

UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS - UNISINOS
UNIDADE ACADÊMICA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA
NÍVEL DOUTORADO

**ANÁLISES DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO E
OXIGÊNIO EM CARAPAÇAS DE OSTRACODES:
ESTUDOS METODOLÓGICOS E APLICAÇÕES NO
CRETÁCEO DO BRASIL**

GISLAINE BERTOGLIO RODRIGUES



SÃO LEOPOLDO

Janeiro - 2012



Gislaine Bertoglio Rodrigues

**ANÁLISES DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO E OXIGÊNIO
EM CARAPAÇAS DE OSTRACODES:
ESTUDOS METODOLÓGICOS E APLICAÇÕES NO CRETÁCEO DO BRASIL**

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do título de Doutor, pelo Programa
de Pós-Graduação em Geologia da
Universidade do Vale do Rio dos Sinos -
UNISINOS

Orientador: Dr. Gerson Fauth

São Leopoldo

Janeiro - 2012

R696a Rodrigues, Gislaine Bertoglio
Análises de isótopos estáveis de carbono e oxigênio em
carapaças de ostracodes : estudos metodológicos e
aplicações no cretáceo do Brasil / por Gislaine Bertoglio
Rodrigues. – 2023.
151 f. : il. ; 30 cm.

Tese (doutorado) — Universidade do Vale do Rio dos
Sinos, Programa de Pós-Graduação em Geologia, 2012.
Orientação: Prof. Dr. Gerson Fauth.

1. Isótopos estáveis. 2. Carbono. 3. Oxigênio.
4. Ostracodes. 5. Cretáceo. I. Título.

CDU 551.763


Catálogo na Fonte:
Bibliotecária Vanessa Borges Nunes - CRB 10/1556


A tese de doutorado

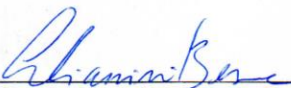
**"ANÁLISES DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO E OXIGÊNIO EM
CARAPAÇAS DE OSTRACODES DO CRETÁCEO: ESTUDOS METODOLÓGICOS E
APLICAÇÕES NAS BACIAS SEDIMENTARES DO BRASIL"**

apresentada por **GISLAINE BERTOGLIO RODRIGUES**
foi aceita e aprovada como atendimento parcial aos requisitos para a obtenção do grau de
DOCTOR EM GEOLOGIA.


Banca Examinadora:


Prof.^ª Dr.^ª Ana Maria Pimentel Mizusaki
Universidade Federal do Rio Grande do Sul


Prof. Dr. Candido Augusto Veloso Moura
Universidade Federal do Pará


Dr. Cristianini Trescastro Bergue
Universidade do Vale do Rio dos Sinos

Presidente da Banca Examinadora:


Prof. Dr. Gerson Fauth
Universidade do Vale do Rio dos Sinos

São Leopoldo, 20 de janeiro de 2012.

Dedico este estudo à minha filha Giulia e aos meus pais Oscilda e Olavo (*in memoriam*), pelo dom da vida e pelo amor eterno.

AGRADECIMENTOS

À Universidade do Vale do Rio dos Sinos, pela oportunidade de participar de seu Programa de Pós-Graduação em Geologia (PPGEO).

Ao CENPES-PETROBRAS, pelo financiamento do doutorado e pela bolsa de estudos disponibilizada.

Ao prof. Dr. Gerson Fauth, amigo e orientador, pela oportunidade de desenvolver esta pesquisa revolucionária.

Ao coordenador do PPGEO, prof. Dr. Ubiratan F. Faccini, e aos funcionários Juliano Schmitt e Graziela Esteves, pelo auxílio sempre que necessário.

À Marlone Bom, colega e amiga, pelo seu incentivo nas dificuldades e sua parceria no desenvolvimento de pesquisas e elaboração de artigos.

Aos colegas Rodrigo Guerra, Emília Tomé, Patrícia Krauspenhar, Cristianini Bergue, Karlos Kochhann, Fabiana Karla, Eduardo Aguiar, Demétrio Nicolaidis, Daiane Ceolin, Kátia Piovesan, Simone Fauth e a todos os demais colegas e amigos que de alguma forma auxiliaram e incentivaram a realização deste estudo.

Ao prof. Dr. João C. Coimbra, pela cedência das amostras da Bacia de Pelotas e à Marta Cláudia Viviers, por seu esforço em disponibilizar amostras nas etapas iniciais deste estudo. À Maria Emília Tomé, pelo auxílio nos levantamentos de campo na Bacia do Araripe.

À Carolina Leão, Milena Escarrone e Bruna Mendel, pelo auxílio na preparação de amostras de rocha no decorrer deste estudo. Aos alunos de graduação Gustavo, Florisba, Gabriel, Guilherme, Kelli, Mauro, Mineiro, Brandaly e todos os demais que auxiliaram na triagem de ostracodes.

Aos doutores que participaram das bancas de avaliação: Renata G. Neto (Unisinos), Itamar Leipnitz (Unisinos), Ubiratan Faccini (Unisinos), Paulo Paim (Unisinos), Ana M. Mizusaki (UFRGS), Cristianini Bergue (Unisinos) e Cândido Moura (UFPA).

À minha filha Giulia, ao Ido e à minha mãe, que abriram mão de muitos bons momentos em família para que eu pudesse me dedicar ao doutorado.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Resumo elaborado com estudo de ostracodes recuperados na Bacia de Pelotas	05
Figura 2: Resumo elaborado com estudo de ostracodes recuperados na Bacia Potiguar ..	06
Figura 3: Mapa de localização das áreas de estudo nas bacias Cretáceas do nordeste do Brasil. A – Bacia Potiguar (Farias <i>et al.</i> , 1990). B - Bacia Pernambuco-Paraíba (Mabessone e Alheiros, 1988). C – Bacia Sergipe-Alagoas (Souza-Lima <i>et al.</i> , 2002). D – Bacia do Araripe (Assine, 2007).....	11
Figura 4: Carta estratigráfica da Bacia Potiguar (Milani e Thomaz Filho, 2000).....	13
Figura 5: Carta estratigráfica da Bacia Pernambuco-Paraíba (Feijó, 1994).....	15
Figura 6: Carta estratigráfica da Bacia de Sergipe (Souza-Lima, 2001).....	16
Figura 7: Carta estratigráfica da Bacia do Araripe (Assine, 2007)	18

LISTA DE FOTOS

Foto 1a: Ostracode incrustado na rocha pelítica	21
Foto 1b: Ostracode desagregado da rocha pelítica com o uso de agulha	21
Foto 2a: Ostracode sendo retirado da rocha carbonática com o auxílio de agulha.....	21
Foto 2b: Ostracode liberado da rocha carbonática.....	21

SUMÁRIO

RESUMO.....	01
ABSTRACT	02
1 INTRODUÇÃO	03
2 ÁREAS DE ESTUDO.....	10
2.1 BACIA POTIGUAR.....	12
2.2 BACIA PERNAMBUCO-PARAÍBA	13
2.3 BACIA SERGIPE-ALAGOAS.....	14
2.4 BACIA DO ARARIPE.....	17
3 METODOLOGIAS	19
3.1 DESAGREGAÇÃO DE ROCHA.....	19
3.1.1 Desagregação manual da rocha	21
3.1.2 Desagregação via peróxido de hidrogênio.....	22
3.1.3 Desagregação via ácido acético	23
3.2 ANÁLISES DE ISÓTOPOS DE CARBONO E OXIGÊNIO	24
4 RESULTADOS.....	27
4.1 ARTIGO I	27
4.2 ARTIGO II.....	58
4.3 ARTIGO III	65
4.4 ARTIGO IV	72
4.5 ARTIGO V.....	107

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	139
REFERÊNCIAS.....	143

RESUMO

Os ostracodes são utilizados na pesquisa de isótopos estáveis devido à grande sensibilidade ambiental de suas carapaças, as quais calcificam rapidamente preservando as características isotópicas da água dos diferentes ambientes aquáticos em que viveram. Os ostracodes do Cretáceo apresentam potencial para pesquisa de isótopos de carbono e de oxigênio, assim como os ostracodes Cenozóicos e recentes, que comumente são utilizados. Os isótopos de carbono proporcionam informações sobre paleoprodutividade biológica e disponibilidade de nutrientes dos oceanos e lagos. Os isótopos de oxigênio são utilizados para estimar a paleotemperatura e a paleosalinidade predominantes em depósitos marinhos e não-marinhos. Além de fornecer informações paleoambientais, os dados isotópicos permitem datar eventos geológicos. A falta de estudos isotópicos em carapaças de ostracodes do Cretáceo motivou o desenvolvimento de estudos experimentais e comparativos como tema do doutorado. Esta tese apresenta as metodologias utilizadas nas etapas de desagregação das amostras de rocha e preparação e seleção das carapaças de ostracodes para análises isotópicas. Os bons resultados das análises isotópicas obtidas em carapaças de ostracodes marinhos e não-marinhos do Cretáceo demonstraram que as mesmas podem ser utilizadas em estudos paleoambientais, desde que seguidas técnicas adequadas.

PALAVRAS-CHAVE: metodologia, isótopos estáveis, carbono, oxigênio, ostracodes, Cretáceo.

ABSTRACT

Ostracods are used in the study of stable isotopes due to the high environmental sensitivity of their carapaces, which are rapidly calcified preserving the isotopic characteristics of water in different aquatic environments in which they lived. Cretaceous ostracods have potential for carbon and oxygen stable isotopic studies as well as recent and Cenozoic ones, commonly used. The carbon isotopes provide information about biological paleoproductivity and nutrients availability in oceans and lakes, while oxygen isotopes estimate paleotemperature and paleosalinity that prevailed in both marine and non-marine deposits. Besides the palaeoenvironmental information, the isotopic data allow the dating of geological events. The scarcity of isotopic studies on Cretaceous ostracods carapaces led to the development of experimental and comparative studies as subject of this doctoral thesis. This thesis presents the methodologies used in the rock disaggregation and preparation and selection of ostracods carapaces for isotopic analysis. The good results obtained in isotopic analysis of marine and non-marine ostracods carapaces demonstrated that they can be used in palaeoenvironmental studies, provided the appropriate techniques are applied.

KEYWORDS: *methodology, stable isotopes, carbon, oxygen, ostracods, Cretaceous.*

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, as análises de isótopos estáveis têm sido aplicadas em carapaças de ostracodes devido à rápida calcificação das mesmas, a grande sensibilidade aos parâmetros ambientais e a sua ampla distribuição em ambientes aquáticos continentais, transicionais e marinhos. Os ostracodes são pequenos crustáceos bivalves com tamanho variando entre 0.3 e 1.5 mm, que surgiram no Ordoviciano (448 Ma). Seu corpo é protegido por uma carapaça de composição quitino-calcítica formada por reações entre o meio e o próprio organismo. Conforme Bergue (2006), os ostracodes passam por oito estágios de crescimento (*instars*) durante sua vida e em cada um deles uma nova carapaça é sintetizada, sendo que o carbonato utilizado para sua síntese não é reabsorvido, provindo totalmente da água. Sua carapaça carbonática é facilmente fossilizável.

Os principais indicadores (*proxies*) da composição isotópica da água do mar do passado são os valores isotópicos dos sedimentos químicos e das carapaças precipitadas na água do mar, obtidas pelas razões isotópicas de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e de oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$) (Fischer e Wefer, 1999). Diversos autores afirmam que a composição química e a composição isotópica das valvas dos ostracodes refletem as condições ambientais vigentes na água durante o período em que eles viveram (ex. Chivas *et al.*, 1983, De Deckker *et al.*, 1988, Boomer, 2002). Isto ocorre porque os íons que constituem a carapaça são retirados da água hospedeira. Entretanto, Mazzini (2005) realizou estudos do efeito vital com ostracodes modernos e observou pequenas variações isotópicas entre as carapaças e a água hospedeira, sugerindo que a calcificação não ocorre em equilíbrio, entretanto, também não altera significativamente os resultados isotópicos.

Os isótopos de carbono e oxigênio ficam registrados nas carapaças dos ostracodes no momento de sua calcificação (ex. Chivas *et al.*, 1983, De Deckker *et al.*, 1988, Boomer, 2002), e seus resultados permitem inferir o comportamento de variáveis como: temperatura e salinidade da água, produtividade biológica e disponibilidade de nutrientes. Estas variáveis, por sua vez, auxiliam nos estudos de interpretações e reconstruções paleoambientais e de estratigrafia isotópica para correlações entre bacias, na detecção de eventos anóxicos e períodos de glaciação, entre outras aplicações. Desta forma, a integração dos resultados das análises isotópicas e com os resultados paleoecológicos fornecidos pelos ostracodes, constitui

importante ferramenta que contribui para o entendimento da evolução paleoambiental de bacias sedimentares.

A análise isotópica em carapaças de ostracodes teve início com estudos de paleotemperatura realizados por Durazzi (1975, 1977) e com os experimentos de Chivas *et al.* (1983) e Xia *et al.* (1997a e 1997b). Atualmente, ostracodes recentes e do Cenozóico são amplamente utilizados em análises de valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$, as quais são realizadas principalmente em carapaças de espécimes não-marinhos e marinhos profundos (porque assim terão composição química diferente da rocha matriz), apresentando resultados satisfatórios (ex. Holmes, 1996, Grafenstein von *et al.*, 1999, Boomer, 2002, Mische *et al.*, 2002, Frenzel e Boomer, 2005, Tütken *et al.*, 2006).

A carência de estudos isotópicos em ostracodes marinhos e não-marinhos do Cretáceo, potenciais para detectar mudanças geoquímicas que ocorreram durante a sedimentação das bacias marginais e interiores brasileiras, justificou sua escolha como tema do doutorado. O Cretáceo foi um período em que houve a deposição de extensas plataformas carbonáticas e a formação de grandes depósitos hidrocarboneto, o que torna os estudos isotópicos com ostracodes imprescindíveis para a detecção de eventos paleoambientais.

O objetivo da pesquisa desenvolvida durante o doutorado foi o de testar a aplicação de análises isotópicas das razões de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e de oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$) em carapaças de ostracodes do Cretáceo. Para tanto, foram realizados diversos estudos metodológicos com ostracodes recuperados de rochas provenientes de bacias sedimentares do Cretáceo do Brasil, especialmente de ambientes marinhos e, algumas vezes, de ambientes não-marinhos. Os resultados das pesquisas estão apresentados no formato de artigos científicos.

No desenvolvimento do doutorado foram analisadas amostras de diferentes áreas (Bacia de Santos, Bacia de Pelotas, Bacia Potiguar). Estas amostras não foram utilizadas para as análises isotópicas por motivos como: pequena quantidade de ostracodes recuperados, evidências de processos diagenéticos, coloração com reagentes que podem alterar o valor isotópico original da amostra, entre outros. Entretanto, estes estudos iniciais forneceram subsídios para a elaboração de dois resumos apresentados em congressos. O resumo de título: *Ostracodes Albiano-Cenomaniano do poço 1-RSS-2, Bacia de Pelotas, RS, Brasil*, constitui a primeira referência aos ostracodes do Cretáceo da Bacia de Pelotas, com a identificação de cinco gêneros de idade Albiano-Cenomaniano (Figura 1). No resumo denominado: *The*

evolution of transitional environments in Brazilian Marginal basins based on Fossocytheridea-Afrocytheridea ostracode association, espécimes do gênero *Fossocytheridea*, identificados nas amostras provenientes da Bacia Potiguar, foram utilizados em estudos comparativos com ambientes transicionais identificados na Bacia de Santos (Figura 2).

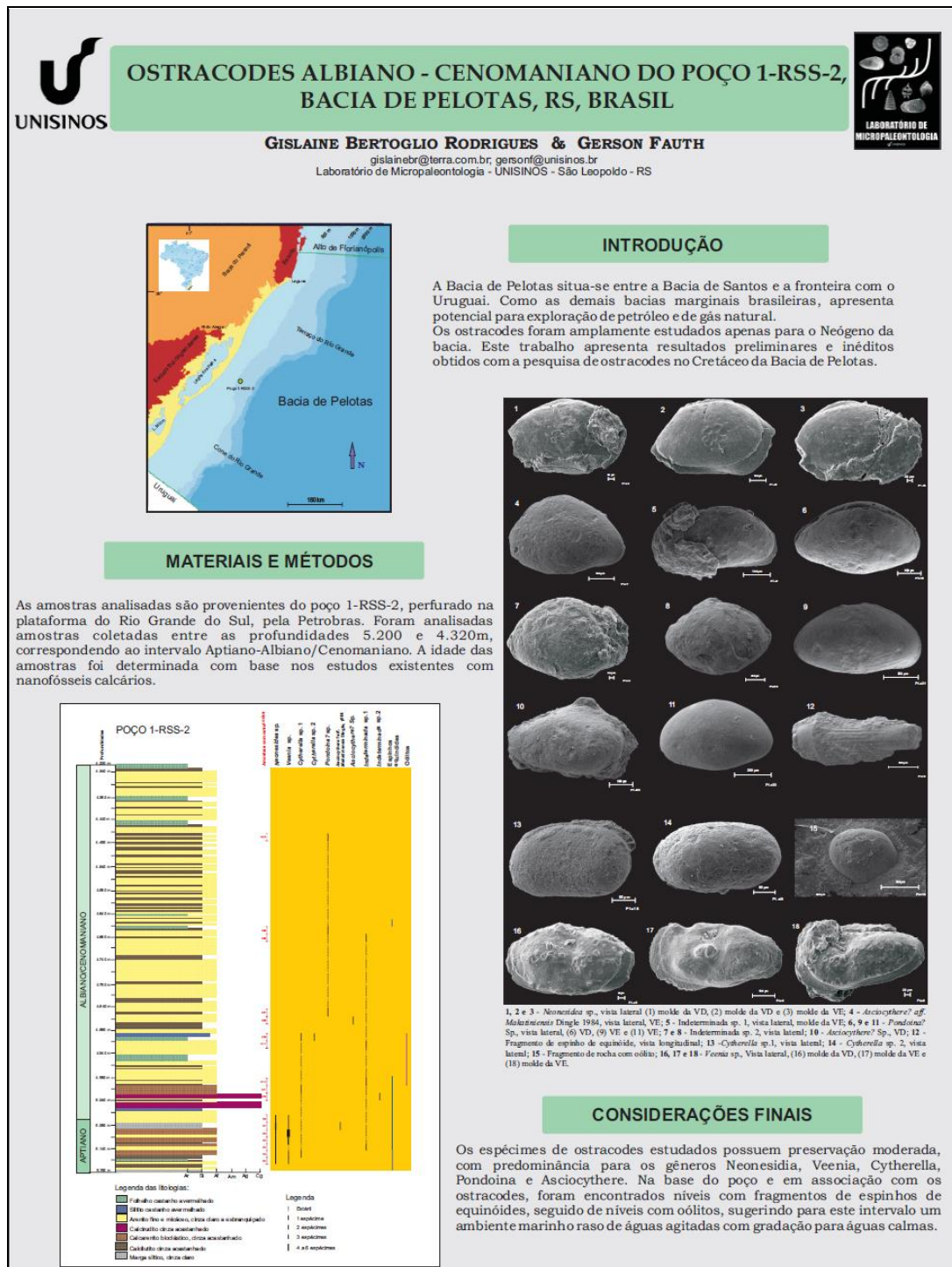


Figura 1: Resumo elaborado com estudo de ostracodes recuperados na Bacia de Pelotas.

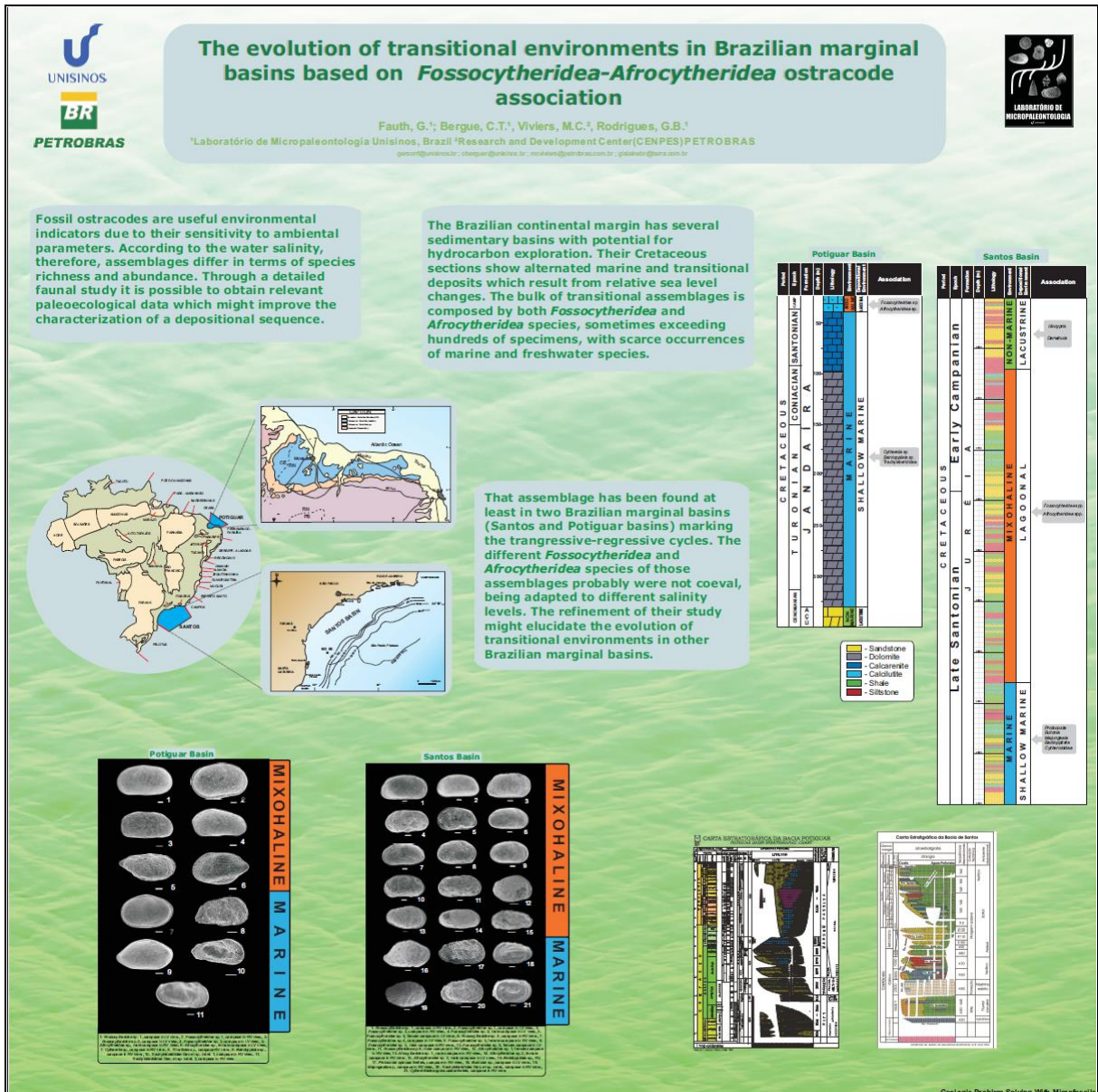


Figura 2: Resumo elaborado com estudo de ostracodes recuperados na Bacia Potiguar.

