron imaging. *Proceedings of the National Academy of Science*, **107** (20): 9060-9065.

- Beurlen K. 1971. As condições ecológicas e faciológicas da Formação Santana na Chapada do Araripe (Nordeste do Brasil). *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **43**: 411-415.
- Briggs, D. 2003. The role of decay and mineralization in the preservation of soft-bodied fossils. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **31**: 275-301.
- Brito, I.M. 1987. Nota preliminar sobre uma nova efêmera do Cretáceo do Ceará (Insecta Ephemeroptera). In: SBP, X Congresso Brasileiro Paleontologia, *Anais*, p.: 593-597.
- Brock F., Parkes R.J., Briggs D.E.G. 2006. Experimental pyrite formation associated with decay of plant material. *Palaios*, **21**: 499-506.
- Caixeta J.M., Bueno, G., Magnavita, L.P., Feijo, F.J. 1994. *Bacias do Recôncavo, Tucano e Jatobá*. Petrobras, Boletim de Geociências da Petrobras, 8(1), p.: 163-172.
- Caldeira, C.L. 2005. Investigation of pyrite oxidation in alkaline solutions by thermodynamic modeling and analyses by X-ray diffraction, infrared and Raman spectroscopy. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, 132 p.
- Campos, D.R.B. 1986. Primeiro registro fóssil de Scorpionidae na Chapada do Araripe (Cretáceo Inferior), Brasil. *Anais Academia brasileira de Ciências*, **58**: 135-137.
- Coimbra J.C., Arai M., Carreño A.L. 2002. Biostratigraphy of Lower Cretaceous microfossils from the Araripe basin, northeastern Brazil. *Geobios*, **35** (6): 687-698.
- Costa Lima, A. da. 1950. Ninfa de efemerideo fóssil do Ceará. *Anais Academia brasileira de Ciências*, **22**: 419-420.
- Eghbalnia M. 2012. Electrochemical and Raman Investigation of Pyrite and Chalcopyrite Oxidation. PhD Thesis, The University of British Columbia, 220 p.
- Fabritius H., Sachs C., Raabe D., Nikolov S., Friák M., Neugebauer J. 2011. Chitin in the exoskeletons of Arthropoda: From ancient design to novel materials Science. *Topics in Geobiology*, **34**: 35-60.
- Faria D.L.A. & Lopes F.N. 2007. Heated goethite and natural hematite: can Raman spectroscopy be used to differentiate them? *Vibrational Spectroscopy*, **45**: 117-121.
- Faria D.L.A., Silva S.V., Oliveira M.T. 1997. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy*, **28**: 873-878.
- Ferrari A.C. & Robertson, J. 2001. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamond like carbon. *Physical Review B*, **64**: 075414.

- Ferrari A.C., Rodil S.E., Robertson J. 2003. Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides. *Physical Review B*, **67**: 155306.
- Folk L.F. 2005. Nannobacteria and the formation of framboidal pyrite: Textural evidence. *Journal of Earth System Science*, **114** (3): 369-374.
- Gehling J.G. 1999. Microbial mats in Terminal Proterozoic siliciclastics: ediacaran death masks. *Palaios Research Reports*, **14**: 40-57.
- Gierlowski-Kordesch E.H. 2010. Lacustrine Carbonates. In: A.M. Alonso-Zarza & L.H. Tanner L.H. (eds.) *Carbonates in Continental Settings: Facies, Environments and Processes*, Elsevier, Oxford, Cap. 1, p.: 1-101.
- Glenn C.R. & Kelts K. 1991. Sedimentary rhythms in lake deposits. In: G. Einsele, W. Ricken, A. Seilacher (eds.) *Cycles and Events in Stratigraphy*, Springer-Verlag, New York, p.: 188-221.
- Gonzalez-Davila M., Millero F.J. 1990. The adsorption of copper to chitin in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**: 761-768.
- Grimaldi D. (Ed.) 1990. *Insects from the Santana Formation, Lower Cretaceous, of Brazil*, New York. Bulletin of the AMNH, New York, 191 pp.
- Grimaldi D. 1991. The Santana Formation Insects. In: J.G. Maisey (ed.) *Santana fossils: an illustrated atlas*. T.F.H. Publications, Neptune City, p.: 379-406.
- Grimaldi M. & Engel M.S. 2005. *Evolution of the Insects*. Cambridge University Press, New York, 772 p.
- Grimaldi D. & Maisey J. 1990. Introduction. In: D. Grimaldi (ed.) *Insects from the Santana Formation, Lower Cretaceous, of Brazil*, Bulletin of the AMNH, New York, p.: 1-15.
- Gunasekaran S., Anbalagan G., Pandi S. 2006. Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure. *Journal of Raman Spectroscopy*, **37**: 892-899.
- Heads S.W. & Martins-Neto R.G. 2007. Orthopterida: grasshoppers. Crickets, locusts and stick. In: D.M. Martill, G. Bechly, R. Loveridge (eds.) *The Crato Fossil Beds of Brazil: Window to an Ancient World*. Cambridge University Press, New York, Cap. 11.11, p.: 265-283.
- Heimhofer U. & Martill D.M. 2007. The Sedimentology and Depositional Environment of the Crato Formation. In: D.M. Martill, G. Bechly, R. Loveridge (eds.) *The Crato Fossil Beds of Brazil: Window to an Ancient World*, Cambridge University Press, New York, Cap. 4, p.: 44-62.

- 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.
- Kan J., Obratzsova A., Wang Y., Leather J., Scheckel K.G., Nealson K.H., Meriah Arias-Thode Y. 2013. Apatite and chitin amendments promote microbial activity and augment metal removal in marine sediments. *Open Journal of Metal*, **3**: 51-61.
- Labandeira C. & Eble G.J. (em preparação). The Fossil Record of Insect Diversity and Disparity. To appear in: J. Anderson (Ed.). *Gondwana Alive: Biodiversity and the Evolving Biosphere*. Witwatersrand University Press. Disponível em: <http://www.santafe.edu/media/workingpapers/00-08-044.pdf>. Acessado em 01 mar 2011.
- Laflamme M., Schiffbauer J.D., Narbonne J.M., Briggs D.E.G. 2011. Microbial biofilms and the preservation of the Ediacara biota. *Lethaia*, **44**: 203-213.
- Loeffler H. 2004. The origin of lake basins. In: P.E. O'Sullivan, R.C.S. Reynolds (eds) *The Lakes Handbook*, Volume 12: Limnology and Limnetic Ecology, Blackwell Publishing, Malden, 8260 p.
- Maclean L.C.W., Tyliszczak T., Gilbert P.U.P.A., Zhou D., Pray T.J., Onstott T.C., Southam G. A high-resolution chemical and structural study of framboidal pyrite formed within a low-temperature bacterial biofilm. *Geobiology*, **6**: 471-480.
- Mapstone N.B. & McIlroy D. 2006. Ediacaran fossil preservation: taphonomy and diagenesis of a discoid biota from the Amadeus Basin, central Australia. *Precambrian Research*, **149**: 126-148.
- Martill D.M. 1993. *Fossils of the Santana and Crato Formations, Brazil*, London. Palaeontological Association, 159 p.
- Martill D.M. 2007. The Geology of the Crato Formation. In: D.M. Martill, G. Bechly, R. Loveridge (eds.) *The Crato Fossil Beds of Brazil: Window to an Ancient World*, Cambridge University Press, New York, Cap. 2, p.: 79-96.
- Martill D.M. & Bechly G. 2007. Introduction to the Crato Formation. In: D.M. Martill, G. Bechly, R. Loveridge (eds.) *The Crato Fossil Beds of Brazil: Window to an Ancient World*, Cambridge University Press, New York, Cap. 1, p.: 3-7.
- Martill, D.M., Bechly, G., Loveridge, R.F. 2007a. Preface. In: D.M. Martill, G. Bechly, R. Loveridge (eds.) *The Crato Fossil Beds of Brazil: Window to an Ancient World*, Cambridge University Press, New York.

- Martill D.M., Bechly G., Loveridge R.F. 2007b. (eds.) *The Crato Fossil Beds of Brazil: Window to an Ancient World*, Cambridge University Press, New York, 675 p.
- Martill D.M. & Heimhofer U. 2007. Stratigraphy of the Crato Formation. In: D.M. Martill, G. Bechly, R. Loveridge (eds.) *The Crato Fossil Beds of Brazil: Window to an Ancient World*, Cambridge University Press, New York, Cap. 3, p.: 25-43.
- Martill D.M., Loveridge R.F., Heimhofer U. 2007c. Halite pseudomorphs in the Crato Formation (Early cretaceous, Late Aptian) Araripe Basin, northeast Brazil: further evidence for hypersalinity. *Cretaceous Research*, **28** (4): 613-620.
- Martill D.M. & Wilby, P.R. 1993. Stratigraphy. In: D.M. Martill (Ed.) *Fossils of the Santana and Crato Formations, Brazil*. The Palaeontological Association, London, Cap. 3, p.: 20-50.
- Martínez-Delclòs X., Briggs D.E.G., Peñalver E. Taphonomy of insects in carbonates and amber. *Palaeo*, **203**: 19-64.
- Martins-Neto R.G. 1990. Sistemática dos Ensifera (Insecta, Orthopteroida) da Formação Santana, Cretáceo Inferior do Nordeste do Brasil. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 267 p.
- Martins-Neto R.G. 2003. Systematics of the Caelifera (Insecta Orthopteroida) from the Santana Formation, Araripe Basin (Lower Cretaceous, Northeast Brazil). *Acta Zoologica Cracoviensis*, **46**: 205-228.
- Martins-Neto R.G. 2005. Estágio atual da paleoartropodologia brasileira: hexápodes, miriápodes, crustáceos (Isopoda, Decapoda, Eucrustacea e Copepoda) e quelicerados. *Arquivos do Museu Nacional*, **63** (3): 471-494.
- Martins-Neto R.G. & Gallego O.F. 2006. "Death behavior" – Thanatoethology, new term and concept: a taphonomic analysis providing possible paleoethologic inferences. Special cases from arthropods of the Santana Formation (Lower Cretaceous, northeast Brazil). *Geociências UNESP*, **25** (2): 241-254.
- Mendes M. 1998. An Attempt at taphonomic simulation in Blattopteras from Araripe (Lower Cretaceous) from the NE of Brazil. *AMBA projects International*, **98**: 99-101.
- Menon F. & Martill D.M. 2007. Taphonomy and Preservation of Crato Formation Arthropods. In: D.M. Martill, G. Bechly, R. Loveridge (eds.) *The Crato Fossil Beds of Brazil: Window to an Ancient World*, Cambridge University Press, New York, Cap. 7, p.: 79-96.
- Neugebauer E. 1986. The krill chitin and some aspects of metals transport in antarctic sea water. *Polish Polar Research*: 371-376.

- Neumann V.H., Borrego A.G., Cabrera L., Dino, 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.
- Noffke N., Hazen R., Nhleko N. 2003: Earth's earliest microbial mats in a siliciclastic marine environment (2.9 Ga Mozaan Group, South Africa). *Geology* **31**: 673–676.
- Pinheiro F.L., Horn B.L.D., Schultz C.L., De Andrade J.A.F.G., Sucerquia P.A. 2012. Fossilized bacteria in a Cretaceous pterosaur headcrest. *Lethaia*, **45**:495–499.
- Ponte, F.C. & Ponte-Filho, F.C. 1996. *Estrutura Geológica e Evolução da Bacia do Araripe*. Departamento Nacional da Produção Mineral, 4º e 10º Distritos Regionais, 68 p.
- Rodrigues F. 2010. Espectroscopia Raman de líquidos iônicos imidazólicos: interações interiônicas, organização estrutural e efeitos de micro-ambiente. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 173 p.
- Rodrigues F., Pacheco M.L.A.F., Kerber B.B, Osés G.L., Yuji S., Leme J.M., Galante D. 2013. Detection of phosphate in Precambrian fossils using X-ray techniques: the rise of biomineralization. *In*: 2nd Brazilian Workshop on Astrobiology.
- Sawlowicz Z. 1993. Pyrite framboids and their development: a new conceptual mechanism. *Geol Rundsch*, **82**: 148-156.
- Sinichenkova, N.D. & Zherikhin, V.V. 1996. Mesozoic lacustrine biota: extinction and persistence of communities. *Paleontological Journal*, **30**:710-715.
- Tassi L.V. & Martins-Neto R.G. 2007. Tafonomia de gafanhotos (Insecta, Orthoptera) da Formação Santana (Cretáceo do nordeste brasileiro) como indicativo de distância entre nichos ecológicos. *In*: SEB, VIII Congresso de Ecologia do Brasil, Atas, p.: 1-2.
- Tisato N., Sauro F., Bernasconi S.N., Bruijn R.H.C., Waele J.D. 2012. Hypogenic contribution to speleogenesis in a predominant epigenic karst system: a case study from the Venetian Alps, Italy. *Geomorphology*, **151-152**: 153-163.
- Todd E.C., Sherman D.M., Purton J.A. 2003. Surface oxidation of pyrite under ambient atmospheric and aqueous (pH 2 to 10) conditions: electronic structure and mineralogy from X-ray absorption spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67** (5): 881-893.
- Toporski J.K.W., Steele A., Westall F., Avci R., Martill D.M., McKay D.S. 2002: Morphologic and spectral investigation of exceptionally well-preserved bacterial biofilms from the Oligocene Enspel formation, Germany. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**: 1773–1791.

Turcotte S.B., Benner R.E., Riley A.M., Li J., Wadsworth M.E., Bodily D. 1993. Application of Raman spectroscopy to metal-sulfide surface analysis. *Applied Optics*, **32** (6): 935-938.

Viana M.S. & Neumann V.H. 2000. O Membro Crato da Formação Santana. In: C. Schobbenhaus, D.A. Campos, E.T. Qeiros, M. Winge, M.L.C. Berbert-Born (eds.) *Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil*, 1, Departamento Nacional da Produção Mineral/Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais- Comissão Brasileira de Sítios Geológicos e Paleobiológicos, p.: 113 - 120.