O embasamento teórico da pesquisa sobre a análise de isótopos estáveis de carbono e oxigênio em carapaças de ostracodes, sobre a técnica da espectrometria de massas, as peculiaridades durante a amostragem, assim como a importância dos resultados nos estudos paleoambientais, foram compilados no formato de artigo e intitulado “Isótopos estáveis de carbono e oxigênio em ostracodes do Cretáceo: metodologias, aplicações e desafios”, publicado na revista *Terrae Didactica*, publicação da UNICAMP (Artigo I, item 4.1). O artigo contempla também os cuidados necessários durante a preparação das amostras e recuperação de ostracodes fósseis, selecionando-se carapaças e valvas sem indícios de processos diagenéticos, recristalizações e cimentos (ex. Keatings *et al.*, 2002, Mische *et al.*, 2007,

Bennett *et al.*, 2011), bem como de distorções causadas pela influência do efeito vital do ostracode durante a precipitação da sua carapaça (Schudack, 1999, Grafenstein von *et al.*, 1999), os quais são os principais fatores que podem alterar o valor isotópico original.

Durante o período sem amostras para o prosseguimento dos estudos isotópicos, surgiu a oportunidade de participar de experimentos visando a desagregação de rochas carbonáticas e recuperação de ostracodes. Os reagentes utilizados para desagregar a rocha e recuperar os ostracodes podem alterar o valor isotópico original das carapaças. Os estudos de Keatings *et al.* (2006) e Li *et al.* (2007) demonstraram que o uso do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) não causa efeitos significativos sobre os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$. O H₂O₂ é amplamente utilizado para a desagregação de rochas pelíticas contendo matéria orgânica (Grekoff, 1956, Sohn, 1961), mas não apresenta bons resultados na desagregação de rochas carbonáticas.

Foram realizados diversos experimentos com amostras de rochas carbonáticas procedentes da Bacia de Sergipe, na tentativa de desagregá-las e recuperar os ostracodes. Os resultados mais satisfatórios foram obtidos com o uso de ácido acético glacial (Lethiers e Crasquin-Soleau, 1988, Moura *et al.*, 1999, Lirer, 2000), com controle do tempo de reação para evitar dissoluções nas carapaças. Os resultados deste estudo foram apresentados no artigo intitulado: *Recovery of ostracods in Cretaceous dolomitic carbonate: the efficiency of acetolysis*, o qual foi publicado no periódico *Marine Micropaleontology* no ano de 2012 (Artigo II, item 4.2). Estudos com acetólise também foram realizados em amostras de rochas carbonáticas provenientes da Bacia Potiguar, e os resultados foram publicados no livro “Paleontologia: Cenários da Vida”, com o título “Aplicação da acetólise na recuperação de microfósseis calcários em rochas carbonáticas do Lajedo de Soledade (Formação Jandaíra, Bacia Potiguar)”, em outubro de 2011 (Artigo III, item 4.3).

Paralelamente foram obtidas amostras de testemunhos de rocha provenientes de dois níveis de um poço perfurado na cidade de Mossoró e pertencentes à Formação Jandaíra, da Bacia Potiguar. Foram realizadas análises de isótopos de carbono e oxigênio em rocha total, no Laboratório de Isótopos Estáveis da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). As amostras também foram desagregadas manualmente com a amostra bruta, utilizando-se alicates, agulhas, pincéis e água deionizada UHQ (*ultra high quality*), sob microscópio binocular.

Os ostracodes recuperados foram selecionados e preparados para análises isotópicas, as quais foram realizadas no Laboratório de Geoquímica Orgânica e Inorgânica da

Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ), em abril de 2011. Os resultados isotópicos obtidos na rocha total foram comparados com os resultados obtidos em carapaças de ostracodes.

Diante da falta de material adicional para estudo, foi realizada a pesquisa de afloramentos existentes nas bacias sedimentares mesozóicas do Brasil, que contivessem sedimentos do Cretáceo. A campanha de campo para coleta de amostras foi realizada em setembro de 2009. Foram selecionadas uma área na Bacia Potiguar e duas áreas na Bacia do Araripe. Estes estudos, juntamente com os estudos desenvolvidos com o material recuperado no poço Mossoró.

O afloramento da Bacia Potiguar está constituído de rochas carbonáticas da Formação Jandaíra, a qual representa uma plataforma carbonática com deposição entre o Turoniano e o Campaniano. O material selecionado para as análises isotópicas é proveniente do Lajedo de Soledade, município de Apodi – RN. As amostras coletadas foram desagregadas com ácido acético e a amostra bruta também foi desagregada manualmente. As duas técnicas utilizadas para a desagregação da rocha recuperaram dois gêneros de ostracodes e as carapaças e valvas foram preparadas para proceder à realização das análises isotópicas. Desta forma foi possível avaliar se o uso do ácido acético alterou a composição isotópica original das carapaças de ostracodes.

Na Bacia do Araripe foram selecionados dois perfis geológicos em áreas de mineração que expõem as rochas pelíticas do Membro Romualdo, Formação Santana. Amostras das duas áreas foram desagregadas com o uso de peróxido de hidrogênio (30%) e os ostracodes foram recuperados principalmente como valvas bem preservadas e sem fragmentos da rocha matriz aderidos, possibilitando a obtenção de resultados isotópicos e a inferência das variações no paleoambiente.

Os resultados destes quatro estudos metodológicos, realizados com ostracodes marinhos e não-marinhos, serão publicados no artigo denominado: *Análises de isótopos estáveis de carbono e oxigênio em ostracodes do Cretáceo do Brasil: um estudo metodológico* (Artigo IV, item 4.4), em tradução. Este artigo será submetido para o periódico *Cretaceous Research* somente após a defesa do doutorado.

A disponibilidade de ostracodes oriundos da pedreira Poty (Bacia Pernambuco-Paraíba) e estudados taxonomicamente por Fauth *et al.* (2005), permitiu a seleção de carapaças e valvas para realização de análises de isótopos de carbono e oxigênio, as quais

foram realizadas em setembro de 2010 no Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília (UnB). A pedreira Poty se destaca pela excelente exposição do limite Cretáceo-Paleógeno, pela ocorrência de ostracodes abundantes e bem preservados, pela extinção e o aparecimento de novas espécies junto ao limite. Para as análises de isótopos de carbono e oxigênio foram selecionadas valvas e carapaças de quatro espécies de ostracodes. Os resultados foram correlacionados com estudos paleoecológicos com base nos ostracodes e permitiram interpretações paleoambientais. Os resultados obtidos estão apresentados no artigo: *Tracking paleoecological and isotopic changes through the K–Pg boundary from marine ostracodes: the Poty quarry section, Pernambuco, northeastern Brazil*. Este artigo foi publicado no periódico *Cretaceous Research* no ano de 2014 (Artigo V, item 4.5).

As localizações das áreas de estudo cotempladas nos artigos estão apresentadas no capítulo 2, situadas nas bacias a qual pertencem (Bacia Potiguar, Bacia Pernambuco-Paraíba, Bacia Sergipe-Alagoas e Bacia do Araripe), incluindo uma descrição sucinta da formação destas bacias e dos níveis amostrados. O capítulo 3 aborda as metodologias desenvolvidas e detalhadamente apresentadas nos artigos. Foram testadas e aprimoradas técnicas de desagregação de rocha carbonática para recuperação de carapaças de ostracodes e peculiaridades a serem desenvolvidas durante as etapas de amostragem e preparação das carapaças de ostracodes do Cretáceo para realização de análises de isótopos de carbono e oxigênio. No capítulo 4 estão contemplados os resultados obtidos, com a apresentação de cinco artigos científicos elaborados. Nas considerações finais está apresentada a integração dos resultados obtidos, os quais indicam que valvas e carapaças de ostracodes do Cretáceo podem ser utilizadas em estudos de paleoambientais.

2 ÁREAS DE ESTUDO

Para a realização dos estudos foram utilizadas amostras provenientes de quatro bacias sedimentares depositadas durante o Cretáceo no nordeste do Brasil (Figura 3). A evolução tectono-sedimentar das bacias Araripe, Potiguar, Pernambuco-Paraíba e Sergipe-Alagoas está relacionada com os processos de separação das placas sul-americana e africana (Françolin e Szatmari, 1987, Matos, 1992, 1999, 2000).

Os sedimentos continentais da base da Bacia do Araripe iniciaram sua deposição numa calha rasa e alongada situada no meio das placas sul-americana e africana e formada durante a fase pré-rifte, primeiramente no Paleozóico (Assine, 2007) e após no Juro-triássico (Cesero *et al.*, 1997). As diversas reativações de lineamentos e a formação de sistemas de riftes intracontinentais que ocorreram no nordeste do Brasil, no Neoptiano, originaram o meio-graben do Araripe e o rifte Potiguar, onde se depositaram sedimentos continentais (Matos, 1987, 1992). A intensa aridez do clima durante o Aptiano-Albiano, as primeiras incursões marinhas e ambiente restrito ocasionaram a intensa precipitação de evaporitos na Bacia do Araripe. O isolamento por barreiras físicas limitou a sedimentação principalmente aos componentes de origem continental, cessando no Cenomaniano (Cesero *et al.*, 1997).

A Bacia Potiguar acomodou sedimentos de seqüências clásticas progradacionais até o Cenomaniano, posteriormente, durante o Turoniano ocorreu a ingressão marinha. No final do Turoniano e início do Coniánciano ocorreu a separação definitiva das placas sul-americana e africana, prevalecendo condições marinhas abertas sujeitas a transgressões e regressões e assim permanecendo (Cesero *et al.*, 1997).

A Bacia Pernambuco-Paraíba corresponde ao trecho onde o rifteamento aconteceu por último, tendo a ruptura sido retardada até o Aptiano pela alta rigidez do embasamento pré-cambriano naquela área (Matos, 1998). A fase rifte foi muito rápida nessa área seguindo-se uma fase de subsidência térmica, quando se acumularam carbonatos albocenomanianos. Durante o Senoniano, implantou-se um sistema siliciclástico marinho marginal de arenitos grossos que gradam para siltitos e pelitos. Do final do Cretáceo ao Recente, carbonatos desenvolveram-se na bacia (Milani *et al.*, 2000).

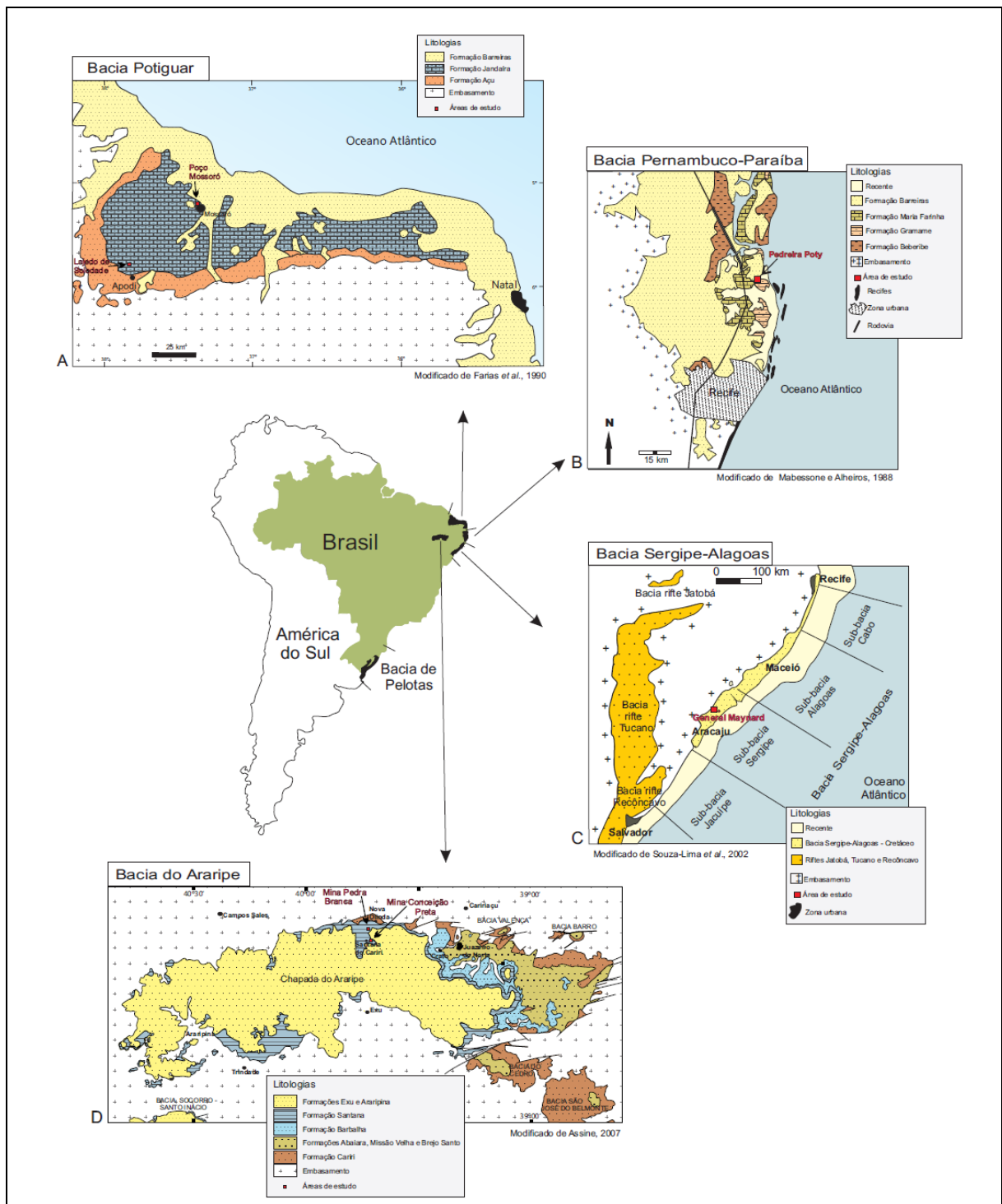


Figura 3 – Mapa de localização das áreas de estudo nas bacias Cretáceas do nordeste do Brasil. A – Bacia Potiguar. B - Bacia Pernambuco-Paraíba. C – Bacia Sergipe-Alagoas. D – Bacia do Araripe.

A Bacia Sergipe-Alagoas registra a sucessão estratigráfica mais completa, incluindo remanescentes de uma sedimentação paleozóica, um pacote jurássico a eocretácico pré-rifte amplamente desenvolvido e as clássicas seqüências meso-cenozóicas sinrifte e pós-rifte. Estas unidades foram preservadas de uma remoção erosiva por subsidência localizada devida à tectônica distensiva mesozóica. O rifteamento originou um conjunto de grábens que foram preenchidos por sedimentos neocomianos. Uma fase distensiva recorrente aconteceu durante o Eoaptiano. Seguiu-se a acumulação dos evaporitos neoptianos e carbonatos albianos. As seqüências marginais marinhas do Neocretáceo ao Recente correspondem a arenitos, carbonatos e folhelhos (Milani *et al.*, 2000).

Entre o Mioceno e Pleistoceno, nas bacias de margem continental do nordeste, depositaram os sedimentos imaturos de origem continental que compõem a Formação Barreiras.

2.1 BACIA POTIGUAR

A Bacia Potiguar localiza-se na margem nordeste do Brasil (Fig. 1) e apresenta-se 40% emersa (Araripe e Feijó, 1994). Estudos estratigráficos foram desenvolvidos por Sampaio e Schaller (1968), Tibana e Terra (1981), Souza (1982), Bertani *et al.* (1990), entre outros). Conforme Chang *et al.* (1988) e Araripe e Feijó (1994) a Bacia Potiguar está constituída por três megassequências deposicionais que caracterizam sua evolução, compostas por uma fase continental que iniciou sua deposição no Neocomiano (Formação Pendência), uma fase transicional (Formação Alagamar) e uma fase marinha que culminou com a formação de uma plataforma carbonática constituída por eventos transgressivos (formações Açú, Ponta do Mel, Quebradas e Jandaíra) e regressivos (formações Ubarana, Guamaré, Quebradas e Barreiras), como demonstra a Figura 4.

A plataforma carbonática constitui a Formação Jandaíra, depositada entre o Turoniano e o Campaniano, com espessuras de até 600 m (Souza, 1982) e exposta em vários afloramentos (Araripe e Feijó (1994), Bagnoli e Farias (1994), Córdoba (2001)). É composta por calcarenitos e calcilutitos bioclásticos com um nível evaporítico na base. Os ambientes variam entre planície de maré e plataforma rasa (ex. Barbosa, 1981, Monteiro e Faria, 1988, Córdoba *et al.*, 1994, Gil, 1997, Córdoba, 2001). Gil (1997) realizou análise estratigráfica e paleoambiental da plataforma carbonática Jandaíra. Córdoba (2001) realizou estudos petrográficos, estratigráficos e bioestratigráficos em litologias de afloramentos e poços situados na Formação Jandaíra e esboçou a evolução da plataforma carbonática.

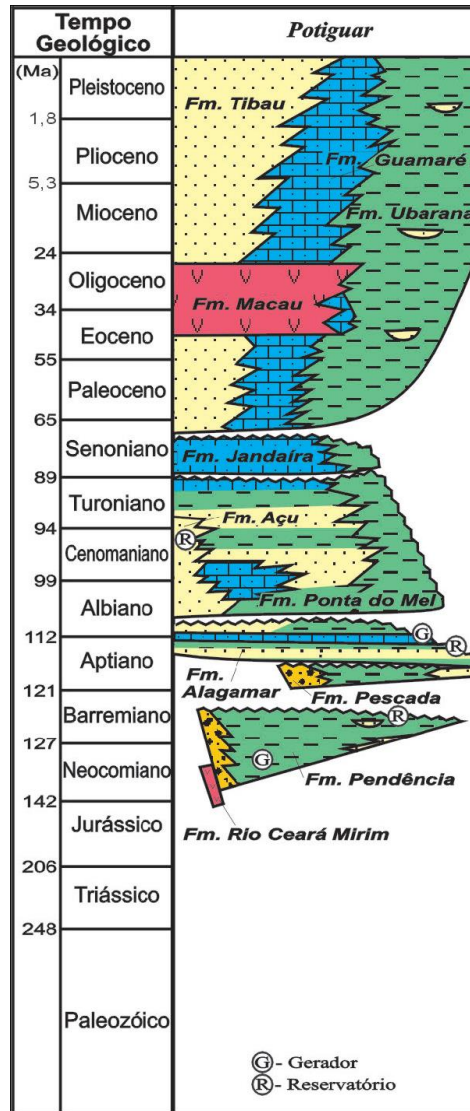


Figura 4 – Carta estratigráfica da Bacia Potiguar (Milani e Thomaz Filho, 2000).

Amostras da Formação Jandaíra foram estudadas e os resultados estão apresentados no Artigo IV (item 4.4).

2.2 BACIA PERNAMBUCO-PARAÍBA

A Bacia Pernambuco-Paraíba é uma pequena bacia em rampa localizada no litoral nordeste do Brasil, com aproximadamente 130 km de extensão (Figura 3 - B). Suas espessuras chegam a 300 m na área costeira (Barbosa e Lima Filho, 2005). A porção emersa da bacia apresenta diversos afloramentos que permitem estudos de todo o pacote sedimentar, com início da deposição durante o Santoniano (Cretáceo superior).

Os estudos pioneiros sobre a geologia e a estratigrafia da bacia Paraíba a consideravam como sendo uma única bacia denominada Bacia Pernambuco-Paraíba (Mabesoone e Alheiros, 1988; Mabesoone e Alheiros, 1993). Pesquisas posteriores realizadas por Barbosa *et al.* (2003) e Lima Filho *et al.* (2006), enfatizaram diferenças estruturais e geomorfológicas entre as duas bacias e Barbosa *et al.* (2003) propuseram a divisão da Bacia Pernambuco-Paraíba em Bacia Pernambuco e Bacia Paraíba, divididas pelo lineamento Pernambuco.

A Bacia Pernambuco-Paraíba iniciou sua deposição no Aptiano com os sedimentos conglomeráticos e areníticos da Formação Cabo no sistema de grábens gerados pelo rifteamento, associados ao vulcanismo registrado na Formação Ipojuca. Na fase seguinte ocorreram subsidência e deposição de rochas carbonáticas albocenomanianas da Formação Estiva em uma bacia marinha rasa. No Senoniano ocorreu a sedimentação dos arenitos continentais médios a grossos variando até arenitos conglomeráticos de ambiente flúvio-lacustre, denominados de Formação Beberibe e dos sedimentos clásticos de granulometria fina da Formação Itamaracá. Entre o final do Cretáceo e o Recente depositaram-se níveis carbonáticos e pelíticos em condições marinhas e transicionais resultando nas formações Gramame e Maria Farinha, que gradam para a os folhelhos da Formação Calumbi (Feijó, 1994, Milani *et al.*, 2000). A Figura 5 apresenta a carta estratigráfica da bacia.

Nesta bacia ocorre uma excelente exposição do limite K-Pg (Cretáceo-Paleógeno) registrado na pedreira Poty, próximo da cidade de Recife – PE. O contato entre as formações Gramame e Maria Farinha é marcado por extinções e surgimentos de espécies, possivelmente resultado de impacto de meteorito. O Artigo V (item 4.5) apresenta resultados de análises de isótopos de carbono e oxigênio realizados em ostracodes recuperados ao longo da seção.

2.3 BACIA SERGIPE-ALAGOAS

A Bacia de Sergipe-Alagoas, com esta denominação, foi inicialmente descrita por Schaller (1969) e teve sua mais recente revisão realizada por Campos Neto *et al.* (2007). A Bacia Sergipe-Alagoas é uma bacia de margem continental situada na região nordeste do Brasil, estando representada por um rifte assimétrico, alongado na direção NNE/SSW e pode ser dividida em 4 sub-bacias (Figura 3 - C) limitadas por sistemas de falhas e denominadas: sub-bacia Jacuípe, sub-bacia Sergipe, sub-bacia Alagoas e sub-bacia do Cabo (Souza-Lima *et al.*, 2002). Esta bacia apresenta uma completa sucessão estratigráfica contendo quatro

megassequências (pré-rifte, sinrifte, transicional e pós-rifte), com sua formação estando relacionada com a abertura do oceano Atlântico (Figura 6).

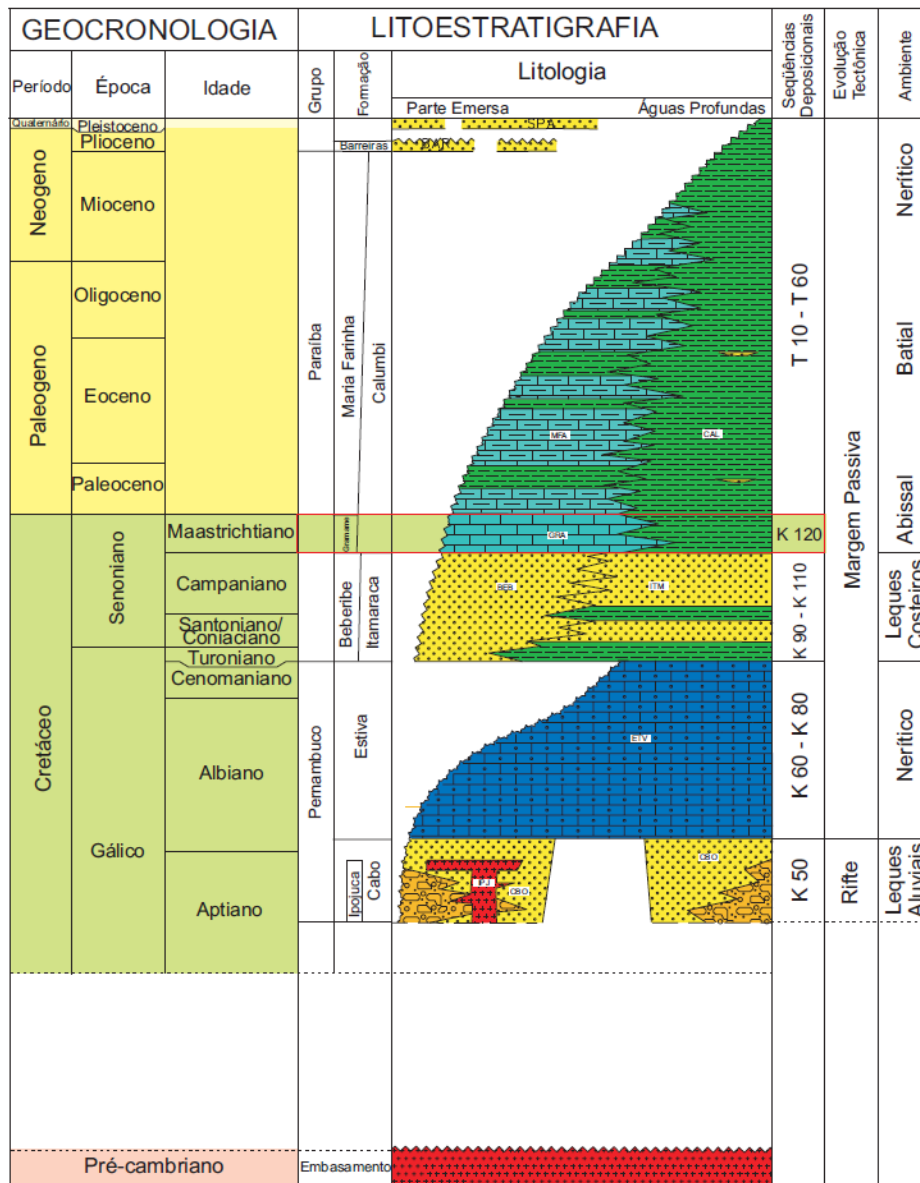


Figura 5 – Carta estratigráfica da Bacia Pernambuco-Paraíba (Feijó, 1994).