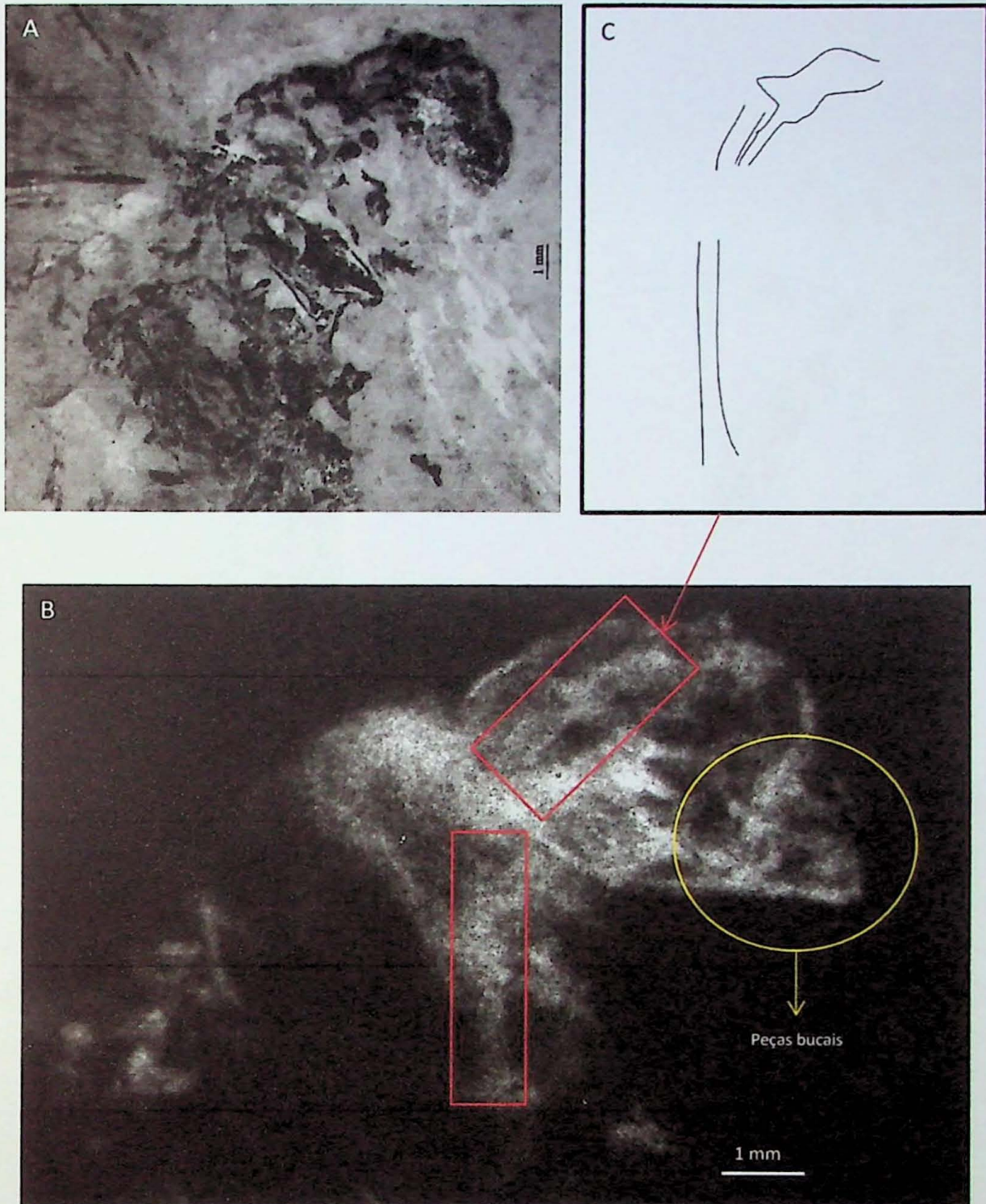
Westall F., de Vries S.T., Nijman W., Rouchon V., Orberger B., Pearson V., Watson J., Verchovsky A., Wright I., Rouzaud J.-N., Marchesini D., Severine A. 2006: The 3.466 Ga 'Kitty's Gap Chert,' an early Archean microbial ecosystem. *Geological Society of America Special Papers* **405**: 105–131.

Wetzel R.G. 2001. *Limnology: Lake and River Ecosystems*, Academic Press, San Diego, 3 ed., 1006 p.

Wilkin R.T. & Barnes H.L. 1997. Formation processes of framboidal pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61** (2): 323-339.

White S.N. 2009. Laser Raman spectroscopy as a technique for identification of seafloor hydrothermal and cold seep minerals. *Chemical Geology*, **259** (3-4): 240-252.

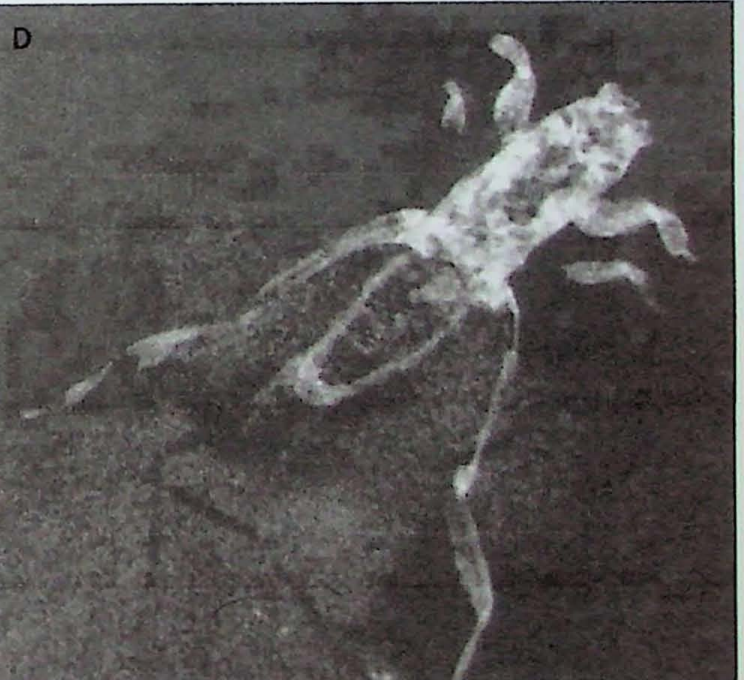
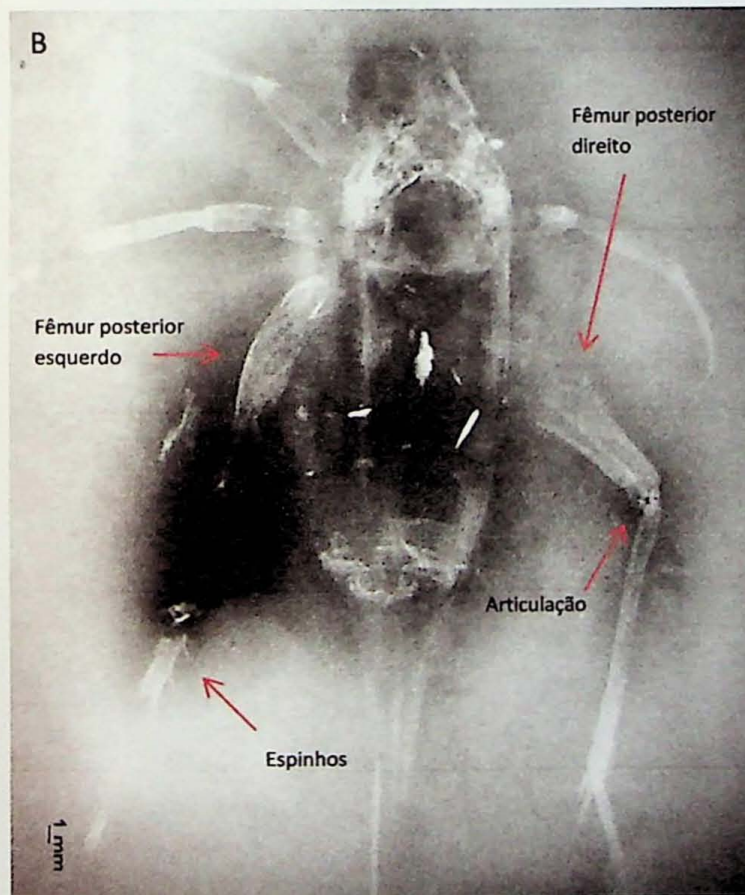
Zangerl R. 1965. Radiographic techniques. In: B. Kummel & D. Raup (eds.) *Handbook of paleontological techniques*, W. H. Freeman and Company, San Francisco, Part II, Section D, p.: 305-320.



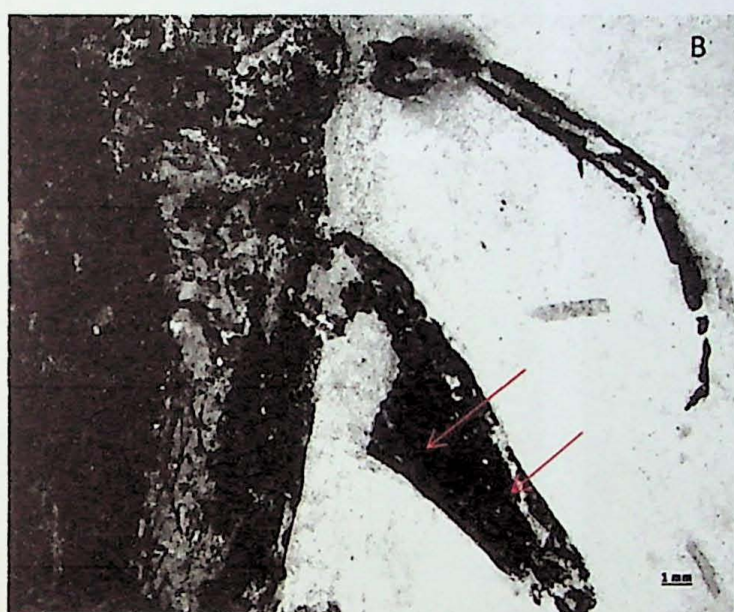
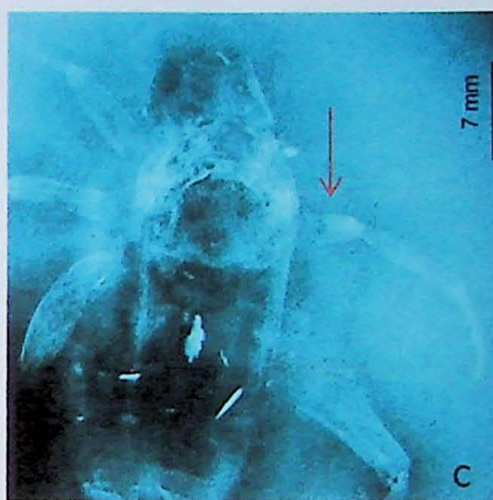
PRANCHA 1. A- Espécime GP/1T 1663 (Orthoptera). B- Radiografia do mesmo espécime. Notar a presença de possíveis tecidos moles preservados no interior da cabeça e do tórax (estruturas assinaladas em vermelho). Os contornos da cabeça e as peças bucais podem ser visualizadas somente na figura B. C- Esquema interpretativo dos possíveis tecidos moles. A escala é a mesma da figura B.



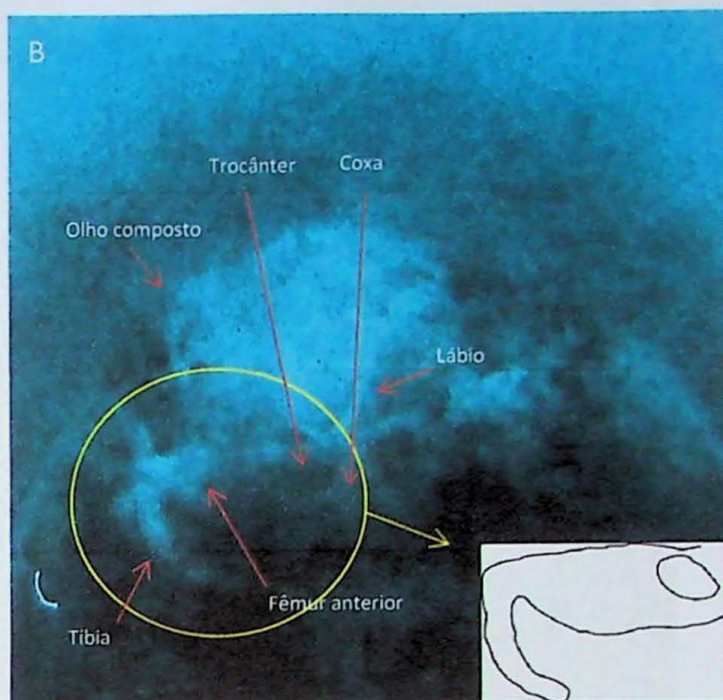
C



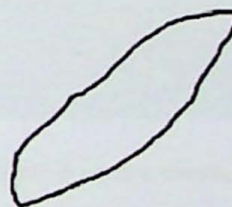
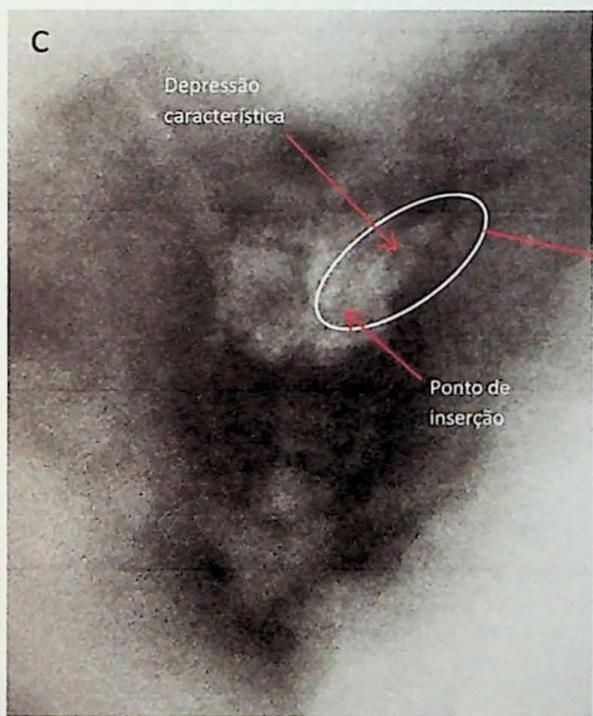
PRANCHA 2. A- Espécime IPHAN (02/07) 132 (comprimento do corpo: 3 cm). B- Radiografia deste ortóptero. Notar que o contorno das pernas e do corpo estão perfeitamente delineados, o que não ocorre na porção exposta do fóssil. Esta imagem mostra a presença de prováveis tecidos moles preservados no interior da porção mais anterior do tórax ("massa" mais clara) e no interior do fêmur posterior esquerdo ("rede" aparentemente porosa e fibrosa, talvez correspondente ao tecido muscular). O fêmur posterior direito, também possui estruturas talvez correspondente à musculatura. Observar os detalhes da articulação do fêmur com a tíbia. Observar que os espinhos mais distais da tíbia posterior esquerda não aparecem na foto do espécime. C- Esquema interpretativo de parte da radiografia B. Comprimento do corpo: 3 cm. D- A "massa" clara interpretada como tecido mole na figura B também aparece na radiografia adaptada de Heads e Martins-Neto (2007). Estes autores também interpretam as estruturas internas mais claras como tecidos moles preservados. Esta radiografia não possui escala.