A megassequência pré-rifte comporta as rochas do embasamento, depósitos glaciais e de sabka e depósitos flúvio-lacustres; a megassequência sinrifte apresenta rochas siliciclásticas provenientes de depósitos fluviais; a megassequência transicional apresenta os primeiros registros das incursões marinhas e também depósitos evaporíticos; a megassequência pós-rifte ou marinha constitui-se numa plataforma carbonática que passou pelos estágios de subsidência termal (Formação Riachuelo), marinho transgressivo e marinho

regressivo, formando um sistema de plataforma/talude/bacia profunda. Na parte emersa da bacia sedimentos continentais recobrem todas as megassequências mais antigas (Bizzi *et al.*, 2003).

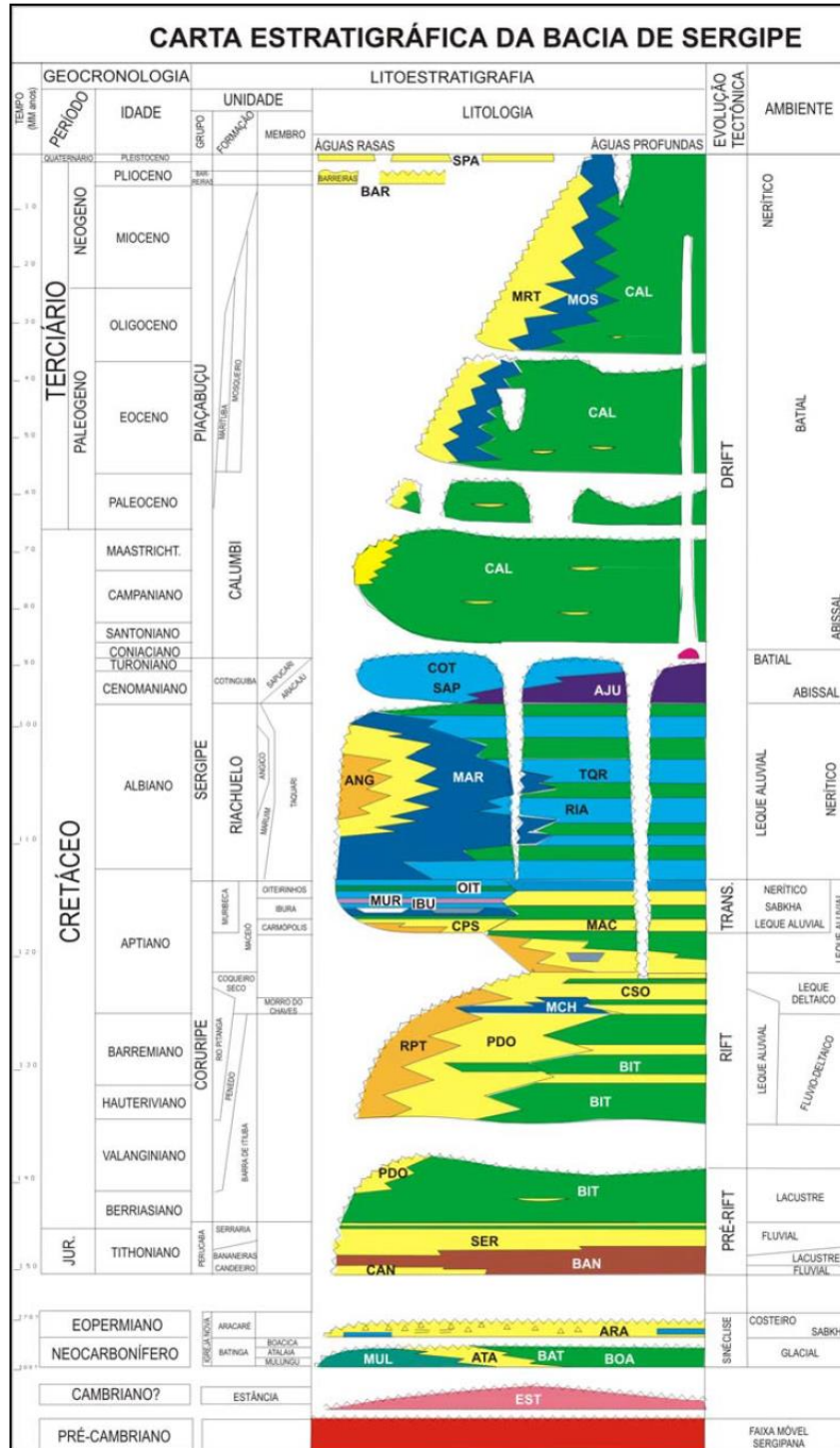


Figura 6 – Carta estratigráfica da Bacia de Sergipe (Souza-Lima, 2001).

A Formação Riachuelo constitui uma plataforma carbonática-siliciclástica e compreende três membros: o Membro Angico é formado por conglomerados, arenitos e siltitos; o Membro Taquari consiste de camadas alternadas de folhelhos negros e carbonatos pelíticos e o Membro Maruim contém calcários bioclásticos com oólitos, oncólitos e pelóides. Esta formação depositou-se entre o Albiano e o Aptiano (Viviers *et al.*, 2000).

Amostras da Formação Riachuelo foram utilizadas nos testes de desagregação de rocha carbonática e os resultados estão apresentados no Artigo II (item 4.2).

2.4 BACIA DO ARARIPE

A Bacia do Araripe está localizada no interior do nordeste do Brasil (Figura 3 – D). Estudos estratigráficos foram desenvolvidos por Beurlen (1962), Ponte e Appi (1990), Assine (1992, 2007), Ponte e Ponte-Filho (1996), entre outros. Conforme Ponte e Ponte-Filho (1996) e Assine (2007) a bacia apresenta sedimentação policíclica (Arai, 2006), incluindo o conglomerado basal da Formação Cariri (Ponte e Appi, 1990) e os sedimentos depositados durante os eventos tectônicos pré-rifte (formações Missão Velha e Brejo Santo), sin-rifte (Formação Abaiara) e pós-rifte (formações Barbalha, Santana, Araripina e Exu), como pode ser observado na Figura 7. Sua sedimentação foi interrompida no final do Albiano-Cenomaniano devido a fatores como queda eustática e falta de subsidência (Arai, 2006).

Na Bacia do Araripe destaca-se a Formação Santana, que contém alguns dos mais importantes registros fósseis do Brasil. Esta formação foi depositada durante o estágio pós-rifte da bacia, evidenciando um ciclo sedimentar transgressivo (Kellner, 2002). A Formação Santana está dividida nos membros Crato (rochas carbonáticas-argilosas depositadas em ambiente lacustre), Ipubi (fácies evaporíticas decorrentes de ingressão marinha) e Romualdo (litofácies argilo-carbonáticas de um ambiente marinho-raso e lagunar restrito). Predominam os fósseis de água doce e salobra, embora tenham sido encontrados alguns marinhos (Silva, 1988). O meio físico-químico durante a sedimentação desta formação foi predominantemente redutor, atestado pelas ocorrências de folhelhos betuminosos (Braun, 1966, Silva, 1988).

As amostras estudadas foram coletadas em pedreiras ativas e correspondem às litologias pelíticas do Membro Romualdo (Artigo IV, item 4.4). O Membro Romualdo apresenta grande variação litológica e faciológica, predominando da base para o topo: arenito conglomerático, folhelho, gipsita, rochas carbonáticas, folhelhos pirobetuminosos, calcilitos, margas com concreções calcárias, folhelhos micáceos, margas, arenitos e

folhelhos intercalados, conforme seção tipo descrita na mina Pedra Branca (Viana e Cavalcanti, 1991). Silva-Telles e Viana (1990) e Silva-Telles (1991) relacionam os ostracodes recuperados em folhelhos betuminosos da parte inferior do Membro Romualdo como resultantes de evento de mortandade em massa. Segundo Antonietto (2010) a associação de litofácies carbonato-pélticas do Membro Romualdo representa ambientes tradicionalmente lagunares transicionais, evoluindo para marinhos rasos.

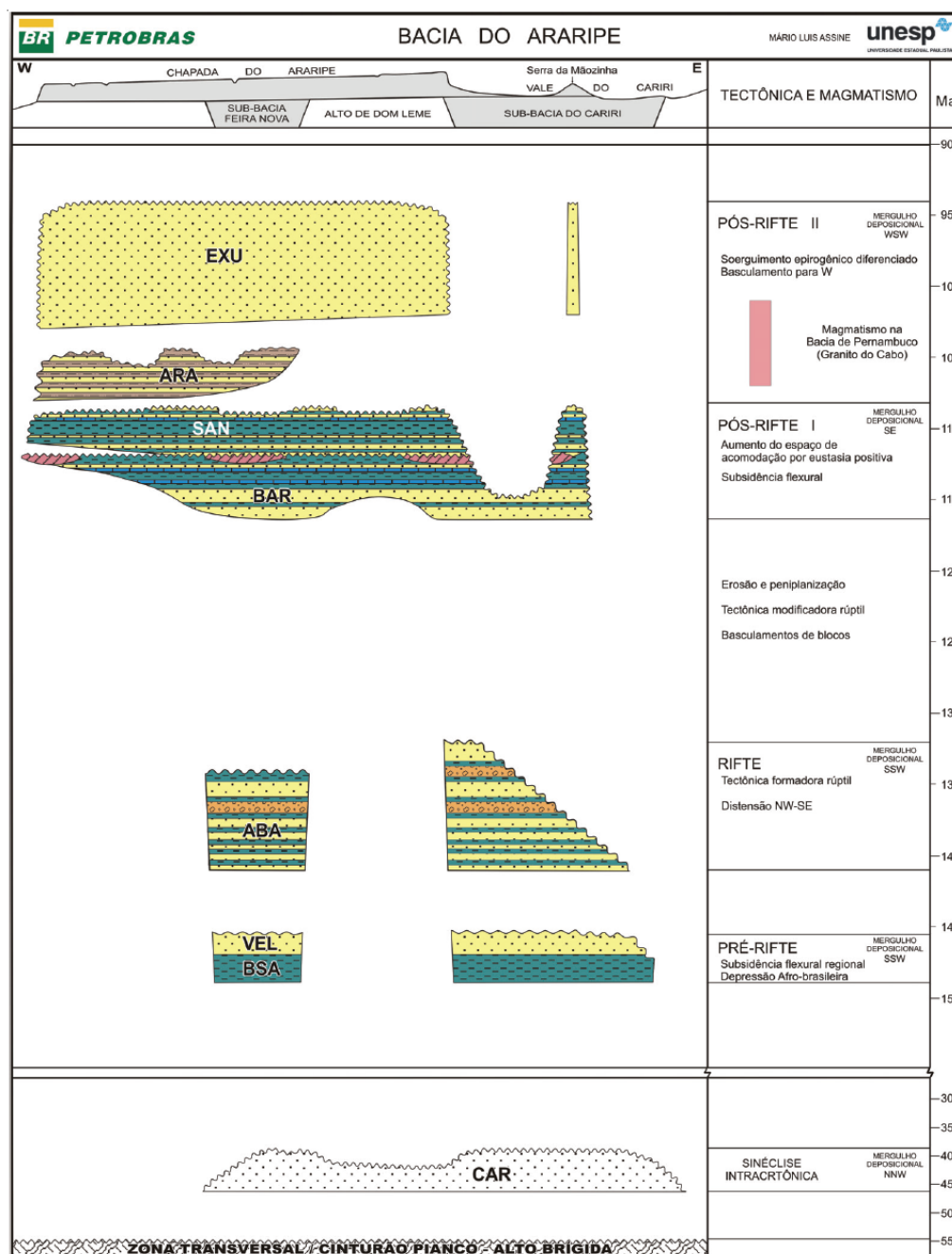


Figura 4 – Carta estratigráfica da Bacia do Araripe (Assine, 2007).

3 METODOLOGIAS

As metodologias desenvolvidas neste estudo abordam as técnicas de desagregação da rocha carbonática do Cretáceo para recuperação de ostracodes (Artigos II e III, itens 4.2 e 4.3) e a realização de análises de isótopos de carbono e oxigênio em ostracodes igualmente do Cretáceo (Artigos I, IV e V, itens 4.1, 4.4. e 4.5).

As técnicas para desagregação realizadas foram: imersão de rochas carbonáticas em ácido acético e imersão de rochas pelíticas em solução de peróxido de hidrogênio. As metodologias utilizadas visaram também a recuperação de valvas e carapaças de ostracodes adequadas para análises de isótopos de carbono e oxigênio, ou seja, com o sinal isotópico minimamente alterado. O uso de desagregação manual, sem contaminantes externos, permitiu a comparação dos valores isotópicos das carapaças recuperadas manualmente com aquelas obtidas com o uso de ácido acético.

As análises de isótopos estáveis de carbono e oxigênio foram testadas para ostracodes do Cretáceo, inclusive de ambientes marinhos rasos (Artigo IV, item 4.4). O uso de ostracodes não-marinhos do Cenozóico e atuais já é comum em estudos de isótopos estáveis. São listados os principais cuidados a serem despendidos durante a seleção dos espécimes para análises isotópicas (Artigo I, item 4.1).

3.1 DESAGREGAÇÃO DA ROCHA

A aplicação da análise isotópica em ostracodes do Cretáceo deve incluir alguns cuidados durante a obtenção das valvas e carapaças, com o intuito de preservar os valores isotópicos originais das mesmas.

Quanto mais coesa estiver a rocha mais difícil será o processo de recuperação de valvas e carapaças, sendo necessário o uso de diferentes reagentes químicos. As soluções químicas como o peróxido de hidrogênio (Keatings *et al.*, 2006, Li *et al.*, 2007, Serrano *et al.*, 2008) e o ácido acético, a água utilizada na lavagem com peneiras (Mischke *et al.*, 2007) e até mesmo a temperatura da chapa quente e da estufa (Sperling *et al.*, 2002) podem alterar os valores isotópicos originais dos ostracodes. Li *et al.* (2007) sugerem que a etapa de desagregação química não seja realizada para a análise de valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$, o que

evitaria o desperdício e a contaminação das amostras alterando o valor isotópico. Mischke *et al.* (2007) avaliaram as carapaças de ostracodes que foram peneirados com o uso de água e de álcool, e as análises isotópicas das amostras preparadas com água apresentaram valores alterados. Quanto mais antigo o material, menor poderá ser a quantidade de ostracodes que estarão preservados, o que dificulta a amostragem para as análises isotópicas e impossibilita estudos adicionais.

A desagregação consiste nas etapas que iniciam na fragmentação física da amostra, visando diminuir e padronizar o tamanho dos fragmentos, passando pela desagregação físico-química onde o objetivo é a dissolução e a liberação de algum constituinte da amostra, possibilitando que os microfósseis sejam recuperados. Assim sendo, o tratamento a ser dispensado à rocha para possibilitar sua desagregação depende primeiramente da composição do grupo de microfóssil que se pretende recuperar e, secundariamente, da composição da rocha.

Diversas metodologias são utilizadas para a desagregação de rochas e recuperação de microfósseis calcários. A composição da rocha, o grau de litificação, a existência de poros e de matéria orgânica são características que permitirão ou não a fragmentação da rocha e a liberação dos microfósseis. Assim, rochas pelíticas e rochas carbonáticas reagem diferentemente com a aplicação de diferentes métodos.

A extração de microfósseis calcários preservados em rochas carbonáticas não tem apresentado resultados satisfatórios com o uso do peróxido de hidrogênio, método tradicional e amplamente utilizado para a desagregação de rochas pelíticas e com matéria orgânica na sua composição.


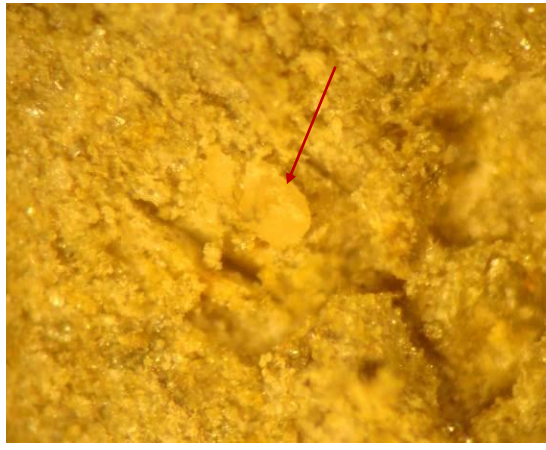
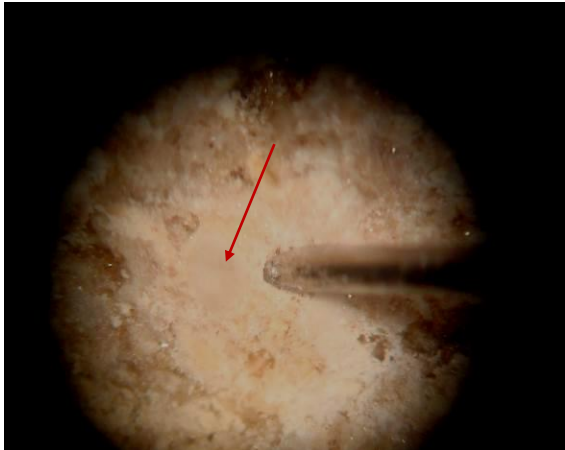

Devido à necessidade de recuperar ostracodes preservados em rochas carbonáticas do Cretáceo, foram realizados diferentes ensaios físicos e químicos no intuito de elencar o método mais eficiente, rápido e seguro na recuperação de microfósseis calcários bem preservados, especialmente ostracodes. Os resultados indicaram o ácido acético como a melhor técnica para a desagregação de rocha carbonática e recuperação de ostracodes (Artigo II, item 4.2). Foram comparados resultados das análises de valores de isótopos de carbono e oxigênio em carapaças de ostracodes retiradas via desagregação manual da rocha e via ácido acético, para avaliar se o ácido acético altera o valor do sinal isotópico.

Em 1966 Emiliani já postulava que diferentes técnicas de desagregação e remoção da matéria orgânica antes da análise isotópica podem alterar os resultados isotópicos. A

padronização dos procedimentos durante as etapas de desagregação da rocha é de extrema importância para os resultados das análises isotópicas, pois o controle dos parâmetros a serem analisados, permite que haja manutenção dos valores isotópicos originais da amostra.

3.1.1 Desagregação manual da rocha

Para iniciar a desagregação da rocha bruta utiliza-se uma prensa mecânica para a obtenção de fragmentos menores e possíveis de quebra manual, a qual pode ser realizada sob a lupa binocular com auxílio de alicate pequeno, agulhas, pincéis e água deionizada UHQ. O material desagregado manualmente deve ser triado, permitindo a recuperação de ostracodes, os quais algumas vezes ainda estarão parcialmente imersos nos fragmentos de rocha (Fotos 1a,b e 2a,b).

	
Foto 1a - Ostracode incrustado na rocha pelítica	Foto 1b - Ostracode desagregado da rocha pelítica com o uso de agulha
	
Foto 2a – Ostracode sendo retirado da rocha carbonática com o auxílio de agulha.	Foto 2b – Ostracode liberado da rocha carbonática

O material aderido à superfície das valvas e carapaças deve ser removido manualmente com a utilização de pincel fino e agulha sob lupa binocular. Quando necessário coloca-se o ostracode em lâmina reservatório, devidamente fechada e adicionada de água deionizada UHQ, a qual é colocada na lavadora de ultrassom contendo água deionizada, onde o tempo necessário para limpeza de valvas ou carapaças é variável e deve ser monitorado para evitar quebras e perda de material (Artigos I e IV, itens 4.1 e 4.4).

3.1.2 Desagregação via peróxido de hidrogênio

O método tradicional e amplamente utilizado para a recuperação de microfósseis calcários preservados em rochas pelíticas, especialmente ostracodes e foraminíferos, é o método do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) utilizado inicialmente por Grekoff (1956) e Sohn (1961), o qual depende da quantidade da matéria orgânica e das porosidades e permeabilidades existentes na rocha (o peróxido de hidrogênio oxida a matéria orgânica e produz CO₂ resultando em pressão nos poros da rocha).

A metodologia de preparação inicia com a fragmentação das amostras de rocha em prensa mecânica. Os fragmentos de rocha são pesados e colocados em *becker*. Na seqüência acrescenta-se peróxido de hidrogênio até cobrir toda a amostra (realizado em capela) e espera-se a desagregação e eliminação da matéria orgânica por 24 horas. Após este período, as amostras são lavadas na peneira 45 µm, realizando-se assim uma limpeza prévia. Novamente é adicionado peróxido de hidrogênio até cobrir toda a amostra, colocando-se o *becker* em chapa quente (até 40°C) para acelerar a reação, onde ficarão por 2 horas. Posteriormente as amostras são lavadas em conjunto de peneiras (63, 180 e 250 µm) até a completa separação das frações granulométricas. O material de cada peneira será levado para secagem em estufa (40°). Com o material preparado será feita a separação de carapaças de ostracodes.

Keatings *et al.* (2006) testaram vários métodos de pré-tratamento de valvas de ostracodes quaternários e recentes, incluindo a imersão em reagente como peróxido de hidrogênio. Os testes apresentaram pequeno efeito sobre os resultados de valores de δ¹³C e δ¹⁸O na maioria das valvas. Os autores consideraram o uso do método de peróxido de hidrogênio como bom para proceder às análises de valores de isótopos de oxigênio, por não apresentar alterações entre as valvas dos ostracodes não-marinhos, tratadas e não-tratadas. Li *et al.* (2007) realizaram testes com valvas de ostracodes lacustres subfósseis, incluindo peróxido de hidrogênio, e analisaram valvas de diferentes tamanhos e concluíram que o pré-

tratamento não resultou em efeitos significativos sobre os valores de isótopos estáveis de carbono e oxigênio, com apenas uma diminuição sutil dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ após a remoção da matéria orgânica.

3.1.3 Desagregação via ácido acético

A desagregação de rochas carbonáticas tem obtido bons resultados com o uso de ácido acético glacial (CH_3COOH) com controle do tempo de reação para não dissolver as carapaças.

Diversos autores têm testado e desenvolvido metodologias distintas com o uso do ácido acético visando à desagregação de rochas carbonáticas, obtendo resultados satisfatórios e recuperando microfósseis (Bourdon, 1962, Lethiers e Crasquin-Soleau, 1988, Moura *et al.*, 1996, Lirer, 2000). A principal dificuldade é não danificar os microfósseis, considerando que a composição deles é igualmente carbonática.