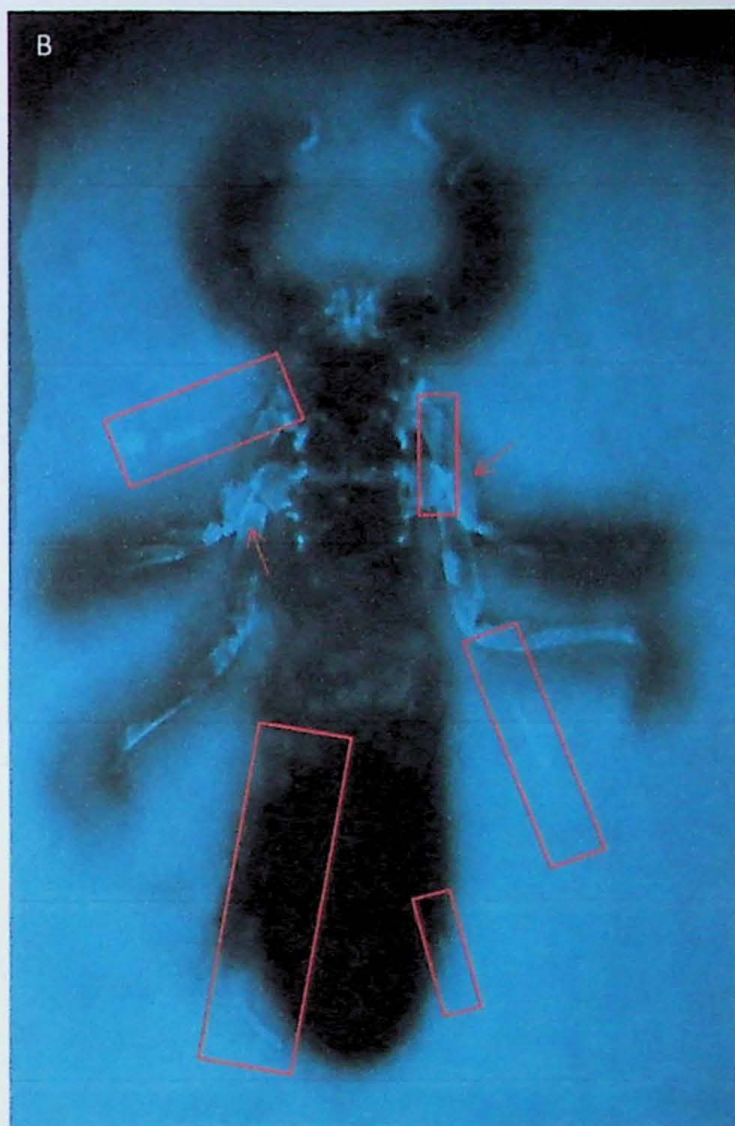
PRANCHA 3. A-B: Espécime IPHAN (02/07) 132. C-D: Radiografias do mesmo espécime. Os símbolos indicam feições a serem comparadas nos pares A/C e B/D. Notar a melhor definição dos contornos das estruturas nas radiografias e a presença de possíveis tecidos moles preservados no interior do fêmur posterior direito (figura D).



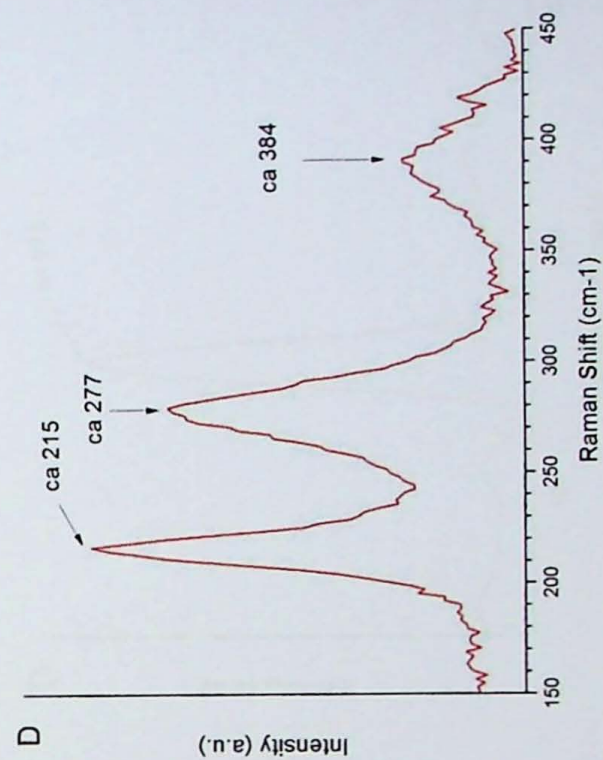
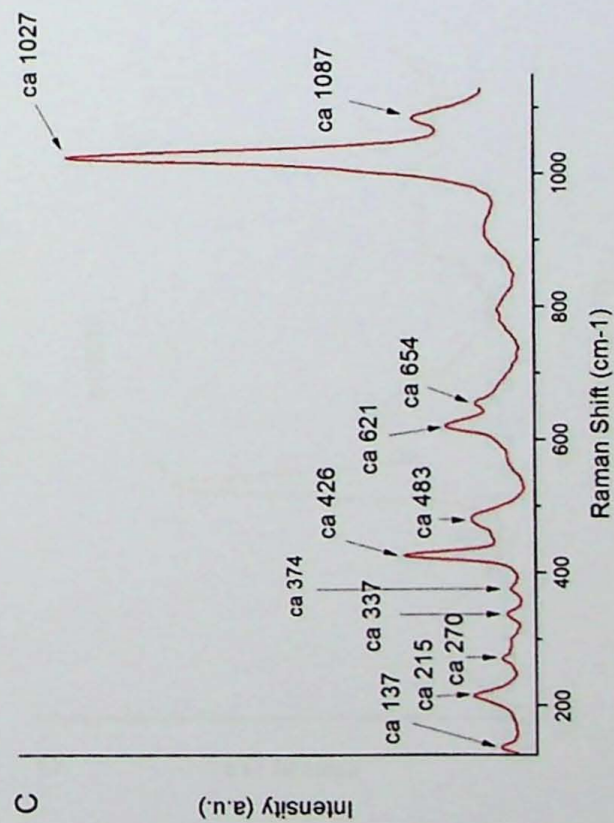
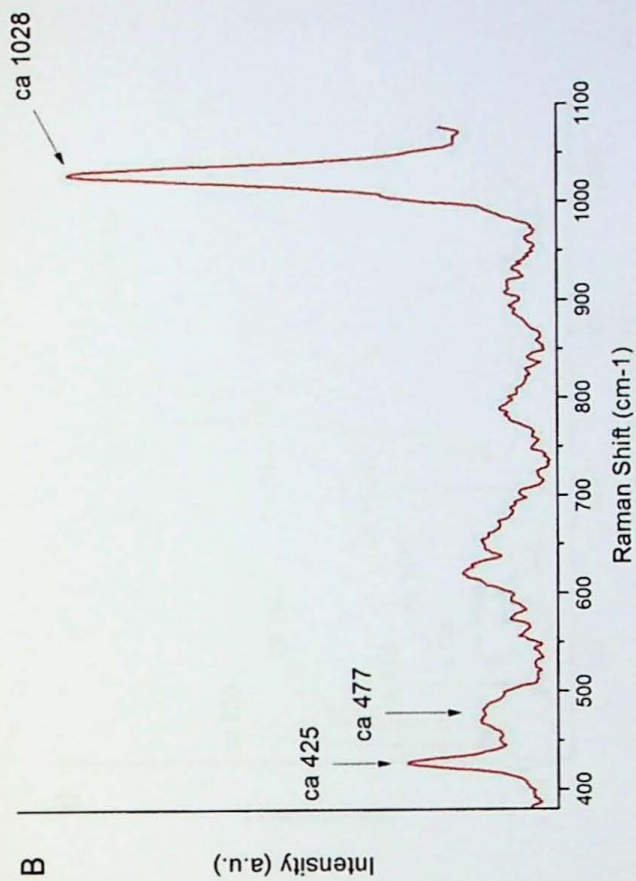
PRANCHA 4. A, C e D: Espécime PF 91/3485/97 (Hemiptera). B- A radiografia evidencia o contorno do lábio e dos olhos compostos. Observar os fêmures e uma tíbia anteriores, respectivamente, bem espessados e curvilínea (feições típicas da família Naucoridae). Podem-se observar, também, as coxas e os trocânteres da perna anterior direita (esquematizada no desenho representativo em detalhe) e a porção da cabeça sob a matriz. Todas essas estruturas não são totalmente visíveis na figura A. E- Detalhes das pernas não distinguíveis nas figuras C e D.



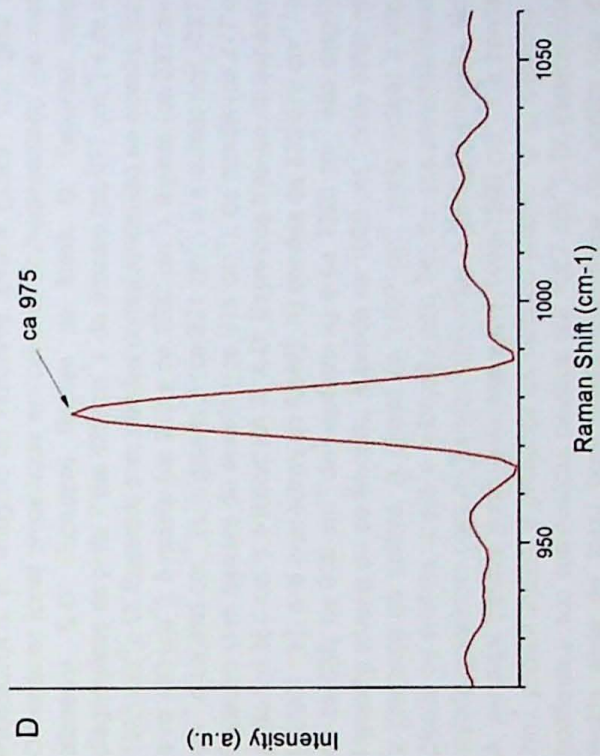
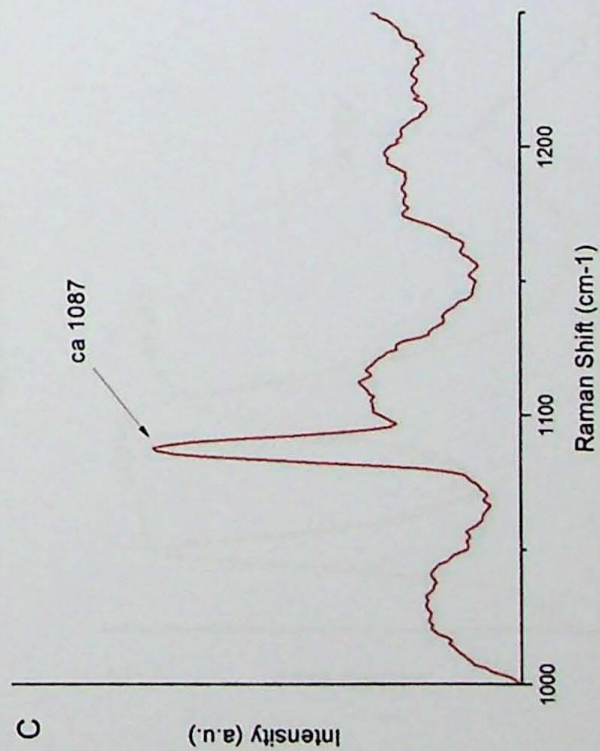
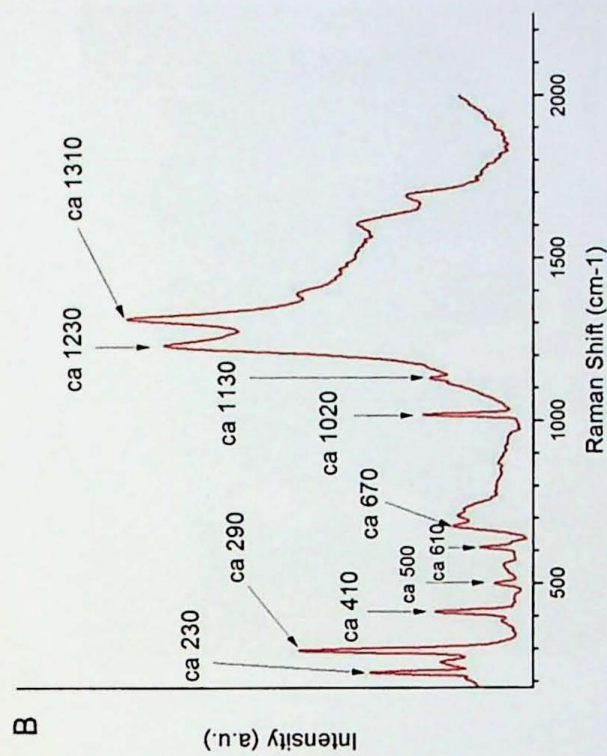
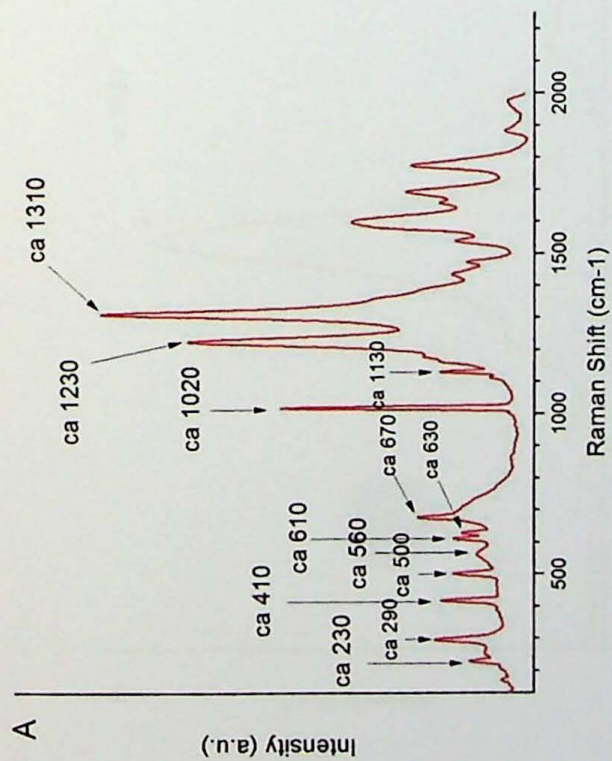
PRANCHA 5. A-B: Espécime GP/1E 5235 (Hemiptera). B- Detalhe das cerdas natatórias, típicas de algumas famílias de Heteroptera (subordem de Hemiptera). C- A radiografia mostra o ponto de inserção da perna anterior preservada, no tórax do espécime (feição não observável no fóssil) e comprova que esta perna é curta e que o tarso anterior possui um único segmento e apresenta forma de "colher" ou "concha" (i.e. com depressão característica), caracteres diagnósticos de Corixidae (família de Heteroptera) e representados em desenho interpretativo. O contorno do corpo é claramente visível na radiografia.