Foram realizados diferentes testes físico-químicos de ataques com ácidos fracos com o objetivo de selecionar o mais adequado para a desagregação de rochas carbonáticas e a extração de microfósseis calcários (Artigo II, item 4.2). Dos diversos ensaios realizados, os ensaios que utilizaram o ácido acético glacial em amostras isentas de traços de umidade, com tempo de reação lento e em temperatura ambiente foram os que permitiram a recuperação de grande quantidade de espécimes de ostracodes com carapaças mais bem preservadas, sem indícios de dissolução nas ornamentações. Com o aquecimento a reação é rápida e a recuperação é menor, com alguns espécimes com matriz de rocha aderida e outros com sinais de dissolução nas ornamentações.

Mesmo tratando-se de um ácido fraco, as amostras podem ter seus valores isotópicos alterados e assim deve-se evitar seu uso quando as carapaças forem utilizadas em análises isotópicas. Foram comparados resultados de valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ obtidos de carapaças de ostracodes recuperadas com o uso do ácido acético com resultados obtidos de carapaças recuperadas manualmente, e os resultados indicaram pequenos efeitos do ácido acético sobre os valores isotópicos primordiais das carapaças (artigo IV, item 4.4).

3.2 ANÁLISES DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE CARBONO E OXIGÊNIO

As análises de isótopos de carbono e oxigênio em carapaças de ostracodes é uma técnica que tem sido amplamente utilizada em ostracodes do Cenozóico e recentes. Entretanto, com ostracodes do Cretáceo os resultados são pouco conhecidos. O Artigo I (item 4.1) apresenta o embasamento teórico da análise de isótopos estáveis de carbono e oxigênio em carapaças de ostracodes, sobre a técnica da espectrometria de massas, as peculiaridades durante a amostragem, assim como a importância dos resultados nos estudos paleoambientais.

As dificuldades da realização de análises isotópicas em ostracodes do Cretáceo e mais antigos começam na desagregação da rocha bruta para permitir a recuperação das carapaças, pois a maioria destas amostras requer o uso de soluções químicas para desagregar, o que pode alterar o valor isotópico original. Outro grande obstáculo é obter grande número de exemplares da mesma espécie em quantidade suficiente ao longo do perfil de amostragem geológica, pois o valor isotópico entre diferentes táxons pode ser diferente devido ao efeito vital desencadeado por fatores metabólicos durante a vida do ostracode (Schudack, 1999, Grafenstein von *et al.*, 1999, Simstich *et al.*, 2004, Janz e Vennemann, 2005, Armstrong e Brasier, 2005). Outro cuidado é na escolha de material isento de processos diagenéticos, evitando carapaças com traços de dissolução, deformadas e com recristalizações (Marshall, 1992, Keatings *et al.*, 2002, Mischke *et al.*, 2007, Bennett *et al.*, 2011). Sem processos secundários os isótopos em carapaças permitem a obtenção de valores de maior precisão.

As amostras selecionadas devem ser compostas preferencialmente por valvas limpas, sendo necessários 40 a 200 µg, dependendo da precisão analítica do espectrômetro de massas que vai ser utilizado, o que pode corresponder de 2 a 10 valvas para a realização de cada análise.

Utilizar uma única espécie é prudente para evitar distorções decorrentes do efeito vital (influência dos efeitos metabólicos de muitas espécies sobre a precipitação do carbonato) que existe entre táxons num mesmo habitat. Entretanto, nem sempre são obtidas amostras em quantidade suficiente. Holser *et al.* (1996) sugerem amostragens a nível de espécies ou gêneros e argumentam que as distorções decorrentes do efeito vital são sutis e geralmente não alteram a forma da curva isotópica que será gerada. Schudack (1999) analisou isótopos de ostracodes jurássicos e sugeriu alguns cuidados na escolha dos espécimes, como selecionar exemplares que apresentam boa preservação das estruturas das carapaças e preferencialmente de amostras mono-específicas, as quais apresentam efeito vital semelhante gerando um

mesmo padrão de tendência. Alguns pesquisadores simularam e calcularam o valor do efeito vital de ostracodes do Mioceno a atuais (Graffenstein von *et al.*, 1999, Simstich *et al.*, 2004, Janz e Vennemann, 2005), considerando como efeito vital o valor do desvio padrão obtido entre espécies num mesmo ponto amostral. Muitas vezes será possível realizar a análise isotópica somente em diferentes gêneros de ostracodes. A distribuição de diversas espécies ou gêneros de ostracodes num único gráfico permite a integração dos resultados e a formação de uma curva de tendência geral da variação dos valores isotópicos (Tütken *et al.*, 2006, Arp e Mennerich, 2008).

Para a realização de análises isotópicas é importante também que os espécimes estejam bem preservados e livres de alterações diagenéticas (Marshall, 1992, Holser *et al.*, 1996, Armstrong e Brasier, 2005, Bennett *et al.*, 2011). No entanto, no estudo de ostracodes do Cretáceo, muitas vezes são carapaças bem fechadas, preenchidas com cimento, o que pode alterar o valor isotópico, devendo-se optar por valvas, quando possível. A diagênese pode afetar o sinal do $\delta^{18}\text{O}$ por cimentação, recristalização e dissolução, tornando-o isotopicamente mais leve que o valor original; o valor de $\delta^{13}\text{C}$ é alterado com menos facilidade (Marshall, 1992). A dolomitização de calcários pode resultar em problemas na interpretação dos dados isotópicos (Hoefs, 2004). Os efeitos da diagênese precoce sobre os valores de isótopo estáveis foram pesquisados em microscópio por Keatings *et al.* (2002), utilizando valvas inalteradas e extremamente alteradas de ostracodes do Quaternário, e os resultados sugeriram que os efeitos da diagênese sobre o resultado das análises isotópicas foram mínimos. Mischke *et al.* (2007) avaliaram as recristalizações superficiais das carapaças de ostracodes utilizando imagens de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) e difração de raio-x. Bennett *et al.* (2011) compararam carapaças de ostracodes do Carbonífero com as de ostracodes recentes, e identificaram 6 estágios diagenéticos com o uso de imagens de MEV, de análises de cimentos diagenéticos e recristalizações sob microscópio de luz polarizada, de MEV e catodoluminescência e de análises geoquímicas em microsonda eletrônica.

As análises isotópicas apresentadas nos Artigos IV e V foram realizadas com os espécimes selecionados nas bacias Potiguar, Araripe e Pernambuco-Paraíba. As amostras foram devidamente preparadas para serem analisadas pela técnica analítica de espectrometria de massas, a qual analisa os isótopos dos gases formados pela ionização da amostra com impulsos elétricos. Inicialmente devem ser selecionados espécimes sem alterações secundárias e diagenéticas observáveis em MEV (por exemplo, amostras com

intercrescimento de calcita e de pirita devem ser rejeitadas). Devem ser selecionados espécimes de mesmo tamanho e com formas adultas. A limpeza e secagem das carapaças não devem ultrapassar 40°C. Os espécimes selecionados para as análises isotópicas precisam receber limpeza para excluir qualquer possibilidade de incrustações de material sedimentar e matéria orgânica. Inicialmente os ostracodes podem ser limpos com o pincel e água deionizada UHQ (*ultra high quality*) para remover as partículas visíveis (Jin *et al.*, 2006). Caso isto não seja suficiente, pode-se utilizar ultrassom contendo água deionizada.

A carapaça ou parte da carapaça selecionada deve reagir com ácido fosfórico (H_3PO_4) liberando o CO_2 , o qual é ionizado e separado no espectrômetro de massas. As razões medidas são equacionadas com o padrão usado e os resultados são expressos em valores de isótopos. A metodologia de aplicação do ácido fosfórico varia entre os laboratórios. Em equipamento acoplado ao espectrômetro de massas, o ácido fosfórico a 100 % é adicionado à amostra de ostracode, reagindo em temperaturas entre 20 e 90 °C, liberando o CO_2 (Hoefs, 2004).

Considerando-se as particularidades da aplicação de isótopos estáveis em ostracodes do Cretáceo, é prudente interpretar os resultados pela tendência geral obtida nas curvas isotópicas e não pelos valores numéricos, obtendo-se assim resultados menos tendenciosos e mais próximos das condições vigentes à época de vida do ostracode.

4 RESULTADOS

Os resultados alcançados durante o período do doutorado estão apresentados no formato de artigos. Foram elaborados cinco artigos científicos, quatro apresentam caráter metodológico e um apresenta exemplo de aplicação da técnica de isótopos de carbono e oxigênio em carapaças de ostracodes.

4.1 ARTIGO I

O Artigo I apresenta uma compilação de informações sobre a metodologia de isótopos estáveis de carbono e oxigênio, a aplicação da técnica em carapaças de ostracodes e um roteiro para a recuperação de valvas e carapaças em rochas do Cretáceo.

Este artigo foi divulgado na revista *Terrae Didatica*, periódico da UNICAMP, com o título “Isótopos estáveis de carbono e oxigênio em ostracodes do Cretáceo: metodologias, aplicações e desafios”, a qual foi publicada no ano de 2013 (volume 9, nº 1, páginas 34-49).

Link de acesso: http://www.ige.unicamp.br/terraedidatica/v9_1/4.html

O Artigo I é apresentado a seguir, como publicado.

Isótopos estáveis de carbono e oxigênio em ostracodes do Cretáceo: metodologias, aplicações e desafios

Gislaine Bertoglio Rodrigues

PPGEO FOSSIL, Univ. do Vale do Rio dos Sinos
São Leopoldo-RS, Brasil.
gislaine.geo@gmail.com

Gerson Fauth

ITT FOSSIL, Univ. do Vale do Rio dos Sinos
São Leopoldo-RS, Brasil.
gersonf@unisinis.br

ABSTRACT CARBON AND OXYGEN STABLE ISOTOPES IN CRETACEOUS OSTRACODS: METHODOLOGY, APPLICATIONS AND CHALLENGES. *Ostracods are important carbonate microfossils in stable isotope study because they occur in different aquatic environments and their carapaces calcify rapidly. The carbon isotopes provide information about paleoproductivity and availability of nutrients in oceans and lakes. Oxygen isotopes are used to estimate paleotemperature and paleosalinity existing in a sedimentary basin, over geologic time. To date, the isotopic analysis on ostracods carapaces are carried out mainly in Cenozoic material, with few researches conducted for Mesozoic. This technique is widely used on ostracods of non-marine environments and used with wariness in transitional and marine environments, where the carapaces composition will be similar to carbonate rock that contains it. This article includes concepts of stable isotopes, the analytical technique used, carrying out analysis on ostracods and interpretation of results in paleoenvironmental studies, and proposes a research protocol considering the difficulties of sampling and application in material from Cretaceous.*
Citation: Rodrigues B.G., Fauth G. 2013. Isótopos estáveis de carbono e oxigênio em ostracodes do cretáceo: metodologias, aplicações e desafios. *Terræ Didática*, 9(1):34-49. <<http://www.ige.unicamp.br/terraedidatica/>>.

KEY WORDS: isotopic analysis, paleoproductivity, paleotemperature, paleo-reconstruction, Cretaceous.

RESUMO Ostracodes são microfósseis carbonáticos que têm se destacado na pesquisa de isótopos estáveis devido à rápida calcificação da carapaça, sua elevada sensibilidade aos parâmetros ambientais e à sua ocorrência em diferentes ambientes aquáticos. Os isótopos de carbono proporcionam informações sobre paleoprodutividade e disponibilidade de nutrientes dos oceanos e lagos. Os isótopos de oxigênio são utilizados para estimar a paleotemperatura e a paleosalinidade vigentes em determinada bacia sedimentar ao longo do tempo geológico. Até o momento, as análises isotópicas em carapaças de ostracodes são realizadas principalmente em material do Cenozoico, com poucas pesquisas realizadas para o Mesozoico. Esta técnica é amplamente utilizada em ostracodes de ambientes não-marinhos, sendo realizada com cautela em ambientes transicionais e marinhos, onde a composição da carapaça será semelhante à da rocha carbonática que o contém. Este texto compreende conceitos de isótopos estáveis, da técnica analítica utilizada, da realização das análises em ostracodes e da interpretação dos resultados nos estudos paleoambientais, e propõe um protocolo de pesquisa considerando as dificuldades de amostragem e de aplicação em carapaças do Cretáceo.

PALAVRAS-CHAVE: análises isotópicas, ostracodes, paleoprodutividade, paleotemperatura, Cretáceo.

Introdução

A geoquímica isotópica é uma técnica auxiliar que tem se destacado na interpretação de dados paleontológicos. Nas últimas décadas, as análises de isótopos estáveis têm sido aplicadas em carapaças de ostracodes, por apresentarem grande sensibilidade às variações ambientais e rápida calcificação. Além disso, os ostracodes possuem ampla distribuição em ambientes aquáticos continentais, transicionais e marinhos.

Os ostracodes são pequenos crustáceos bivalves com tamanho variando entre 0.3 e 1.5 mm, que surgiram no Ordoviciano (448 Ma). Seu corpo é protegido por uma carapaça de composição quitino-calcítica formada por reações entre o meio e o próprio organismo. Conforme Bergue (2006), os ostracodes passam por oito estágios de crescimento (*instars*) durante sua vida e em cada um deles uma nova carapaça é sintetizada, sendo que o carbonato utilizado para sua síntese não é reabsorvido, provindo totalmente da água.

A camada carbonática da carapaça é facilmente fossilizável. Os elementos-traço identificados nas carapaças provêm da própria água e são absorvidos durante a precipitação e formação da carapaça. As análises das razões molares de Mg/Ca e Sr/Ca permitem estimar a temperatura e a salinidade do ambiente. Também são realizadas análises de outros elementos-traço como Na, K, Al, Si, Fe, Mn, P (Chivas et al. (1983), De Decker et al. (1988), Corrège (1993), Xia et al. (1997a e 1997b), Corrège & De Decker (1997), Wansard (1999), Boomer (2002), Palacios-Fest et al. (2002), Li et al. 2007 e Zhang et al. (2009)), e de isótopos estáveis, especialmente de carbono, oxigênio e estrôncio. Entretanto, dentre estas análises, os principais indicadores (*proxies*) da composição da água do mar do passado são os valores isotópicos dos sedimentos químicos e das carapaças precipitadas na água do mar, obtidas pelos valores das razões isotópicas de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e de oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$) (Fischer & Wefer 1999).

Diversos autores afirmam que a química das valvas dos ostracodes reflete as condições ambientais vigentes na água durante o período em que os mesmos viveram (ex. Chivas et al. 1983, De Deckker et al. 1988, Boomer 2002). Isto ocorre porque os íons que constituem a carapaça são retirados da água hospedeira. Mazzini (2005) realizou estudos do efeito vital com ostracodes modernos e observou pequenas variações isotópicas entre as carapaças e a água hospedeira, sugerindo que a calci-

ficação não ocorre em equilíbrio, mas também não altera significativamente os resultados isotópicos.

Os estudos isotópicos em carapaças de ostracodes são ideais para assembleias de ambientes não-marinhos e marinhos profundos, porque a carapaça destes ostracodes apresentará composição química diferente da rocha matriz. Quando a rocha possui composição carbonática, possíveis processos secundários podem deixar a rocha e a carapaça carbonática com o mesmo valor isotópico. Os carbonatos de carapaças calcificam rapidamente e assim fornecem valores mais precisos do que aqueles valores obtidos em rochas carbonáticas.

Os valores das razões de $\delta^{13}\text{C}$ e de $\delta^{18}\text{O}$ permitem inferências de parâmetros como temperatura da água, salinidade, produtividade e disponibilidade de nutrientes, resultando em reconstruções paleoambientais, estratigrafia isotópica, detecção de períodos de anoxia, glaciações e muitos outros eventos que estão registrados de forma indireta nas carapaças dos ostracodes.

A base da geoquímica de isótopos estáveis teve início em 1947, quando Urey estudou as propriedades termodinâmicas dos carbonatos e sugeriu o uso da composição isotópica de oxigênio dos carbonatos como paleotermômetro. Seguiram-se os estudos de McCrea (1950), Epstein et al. (1951), Epstein & Mayeda (1953) e Emiliani (1955), iniciando-se então o uso do valor da razão de $\delta^{18}\text{O}$ para a elaboração de uma escala de carbonato biogênico em estudos de paleotemperatura. Desde os estudos de Emiliani (1955), a composição dos isótopos estáveis de foraminíferos é utilizada em estudos de paleotemperatura e em estudos de investigações dos ciclos glaciais-interglaciais do Quaternário. Os estudos em carbonato biogênico seguiram-se com Craig (1965), Stuiver (1968), Fritz & Poplawski (1974) e Fritz et al. (1975).

Os primeiros estudos isotópicos em carapaças de ostracodes foram realizados por Allen et al. 1973 (in Durazzi 1977) utilizando alguns exemplares do Cretáceo. Durazzi (1977) divulgou os resultados de estudos sobre os isótopos estáveis em carapaças de ostracodes atuais, no qual concluiu que os valores das razões de $\delta^{18}\text{O}$ apresentaram dados consistentes, mas não identificou correlação entre o valor da razão de $\delta^{13}\text{C}$ e temperatura ou salinidade. As pesquisas em carapaças de ostracodes continuaram com Boersma & Shackleton (1976), De Deckker et al. (1988) e Xia et al. (1997a, 1997b).

Recentemente, muitas análises de razões de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ têm sido realizadas em carapaças

de ostracodes atuais, terciários e quaternários marinhos (ex. Boomer et al. 2005, Janz & Vennemann, 2005, Frenzel & Boomer 2005, Bahr et al. 2006, Bornemann et al. 2007) e não-marinhos (ex. Holmes 1996, Boomer et al. 2000, Frogley et al. 2001, Mischke et al. 2002, Leng & Marshall 2004, Anadón et al. 2006) e os resultados têm sido satisfatórios quando comparados com resultados obtidos em rocha total (carbonato) e em outros grupos de microfósseis.

Até o momento, poucos estudos foram conduzidos com ostracodes do Cretáceo e mais antigos. O Cretáceo foi um período de tempo onde o clima foi substancialmente mais quente que o atual, permitindo a deposição de plataformas carbonáticas e de sedimentos marinhos, os quais contêm os registros destes eventos e permitem muitas inferências paleoambientais (Crowley & North 1991). Durante o Cretáceo ocorreram variações significativas no ciclo do carbono. A intensa captura de carbono orgânico causou uma mudança global da razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ em carbonatos de mares profundos. A remoção do carbono orgânico enriqueceu os valores das razões de isótopos de carbono na água do mar pela concentração de ^{13}C (Scholle & Arthur 1980, *in* Crowley & North 1991) e, conseqüentemente, as razões isotópicas das carapaças calcárias que foram secretadas também enriqueceram.

As pesquisas com carapaças de ostracodes do Cretáceo têm sido mais aplicadas. Arp & Mennerich (2008) analisaram os valores das razões de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ em carapaças de ostracodes transicionais (zonas eulitorânea e sublitorânea rasa) e não-marinhos (supralitorâneos) do Cretáceo Inferior da Alemanha, compararam com abordagens sedimentológica e micropaleontológica e distinguiram variações eustáticas cíclicas. Estudos isotópicos de carbono e oxigênio realizados por Dias-Brito et al. (2001) em carófitas e em carapaças de ostracodes não-marinhos do Cretáceo médio, contribuíram para inferências evolutivas do Grupo Bauru, na Bacia do Paraná.

Dados obtidos com carapaças de ostracodes de idades mais antigas que o Cretáceo também têm apresentado resultados consistentes de isótopos estáveis. Schudack (1999) utilizou ostracodes marinhos e não-marinhos do Jurássico na reconstituição da história climática da Europa Central e da América do Norte e concluiu que os dados isotópicos obtidos nas carapaças foram preservados com fidelidade. Williams et al. (2006) realiza-

ram análises isotópicas de carbono e oxigênio em carapaças de ostracodes de ambientes transicionais do Carbonífero da Escócia, os quais apresentaram mínima alteração diagenética, com resultados corroborando com os dados sedimentológicos e paleontológicos, permitindo sua aplicação fidedigna em reconstruções paleoambientais.

As dificuldades da realização de análises isotópicas em ostracodes do Cretáceo e mais antigos começam na desagregação da rocha bruta para permitir a recuperação das carapaças, pois a maioria destas amostras requer o uso de soluções químicas para desagregar, o que pode alterar o valor isotópico original preservado nas carapaças. Outro grande obstáculo é obter grande número de exemplares da mesma espécie em quantidade suficiente (2 a 10 valvas por amostra) ao longo do perfil de amostragem geológica, pois o valor isotópico entre diferentes táxons pode ser diferente devido ao efeito vital, o qual é desencadeado por fatores metabólicos durante a vida do ostracode (Schudack 1999, Grafenstein von et al. 1999, Simstich et al. 2004, Janz & Vennemann 2005, Armstrong & Brasier 2005). Outro cuidado é na escolha de material isento de processos diagenéticos, evitando carapaças com traços de dissolução, deformadas e com recristalizações (Marshall 1992, Keatings et al. 2002, Mischke et al. 2008, Bennett et al. 2011). Sem processos secundários, as carapaças permitem a obtenção de valores de razões isotópicas mais precisos e mais genuínos.

Este texto apresenta sucintamente a metodologia para a análise isotópica de carbono e oxigênio em ostracodes do Cretáceo, suas aplicações na pesquisa paleoambiental e as principais dificuldades a serem superadas visando à obtenção de resultados satisfatórios, ou seja, aqueles preservados durante a sua formação.

Isótopos estáveis

Isótopos são átomos de um mesmo elemento químico, cujo núcleo contém o mesmo número de prótons (número atômico Z) com diferente número de nêutrons (N) e, conseqüentemente, diferente massa atômica (A). As propriedades químicas dos isótopos são as mesmas, pois representam átomos de um mesmo elemento. No entanto, as propriedades físicas diferem (densidade, ponto de fusão, ligações com outros elementos), uma vez que dependem da massa do isótopo. Os isótopos estáveis se caracterizam por apresentarem confi-

gurações nucleares estáveis, isto é, não alteram a massa ao longo da sua existência, ao contrário dos chamados instáveis ou radioativos, que decaem (mudam suas massas) por emissão de energia ou partículas subatômicas (Martinelli et al. 2009). Cada elemento tem um isótopo dominante “leve” (^{12}C e ^{16}O) e um ou mais isótopos “pesados” (^{13}C e ^{18}O), com abundância natural menor que 1 % (Hoefs 2004).

Fracionamento isotópico

O fracionamento de isótopos estáveis corresponde ao processo de separação dos isótopos em duas substâncias ou duas fases da mesma substância com diferentes razões isotópicas, sendo causado por processos naturais ou artificiais.

Os principais fenômenos que produzem o fracionamento isotópico são: as reações de trocas de isótopos, os processos cinéticos, a difusão, outros fatores como pressão, composição química e estrutura cristalina (Hoefs 2004). Um exemplo é o fracionamento natural por trocas isotópicas entre isótopos de oxigênio presentes no vapor d’água de uma nuvem e nos pingos de chuva liberados pela nuvem. Outro exemplo é a fotossíntese, que pode fracionar o ^{13}C . O efeito cinético está associado com processos de fracionamento incompletos e unidirecionais tipo evaporação, reação de dissociação, reação de causa biológica (como fotossíntese e processos bacterianos) e difusão. No processo de difusão os isótopos leves são mais móveis e, portanto, podem separar-se dos isótopos pesados. Desta forma, nos gases a molécula do isótopo leve vai difundir mais rapidamente, resultando num enriquecimento do sistema inicial em isótopo pesado.