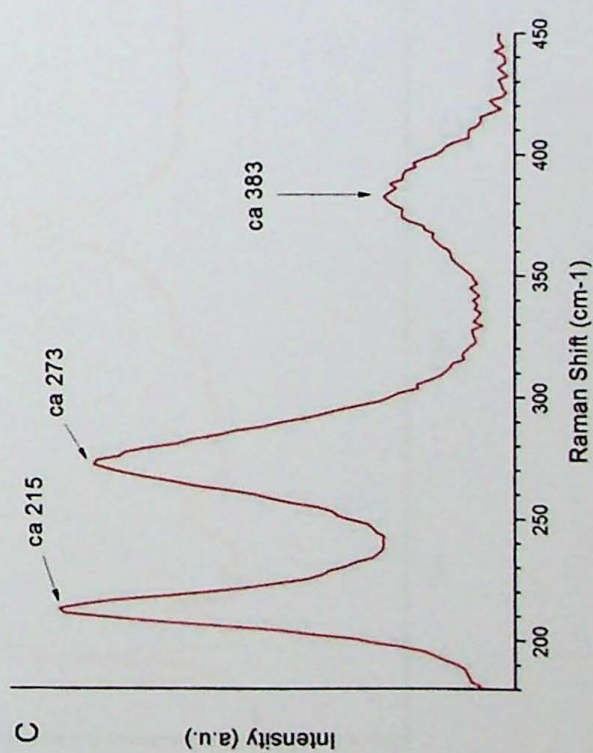
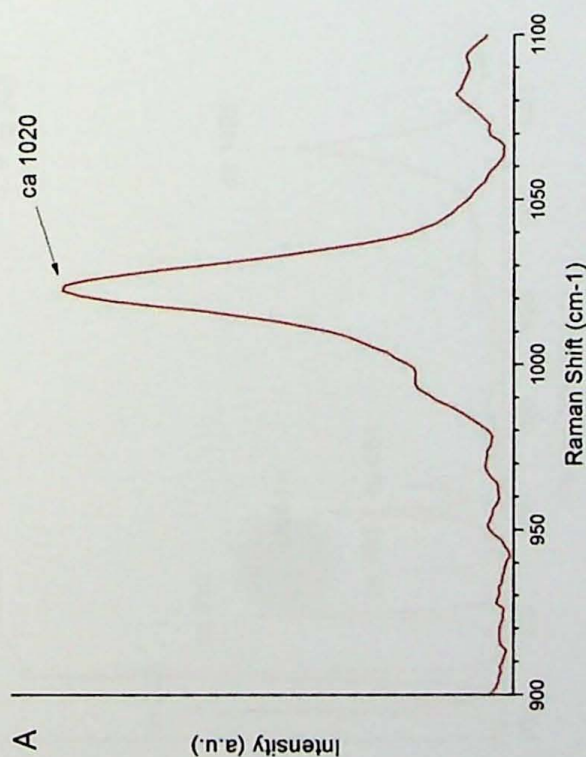
PRANCHA 6. A- Espécime IPHAN (02/07) 104 (comprimento total: 8.5 cm). A radiografia da figura B mostra diversos detalhes do uropígio não visíveis no fóssil (indicados com os símbolos).



PRANCHIA II

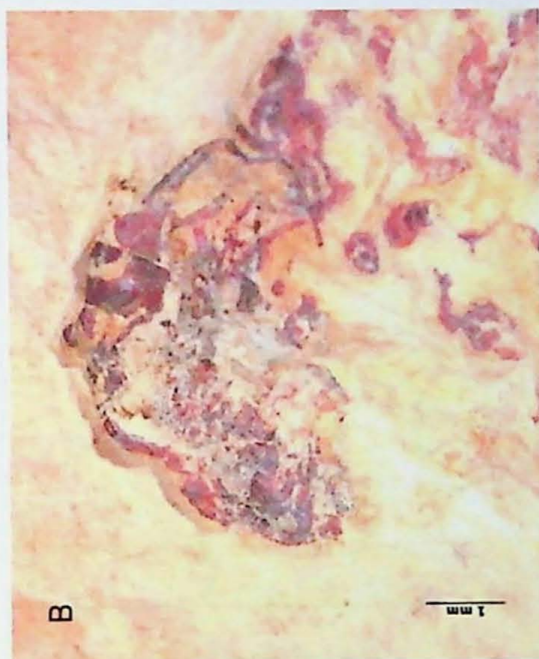
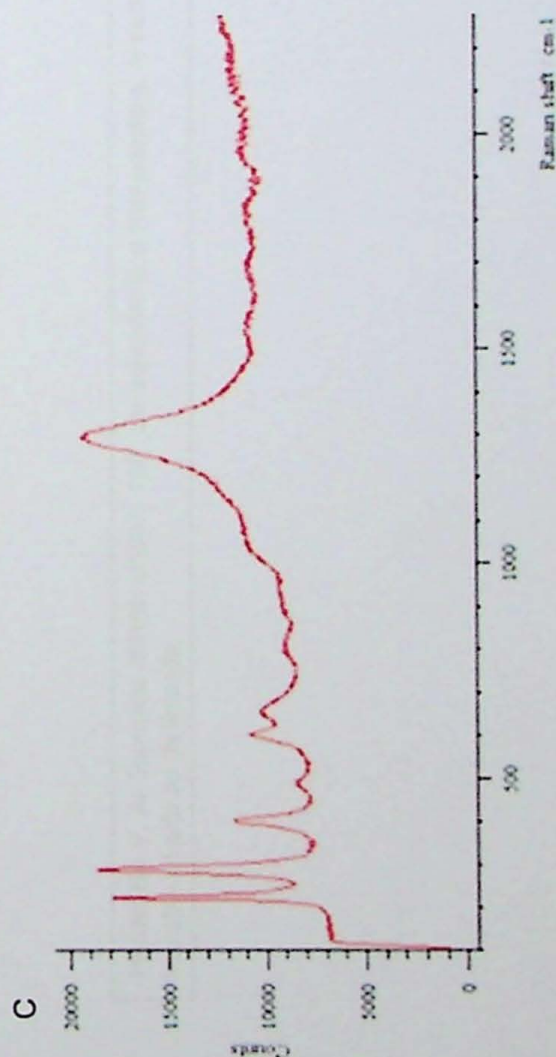
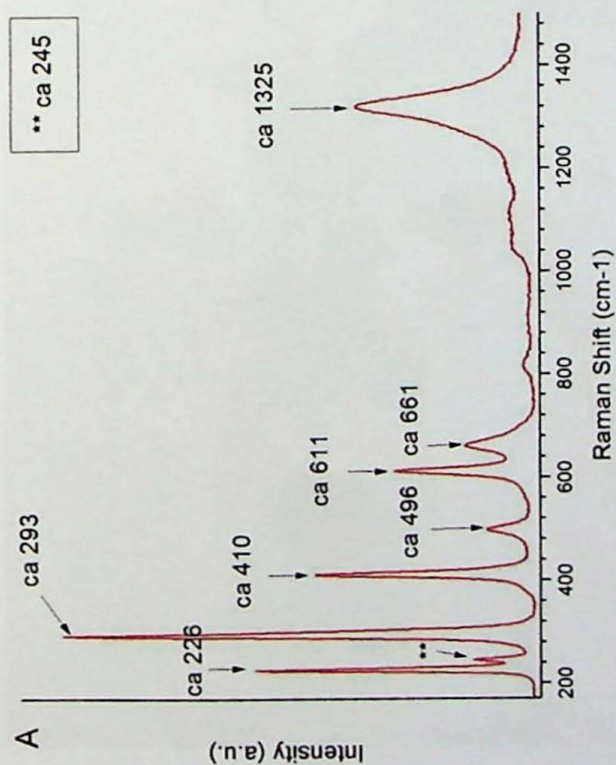


PRANCHA III



PRANCHA I. A: Imagem do espécime IPHAN (02/07) 132, grilo (Ensífera, Orthoptera) fóssil preservado em calcário azul-acinzentado (*i.e.* rocha pouco alterada). B-D: Espectros Raman do fóssil. B: Espectro com bandas diagnósticas da pirita ? (ca 425 cm⁻¹), do enxofre (ca 477 cm⁻¹) e de sulfato (ca 1028 cm⁻¹). C: Espectro com bandas correspondentes ao enxofre (ca 215 cm⁻¹ e ca 483 cm⁻¹), à calcita (ca 270 e ca 1087 cm⁻¹), à pirita (ca 337 cm⁻¹, ca 374 cm⁻¹ e ca 426 cm⁻¹ ?), à gipsita ? (ca 621 cm⁻¹) e a sulfato (ca 1027 cm⁻¹). D: Espectro com bandas do enxofre (ca 215 cm⁻¹), da calcita (ca 277 cm⁻¹) e da pirita (ca 384 cm⁻¹). **PRANCHA II.** A-D: Espectros Raman do espécime IPHAN (02/07) 132. A-B (espectros do fóssil): As bandas ca 230-670 cm⁻¹ (exceto as de ca 560/ ca 630 cm⁻¹ do espectro A) e ca 1320 cm⁻¹ são diagnósticas de hematita amorfa ou de limonita. A banda ca 1020 cm⁻¹ pode estar relacionada à presença de sulfato. A banda ca 1130 cm⁻¹ pode indicar a presença de gipsita ou anidrita, o que é reforçado pelo fato de que algumas bandas desse sulfato coincidem com as bandas atribuídas a hematita/limonita. No espectro A, as duas bandas pouco intensas entre 1400-1500 cm⁻¹ e a banda ca 1600 cm⁻¹ podem indicar a presença de carbono amorfo. C: O espectro da matriz confirma a sua composição calcítica (ca 1087 cm⁻¹). D: Espectro de possível tecido mole do fóssil com banda diagnóstica da apatita (ca 975 cm⁻¹). **PRANCHA III.** A: Espectro de possível tecido mole do fóssil IPHAN (02/07) 132 indica a presença de sulfato (ca 1020 cm⁻¹).

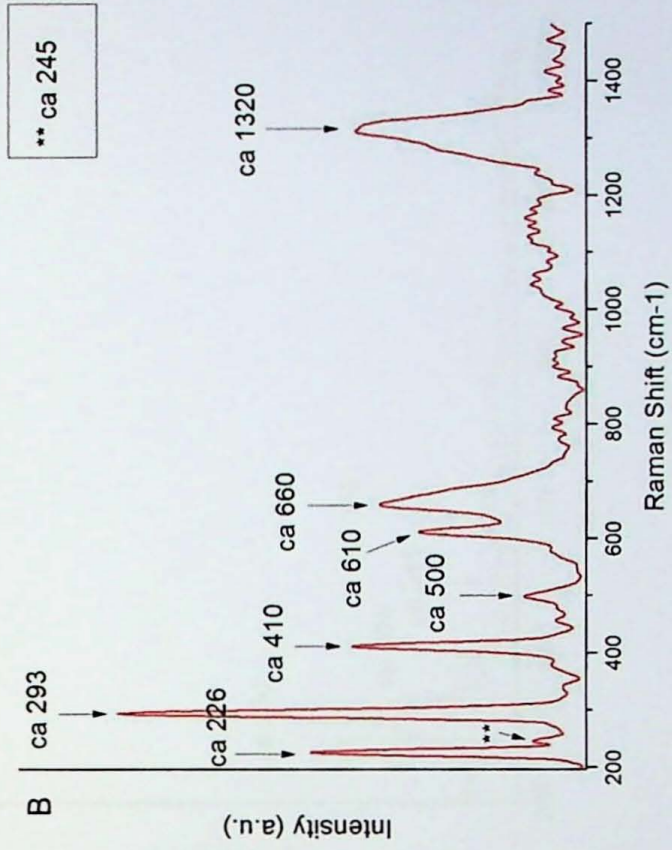
PRANCHA IV



PRANCHIA III. B: Espécime PF (04/07) 328. O fóssil corresponde a tórax/abdômen isolado de inseto. C: O espectro do fóssil é semelhante ao D (**PRANCHIA I**), pois apresenta bandas diagnósticas do enxofre (ca 215 cm⁻¹), da calcita (ca 273 cm⁻¹) e da pirita (ca 383 cm⁻¹).

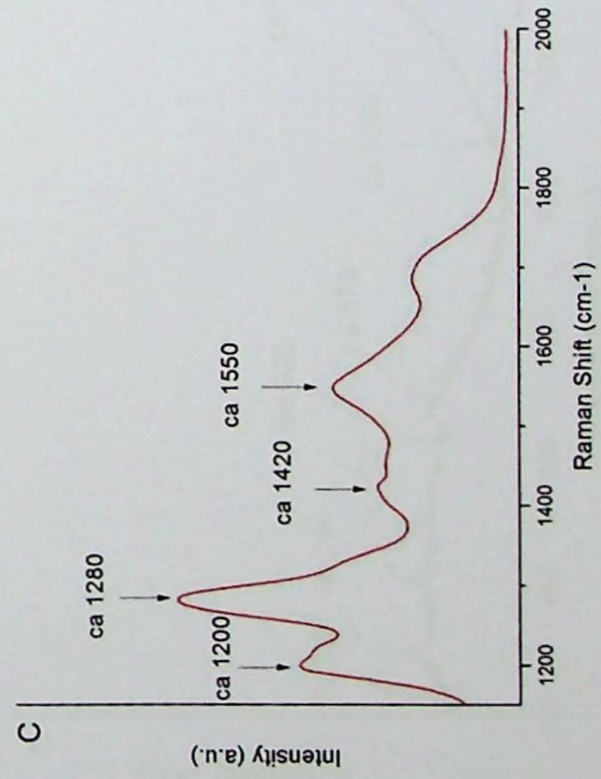
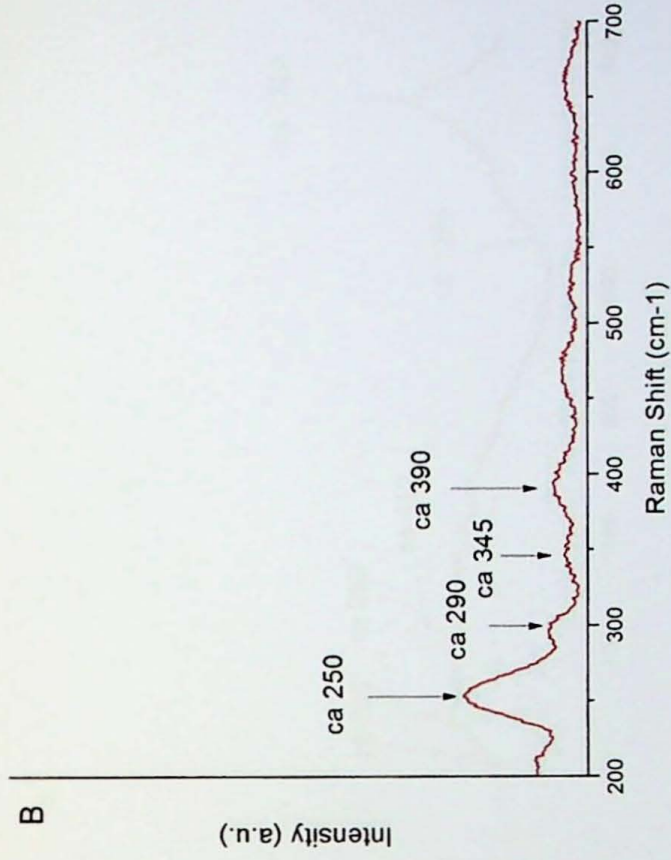
PRANCHIA IV. A: Outro espectro do espécime PF (04/07) 328 apresenta bandas características da hematita amorfa ou da limonita. B: Espectro GP/1T 1663 (Ensifera, Orthoptera). C: O espectro desse fóssil indica a presença de hematita amorfa ou de limonita.

PRANCHAS V

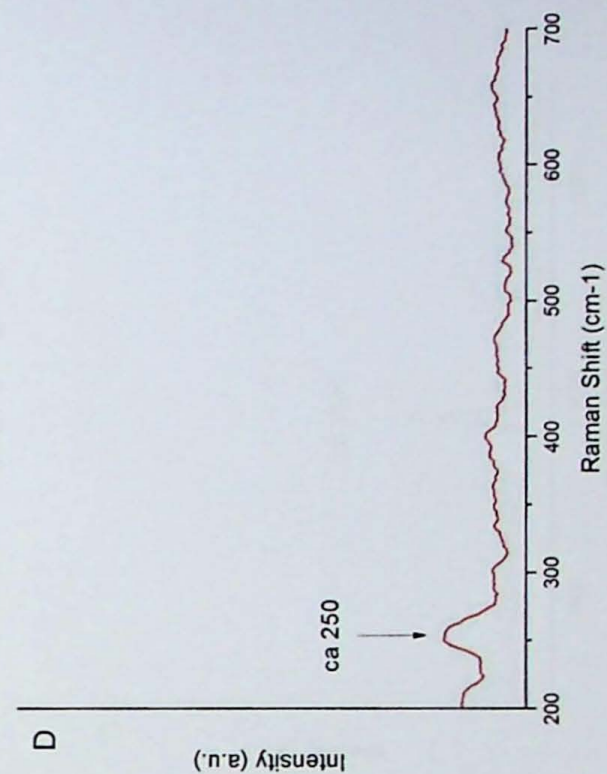
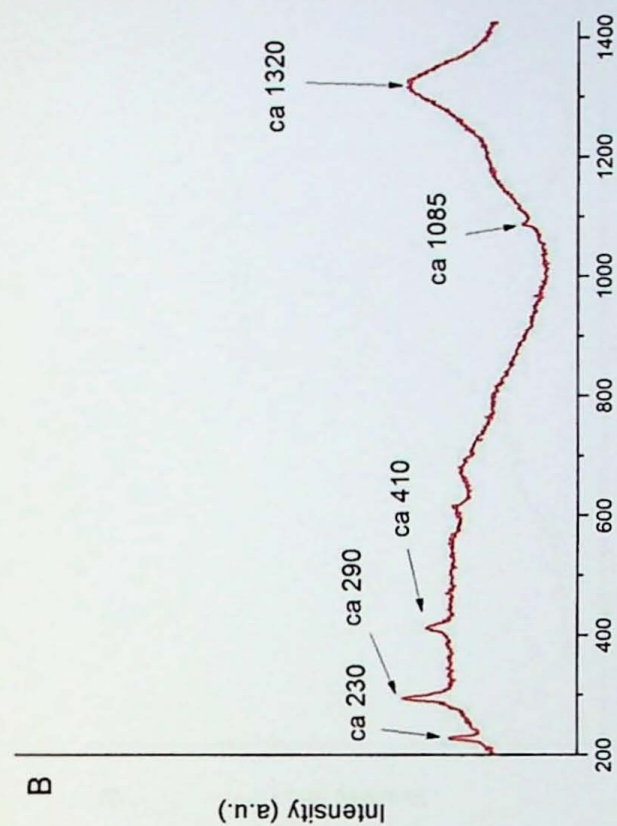
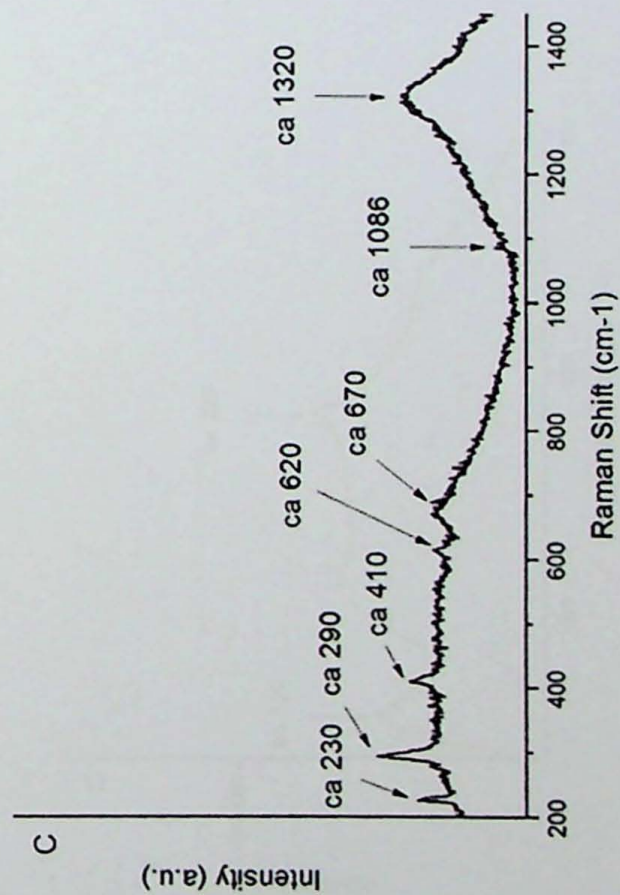
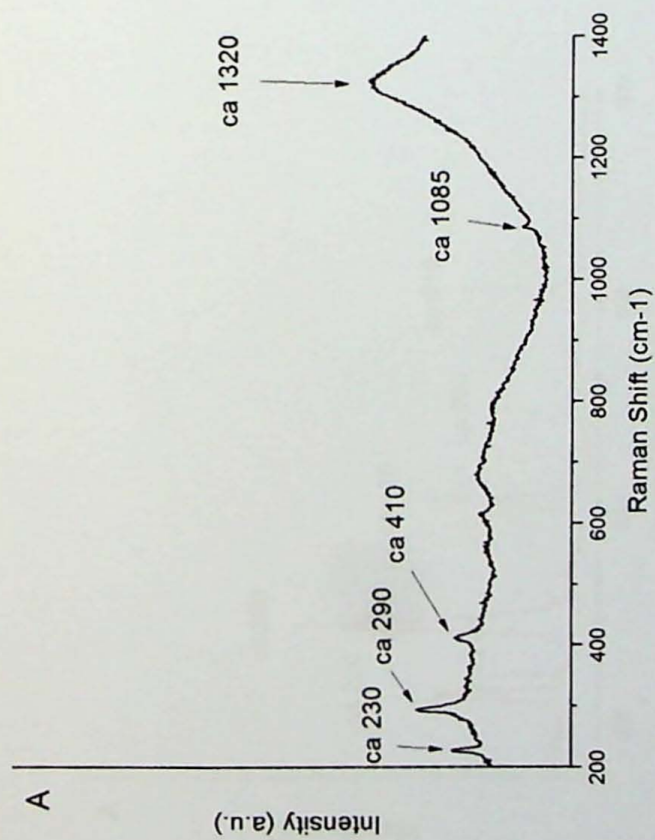


PRANCHAS V. A: Espécime IPHAN (02/07) 126, correspondente a Hymenoptera. A escala equivale a 1 mm. B: O espectro Raman deste fóssil é diagnóstico da hematita amorfa ou da limonita.

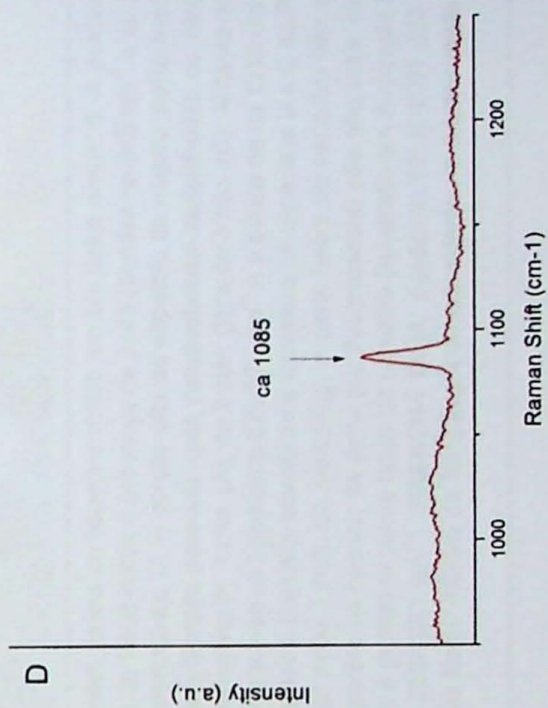
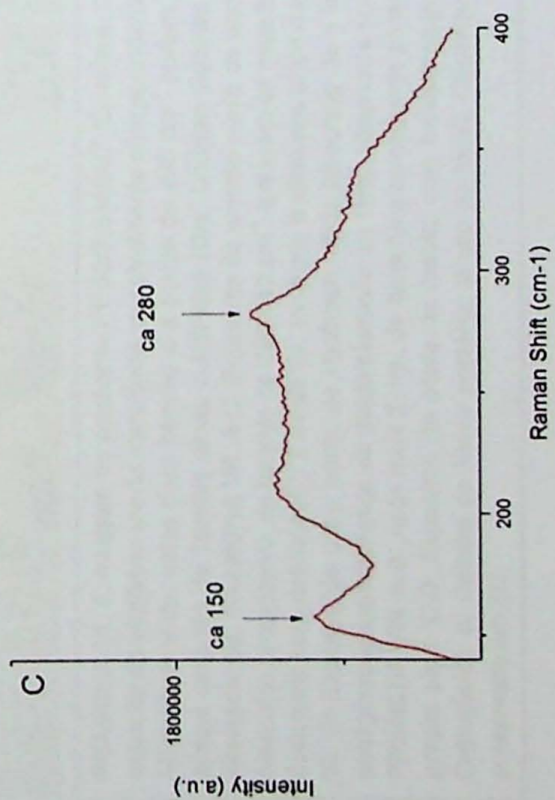
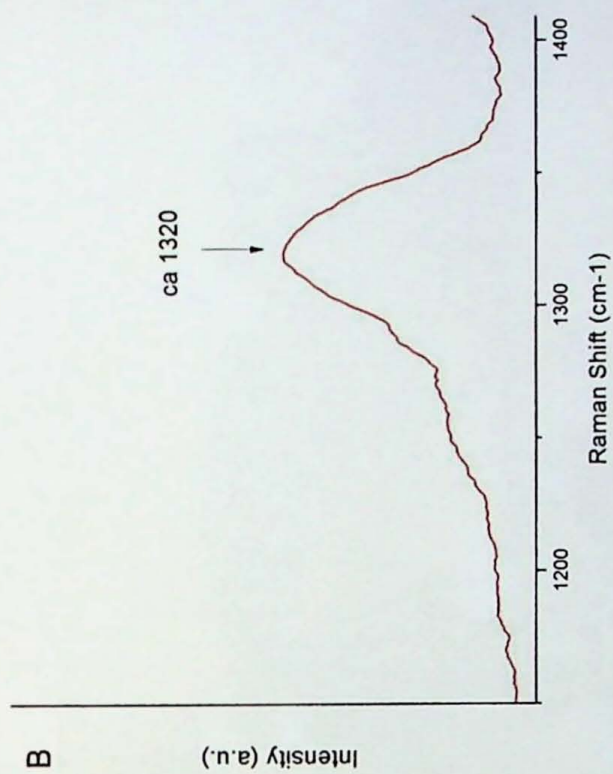
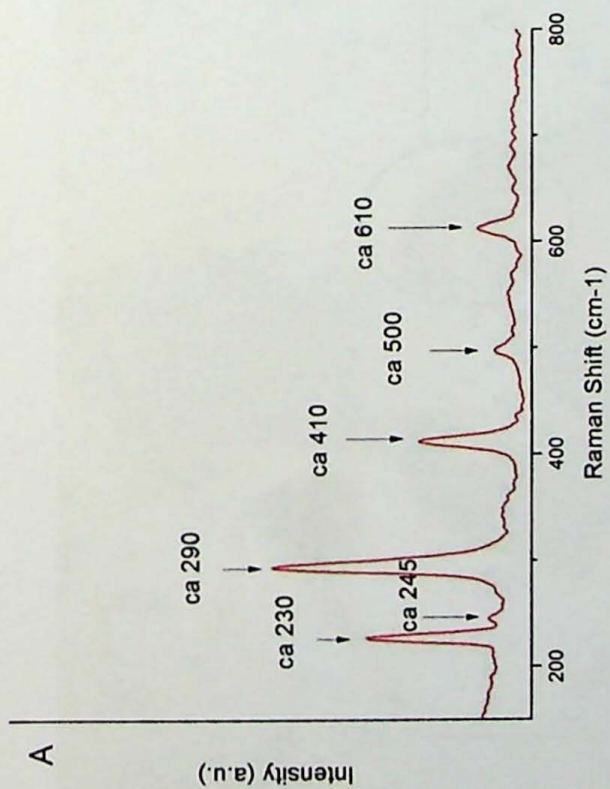
PRANCHA VI