Entretanto, a maioria dos processos de fracionamento isotópico surge a partir de efeitos de equilíbrio. Conforme White (2005), fracionamentos originados por efeitos de equilíbrio decorrem de movimentos rotacionais, translacionais e vibracionais das moléculas presentes em gases e líquidos e de átomos presentes em cristais, porque a energia associada a estes movimentos depende da massa. Os sistemas tendem a ajustar-se de modo a minimizar energia. Desta forma, os isótopos serão distribuídos de forma a minimizar a energia vibracional, rotacional e translacional de um sistema. Destes três tipos de energia, a vibracional é a mais importante e a que mais contribui para o fracionamento isotópico, além de ser o único modo

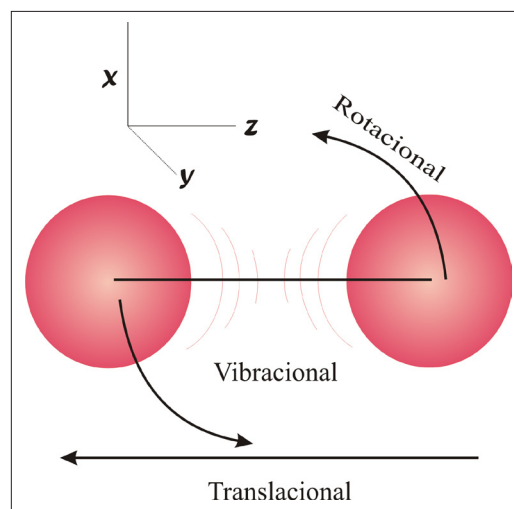


Figura 1. Os três modos de movimentos disponíveis para moléculas gasosas: vibracional, rotacional e translacional. Rotações podem ocorrer sobre os eixos y e x (está ilustrado somente sobre o eixo y). Movimentos de translação são possíveis: nas direções x, y, e z (White, 2005).

de movimento disponível para átomos em sólidos. A Figura 1 demonstra os movimentos para uma molécula de dois átomos.

Método analítico – espectrometria de massas

A espectrometria de massas é a técnica analítica utilizada para identificar e quantificar moléculas e átomos de uma substância com base na massa dos isótopos. O espectrômetro que utiliza o sistema de entrada duplo é o espectrômetro de massas para razão isotópica (*isotope ratio mass spectrometer*) ou IRMS. Quando o espectrômetro está acoplado ao sistema de entrada utilizando um fluxo de gás hélio, passa a denominar-se IRMS de fluxo contínuo (*continuous flow*) ou CF-IRMS. Basicamente, um espectrômetro de massas pode ser dividido em quatro partes principais (Figura 2): o sistema de entrada, a fonte de íon, analisador de massas e o detector de íons (Hoefs 2004).

O sistema de entrada conduz a amostra de gás (CO_2) para a fonte de íon e pode ser duplo ou de fluxo contínuo. O sistema duplo possui uma válvula de comutação que permite uma análise rápida e consecutiva entre duas amostras de gases (amostra e material de referência) em poucos segundos. No sistema automatizado de fluxo contínuo existe um fluxo de gás de arraste (He ultra puro) que carrega o gás CO_2 produzido até a entrada do espectrôme-

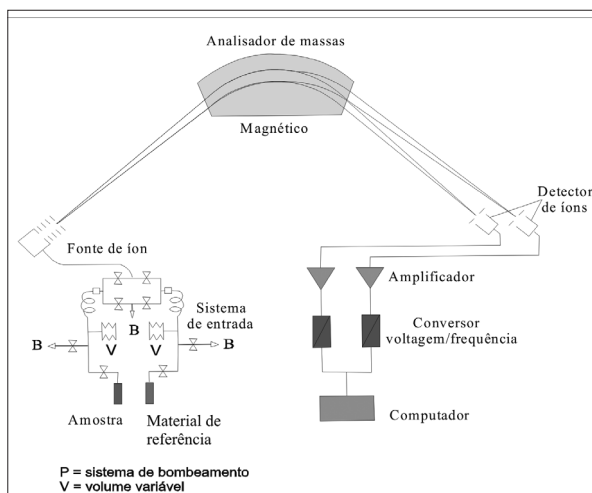


Figura 2. Esquema de um espectrômetro de massas, onde B refere-se ao sistema de bombeamento e V indica um volume variável (modificado de Hoefs, 2004).

tro. Na fonte de íons os gases são ionizados pela retirada de elétrons pelo filamento incandescente de tungstênio ou rênio. Após a ionização, a molécula pode ser fragmentada em diversos pedaços, produzindo um espectro de massa de um componente específico. Um campo magnético é usado para deixar os elétrons sobre uma trajetória espiral e posteriormente acelerá-los para dentro do analisador de massas, que separa a corrente de íon que surge da fonte de íon, conforme as massas. Após passar pelo campo magnético os íons separados são detectados por coletores de íons do tipo *Faraday*, os quais são posicionados ao longo do plano focal do espectrômetro de massas (Rollinson 1993, Hoefs 2004, Skoog et al. 2006). Os íons de massas 46/44 fornecem a razão $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e os íons de massas 45/44 produzem a razão $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ do CO_2 (Figura 3).

O tratamento dos dados é feito computacionalmente com o processamento dos sinais, onde os feixes iônicos são coletados e amplificados. Cada análise da amostra inicia com um pico de centralização, seguido por picos de forma retangular do gás CO_2 (material de referência) e posteriormente nove ou 10 picos sucessivos que são produzidos pela entrada seqüencial das amostras de CO_2 puro

no interior da fonte de íons (Spötl & Vennemann 2003). As razões carga/massa obtidas são comparadas repetidas vezes a um material de referência para CO_2 . Quanto menor a massa da amostra, menor a intensidade dos pulsos elétricos registrados, e maior desvio padrão.

Para medir as razões dos $\delta^{13}\text{C}$ e dos $\delta^{18}\text{O}$ em valvas e carapaças de ostracodes, as mesmas são dissolvidas em ácido fosfórico (H_3PO_4) em equipamentos automatizados de preparação do gás e acoplados aos espectrômetros, como o *Gas Bench* e o *Kiel Device*, liberando assim o CO_2 . Breitenbach & Bernasconi (2011) realizaram comparações dos resultados obtidos para diferentes massas de carbonatos e concluíram que a massa de 20 μg pode ser utilizada em equipamentos que utilizem o *Gas Bench* acoplado ao espectrômetro de fluxo contínuo.

Notação e Padrões Internacionais

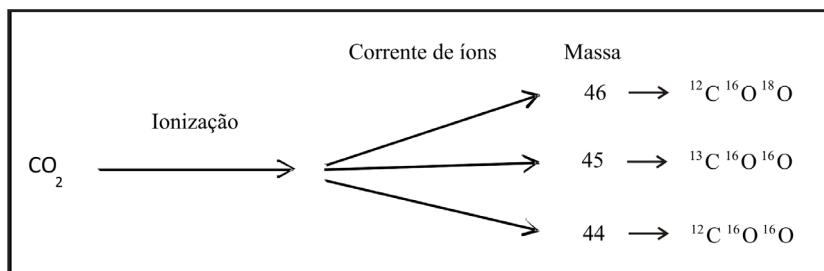
Para a obtenção de um valor de isótopos estáveis é realizada a comparação relativa do valor da razão isotópica medida com o valor obtido em um material de referência ou padrão arbitrário. A unidade aceita para medidas de isótopos é o valor delta (δ), expresso em *per mil* (‰). O valor δ é definido na Equação 1:

$$\text{(Eq. 1)} \quad \delta \text{ em } \text{‰} = \frac{R(\text{amostra}) - R(\text{referência})}{R(\text{referência})} \times 1000$$

Onde o R representa a razão isotópica medida do $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e do $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (razão do isótopo pesado para o isótopo leve). Essa razão é muito pequena e o resultado é multiplicado por mil (Hoefs 2004).

Se o valor de δ for maior que o zero ou positivo, a amostra está enriquecida no isótopo pesado (em relação ao material de referência utilizado). Se o valor δ for menor que o zero ou negativo, indica que a amostra está empobrecida no isótopo pesado (em relação ao material de referência utilizado). A Figura 4 apresenta o esquema da formação das

Figura 3. Diagrama apresentando a separação isotópica do CO_2 liberado durante a espectrometria de massas (modificado de Patience e Kroon, 1994).



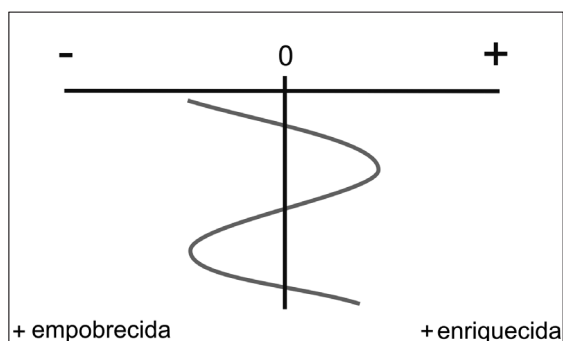


Figura 4. Esquema para geração da curva isotópica

curvas isotópicas em relação ao material de referência (zero).

Um material de referência ou padrão ideal usado mundialmente como o “ponto zero” sobre a escala δ precisa satisfazer os seguintes requisitos: ser homogêneo em composição; estar disponível em grandes quantidades; ser fácil de manusear para preparações químicas e medidas isotópicas e ter razão isotópica próxima da variação média na natureza. Em ostracodes, cuja constituição da carapaça é carbonato de cálcio (CaCO_3), são realizadas análises da razão $\delta^{13}\text{C}$ (utilizando o material de referência conhecido como padrão PDB) e da razão $\delta^{18}\text{O}$ (utilizando como material de referência os padrões PDB e SMOW).

Padrão PDB: O padrão PDB original refere-se ao *belemnite* fóssil da Formação *Pee Dee*, do Cretáceo, localizada no Estado de Carolina do Sul, EUA. Este material de referência é utilizado em estudos de carbonatos de baixas temperaturas. Todas as outras análises da razão de $\delta^{18}\text{O}$ (águas, silicatos, fosfatos, sulfatos e carbonatos de alta temperatura) são feitas em relação ao padrão SMOW (Hoefs 2004). Como o suprimento original deste material está esgotado, foram introduzidos padrões secundários cujas composições isotópicas são calibradas em relação ao PDB com o uso do gás CO_2 comercial.

Atualmente são utilizados padrões V-PDB e V-SMOW (sintéticos e onde V significa Vienna). Os padrões comerciais são calibrados em relação ao PDB e os mais utilizados são o NBS-19 (dolomito) e o NBS-20 (calcário).

Na escala PDB, os valores da razão $\delta^{18}\text{O}$ de carbonatos marinhos estão próximos de zero, enquanto as amostras de carbonatos lacustrinos têm valores da razão $\delta^{18}\text{O}$ negativos porque a água meteórica está empobrecida em ^{18}O em relação à água do mar (Faure & Mensing 2005).

Padrão SMOW: O material de referência ou padrão SMOW (*Standard Mean Ocean Water*) era

originalmente uma amostra de água hipotética com uma composição isotópica muito próxima da composição média da água do mar atual e não tratada, coletada próximo à linha do Equador. Atualmente, a amostra de água destilada distribuída como material de referência chama-se V-SMOW, à qual é muito próxima, mas não idêntica à composição isotópica do material de referência SMOW original. O V-SMOW serve como um material de referência para comparar razões de isótopos de hidrogênio e oxigênio, comuns na água do mar.

O processamento de dados das razões isotópicas apresenta os resultados para os $\delta^{18}\text{O}$, tanto no padrão PDB quanto no padrão SMOW. Os resultados são apresentados graficamente gerando curvas em relação ao valor do material de referência (zero). Os resultados estão sempre relacionados ao isótopo pesado.

Isótopos estáveis de carbono e seu fracionamento

O carbono é um dos elementos mais abundantes na Terra. Possui número atômico 6 e massa atômica 12. Apresenta dois isótopos estáveis (^{12}C e ^{13}C) e quatro isótopos instáveis (^{10}C , ^{11}C , ^{14}C e ^{15}C). Os isótopos estáveis ocorrem nas seguintes proporções:

^{12}C : 98.89 % (6 prótons e 6 nêutrons)

^{13}C : 1.11 % (6 prótons e 7 nêutrons)

O carbono é essencial para a estruturação da vida, modula o clima do planeta e permite a oxigenação da atmosfera. O ciclo biogeoquímico realiza a transferência de carbono entre a atmosfera, a biosfera terrestre, a hidrosfera e a litosfera, o que ocorre em diferentes velocidades de transformação.

O CO_2 atmosférico se dissolve com facilidade na água, formando o ácido carbônico (H_2CO_3). O ácido carbônico, por sua vez, ataca os silicatos constituintes das rochas produzindo íons bicarbonatos (HCO_3^-). Estes íons bicarbonatos dissolvidos na água de rios alcançam o mar, onde são assimilados pelos animais e formam sedimentos após a sua morte. O retorno do carbono à atmosfera ocorre por erupções vulcânicas, um processo de longa duração que depende dos mecanismos geológicos. Na superfície da Terra, o carbono é encontrado principalmente em reservatórios oxidados, como carbonatos sedimentares, CO_2 (dióxido de carbono) e HCO_3^- (íon bicarbonato); ou em reservatórios reduzidos, como matéria orgânica, combustível fóssil e C nativo (Armstrong & Brasier 2005).

Desta forma, os principais reservatórios terrestres de carbono são: a matéria orgânica, os carbonatos sedimentares e o manto da Terra. Estes reservatórios possuem características isotópicas distintas devido à ocorrência de dois tipos de reações de fracionamento (Hoefs 2004):

- As reações de trocas no equilíbrio isotópico dentro do sistema do carbono inorgânico (CO_2 atmosférico, bicarbonato dissolvido e carbonato sólido) levam a um enriquecimento do ^{13}C em carbonatos (formando reservatórios de carbonatos sedimentares, oxidados);

- Efeitos isotópicos cinéticos durante a fotossíntese concentram o isótopo leve ^{12}C no material orgânico sintetizado (formando reservatórios de matéria orgânica, reduzidos).

O fracionamento do carbono enriquece o carbono orgânico (^{12}C) e o carbono inorgânico (^{13}C). Em processos biológicos, quando o carbono inorgânico é usado para formar compostos orgânicos, o ^{12}C reage mais rapidamente do que ^{13}C , por ter a massa mais leve, e a matéria orgânica tende a se tornar enriquecida em ^{12}C . Conforme Hoefs (2004) e Armstrong & Brasier (2005), os carbonatos marinhos são isotopicamente pesados e apresentam um valor médio de razão de $\delta^{13}\text{C}$ ao redor de 0 ‰ (variável entre 1 e 3 ‰); enquanto a matéria orgânica é isotopicamente leve com um valor médio de razão de $\delta^{13}\text{C}$ ao redor de -25 ‰ (entre -19 e -38 ‰). Conforme os autores citados, a matéria orgânica viva tem razão de $\delta^{13}\text{C}$ fortemente negativo (entre -8 e -30 ‰), porque os autotróficos utilizam o ^{12}C na fotossíntese. Os carbonatos não-marinhos possuem valores de razão de $\delta^{13}\text{C}$ entre 1 e -18 ‰ (Armstrong & Brasier 2005) (Figura 5).

O fracionamento dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre o ar e a água é sensível às variações da temperatura (Wefer et al. 1999). Desta forma, baixas temperaturas resultam em grande fracionamento. Conseqüentemente, águas superficiais frias apresentam uma propensão para altos valores de $\delta^{13}\text{C}$, exceto em áreas de misturas com águas profundas (regiões de

ressurgência e de altas latitudes). A fotossíntese enriquece a superfície da água em ^{13}C quando comparada com águas subsuperficiais profundas e frias, pois utiliza o ^{12}C preferencialmente na formação da matéria orgânica. Os nutrientes que são estocados na zona fótica a partir da subsuperfície da água chegam junto com o excesso de ^{12}C , o qual é liberado da matéria orgânica com os nutrientes, caindo dentro da termoclina (zona de variação brusca de temperatura que ocorre abaixo da camada superficial da água oceanos e lagos, situados em baixas e médias latitudes).

Os principais processos superficiais que explicam o fracionamento dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ em carbonatos marinhos e lacustres são: 1) a produtividade da água superficial, que remove o ^{12}C resultando em um valor de $\delta^{13}\text{C}$ mais positivo; 2) a oxidação biológica devido à respiração da matéria orgânica dentro d'água e sobre o assoalho oceânico, resultando no retorno do ^{12}C para a coluna d'água e um valor da razão $\delta^{13}\text{C}$ mais negativo; 3) a recirculação e mistura trazendo para a superfície o ^{13}C ; 4) os efeitos do micro habitat; 5) as jazidas de carbono formadas devido a elevação da produtividade primária, aumento de águas estagnadas e elevação das taxas de acumulação de sedimentos e que resultam no aumento do valor da razão $\delta^{13}\text{C}$ no sistema oceano-atmosfera; 6) o efeito vital, que é a influência dos efeitos metabólicos de muitas espécies sobre a precipitação do carbonato; e 7) a diagênese, pois alguns fluidos diagenéticos tendem a capturar o ^{12}C e assim tornam o valor da razão $\delta^{13}\text{C}$ suavemente mais negativa (Armstrong & Brasier 2005).

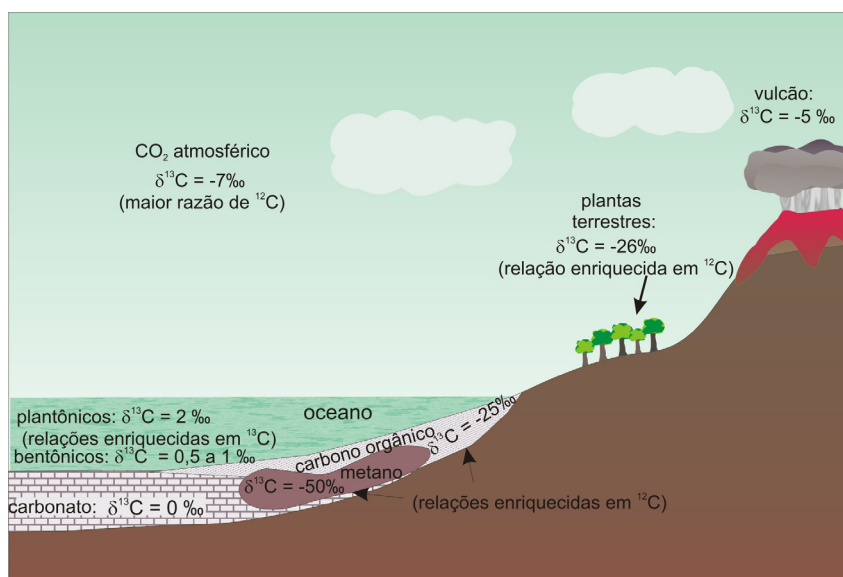


Figura 5. Valores médios de $\delta^{13}\text{C}$ na natureza. Valores em PDB.

Isótopos estáveis de carbono em sedimentos marinhos e suas carapaças carbonáticas

Os valores das razões do $\delta^{13}\text{C}$ em carbonatos marinhos e carapaças carbonáticas refletem uma combinação de produtividade oceânica, circulação do oceano e conteúdo relativo do carbono contido no carbonato, enquanto os valores das razões de $\delta^{13}\text{C}$ na matéria orgânica refletem a produtividade no oceano, o CO_2 na superfície da água e a proveniência continental do material (Maslin & Swann 2006).

Os carbonatos de ambientes marinhos terão valores da razão $\delta^{13}\text{C}$ mais positivos (ricos em ^{13}C) em períodos de alta produtividade orgânica e de temperaturas amenas. Nos episódios de transgressões marinhas e inundações de extensas plataformas carbonáticas, ocorrem as melhores condições de preservação da matéria orgânica (rica em ^{12}C) retida em camadas ou lentes de folhelhos entre carbonatos. Desta forma, durante períodos de anoxia são depositados folhelhos de ambientes marinhos com valores da razão de $\delta^{13}\text{C}$ mais negativos. Este empobrecimento se deve à alta concentração de ^{12}C no ambiente.

Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ em carapaças carbonáticas permitem rastrear a paleocirculação de águas profundas, o que é feito com a comparação de amostras de diferentes locais, com a mesma paleoprofundidade, reconstruindo o caminho percorrido pelas águas. Permitem também identificar eventos anóxicos e hipóxicos de águas de fundo.

Isótopos estáveis de carbono em sedimentos lacustres e suas carapaças carbonáticas

Análises de valores de razões de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ em ostracodes são utilizadas em pesquisa paleolimnológica por constituírem os mais abundantes microfósseis carbonáticos nestes ambientes. A interpretação dos isótopos em ambientes aquáticos continentais é criteriosa, pois as variáveis que são medidas nos sedimentos orgânicos e inorgânicos são influenciadas por diversos processos ambientais interligados. Em geral, carbonatos, assim como ostracodes, possuem valores de isótopos relacionados à composição isotópica da água do lago no qual foram precipitados (Leng et al. 2006). Desta forma, a matéria orgânica encontrada em sedimentos de lagos pode fornecer informações importantes sobre o paleoambiente do lago. Os ostracodes compõem o carbonato autóctone de

ambientes lacustres e as análises isotópicas de valores da razão de $\delta^{13}\text{C}$ avaliam a paleoprodutividade do lago (Lister 1988).

Isótopos estáveis de oxigênio e seu fracionamento

O oxigênio é um elemento químico de símbolo O, número atômico 8 e massa atômica 16. Este elemento é o mais abundante sobre a Terra, atualmente representando cerca de 20 % (por cento) da composição da atmosfera. O oxigênio ocorre em compostos gasosos, líquidos e sólidos, em sua maioria estáveis numa ampla escala de temperaturas, o que o torna um elemento muito interessante em geoquímica isotópica (Hoefs 2004), em estratigrafia isotópica de seções marinhas profundas e em inferências de paleotemperaturas.

O oxigênio possui três isótopos estáveis, com as seguintes abundâncias:

^{16}O : 99.7630 % (8 prótons e 8 nêutrons)

^{17}O : 0.0375 % (8 prótons e 9 nêutrons)

^{18}O : 0.1995 % (8 prótons e 10 nêutrons)

No ecossistema, o elemento oxigênio captado pelos seres vivos provém de três fontes principais: gás oxigênio (O_2), dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O). O valor da razão $\delta^{18}\text{O}$ apresenta diversas possibilidades de fracionamento, como as reações de troca de equilíbrio; os processos cinéticos como fotossíntese e a respiração; e as diferenças de pressão de vapor. A mais atuante é a que ocorre entre a água líquida e o vapor de água. Devido à grande abundância e a elevada diferença de massas, a razão $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ é a normalmente determinada, podendo variar em cerca de 10 ‰ (por mil). As águas meteóricas (incluindo vapor, chuva, nuvem) apresentam uma ampla variação, com valores entre -40 e 10 ‰, enquanto as águas oceânicas possuem valor de $\delta^{18}\text{O}$ em torno de 0 ‰ (variável entre 0 e 2 ‰) (Hoefs 2004).

Quando a água do mar evapora ocorre um processo de fracionamento natural e mais moléculas de água com ^{16}O são evaporadas (por serem leves), enriquecendo a água atmosférica, nuvens e chuvas com o ^{16}O . Em um ambiente não glacial o balanço de ^{18}O para ^{16}O é mantido porque a água da chuva caindo sobre o continente, rapidamente retorna para os oceanos pelos rios (Figura 6).

Em contraste, durante o período glacial o balanço de ^{18}O para ^{16}O é o contrário porque a mistura atmosférica não retorna rapidamente para o oceano, mas cai como neve e é estocada nas calotas de gelo. Como consequência, durante o período glacial o oceano é enriquecido em ^{18}O . As nuvens tendem

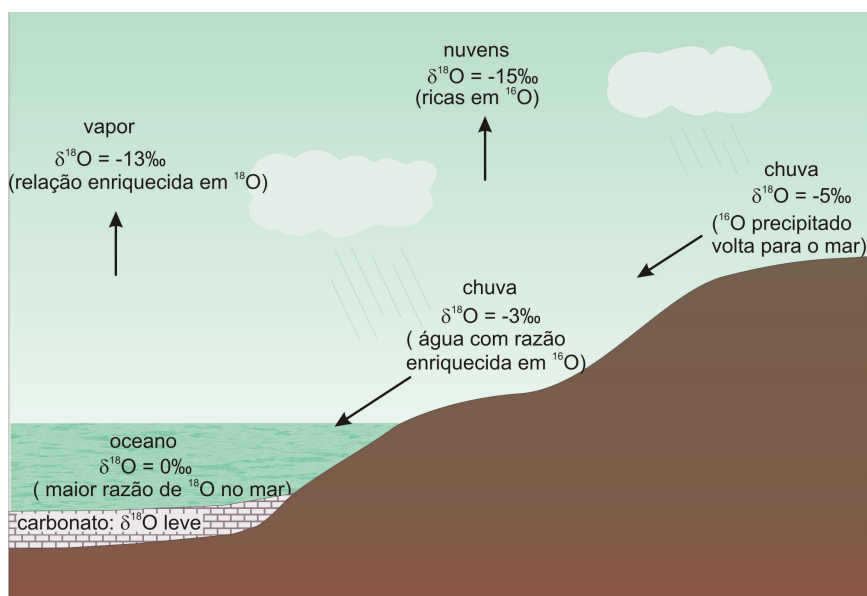


Figura 6 . Fracionamento do $\delta^{18}\text{O}$ durante um período não glacial. O carbonato formado neste período será isotopicamente leve, isto é, enriquecido em ^{16}O . Isto ocorre porque o ^{16}O evaporado volta para a água do mar pelas chuvas e pelos rios mantendo o equilíbrio entre os dois isótopos. Valores em PDB.

a evaporar em baixas latitudes e moverem-se em direção aos pólos, onde o H_2^{16}O é estocado nas calotas polares (Figura 7).

O Cretáceo foi um período reconhecidamente quente, onde não havia calotas de gelo. Assim, os valores de razão $\delta^{18}\text{O}$ obtidos em carapaças de ostracodes deverão indicar variações de temperaturas entre águas quentes e amenas. Para Maslin & Swann (2006), os valores de razão $\delta^{18}\text{O}$ sugerem que as águas de fundo dos oceanos do Cretáceo apresentavam temperaturas entre 10 e 15 °C, radicalmente diferente dos dias atuais (4 e -1 °C).

O conteúdo de sal na água também afeta o fracionamento isotópico. Existe uma excelente correlação entre estimativas de paleotemperatura da água e estimativas da salinidade em cada bacia oceânica, sendo que altas salinidades estão relacionadas com altas temperaturas, e vice-versa. Isto ocorre porque altas temperaturas favorecem a evaporação, enquanto o vapor da atmosfera condensa em regiões frias (Wefer et al. 1999).

Os principais processos superficiais que fracionam os isótopos estáveis de ^{16}O e ^{18}O em carapaças de carbonatos, segundo Armstrong & Brasier (2005), são: 1) a composição isotópica da água, pois evapora mais ^{16}O do que ^{18}O na água dos oceanos, e precipita mais ^{16}O do que ^{18}O pelas nuvens de chuva; 2) a temperatura, pois os carbonatos precipitados em água morna incorporam mais ^{16}O e menos

^{18}O (e frequentemente tem um valor de razão $\delta^{18}\text{O}$ mais negativo) que aqueles precipitados em águas frias. Ocorre um fracionamento de cerca de 0.22 ‰ PDB por 1°C; 3) a fase mineral, pois a calcita magnesiana é enriquecida em ^{18}O quando comparada com a calcita; 4) o efeito vital decorrente da influência dos efeitos metabólicos de muitas espécies sobre a precipitação do carbonato; e 5) a diagênese, pois a maioria dos fluidos diagenéticos tende a capturar o ^{16}O e assim tornar a razão $\delta^{18}\text{O}$ mais negativa.

Isótopos estáveis de oxigênio em sedimentos marinhos e suas carapaças carbonáticas

Os valores da razão $\delta^{18}\text{O}$ dos oceanos são afetados principalmente pela temperatura e pela composição isotópica da água. Assim, respondem às flutuações de temperatura global do planeta, que em última instância determinam o volume de gelo nos pólos, e podem ser considerados rastreadores de glaciações ou períodos de tempos frios.

Os carbonatos precipitados na água do mar durante períodos glaciais têm o valor da razão $\delta^{18}\text{O}$ mais positivo do que aqueles encontrados na época de baixos volumes de gelo. Os carbonatos precipitados em águas hipersalinas geralmente têm como resultado um valor da razão $\delta^{18}\text{O}$ mais negativa. Além da temperatura e da composição isotópica da água do mar, fatores como a concentração do íon carbonato, a atividade fotossintética de algas simbiotes e o pH da água também podem alterar a composição do valor da razão $\delta^{18}\text{O}$ de carapaças (Hoefs 2004).

Isótopos estáveis de oxigênio em sedimentos lacustres e suas carapaças carbonáticas

Os ostracodes são os microfósseis carbonáticos predominantes em ambientes lacustres. Os carbonatos depositados em água doce apresentam uma ampla variação na composição isotópica,

dependendo, sobretudo, da composição isotópica da água da chuva na área da bacia hidrográfica, sua quantidade e sazonalidade, da temperatura, da taxa de evaporação, da umidade relativa e da produtividade biológica. Os carbonatos depositados em água doce tendem a incorporar mais ^{16}O e menos ^{18}O que aqueles precipitados na água do mar normal. Os carbonatos lacustres consistem de componentes detritais, precipitados autigênicos, organismos neríticos e bentônicos. Para uma análise completa da coluna d'água deve-se analisar os materiais separadamente, optando por espécies com história de vida sazonal conhecida. (Hoefs 2004).

As carapaças de ostracodes possuem fracionamentos diferentes em diferentes microhabitats ou entre diferentes espécies. As análises dos valores da razão $\delta^{18}\text{O}$ avaliam a paleotemperatura do lago. Algumas espécies bentônicas preferem os ambientes rasos e mornos, outras os frios e profundos, e este fator influenciará fortemente o resultado do sinal isotópico (Lister 1988).

Técnicas de preparação da amostra

O tratamento a ser dispensado à rocha para possibilitar sua desagregação e a recuperação de ostracodes depende da composição da rocha e de suas porosidade e permeabilidade. A desagregação de rochas carbonáticas tem obtido bons resultados com o uso de ácido acético glacial (Bourdon 1962, Lethiers & Crasquin-Soleau 1988, Moura et al. 1996, Lirer 2000), com controle do tempo de reação para não dissolver as carapaças (Rodrigues et al. 2012). As rochas sedimentares que possuem matéria orgânica na sua composição são desagregadas para a recuperação de ostracodes com o uso de peróxido de hidrogênio (Grekoff 1956, Sohn 1961).

Em 1966 Emiliani já postulava que diferentes técnicas de desagregação e remoção da matéria orgânica antes da análise isotópica podem alterar os resultados isotópicos. O uso de soluções para a desagregação da rocha pode dissolver ou erodir a camada superficial da carapaça apresentando resultados isotópicos distorcidos ou até mesmo reagir com a mesma e alterar os valores isotópicos originais.

Durazzi (1977) realizou estudos preliminares da razão de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ utilizando carapaças imersas no hipoclorito de sódio (5 %) em diferentes tempos (para remoção da matéria orgânica dos ostracodes recentes), concluindo que o tempo de exposição tem pequeno efeito sobre as composições isotópicas.

Keatings et al. (2006) testaram vários métodos de pré-tratamento de valvas de ostracodes quaternários e recentes, incluindo a imersão em reagentes como peróxido de hidrogênio e hipoclorito de sódio. Os testes apresentaram pequeno efeito sobre os resultados dos valores das razões $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ na maioria das valvas. Os autores consideraram o uso do método de peróxido de hidrogênio como bom para proceder às análises de isótopos de oxigênio, por não apresentar alterações entre as valvas dos ostracodes não-marinhos, tratadas e não-tratadas. Li et al. (2007) realizaram testes com valvas de ostracodes lacustres subfósseis, com a aplicação de diferentes métodos de pré-tratamento da amostra (sem tratamento, com metanol, com água desionizada e metanol, e com peróxido de hidrogênio), e analisaram valvas de diferentes tamanhos de duas espécies distintas de ostracodes, concluindo que os diferentes pré-tratamentos não resultaram em efeitos significativos sobre os valores de isótopos estáveis de carbono e oxigênio, com apenas uma diminuição sutil dos valores das razões $\delta^{13}\text{C}$ após a remoção da matéria orgânica.

Rodrigues et al. (2012) realizaram diversos ensaios físicos, químicos e físico-químicos para a desagregação de rochas carbonáticas do Cretáceo com recuperação de ostracodes. Os melhores resultados, com carapaças limpas e sem indícios de dissolução, indicaram o uso de ácido acético na sua forma mais pura, à temperatura ambiente e com tempo de reação controlado. Estudos realizados por Rodrigues et al. (em preparação) comparam valores das razões $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ de carapaças de ostracodes com valores das razões $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ obtidos em rocha total e em carapaças de ostracodes recuperadas manualmente na rocha, e os resultados obtidos habilitaram a utilização do ácido acético durante o pré-tratamento da amostra.

Os espécimes selecionados para as análises isotópicas precisam receber limpeza para excluir qualquer possibilidade de incrustações de material sedimentar e matéria orgânica. Inicialmente os ostracodes podem ser limpos com o pincel e água desionizada ultra pura para remover as partículas visíveis (Jin et al. 2006). Caso isto não seja suficiente, pode-se utilizar ultrassom contendo água desionizada.

O procedimento padrão para a preparação dos carbonatos para as análises isotópicas de carbono e de oxigênio é a reação com ácido fosfórico 100 % a 25 °C, conforme proposto por McCrea em 1950. O método de aplicação do ácido fosfórico varia

entre os laboratórios. Em equipamento acoplado ao espectrômetro de massas, o ácido fosfórico a 100 % é adicionado à amostra de ostracode, reagindo em temperaturas entre 20 e 90 °C, liberando o CO₂ (Hoefs 2004).

Desafios da aplicação de isótopos estáveis em carapaças de ostracodes

A aplicação da análise isotópica em ostracodes do Cretáceo deve incluir alguns cuidados durante a obtenção das valvas e carapaças, com o intuito de preservar os valores isotópicos originais das mesmas.

Quanto mais coesa estiver a rocha mais difícil será o processo de recuperação de valvas e carapaças, sendo necessário o uso de diferentes reagentes químicos. As soluções químicas como o peróxido de hidrogênio (Keatings et al. 2006, Li et al. 2007, Serrano et al. 2008) e o ácido acético (Rodrigues et al. 2012), a água utilizada na lavagem com peneiras (Mischke et al. 2008) e até mesmo a temperatura da chapa quente e da estufa (Sperling et al. 2002) podem alterar os valores isotópicos originais dos ostracodes. Li et al. (2007) sugerem que a etapa de desagregação química não seja realizada para a análise de valores das razões $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$, o que evitaria o desperdício e a contaminação das amostras alterando o valor isotópico. Mischke et al. (2008) avaliaram as carapaças de ostracodes que foram peneiradas com o uso de água e de álcool, e as análises isotópicas das amostras preparadas com água apresentaram valores alterados. Quanto mais antigo o material, menor poderá ser a quantidade de ostracodes que estarão preservados, o que dificulta a amostragem para as análises isotópicas e impossibilita estudos adicionais.

Para iniciar a desagregação da rocha bruta utiliza-se uma prensa mecânica para a obtenção de fragmentos menores e passíveis de quebra manual, a qual pode ser realizada sob a lupa binocular com auxílio de alicate pequeno, agulhas, pincéis e água desionizada ultra pura. O material desagregado manualmente deve ser triado, permitindo a recuperação de ostracodes, os quais algumas vezes ainda estarão parcialmente imersos nos fragmentos de rocha. O material aderido à superfície das valvas e carapaças deve ser removido manualmente com a utilização de pincel fino e agulha, sob lupa binocular. Quando necessário coloca-se o ostracode em lâmina reservatório, devidamente fechada e

adicionada de água desionizada ultra pura, a qual é colocada na lavadora de ultrassom contendo igualmente água desionizada, onde o tempo necessário para limpeza de valvas ou carapaças é variável e deve ser monitorado para evitar quebras e perda de material.

As amostras selecionadas devem ser compostas preferencialmente por valvas limpas, sendo necessários 40 a 200 μg , dependendo da precisão analítica do espectrômetro de massas que vai ser utilizado, o que pode corresponder de 2 a 10 valvas para a realização de cada análise.

Utilizar uma única espécie é prudente para evitar distorções decorrentes do efeito vital (influência dos efeitos metabólicos de muitas espécies sobre a precipitação do carbonato) que existe entre táxons num mesmo habitat. Holser et al. (1996) sugerem amostragens a nível de espécies ou gêneros e argumentam que as distorções decorrentes do efeito vital são sutis e geralmente não alteram a forma da curva. Schudack (1999) analisou isótopos de ostracodes jurássicos e sugeriu alguns cuidados na escolha dos espécimes, como selecionar exemplares que apresentam boa preservação das estruturas das carapaças e preferencialmente de amostras mono-específicas, as quais apresentam efeito vital semelhante gerando um mesmo padrão de tendência. Alguns pesquisadores simularam e calcularam o valor do efeito vital de ostracodes do Mioceno a atuais (Grafenstein von et al. 1999, Simstich et al. 2004, Janz & Vennemann 2005), considerando como efeito vital o valor do desvio padrão obtido entre espécies num mesmo ponto amostral. Muitas vezes será possível realizar a análise isotópica somente em diferentes gêneros de ostracodes. A distribuição de diversas espécies ou gêneros de ostracodes num único gráfico permite a integração dos resultados e a formação de uma curva de tendência geral da variação dos valores isotópicos (Tütken et al. 2006, Arp & Mennerich 2008).

Para a realização de análises isotópicas é importante também que os espécimes estejam bem preservados e livres de alterações diagenéticas (Marshall 1992, Holser et al. 1996, Armstrong & Brasier 2005, Bennett et al. 2011). No entanto, no estudo de ostracodes do Cretáceo, muitas vezes as carapaças estão bem fechadas, preenchidas com cimento, o que pode alterar o valor isotópico, devendo-se optar por valvas, quando possível. A diagênese pode afetar o sinal do valor da razão $\delta^{18}\text{O}$ por cimentação, recristalização e dissolução, tornando-o isotopicamente menor que o valor original; o valor de $\delta^{13}\text{C}$

é alterado com menos facilidade (Marshall 1992). A dolomitização de calcários pode resultar em problemas na interpretação dos dados isotópicos (Hoefs 2004). Os efeitos da diagênese precoce sobre os valores de isótopos estáveis foram pesquisados em microscópio por Keatings et al. (2002), utilizando valvas inalteradas e extremamente alteradas de ostracodes do Quaternário, e os resultados sugeriram que os efeitos da diagênese sobre o resultado das análises isotópicas foram mínimos. Mischke et al. (2008) avaliaram as recristalizações superficiais das carapaças de ostracodes utilizando imagens de MEV (Microscopia Eletrônica de varredura) e difração de raios X. Bennett et al. (2011) compararam carapaças de ostracodes do Carbonífero com as de ostracodes recentes, e identificaram seis estágios diagenéticos com o uso de imagens de MEV, de análises de cimentos diagenéticos e recristalizações sob microscópio de luz polarizada, de MEV e catodoluminescência e de análises geoquímicas em microsonda eletrônica.

Ishimura et al. (2004) desenvolveram um sistema analítico de fluxo contínuo que requer somente 0,2 μg de CaCO_3 para as análises de valores das razões $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$. Sakai (2006) adaptou equipamentos e conseguiu amostrar fragmentos de testas de foraminíferos do Pleistoceno por micropulverizações diretamente no espécime contido em uma fina lâmina de rocha, procedendo à análise isotópica para carbono e oxigênio. Desta forma o autor obteve amostras sem necessidade de uso de reagentes químicos e livres de processos diagenéticos, evitando que o sinal isotópico fosse alterado. Para ostracodes esta técnica apresenta a limitação da identificação de espécies e até mesmo gêneros, diretamente em lâminas delgadas, nos mais variados cortes. Sakai & Kodan (2011) realizaram micropulverização de amostras de carbonatos e rapidamente recuperaram de 5 a 10 μg , com taxa de recuperação do pó de carbonato superior a 90 %. Com o aperfeiçoamento dos espectrômetros de massa e da técnica de micropulverização e coleta de amostra, a quantidade requerida para a análise isotópica será cada vez menor e isto permitirá o aumento da resolução analítica. Uma carapaça fechada e contendo cimento interno poderá ser amostrada pontualmente.

Considerando-se as particularidades da aplicação de isótopos estáveis em ostracodes do Cretáceo, é cauteloso interpretar os resultados pela forma e pela variação das curvas isotópicas, ou seja, pela tendência geral obtida e não pelo valor numérico de cada

amostra em cada ponto da curva. Desta forma, a reconstrução paleoambiental de seções marinhas e lacustres apresentará resultados menos tendenciosos e com valores mais próximos das condições vigentes à época de sua formação.

Aplicações na reconstrução paleoambiental

As carapaças de ostracodes fornecem razões de valores das razões $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ que registram a composição da água em que eles se desenvolveram. Estes sinais podem ser usados na reconstrução de mudanças paleoambientais (Armstrong & Brasier 2005). Os valores das razões $\delta^{13}\text{C}$ e de $\delta^{18}\text{O}$ são os indicadores medidos para as reconstruções paleoambientais (as variáveis *proxies*). Eles podem ser esperados, mas não podem ser observados e são utilizados para a obtenção de parâmetros como: temperatura, salinidade, disponibilidade de nutrientes e produtividade (Wefer et al. 1999).

A reconstrução paleoambiental é muito importante para a compreensão dos climas atuais e da circulação geral dos oceanos, possibilitando contribuir para a construção de modelos que podem ser usados na caracterização de rochas geradoras e rochas-reservatório, visando à obtenção de recursos energéticos, como por exemplo, o petróleo. Os estudos dos paleoambientes de lagos permitem a elucidação de eventos paleoclimáticos regionais que podem contribuir para a elucidação de eventos globais.

As variações na concentração e na composição química e isotópica da matéria orgânica e dos carbonatos irão ocorrer quando houver modificações nas características químicas, físicas e biológicas da massa d'água oceânica. Estas variações podem refletir eventos paleoceanográficos que afetaram os oceanos numa determinada fração do tempo geológico (são eventos globais), podendo constituir excelentes marcos de correlação cronoestratigráfica (Rodrigues 1995, Holser et al. 1996). Como eventos globais no registro geológico podem ser considerados: os eventos anóxicos (com análises dos valores da razão $\delta^{13}\text{C}$) e os eventos glaciais (com análises dos valores da razão $\delta^{18}\text{O}$).

A anoxia é produzida quando a demanda do oxigênio é superior ao suprimento, resultando na deficiência severa de mesmo. O consumo do oxigênio na coluna d'água é um processo bioquímico resultante da degradação da matéria orgânica por bactérias aeróbicas. Desta forma, o aumento da produtividade orgânica primária ocasionará o

aumento da demanda de oxigênio, aumentando assim a zona de mínimo oxigênio. Na coluna d'água, a zona de mínimo oxigênio será no setor onde não ocorre circulação da água. A ocorrência de anoxia na interface água-sedimento possibilita a preservação da matéria orgânica autóctona (fito e zooplâncton) que atinge o fundo pela ausência de degradação aeróbica, que é o processo mais efetivo de destruição da matéria orgânica, tanto na coluna d'água quanto no trato digestivo de organismos bentônicos (Rodrigues 1995).

Os eventos anóxicos oceânicos são estabelecidos quando as condições oceânicas globais propiciam a deposição de sedimentos com altas concentrações de ^{12}C , relacionados às incursões marinhas (superfície de máxima inundação) e episódios de extinções. Os mais importantes eventos anóxicos conhecidos ocorreram no Cretáceo, nos limites Aptiano-Albiano e Cenomaniano-Turoniano, com extensas deposições de folhelhos pretos e margas escuros, potenciais geradoras de hidrocarbonetos.

A presença de condições ambientais anóxicas pode ser detectada nas seqüências sedimentares pelos seguintes dados: aumento da concentração de matéria orgânica rica em hidrogênio (predominando o ^{12}C) e aumento dos valores da razão $\delta^{13}\text{C}$ dos carbonatos, devido ao enriquecimento de CO_2 dissolvido na água em ^{13}C (Rodrigues 1995). Este enriquecimento pode ser ocasionado pelo aumento de organismos fotossintéticos, que retiram preferencialmente ^{12}C durante a fotossíntese, e pelo menor retorno de CO_2 rico em ^{12}C derivado da oxidação da matéria orgânica em condições aeróbicas, em função da preservação de uma grande parte desta matéria orgânica durante o evento anóxico (Armstrong & Brasier 2005).

Os eventos glaciais podem significar o rebaixamento do nível do mar e a deposição de turbiditos, que podem resultar em reservatórios de hidrocarbonetos em águas profundas, entre outros tipos de depósitos. É possível reconstituir a evolução da massa d'água oceânica durante o tempo geológico, analisando as diferentes concentrações de valores da razão $\delta^{18}\text{O}$ nos carbonatos ou nas carapaças carbonáticas de microfósseis. Isto ocorre porque na evaporação, o vapor d'água é enriquecido em ^{16}O quando comparado com a água onde se originou. Assim, nas glaciações, os oceanos ficam enriquecidos em ^{18}O , devido a maior retenção de água da chuva no gelo. Durante a deposição dos carbonatos o aumento da temperatura privilegia a deposição de carbonatos mais ricos em ^{16}O , enquanto a dimi-

nuição da temperatura induz a um efeito inverso, formando carbonatos mais ricos em ^{18}O . Considerando que o Cretáceo foi um período uniformemente quente e sem a ocorrência de calotas de gelo, os valores da razão $\delta^{18}\text{O}$ obtidos nas carapaças de ostracodes indicarão a variação entre temperaturas quentes e amenas.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Ana Maria Mizusaki (UFRGS), Alcides Nóbrega Sial (UFPE), Roberto Ventura (UnB), Luis Mancini (UnB), Egberto Pereira (UERJ), Nelson Marques (UERJ), Cristianini T. Bergue (Unisinos), Candido Moura (UFPA) e a todos que contribuíram para o entendimento da técnica analítica de espectrometria de massas e da aplicação da análise de isótopos estáveis em ostracodes.