PRANCHA VII



PRANCHA VIII

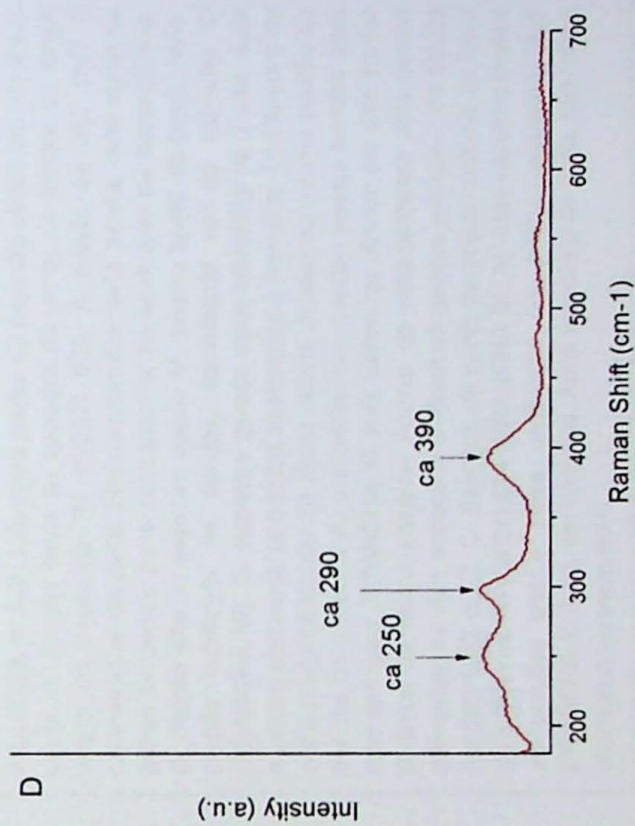
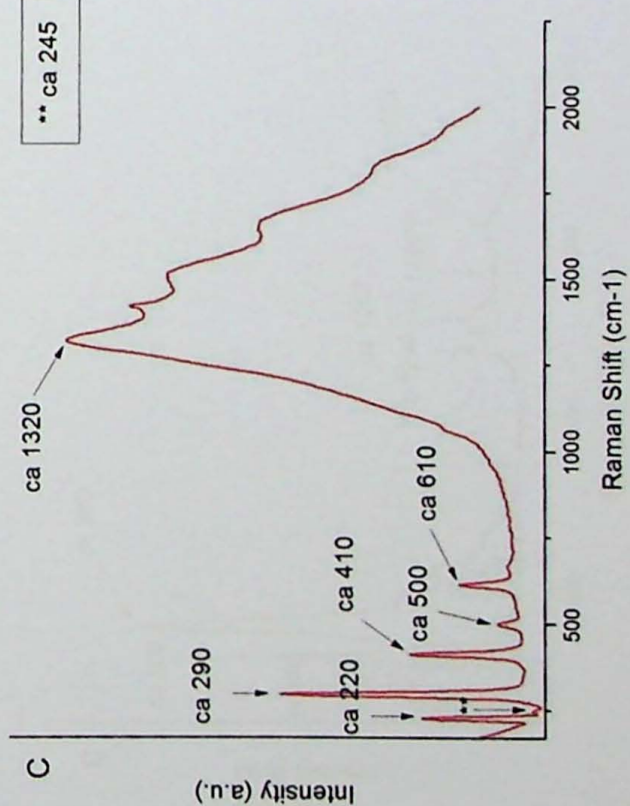
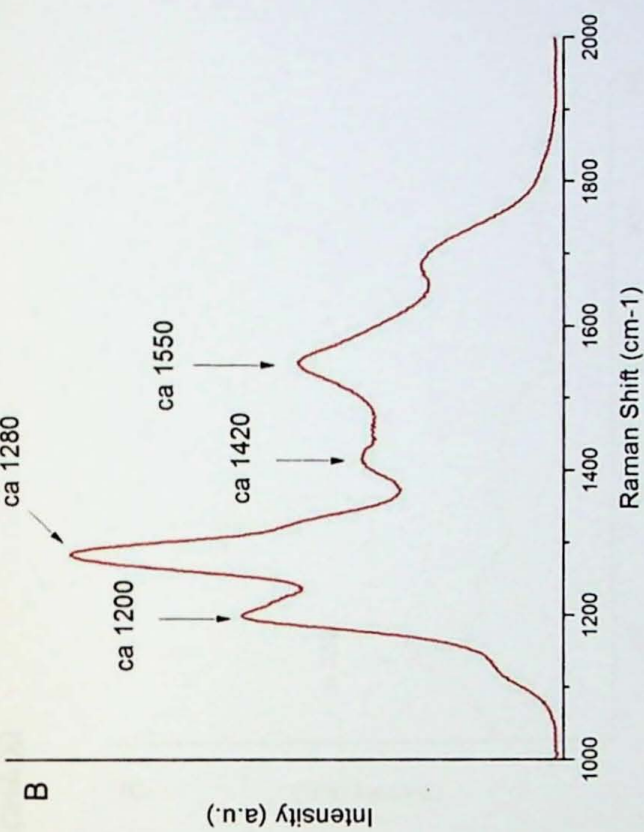
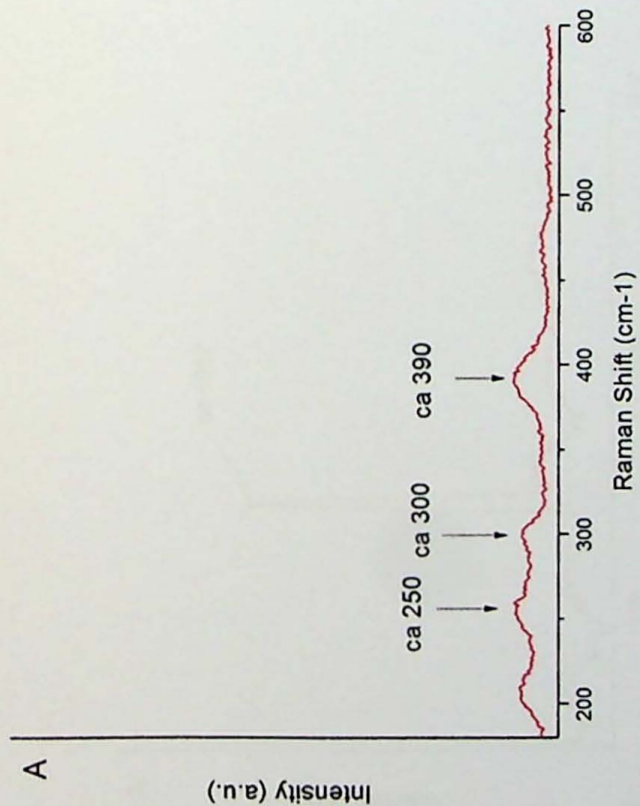


PRANCHA IX

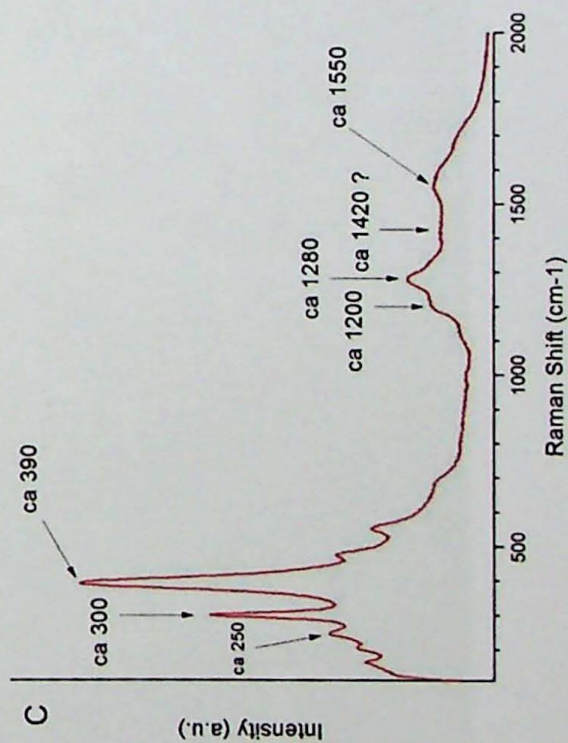
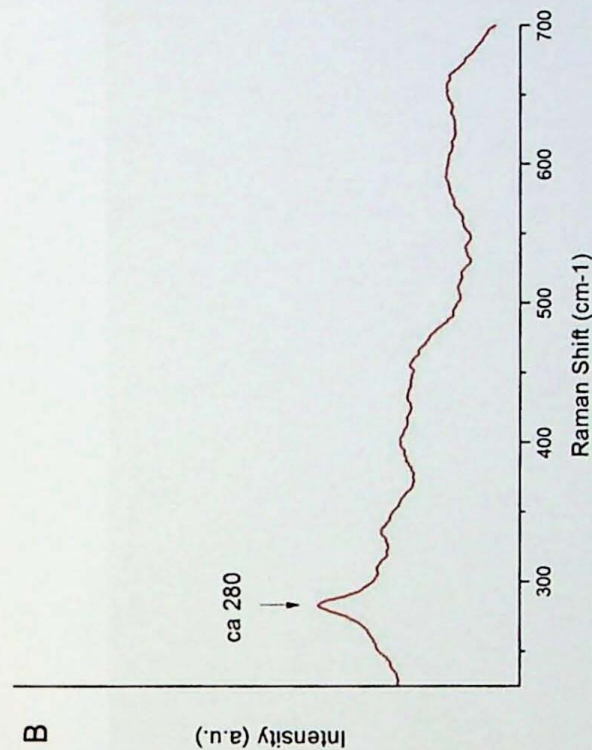
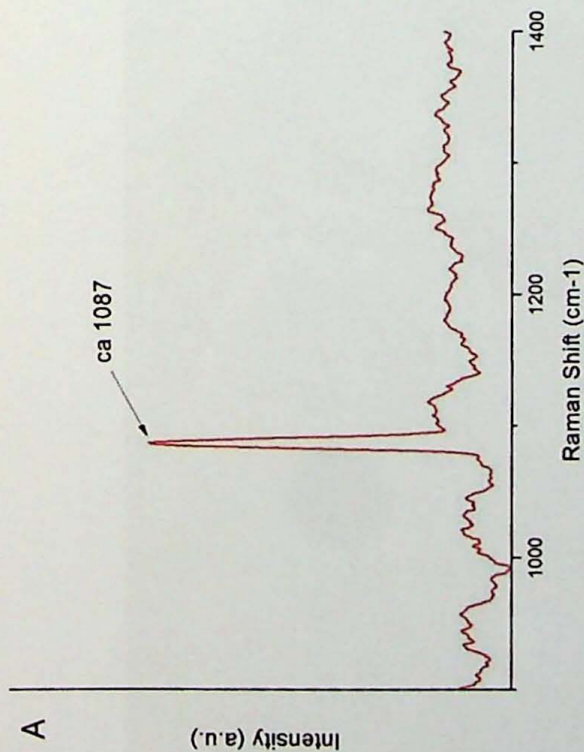


PRANCHA VI. A: Imagem do espécime PF 90/2-3485/97 (Caelífera, Orthoptera). B-C: Diferentes partes de espectro obtido em um único ponto. B: A porção baixa do espectro do abdômen (parte alaranjada, possivelmente correspondente a tecido mole interno) do fóssil indica a presença de pirita (bandas ca 345 cm^{-1} e ca 390 cm^{-1}). Alternativamente, estas duas bandas e a banda de 290 cm^{-1} podem estar associadas à fluorescência. C: A porção alta do espectro do mesmo ponto medido em B possui conjunto de bandas ainda indefinidas (Drs. Douglas Galante e Fabio Rodrigues, comunicação pessoal), mas provavelmente relacionadas ao fenômeno de fluorescência. **PRANCHA VII.** A-C: Espectros do mesmo ponto do abdômen analisado após *bleaching* de 1 min. (A), de 2 min. (B) e de 3 min. (C). Nota-se que, após o *bleaching* progressivo, as bandas ca $230\text{--}410 \text{ cm}^{-1}$ tornaram-se mais bem definidas, desenvolvendo-se as bandas ca $620/670 \text{ cm}^{-1}$ e a banda de ca 1320 cm^{-1} também ficou mais bem definida (C). É evidente, também, a diferença entre o espectro C, correspondentes à hematita amorfa ou à limonita e os espectros B e C da **PRANCHA VI.** D: Espectro de outro ponto do abdômen, após *bleaching* de 1 min. Nota-se que mesmo após 1 min. de *bleaching*, a parte baixa do espectro não assumiu a configuração característica do óxido/hidróxido de ferro observada nos espectros A, B e C, porém as bandas da pirita (ou fluorescência) não são mais observadas. **PRANCHA VIII.** A-B: Após mais 2 min. de *bleaching* no segundo ponto analisado no abdômen é gerado espectro típico da hematita (separado em A- porção baixa e B- porção alta). C-D: Espectros de ponto da matriz, com bandas diagnósticas da calcita (ca $280/1087 \text{ cm}^{-1}$). **PRANCHA IX.** A: Espécime PF (04/07) 624 (Ensifera, Orthoptera). B: Detalhe do fêmur posterior direito do fóssil. Observar a porção amarelada do fêmur (centro da imagem), correspondente ao interior deste apêndice preservado em 3D.