Referências

- Anadón P., Moscariello A., Rodríguez-Lázaro J., Filippi M.L. 2006. Holocene environmental changes of Lake Geneva (Lac Léman) from stable isotopes ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) and trace element records of ostracod and gastropod carbonates. *Journal of Paleolimnology* **35**:593-616.
- Armstrong, H.A., Brasier, M.D. 2005. Microfossil, stable isotopes and ocean-atmosphere history. In: *Microfossils*. Blackwell Publishing – Malden-USA. 2 ed. **4**:25-34.
- Arp G., Mennerich C. 2008. Ostracodes assemblages, palaeoenvironment and cyclicity of Purbeck-type sediments of the Múnder Formation (Lower Cretaceous, Hils Syncline, N-Germany). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **264**:230-249.
- Bahr A., Arz H.W., Lamy F., Wefer G. 2006. Late glacial to Holocene palaeoenvironmental evolution of the Black Sea, reconstructed with stable oxygen isotope records obtained on ostracod shells. *Earth and Planetary Science Letters* **241**:863-875.
- Bennett C.E., Williams M., Leng M.J., Siveter D.J., Davies S.J., Sloane H.J., Wilkinson I.P. 2011. Diagenesis of fossil ostracods: Implications for stable isotope based palaeoenvironmental reconstruction. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **305**(1-4):150-161.
- Bergue C.T. 2006. A aplicação dos ostracodes (Crustacea) em pesquisas paleoceanográficas e paleoclimáticas. *Terræ Didática* **2**(1):54-66.
- Boersma A., Shackleton N.J. 1976. Paleogene isotopic paleoceanographic. Abstracts. *Geological Society of America* **8**:784-785.
- Boomer I. 2002. Environmental Applications of Ma-

- rine and Freshwater Ostracoda. In: Haslett S.K. (edit.). *Quaternary Environmental Micropalaeontology*. Oxford University Press Inc., New York. p. 115-138.
- Boomer I., Aladin N., Plotnikov I., Whatley R. 2000. The palaeolimnology of the Aral Sea: a review. *Quaternary Science Reviews* **19**:1259-1278.
- Boomer I., Grafenstein von U., Guichard F. Bieda S. 2005. Modern and Holocene sublittoral ostracod assemblages (Crustacea) from the Caspian Sea: A unique brackish, deep-water environment. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **225**:173-186.
- Bornemann A., Itterbeek van J., Schulte P. Steurbaut E., Speijer R.P. 2007. Stable isotope signature ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) of marine ostracods from the Danian/Selandian boundary (Paleocene, Tunisia). Abstracts. *Geophysical Research* **9**:00078.
- Bourdon M. 1962. Methode de degagement des microfossiles par acetolyse a chaud, *Compte Rendus Sommeier de Societe Geologique de France*. p. 267-268.
- Breitenbach S.F.M., Bernasconi S.M. 2011. Carbon and oxygen isotope analysis of small carbonate samples (20 to 100 μg) with a GasBench II preparation device. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **25**:1910-1914.
- Chivas A.R., De Deckker P., Shelley J.M. 1983. Magnesium, Strontium and Barium partitioning in nonmarine ostracod shells and their use in paleoenvironmental reconstructions – a preliminary study. In: R. F. Maddocks (edit.). *Applications of Ostracoda*. University of Houston, Geosc. Dep. Houston. p. 238-249.
- Corrège T. 1993. Preliminary results of paleotemperature reconstruction using the magnesium to calcium ratio of deep-sea ostracode shells from the Late Quaternary of Site 822, Leg 133 (Western Coral Sea). *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* **133**:175-180.
- Corrège T., De Deckker P. 1997. Faunal and geochemical evidence for changes in intermediate water temperature and salinity in the western Coral Sea (northeast Australia) during the Late Quaternary. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **313**:183-205.
- Craig H. 1965. The measurement of oxygen isotope paleotemperatures. In: *Stable Isotope in Oceanographic Studies and Paleotemperatures* (ed. E. Tongiorgi). CNR Lab. Geol. Nucl. Pisa. p. 161-182.
- Crowley T.J., North G.R. 1991. *Paleoclimatology*. Oxford University Press, New York. 349 p.
- De Deckker P., Chivas A.R., Shelley J.M.G., Torgersen T. 1988. Ostracod shell chemistry: a new palaeoenvironmental indicator applied to a regressive/transgressive record from the Gulf of Carpentaria, Australia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **66**:231-241.
- Dias-Brito D., Musacchio E.A., Castro J.C., Maranhão M.S.A.S., Suárez J.M., Rodrigues R. 2001. Grupo Bauru: uma unidade continental do Cretáceo do Brasil – concepções baseadas em dados micropaleontológicos, isotópicos e estratigráficos. *Revue de Paléobiologie* **20**(1):245-304.
- Durazzi J.T. 1977. Stable Isotope in the Ostracod Shell: A Preliminary Study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **41**:1168-1170.
- Emiliani C. 1955. Pleistocene temperatures. *Journal of Geology* **63**:538-578.
- Emiliani C. 1966. Isotopic paleotemperatures. *Science* **154**:851-857.
- Epstein S., Buchsbaum R., Lowenstam H., Urey H.C. 1951. Carbonate-Water Isotopic Temperature Scale. *Bulletins. Geological Society of America* **62**:417-426.
- Epstein S., Mayeda T. 1953. Variation of ^{18}O content of waters from natural sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **4**:213-224.
- Faure G., Mensing T.M. 2005. *Isotopes: Principles and Applications*. John WileyBlackwell, New Jersey. 3 ed. 928 p.
- Fischer G., Wefer G. (ed.). 1999. *Use of Proxies in Paleoceanography – Examples from the South Atlantic*. Springer, Germany. 735 p.
- Frenzel P., Boomer I. 2005. The use of ostracods from marginal marine, brackish waters as bioindicators of modern and Quaternary environmental change. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **225**:68-92.
- Fritz P., Poplawski S. 1974. ^{18}O and ^{13}C in the shells of freshwater molluscs and their environments. *Earth and Planetary Science Letters* **24**:91-98.
- Fritz P., Anderson T.W., Lewis C.F.M. 1975. Late-Quaternary climatic trends and history of Lake Erie from stable isotope studies. *Science* **190**:267-269.
- Frogley M.R., Griffiths H., Heaton T.H.R. 2001. Historical biogeography and Late Quaternary environmental change of Lake Pamvotis, Ioannina (north-western Greece): evidence from ostracods. *Journal of Biogeography* **28**:745-756.
- Grafenstein von U., Erlernkeuser H., Trimborn P. 1999. Oxygen and carbon isotopes in modern fresh-waters ostracod valves: assessing vital offsets and autoecological effects of interest for paleoclimate studies. *Palaeogeography, Paleoclimatology, Palaeoecology* **148**:133-152.
- Grekkoff N., 1956. Guide patrique pour la détermination des ostracodés post-paléozoïques. *Institut Français du Pétrole* **95**:16-17.
- Hoefs J. 2004. *Stable Isotope in Geochemistry*. Springer-Verlag. Germany. 5 ed. 244 p.
- Holmes J.A. 1996. Trace-element and stable-isotope geochemistry of non-marine ostracod shells in Quaternary palaeoenvironmental reconstruction.

- Journal of Paleolimnology* **15**:223-235.
- Holser W.T., Magaritz M., Ripperdan R.L. 1996. Global Isotopic Events. In: Walliser O.H. (edit.). *Global Events and Event Stratigraphy in the Phanerozoic*. Springer Verlag. p. 63-88.
- Ishimura T., Tsunogai U., Gamo T. 2004. Stable carbon and oxygen isotopic determination of sub-microgram quantities of CaCO_3 to analyze individual foraminiferal shells. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **18**:2883-2883.
- Janz H., Venemann T.W. 2005. Isotopic Composition (O, C, Sr and Nd) and Trace Element Ratios (Sr/Ca, Mg/Ca) of Miocene Marine and Brackish Ostracods from North Alpine Foreland (Germany and Austria) as Indicators for Paleoclimate. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology* **225**:216-247.
- Jin Z., Bickle M., Chapman H., Yu J., Greaves M., Wang S., Chen S. 2006. An experimental evaluation of cleaning methods for fossil ostracod Mg/Ca and Sr/Ca determination. *Journal of Paleolimnology* **36**:211-218.
- Keatings K., Heaton T.H.E., Holmes J.A. 2002. The effects of diagenesis on the trace element and stable isotope geochemistry of non-marine ostracod valves. *Journal of Paleolimnology* **28**:245-252.
- Keatings K.W., Holmes J.A., Heaton T.H.E. 2006. Effects of pre-treatment on ostracod valve chemistry. *Chemical Geology* **235**:250-261.
- Leng M.J., Marshall J.D. 2004. Palaeoclimate interpretation of stable isotope data from lake sediment archives. *Quaternary Science Reviews* **23**:811-831.
- Leng M.J., Lamb A.L., Heaton T.H.E., Marshall J.D., Wolfe B.B., Jones M.D., Holmes J.A., Arrowsmith C. 2006. Isotopes in Lake Sediments. In: Leng M.J. (edit.). *Isotopes in Palaeoenvironmental Research*. Ed. Springer. p. 147-184.
- Lethiers F., Crasquin-Soleau S. 1988. Comment extraire des microfossiles à tests calcitiques de roches calcaires dures. *Revue de Micropaléontologie* **31**:56-61.
- Li X., Liu W., Zhang P., An Z., Zhang L. 2007. Species, valve size, and pretreatment effects on $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values of ostracod valves from Lake Qinghai, Qinghai-Tibet Plateau. *Chemical Geology* **246**:124-134.
- Lirer F. 2000. A new technique for retrieving calcareous microfossils from lithified lime deposits. Research Note. *Micropaleontology* **46**(4):365-369.
- Lister G.S. 1988. Stable Isotopes from lacustrine ostracoda as tracers for continental palaeoenvironments. In: De Deckker P.; Colin J.-P.; Peypouquet J.-P. (edit.). *Ostracoda in the Earth Science*. Elsevier Sc. Publishers. p. 201-218.
- Martinelli L.A., Ometto J.P., Ferraz E.S., Victoria R.L., Camargo P.B., Moreira M.Z. 2009. *Desvendando questões ambientais com isótopos estáveis*. São Paulo: Oficina de Textos. 144 p.
- Marshall J.D. 1992. Climatic and oceanographic isotopic signals from the carbonate rock record and their preservation. *Geological Magazine* **129**:143-160.
- Maslin M.A., Swann G.E.A. 2006. Isotopes in Marine Sediments. In: *Isotopes in Palaeoenvironmental Research*. Ed. Springer. p. 227-290.
- Mazzini I. 2005. Taxonomy, biogeography and ecology of Quaternary benthic Ostracoda (Crustacea) from circumpolar deep water of the Emerald basin (Southern Ocean) and the S Tasman Rise (Tasman Sea). *Senckenbergiana Maritima* **35**(1):1-119.
- Mc Crea J.M. 1950. On the Isotopic Chemistry of Carbonates and a Paleotemperature Scale. *The Journal of Chemical Physics* **18**:6.
- Mischke S., Fuchs D., Riedel F., Schudack M.E. 2002. Mid to Late Holocene palaeoenvironment of Lake Eastern Juyanze (north-western China) based on ostracods and stable isotopes. *Geobios* **35**:99-110.
- Mischke S., Zhang C., Borner A. 2008. Bias of ostracod stable isotope data caused by drying of sieve residues from water. *Journal of Paleolimnology* **40**(1):567-575.
- Moura J.C., Sousa F.P., Wanderley M.D., Rios-Netto A.M. 1996. Um método alternativo para extração de microfósseis carbonáticos de rochas calcárias, com emprego de ácidos diluídos e tempo de exposição controlado. Anais do XLIX Congresso Brasileiro de Geologia **2**:273-275.
- Palacios-Fest M.R., Carreño A.L., Ortega-Ramirez J.R., Alvarado-Valdéz G. 2002. A palaeoenvironmental reconstruction of Laguna Babícora, Chihuahua, Mexico based on ostracode paleoecology and trace element shell chemistry. *Journal of Paleolimnology* **27**:185-206.
- Patience A.J., Kroon D. 1994. Oxygen Isotope Chronostratigraphy. In: Smart P.L., Frances P.D. (edit.). *Quaternary dating methods – A user's guide*. Quaternary Research Association. London, Technical Guide N°4, **10**:199-228.
- Rodrigues R. 1995. Aplicação da Estratigrafia Química na Identificação de Eventos Paleoceno-gráficos: Exemplos do Paleozóico ao Cenozóico. In: 1º Seminário Latino-Americano de Geoquímica Orgânica no Meio Ambiente. Boletim de Resumos Expandidos. p. 91-99.
- Rodrigues G.B., Bom M.H., Fauth G. 2012. Recovery of ostracods in Cretaceous dolomitic carbonate: The efficiency of acetolysis. *Marine Micropaleontology* **92/93**:81-86.
- Rodrigues G.B., Fauth G., Tomé M.E.T.R., Pereira E., Sial A.N., Viviers M.C. (em preparação). Análises de isótopos estáveis de carbono e oxigênio em ostracodes do Cretáceo do Brasil: um estudo metodológico.
- Rollinson H. 1993. *Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation*. Longman Publishing Group, England. 352 p.

- Sakai S. 2006. Micromilling, technique applied to foraminifer tests for sample preparation of geochemical analysis. In: *Forams – International Symposium on Foraminifera*. Abstracts.
- Sakai S., Kodan T. 2011. Micropowder collecting technique for stable isotope analysis of carbonates. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **25**:1910-1914.
- Serrano, O., Serrano, L., Mateo M.A. 2008. Effects of sample pre-treatment on the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of living benthic foraminifera. *Chemical Geology* **257**:218-220.
- Schudack M.E. 1999. Ostracoda (marine/nonmarine) and palaeoclimate history in the Upper Jurassic of Central Europe and North America. *Marine Micropaleontology* **37**:273-288.
- Simstich J., Stanovoy V., Bauch D., Erlenkeuser H., Spielhagen R.F. 2004. Holocene variability of bottom water hydrography on the Kara Sea Shelf (Siberia) depicted in multiple single-valve analyses of stable isotopes in ostracods. *Marine Geology* **206**:147-164.
- Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A. 2006. *Princípios de Análise Instrumental*. Bookman. 5 ed. 968 p.
- Sohn I.G., 1961. *Techniques for Preparation and Study of Fossil Ostracods. Q64-Q70*. In: Moore R.C. (edit.). *Treatise of Invertebrate Paleontology. Part Q, Arthropoda 3, Crustacea, Ostracoda*, Geological Society of Am. and University of Kansas Press, Lawrence, 422 p.
- Sperling M., Wedeab S., Schmiedl G. 2002. Drying of samples may alter foraminiferal isotopic ratios and faunistic composition. Research Note. *Micro-paleontology* **48**(1):87-91.
- Spötl C., Vennemann T.W. 2003. Continuous-flow isotope ratio mass spectrometric analysis of carbonate minerals. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **17**:1004-1006.
- Stuiver M. 1968. Oxygen-18 Content of Atmospheric Precipitation during Last 11,000 Years in the Great Lakes Region. *Science* **162**:994-997.
- Tütken T., Vennemann T.W., Janz H., Heizmann E.P.J. 2006. Palaeoenvironment and palaeoclimate of the Middle Miocene lake in the Steinheim basin, SW Germany: A reconstruction from C, O, and Sr isotopes of fossil remains. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **241**:457-491.
- Urey H.C. 1947. The Thermodynamic Properties of Isotopic Substances. *Journal of the Chemical Society* **69**:562-581.
- Wansard G. 1999. La Géochimie éléments en traces dans la calcite des ostracodes: principes, limites et perspectives de la méthode pour une reconstitution quantifiée des paléoenvironnements. *Geobios* **32**(6):928-933.
- Wefer G., Berger W.H., Bijma J., Fischer G. 1999. Clues to Ocean History: a Brief Overview of Proxies. In: Fischer G., Wefer G. (edit.). *Use of proxies in Paleooceanography: Examples from the South Atlantic*. Springer. 1999. p. 1-68.
- White W.M. 2005. Stable Isotopes Geochemistry. In: *Geochemistry* **9**:358-414.
- Williams M., Leng M.J., Stephenson M.H., Andrews J.E., Wilkinson I.P., Siveter D.J., Horne D.J., Vannier J.M.C. 2006. Evidence that Early Carboniferous ostracod colonized coastal flood plain brackish water environment. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* **230**:299-318.
- Xia J., Ito E., Engstrom D.R. 1997a. Geochemistry of Ostracode Calcite: Part 1. An Experimental Determination of Oxygen Isotope Fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**(2):337-382.
- Xia J., Engstrom D.R., Ito E. 1997b. Geochemistry of Ostracode Calcite. Part 2. The Effects of Water Chemistry and Seasonal Temperature Variation on *Candona rawsoni*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**(2):383-391.
- Zhang J., Holmes J.A., Chen F., Qiang M., Zhou A., Chen S. 2009. An 850-year ostracod-shell trace-element record from Sugan Lake, northern Tibetan Plateau, China: Implications for interpreting the shell chemistry in high-Mg/Ca waters. *Quaternary International* **194**:119-133.

4.2 ARTIGO II

Os estudos metodológicos realizados para avaliar diferentes técnicas de desagregação de rochas carbonáticas indicaram os melhores resultados qualitativos e quantitativos com o uso da acetólise. Estes estudos utilizaram amostras provenientes da pedreira de General Maynard (Bacia Sergipe-Alagoas) estão apresentados no Artigo II, intitulado “Recovery of ostracods in Cretaceous dolomitic carbonate: The efficiency of acetolysis” e publicado no periódico *Marine Micropaleontology*, volumes 92-93 (páginas 81-86), de setembro de 2012.

Link de acesso: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0377839811001022>

<https://doi.org/10.1016/j.marmicro.2011.09.004>

O Artigo II é apresentado a seguir, como publicado.



Recovery of ostracods in Cretaceous dolomitic carbonate: The efficiency of acetolysis

G.B. Rodrigues^{*}, M.H. Bom, G. Fauth

Laboratório de Micropaleontologia, PPGeo, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Av. Unisinos, 950, 93022-000, São Leopoldo-RS, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 June 2010

Received in revised form 9 September 2011

Accepted 10 September 2011

Keywords:

Preparation

Methodology

Acetic acid

Dolomitic carbonate

Calcareous microfossil

Marine ostracod

ABSTRACT

The aim of this paper was to test different reagents and reaction conditions to determine which is the most efficient and safest for the disaggregation of dolomite carbonate rocks. The ideal reagent should show the ability to recover the largest number of ostracods under conditions providing a good cleaning of the carapaces without causing damage and posing little risk to the laboratory technician and the environment. The method for the extraction of ostracods from lithified dolomitic carbonate was improved. The tests using glacial acetic acid showed the best results. The procedures carried out with acetic acid in samples without moisture, with slow rate of reaction and at room temperature, were the most effective and allowed the recovery of many specimens with no evidence of dissolution. The analysis carried out with this acid using a fast reaction on a hot plate showed good results, but there were fewer specimens recovered along with evidence of dissolution.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Various methods are utilized for the disaggregation of rocks and recovery of calcareous microfossils. The composition of the rock, the degree of lithification, the existence of pores and organic matter are characteristics that control the fragmentation of the rock and the release of microfossils. Traditionally, calcareous microfossils are recovered from fine clastic sedimentary rocks with the use of hydrogen peroxide (H₂O₂) (e.g., Grekoff, 1956; Sohn, 1961), especially effective in rock containing organic matter. However, this method does not produce good results in the disaggregation of lithified carbonate.

Sohn (1961) reported on the use of formic acid (HCOOH), hydrochloric acid (HCl) and acetic acid (CH₃COOH), in the recovery of microfossils from carbonate rocks. Formic acid is usually used in the chemical preparation of vertebrate fossils; it's more expensive but is quicker-acting (Sohn, 1961). Silicified fossils can be removed from limestone by dissolving the matrix with hydrochloric acid, but they are certainly more successfully recovered using acetic acid (Sohn, 1961).

Some authors have used acetic acid for the breakdown of carbonate rocks with microfossils, obtaining satisfactory results (e.g., Bourdon, 1957, 1962; Zolnaj, 1979; Thomas and Murney, 1985; Lethiers and Crasquin-Soleau, 1988). Nötzold (1965) tested acetic acid and anhydrous copper II sulfate (CuSO₄) on carbonate rocks and carbonate clay and obtained a recovery of charophytes and girogonites (cited in

Nielsen and Jakobsen, 2004). Zolnaj (1979) extracted almost perfectly preserved ostracods, foraminifera and charophytes from hard limestone using 96% solution of acetic acid containing copper sulfate crystals, with a reaction time of up to 70 days. Thomas and Murney (1985) also used this technique for disaggregating calcareous sediment with acetic acid and anhydrous copper II sulfate.

Hodgkinson (1991) took precautions with the control of the reaction time of acetic acid on the rock. Tarsilli and Warne (1997) conducted studies on the extraction of calcareous microfossils from Paleozoic limestones and concluded that the percentage of disaggregation obtained varied for the three dominant types of matrix/cement in the samples. They treated the rocks with 95% acetic acid for 24 h, producing considerable breakdown of the samples, which were reprocessed when there was little breakdown; this yielded well-preserved ostracods. Moura *et al.* (1996, 1999) utilized hydrogen peroxide with hydrochloric acid (HCl) and acetic acid at different concentrations for the recovery of calcareous microfossils from marlstones. Lirer (2000) showed that cold acetic acid causes a very slow reaction that disaggregates the rock without destroying and corroding fossil content, leading to the recovery of many calcareous microfossils. Green (2001) reported on the main chemical techniques for extracting calcareous microfossils preserved in indurated sparry and marly limestone, including the use of petroleum spirits and sodium carbonate (Na₂CO₃) and heating in acetic acid with sodium sulfate (Na₂SO₄).

Glacial acetic acid (or pure acetic acid) was also used for the extraction of foraminifera, radiolarians and other calcified microfossils in studies by Tur *et al.* (2001) and Kariminia (2004). Nielsen and Jakobsen (2004) used acetic acid with boiling water in rocks such as white chalk

^{*} Corresponding author. Tel.: +55 (51) 3591 1122 R:1766; fax: +55 (51) 3590 8162.
E-mail address: gislaine.geo@gmail.com (G.B. Rodrigues).

and other sedimentary carbonates. Reolid and Herrero (2004) also studied cold-disaggregation with acetic acid in the recovery of foraminifera in hard carbonate rocks, and this method was compared to the Amine-o method, which involves a corrosion inhibitor. They concluded that cold disaggregation with acetic acid is more effective than the Amine-o method, because the acid-treated sub-sample is better disaggregated, eliminating more clay particles. Crasquin-Soleau *et al.* (2005) modified the acetolysis processing technique developed by Lethiers and Crasquin-Soleau (1988) and recovered preserved ostracods in limestones, clayey limestone, calcareous claystone, clayey dolomite and dolomites, with the use of pure acetic acid with the beaker placed on a sand bath heater at 60–80 °C.

Andreu and Odin (2008) conducted acetolysis tests on hard carbonates and marl, using varying concentrations of acetic acid at different temperatures, washing the samples with water and obtaining a satisfactory breakdown at most levels investigated. The ostracod shells recovered were weakened with corrosion of the ornamentation.

Another method also utilized in the disaggregation of calcareous porous rocks involves Glauber's salt (sodium sulfate decahydrate—Na₂SO₄·10H₂O) developed by Surlyk (1972); later, Nielsen and Jakobsen (2004) heated samples covered with anhydrous sodium sulfate and subsequently boiled them in a concentrated solution of sodium sulfate.

All these studies with acetic acid showed good results in disaggregating chalk, limestones, marly limestones and dolomites, where parameters such as concentration of reagent, temperature and time were varied.

In this study, some of the reagents and conditions cited above were evaluated and new procedures were tested on dolomitic carbonate rocks. The subject of this study was the recovery of ostracods. However, our findings can be applied to other calcareous microfossils.

2. Materials and methods

The analyses were carried out using samples of Cretaceous rocks of the Riachuelo Formation, in the Sergipe–Alagoas Basin, Northeast Brazil. The samples analyzed in this study were composed of dolomitic carbonate from the Turonian age collected in a quarry located in General Mainard city. The rock is well lithified and of low porosity and permeability.

Analyses carried out on thin sections classified these rocks as biomicrite (Folk's classification) and bioclastic packstone (Dunham's classification) with grain-supported texture, dolomite cement. Several samples were collected at a single point and showed similar composition and same classification. The dolomite and pyrite appear as cement inside the carapaces and these carapaces are partially dolomitic. The bioclasts identified were: echinoids, foraminifers, crinoids, ostracods, pelecypods, gastropods and corals. The main minerals were quartz and muscovite, with rare plagioclases and pyrites (Francisco Tognoli, personal communication).