PRANCHIA X

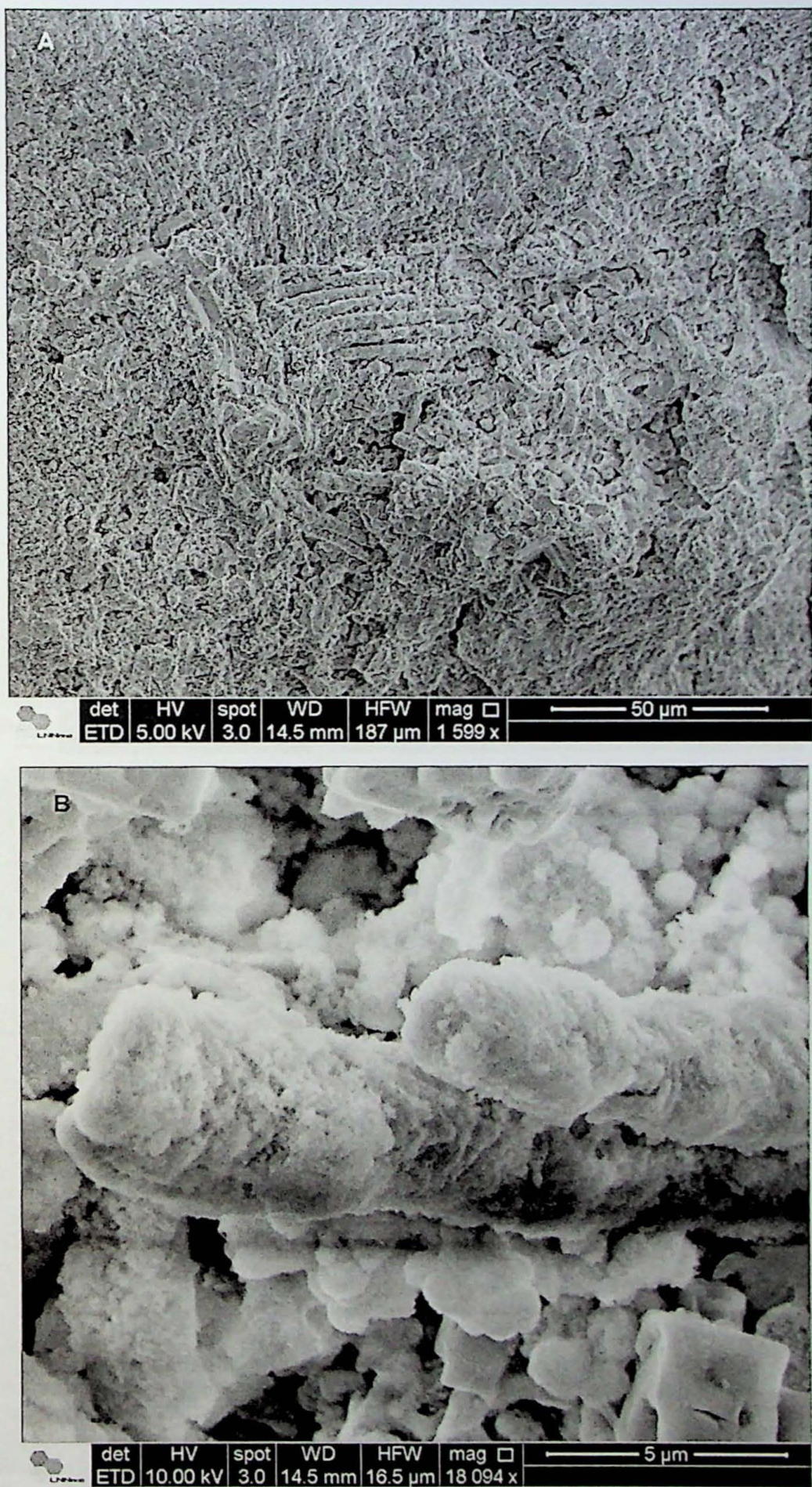


PRANCHIA XI

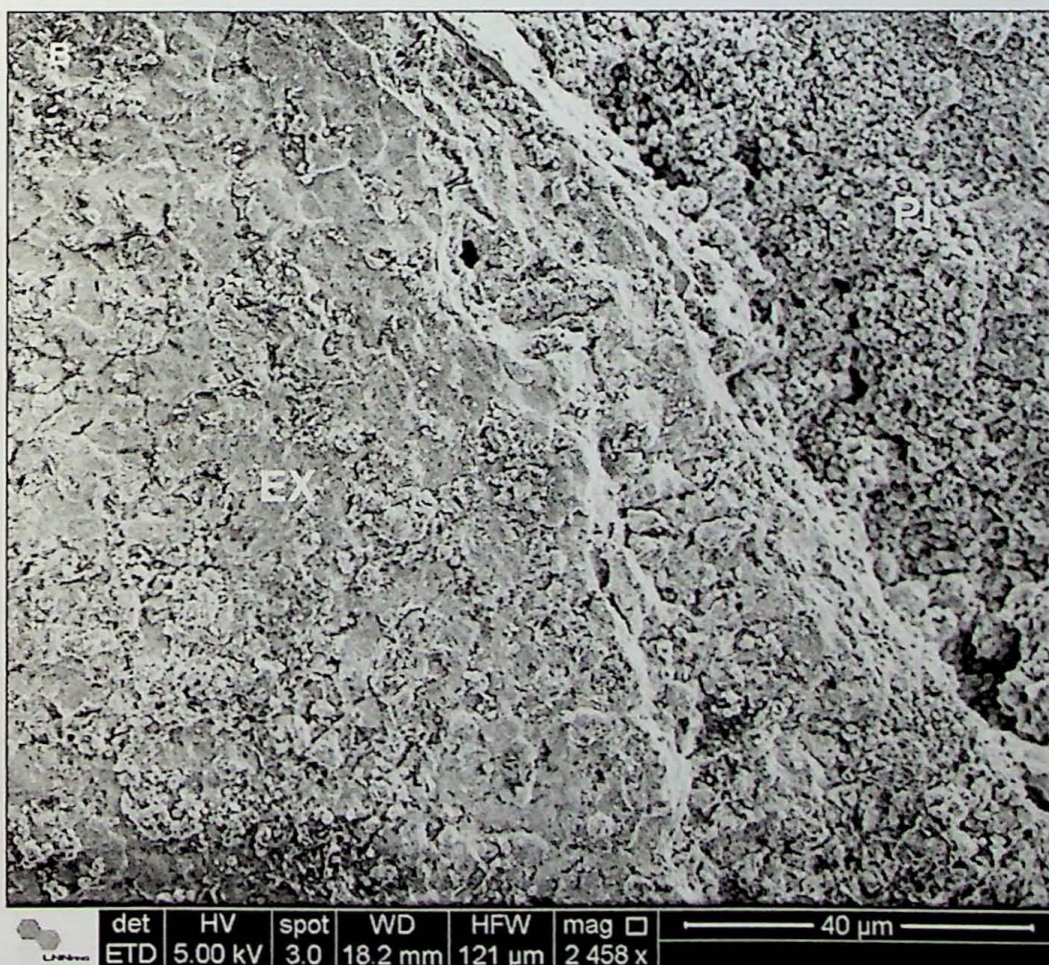
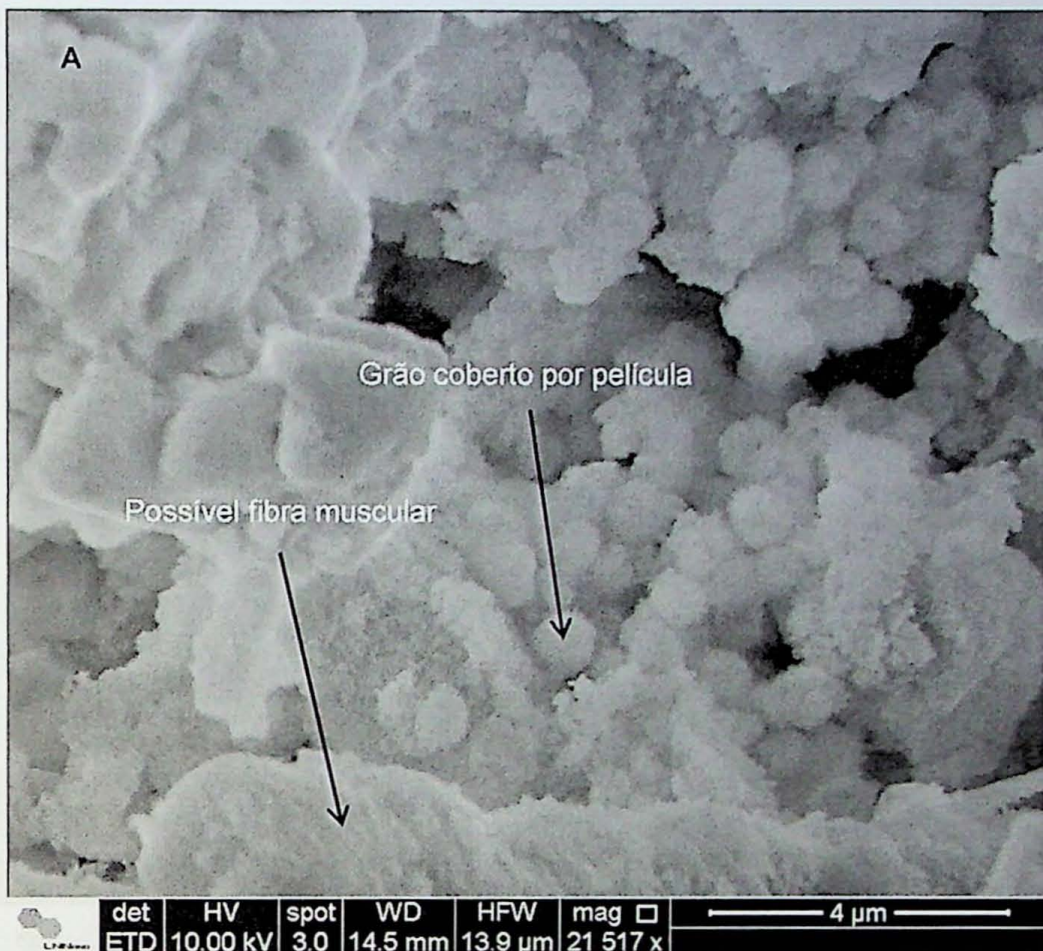


PRANCHIA X. A-B: Diferentes partes de espectro obtido em um único ponto. A: Porção baixa do espectro de ponto do interior do fêmur direito do espécime PF (04/07) 624. A banda ca 390 cm⁻¹ é característica da pirita. Alternativamente, esta banda, bem como as outras indicadas, pode corresponder ao fenômeno de fluorescência. B: Porção alta do espectro obtido no mesmo ponto do tórax. Notar padrão indefinido de bandas, semelhante ao do espectro C (PRANCHIA VI). C: Espectro gerado após *bleaching* de 1 min. Este espectro apresenta as bandas associadas à hematita. D: Espectro de outro ponto do interior do fêmur direito. Apesar do mesmo padrão de bandas do espectro A, o espectro em questão possui bandas mais bem definidas. **PRANCHIA XI.** A-B: Espectros obtidos em dois pontos distintos da matriz calcítica. Apesar de representarem dois pontos diferentes, os dois espectros ilustram as bandas principais da calcita (ca 280/1087 cm⁻¹). C: Espectro de ponto da porção externa do tórax do espécime PF (04/07) 624 (PRANCHIA IX. A). Este espectro mostra as porções alta e baixa separadas em outros exemplos (e.g. **PRANCHIA X.** A-B), em conjunto. Após *bleaching* de 5min. não houve alterações no espectro C.

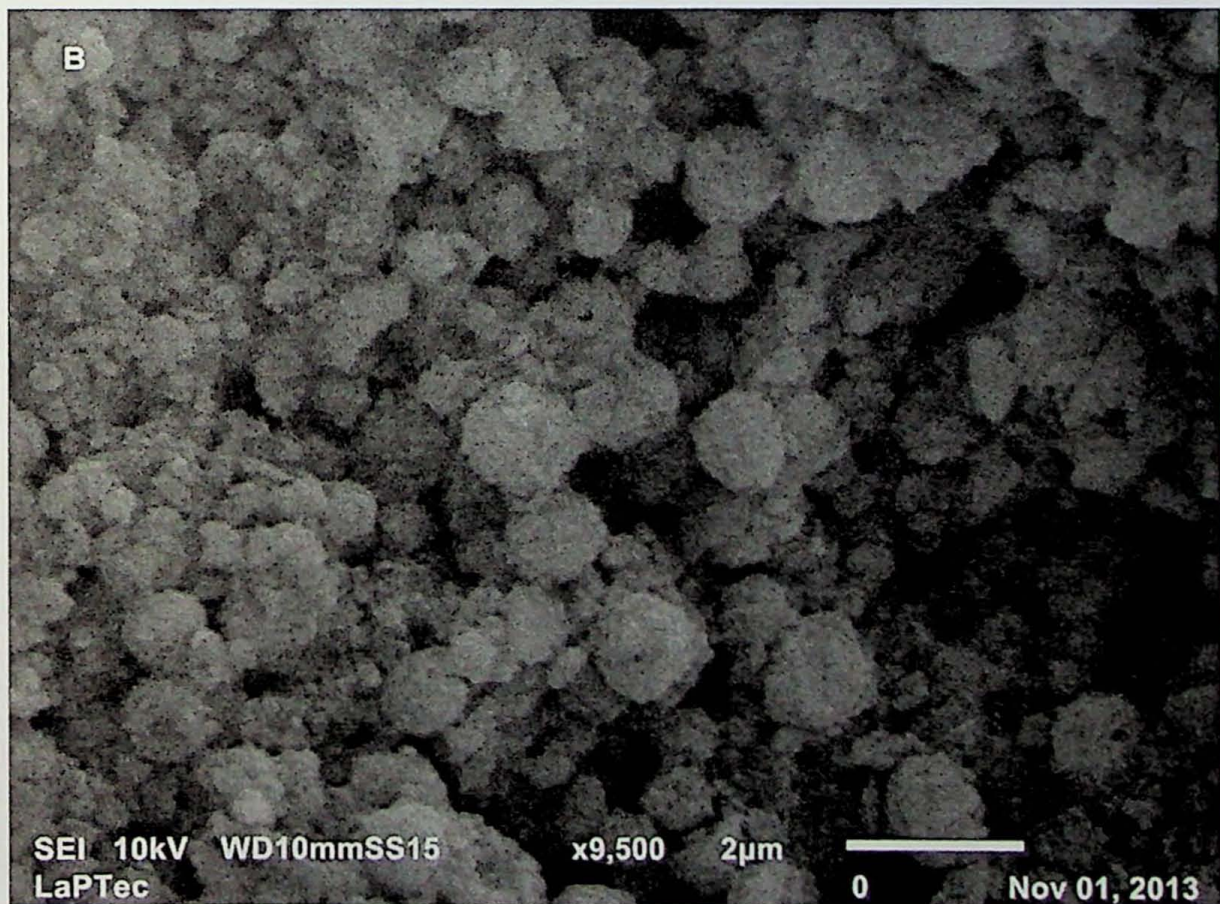
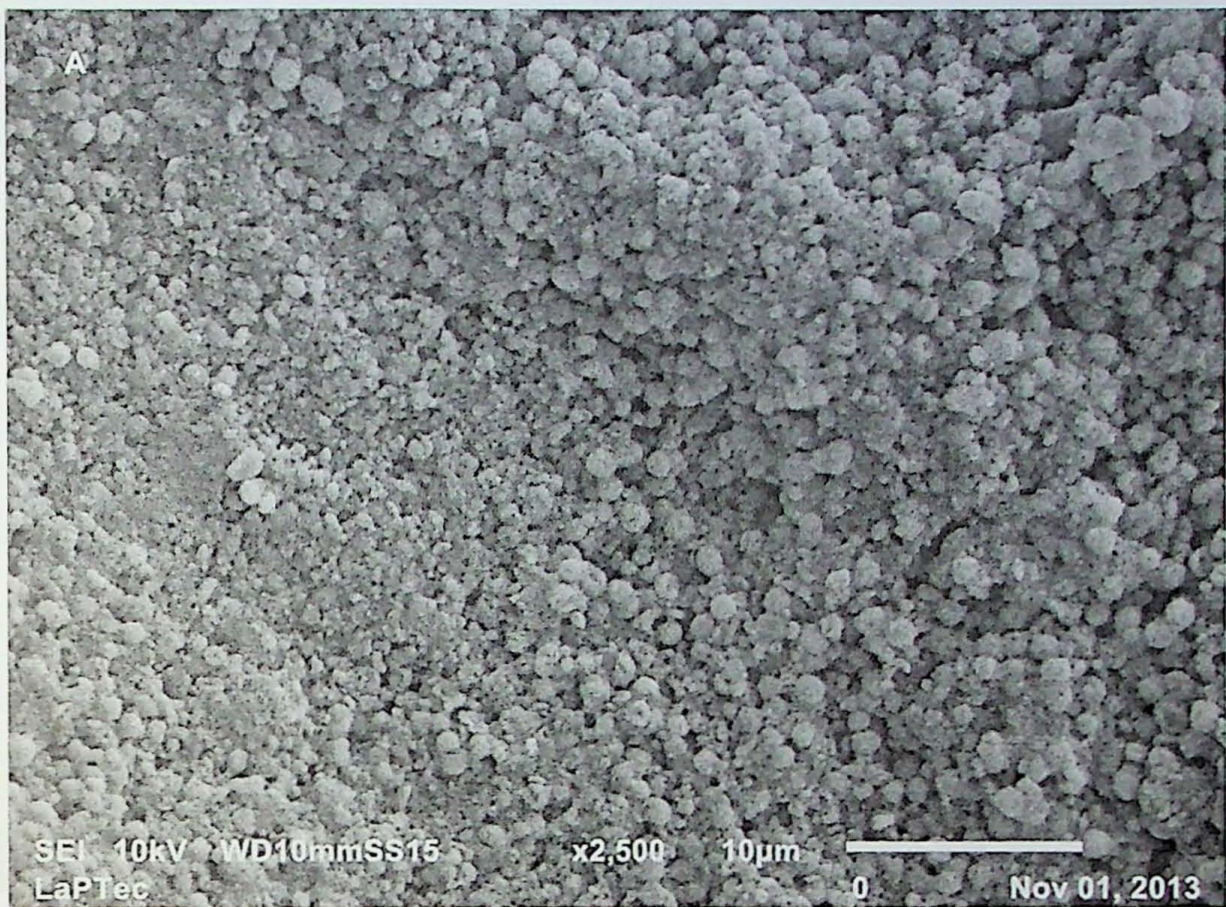
PRANCHA I



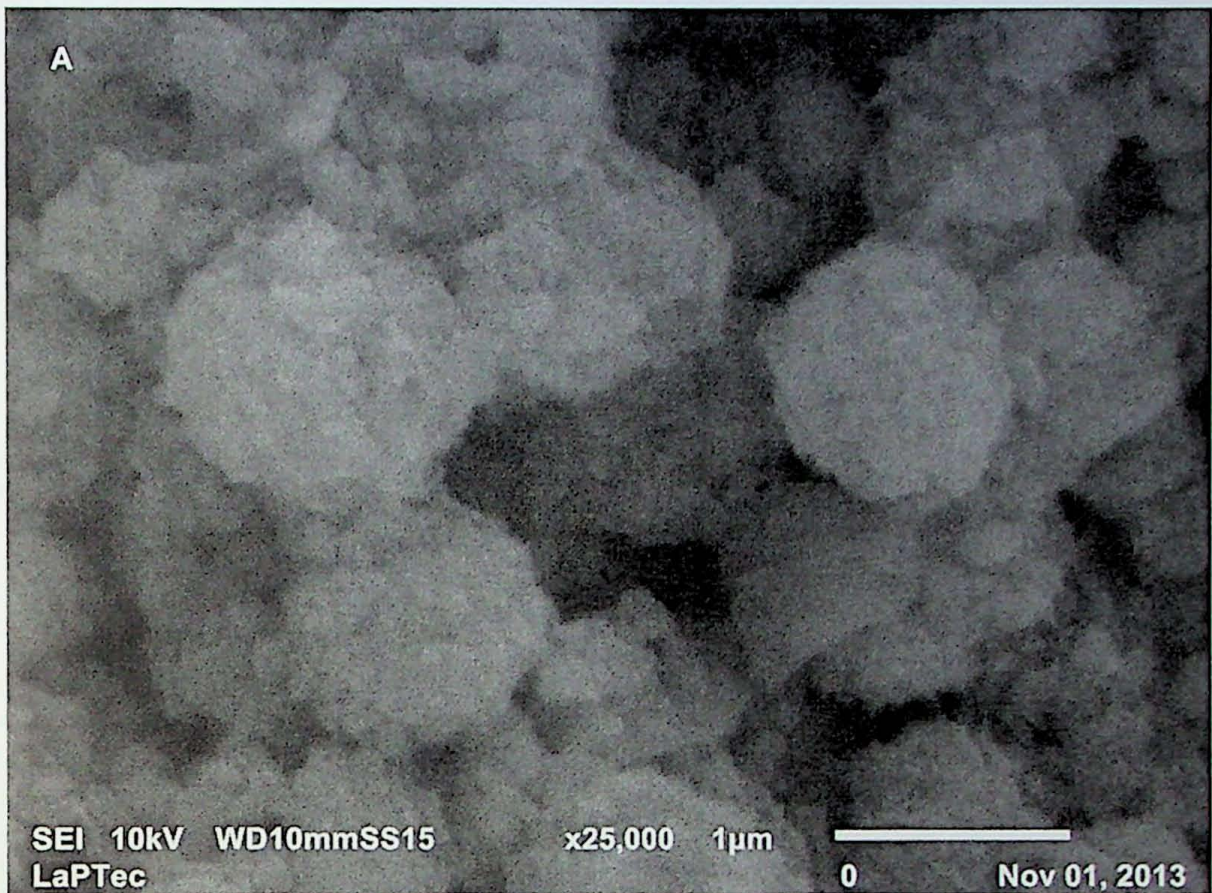
PRANCHA II



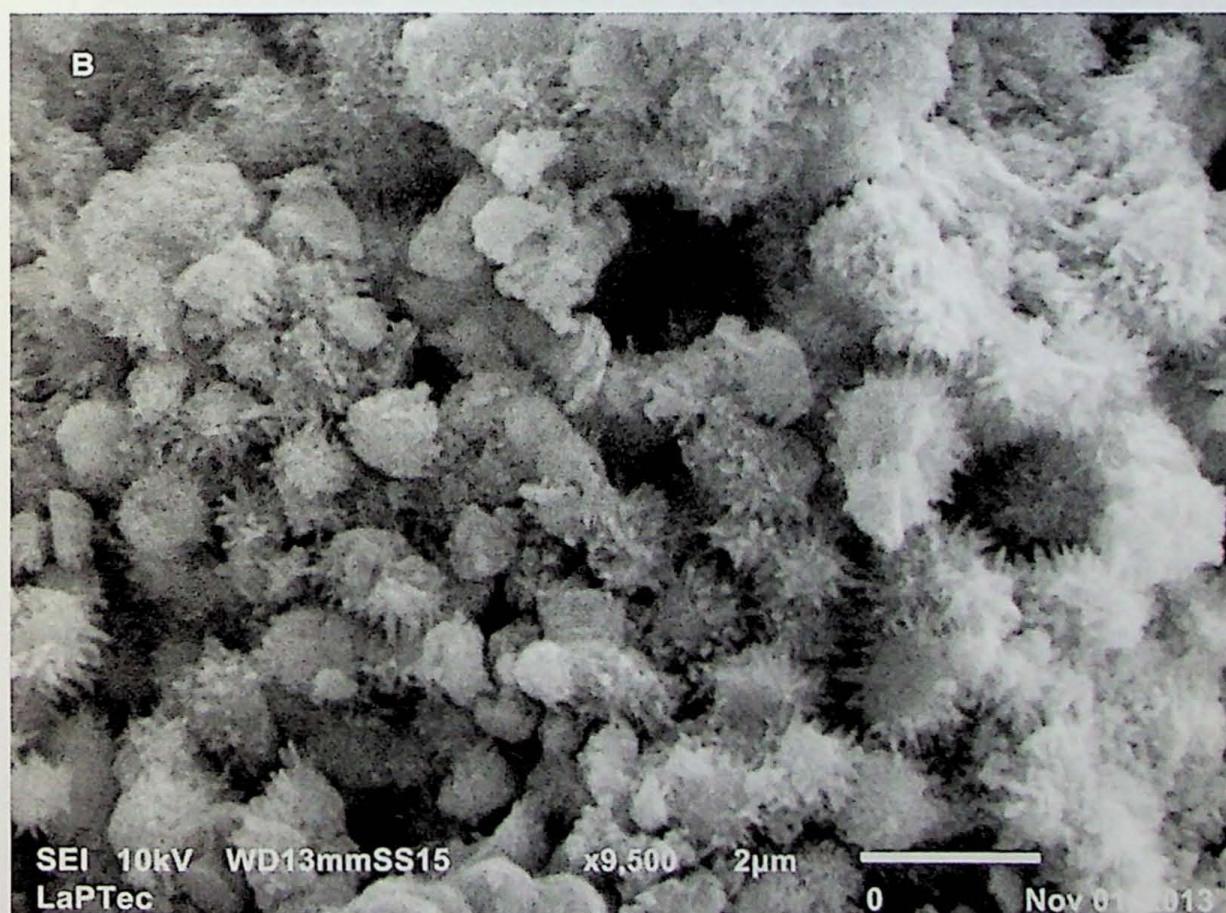
PRANCHA III



PRANCHA IV



PRANCHA V



PRANCHA VI



PRANCHA I. Espécime PF (04/07) 624. A. Detalhe da região do tórax do fóssil mostrando possíveis fibras musculares preservadas. As extremidades das estruturas filiformes ainda estão parcialmente encobertas pelo exoesqueleto. B. Detalhe das possíveis fibras musculares preservadas. Essas estruturas estão cobertas por película. Ocorre, também, mineral com grãos globulares de cerca de 1 µm de diâmetro preenchendo os espaços vazios entre as estruturas filiformes (e.g. canto superior direito). Estes grãos também aparentam estarem cobertos por película.

PRANCHA II. Espécime PF (04/07) 624. A. Detalhe dos minerais com hábito globular. Eles também possuem cobertura similar a das estruturas filiformes (porção inferior da imagem). B. Fotomicrografia do fêmur posterior direito mostrando a diferença textural entre o exoesqueleto (EX) e a porção interna do fêmur (PI). O exoesqueleto é estruturado em camadas, característica da quitina.

PRANCHA III. Espécime PF (04/07) 624. A. Fotomicrografia da parte interna do fêmur posterior direito. Ocorre o mesmo mineral com hábito globular registrado no tórax do fóssil. B. Detalhe dos minerais. Os glóbulos possuem superfície irregular, pois aparentemente são compostos por cristais menores, de modo similar à pirita framboidal.

PRANCHA IV. Espécime PF (04/07) 624. A. Detalhe de pseudomorfos pirita framboidal preservada no interior do fêmur posterior direito. B. Fotomicrografia do tórax.

PRANCHA V. Espécime PF 90 2-3485/97. A. Fotomicrografia da parte interna do abdômen. Essa cavidade também é preenchida por pseudomorfos pirita framboidal. Porém, os pseudomorfos deste espécime estão mais oxidados e hidratados em comparação aos do fêmur do fóssil PF (04/07) 624. B. Detalhe dos grãos oxidados.

PRANCHA VI. Espécime PF 90 2-3485/97. Fotomicrografia da matriz da amostra. Os cristais de calcita estão indicados por setas.

DOAÇÃO

IGC-USP

Data: 27.04.14