2.1. Safety tips and care for the environment

Regardless of the substance used in research, it is very important to take sufficient safety precautions. It is essential to have an extractor hood with good exhaust. The material safety data sheets must be present in the laboratory, which contain useful and essential information for the proper and safe use of the product (O'Neil *et al.*, 2001). Below are some features and tips on precautions and handling regarding the substances used in this study.

2.1.1. Acetic acid

The pure material and its solutions are corrosive, and concentrated solutions can cause serious burns. For personal protection, wear safety glasses or face mask and nitrile gloves, and have good ventilation. When released into water, this material is expected to readily biodegrade. After using the acetic acid for the disintegration of rock, it can be stored in a plastic box for later distillation (used to purify liquids

and to separate liquid mixtures). This solvent can be reused without the need to discard it into the environment.

2.1.2. Hydrochloric acid

It is extremely corrosive. Inhalation of the vapor can cause serious injury. This material is expected to be toxic to aquatic life. Liquids can cause severe damage to skin and eyes. For personal protection, wear safety glasses or face mask and gloves. Efficient ventilation is also needed.

2.1.3. Formic acid

This is a corrosive and flammable liquid. It causes severe skin burns and eye damage. For personal protection, wear safety glasses or face mask and gloves. It has a harmful effect on aquatic organisms because it forms corrosive mixtures with water even if diluted.

2.1.4. Phosphoric acid

This is corrosive. Wear impervious protective clothing, including boots, gloves and lab coat, to prevent skin contact. It does not cause biological oxygen deficit. Regarding biological effects, it is caustic even in diluted form.

2.1.5. Hydrogen peroxide

It is irritating to the respiratory system and skin. There is risk of serious damage to eyes. For personal protection, wear goggles, lab coat and proper gloves. There is no information about toxicity. It is readily biodegradable. At high concentrations, it has a toxic effect on fish and plankton. When properly used, no impairment of the function of waste-water treatment plants is expected.

2.2. Preparation of the samples

The samples were crushed with a mechanical press into fragments 0.5 cm in diameter and then homogenized, because they were collected in a single stratigraphical level. The standard size allowed the comparison of the percentage breakdown that occurred in different procedures by analyzing the mass retained in different meshes.

All samples were carried out using a standard mass of 30 g and fixed volume of 100 mL of the reagent to be evaluated. The samples were kept in an oven at 40 °C for 24 h to perform the investigations in the absence of moisture.

After the different preparations, the sediment was separated using abundant water in sieves with meshes of 250-, 180-, 63- and 45-µm. As the final step, the samples were dried in an oven at 40 °C for picking.

2.3. Reagents and conditions

The choice of the different reagents was based on previous works on the dolomitic carbonate rock composition and on the chemical properties of the reagents to be utilized, which could affect the samples. Table 1 presents the parameters evaluated in each experiment performed.

In this study, different experiments were carried out with 99.7% acetic acid and varying different parameters, including concentration of the reagent, temperature of the procedure, conditions of heating and time of reaction. The acetic acid used was stored in a plastic container and saved for distillation for reuse, avoiding its discard into the environment.

3. Results

An analysis of the results of this study included the evaluation of the disaggregation of the dolomitic carbonate rock and of the quality of the ostracods recovered.

Table 1
Experiments and parameters evaluated.

Experiment	Reagent and concentration	Name	Temperature (°C)	Conditions of heating	Time of reaction
1	HCl 0.1 M	hydrochloric acid	25	room temperature	1 h 30 min
2	CH ₃ COOH glacial	acetic acid	118	Bunsen flame	30 min
3	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O 20%	sodium sulfate decahydrate - Glauber's Salt	96	Bunsen flame	45 min
4	CH ₃ COOH glacial	acetic acid	25	room temperature	24 h
5	CH ₃ COOH 0.5 M	acetic acid	25	room temperature	24 h
6	CH ₃ COOH 1.0 M	acetic acid	25	room temperature	24 h
7	HCl 0.5 M	hydrochloric acid	102	Bunsen flame	1 h 30 min
8	HCOOH 30%	formic acid	102	Bunsen flame	1 h
9	HCOOH 85%	formic acid	102	Bunsen flame	1 h
10	CH ₃ COOH glacial	acetic acid	100	hot plate	2 h
11	CH ₃ COOH glacial	acetic acid	100	hot plate	4 h
12	CH ₃ COOH glacial	acetic acid	25	room temperature	13 days
13	CH ₃ COOH glacial + CuSO ₄	acetic acid + copper II sulfate	25	room temperature	6 days
14	CH ₃ COOH glacial	acetic acid	25	room temperature	6 days
15	H ₃ PO ₄ 85%	phosphoric acid	25	room temperature	4 days
16	H ₂ O ₂ 29%	hydrogen peroxide	25/100	room temperature/hot plate	10 h and 4 h

3.1. Disaggregation of dolomitic carbonate

A sample was considered disaggregated when it showed material retained in all sieve meshes when washed in running water, allowing picking. As the 250- μ m sieve retains many larger fragments, it was used as the parameter for assessing the breakdown. It was defined as showing low breakdown of the sample with retention of 20 to 30 g in the 250- μ m fraction. Intermediate breakdown was considered when 10 to 20 g of sample were retained in the 250- μ m fraction, and good breakdown of the sample when less than 10 g of material was retained on the 250- μ m sieve.

The six tests showed little or no disaggregation of dolomitic carbonate (experiments 1, 3, 4, 9, 11 and 16) and were considered ineffective. Experiments 2, 7, 8, 10, 13 and 14 displayed intermediate breakdown, and only procedures 5, 6, 12 and 15 showed good disaggregation of the rock (Table 2).

Microscopic examination of the samples indicated that the reaction of the sample with hydrochloric acid (experiments 1 and 7) was weak, resulting in no disaggregation and only some outer dissolution of the rock fragment. The use of sodium sulfate (experiment 3) and hydrogen peroxide (experiment 16) did not result in a reaction and disaggregation of the sample. The experiment with phosphoric acid (experiment 15) caused total disaggregation of the sample and produced a pasty residue which was totally lost during washing with screens, because resultant fragments were less than 45 μ m in size.

Experiments 8, 9 and 15 for the extraction of calcareous microfossils (not shown) did not produce good results for the disaggregation of dolomitic carbonates.

All the samples that showed disaggregation were picked. They were picked and analyzed in 250- and 180- μ m meshes, because they showed the largest quantity of specimens of ostracods in the samples studied. In the samples resulting from experiments 1, 7, 8 and 9, no ostracods were found, or any other microfossils, probably due to the total dissolution of the sample. The ostracods recovered in experiments 2, 4, 10, 11 and 14 showed carapaces partially covered with sediment. Experiments 5 and 6 showed fragments of bioclasts and carapaces of ostracods partially dissolved, and many amorphous crystals, possibly of calcium acetate formed during the reaction and found dispersed in the sample. The samples of experiments 12 and 13 exhibited the recovery of many ostracods which showed little sediment on the carapaces and many amorphous crystals dispersed in the sample. Besides the ostracods identified, there were foraminifers, spicules of echinoids, fish teeth and fragments of mollusks.

3.2. Quality of the ostracods recovered

In the samples prepared in acetic acid (experiments 2, 4, 5, 6, 10, 11, 12, 13 and 14), many carapaces of ostracods were recovered (Table 3), predominantly specimens of the genus *Brachycythere*, and rare specimens of the genera *Cytherelloidea*, *Paracypris* and *Cythereis*?

Table 2
Mass of the sample recovered in each sieve mesh for the different procedures.

Experiment	Reagent and concentration	Mass of the sample (g) centralize					Total recovered	Total discarded
		Initial total	Sieve meshes centralize					
			250- μ m	180- μ m	63- μ m	45- μ m		
1	HCl 0.1 M	30.02	23.26	0.01	0.02	0.02	23.31	6.71
2	CH ₃ COOH glacial	30.05	13.05	1.53	2.82	1.45	18.85	11.20
3	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O 20%	30.01	29.87	0.01	0.03	0.01	29.92	0.09
4	CH ₃ COOH glacial	30.02	26.51	0.21	0.50	0.25	27.47	2.55
5	CH ₃ COOH 0.5 M	30.04	5.14	0.66	1.56	1.17	8.53	21.51
6	CH ₃ COOH 1.0 M	30.03	7.07	0.56	1.34	0.95	9.92	20.11
7	HCl 0.5 M	30.00	17.89	0.01	0.01	0.01	17.92	12.08
8	HCOOH 30%	30.08	13.87	0.01	0.10	0.07	14.05	16.03
9	HCOOH 85%	30.07	23.63	–	0.08	0.07	23.78	6.92
10	CH ₃ COOH glacial	30.05	19.96	0.79	1.69	0.68	23.12	6.93
11	CH ₃ COOH glacial	30.08	22.50	0.52	1.16	0.57	24.75	5.33
12	CH ₃ COOH glacial	30.01	9.15	1.38	2.76	1.80	15.09	14.11
13	CH ₃ COOH glacial + CuSO ₄	30.03	11.13	1.33	2.79	0.96	16.21	13.82
14	CH ₃ COOH glacial	30.03	11.51	1.45	2.01	0.71	15.68	14.35
15	H ₃ PO ₄ 85%	30.32	–	–	–	–	4.03	26.29
16	H ₂ O ₂ 29%	30.09	30.06	–	–	–	–	0.03

^aWithout mass recovered.

Table 3
Quantity × quality of the specimens of ostracods recovered using acetic acid.

Experiment	Acetic acid conditions	Mesh 250-µm	Degree of cleaning	Damage by acid	Mesh-180 µm	Degree of cleaning	Damage by acid
2	CH ₃ COOH glacial	170	intermediate	no	43	low	yes
4	CH ₃ COOH glacial	20	high	no	7	intermediate	no
5	CH ₃ COOH 0.5 M	11	low	yes	44	low	yes
6	CH ₃ COOH 1.0 M	4	low	yes	36	low	yes
10	CH ₃ COOH glacial (2 h)	45	intermediate	no	20	low	yes
11	CH ₃ COOH glacial (4 h)	57	high	no	17	intermediate	yes
12	CH ₃ COOH glacial (13 d)	205	high	no	52	high	no
13	CH ₃ COOH glacial + CuSO ₄	124	intermediate	no	11	intermediate	no
14	CH ₃ COOH glacial (6 d)	152	intermediate	no	22	intermediate	yes

A high degree of cleaning would be considered if there were no longer sediment adhered to the carapace, and a low degree of cleaning if there were still substantial sediment remaining on the carapace. When there is little sediment on carapace the degree of cleaning would be termed intermediate. The carapaces would be considered damaged by acid etching if specimens showed partial corrosion of the carapace or even if internal molds of carapaces were identified.

Table 3 shows the quantity of specimens of ostracods recovered in the 250- and 180-µm meshes of the samples disaggregated with acetic acid, the degree of cleaning of the carapaces and the occurrence of dissolved carapaces, as observed with a Motic SMZ168 stereomicroscope.

The ostracods recovered in samples of experiments 2, 5, 6, 10, 13 and 14 showed a degree of cleaning between low and intermediate, where most times they contained sediment adhered to the carapace. Many internal molds were recovered, mainly in the 180-µm mesh. The ostracods obtained with experiments 4, 11 and 12 showed a high degree of cleaning of the carapaces and few internal molds (mainly in the 180-µm mesh of experiment 11). Experiment 12 also yielded the largest number of specimens recovered.

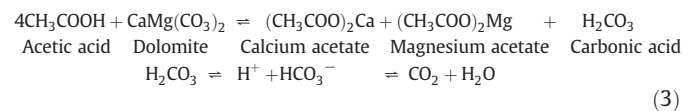
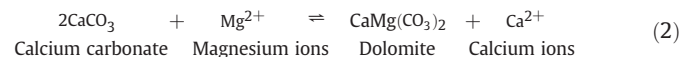
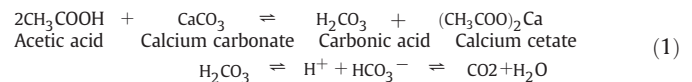
Specimens of ostracods from 9 experiments treated with acetic acid were selected to be analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and photographed, which allowed the determination of the degree of cleaning and preservation of the carapaces and possible dissolutions and crystallizations resulting from the procedures (Fig. 1).

The SEM photographs confirmed the observations made under the microscope. They revealed that the ostracods of experiment 5 showed dissolution of the carapace by acid etching (Fig. 1.1). The specimens recovered in experiments 6 and 10 showed partial cleaning of the carapaces with a lot of adhered sediment (Fig. 1.2 and 1.3). The carapaces recovered in experiments 2, 13 and 14 showed an intermediate degree of cleaning, because there were still indications of adhered sediment masking characteristics such as ornamentation (Fig. 1.4, 1.5 and 1.6). The carapaces recovered in experiments 4, 11 and 12 showed a high degree of cleaning in the 250-µm mesh (Fig. 1.7, 1.8 and 1.9), but in the 180-µm mesh there were still indications of adhered sediment on the carapaces in experiments 4 and 11. Experiment 11 also yielded carapaces with acid damage in the 180-µm mesh. The ostracods obtained with experiment 12 (Fig. 1.9) showed the best results with good degree of cleaning of the carapaces for both meshes, without acid damage and allowing the observation of features such as ornamentation. Many carapaces showed crystallization of calcite and pyrite (Fig. 1.8 and 1.9), which are not related to the procedures, as can be demonstrated by the occurrence of crystal molds on the carapaces.

4. Discussion

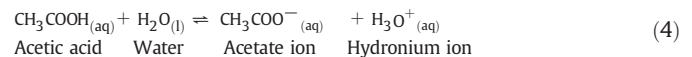
Hydrochloric acid is a strong acid that reacts rapidly with calcium carbonate. The purpose of experiment 1 would be to show that this acid reacts strongly with the sample and with different intensity relative to the carbonate microfossil. However, the solution was very dilute and the incubation time was not sufficient to allow extraction of the microfossils in experiments 1 and 7.

The most significant results of this study are related to the use of acetic acid at various concentrations, different times of contact with the sample (experiments 2, 4, 5, 6, 10, 11, 12, 14) and even after the exposure of the sample to copper sulfate (experiment 13). Acetic acid is a weak organic acid, and in the pure form without any trace of water, it is known as glacial acetic acid. Acetic acid is largely undissociated and produces low H⁺ concentrations. This is what characterizes a weak acid (Krauskopf, 1989), and the reaction that occurs with the rock is slow and gradual:



Acetic acid reacts with both calcite (Eq. (1)) and dolomite (Eqs. (2) and (3)), but calcium is more reactive than magnesium (Kotz and Treichel, 1996). When a rock contains calcite and dolomite, acetic acid will react preferentially with calcite.

When this acid is in the diluted form or when the sample contains moisture, disaggregation is fast and less efficient, forming calcium acetate (Eq. (1)) crystals and magnesium acetate (Eq. (3)) crystals in the sample. Besides, moisture favors the formation of hydronium ions (Eq. (4)), which are responsible for the greater dissolution of limestone.



Zolnaj (1979) concluded that highly concentrated acetic acid with minimal dissociation, dissolves the matrix of hard limestones more rapidly than the fossil contents. In our analysis, we utilized 99.7% acetic acid, showing less dissociation than 95% acetic acid utilized by Zolnaj (1979) and 96% acetic acid utilized by Tarsilli and Warne (1997). Crasquin-Soleau et al. (2005) utilized pure acetic acid on samples of Paleozoic hard limestones at temperatures of 60–80 °C, and recovered relatively well-preserved ostracods. In line with this finding, our highest recovery of ostracods was in experiment 12, with carapaces displaying a high degree of cleaning and no acid damage; this was also true for the rapid recovery of ostracods in experiments 4 and 11, yielding carapaces with intermediate to high degree of cleaning and acid damage only in the 180-µm mesh.

The presence of copper II sulfate causes acetic acid to dissociate weakly, which will result in the acid attacking the limestone or dolomite more quickly than it affects calcareous microfossils (Thomas

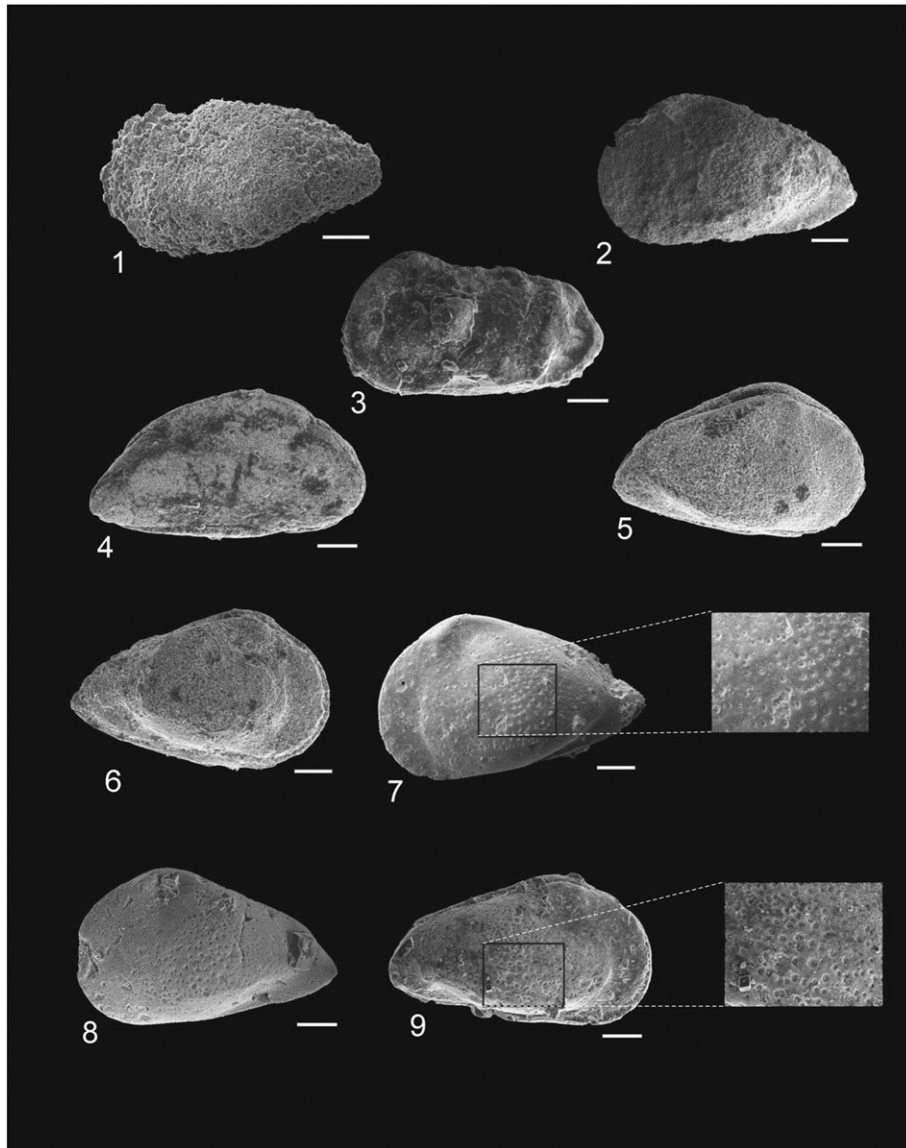


Fig. 1. (1–9) Specimen with very corroded carapace: (1) indeterminate genus (experiment 5). Specimens with a lot of sediment adhered to the carapace: (2) *Brachycythere* (experiment 6); (3) *Cythereis?* (experiment 10). Specimens with little sediment adhered to the carapace masking the ornamentation: (4) *Paracypris* (experiment 2); (5) *Brachycythere* (experiment 13); (6) *Brachycythere* (experiment 14). Specimens with carapace without adhered sediment: (7) *Brachycythere* (experiment 4) allowing visualization of ornamentation (detail); (8) *Brachycythere* (experiment 11) carapace without adhered sediment allowing visualization of the ornamentation; (9) *Brachycythere* (experiment 12) allowing visualization of ornamentation (detail). Scale bar is 100 μm .

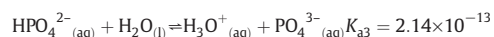
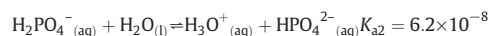
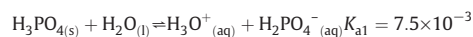
and Murney, 1985). Another supposition would be that the presence of copper sulfate would limit the level of water in the acetic acid reagent, which would consequently limit the availability of hydronium ions (which are highly reactive), making acetic acid more reactive (Zolnaj, 1979). The carapaces recovered in experiment 13 showed an intermediate degree of cleaning and no acid damage. For environmental purposes, this technique is not viable because various aquatic organisms accumulate copper, leading to toxicity.

Sodium sulfate decahydrate (Surlyk, 1972) was evaluated (experiment 3) in order to allow the growth sodium sulfate crystals in the pores of the rock, with consequent expansion and disaggregation of the rock. The test showed inefficiency for the rock sample studied.

Formic acid (evaluated in experiments 8 and 9) is considered a weak organic acid (Kotz and Treichel, 1996) but stronger than acetic acid ($K_a_{\text{HCOOH}} = 1.77 \cdot 10^{-4}$ and $K_a_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1.77 \cdot 10^{-5}$). For this reason, it is likely that the acid attack on the rock sample and carbonate microfossils was very strong. When the fossil comes in contact with the formic acid solution, there is a series of reactions, among them the formation of carbonic acid, which dissociates into water and carbon

dioxide, which is released into the atmosphere. No ostracods were recovered with this reagent due to the high dissolution of the acid.

Phosphoric acid (experiment 15) is a triprotic inorganic acid (Kotz and Treichel, 1996), that is, the three acid hydrogens can be converted by a gradual substitution, yielding a H^+ each time, which reacts with a molecule of water as shown in the following reactions:



Thus, based on the dissociation constants shown above for each hydrogen, it is seen that phosphoric acid is an acid that varies from weak to medium strong. Like formic acid but stronger, phosphoric acid causes corrosion and total dissolution of the microfossils, demonstrating that it is not a good reagent for extracting calcareous microfossils.

Hydrogen peroxide oxidizes the organic matter present in the sample (Grekoff, 1956; Sohn, 1961), but if the sample contains little organic matter or shows low porosity/permeability, this reagent is not effective (experiment 16).

Besides acetic acid being the most effective reagent in this study, it is a substance that can be reused after distillation, that is, less chemical is discarded into the environment. Due to the appearance of the reaction products with the other reagents, it was not practical to recover the reagents by distillation.

Regardless of the procedure to be used, it is of essential importance that the technician uses personal protection equipment and that the laboratory has proper safety equipment (e.g., extractor hood).

5. Conclusions

Different reagents and conditions were evaluated for the disaggregation of Cretaceous dolomitic carbonate and the recovery of ostracods. The main objective was to determine a simple, efficient method, which allows the recovery of good specimens with a high degree of cleaning and preservation of the carapaces, while posing little risk to the laboratory technician and the environment.

Acetic acid has been used by many researchers to disaggregate carbonate rocks such as chalk, limestones, marly limestones and dolomites. The present study showed that acetic acid disaggregates dolomitic carbonate rocks with efficiency. In order to avoid dissolution and corrosion of the carapaces in the analysis, during sample preparation a few precautions were important, such as using dry samples, keeping the reaction at room temperature and controlling the reaction time. Acetic acid was the weakest acid tested in our investigation and can be reused efficiently, avoiding environmental damage.

The best results were obtained with ostracods recovered in experiment 12, which involved the use of glacial acetic acid at room temperature for 13 days, allowing a good disaggregation of the dolomitic carbonates and recovery of ostracods with a high degree of cleaning and without dissolution of carapaces in the 250- and 180- μ m meshes. This was very important considering that our objective was a qualitative and quantitative recovery.

However, when time is limited, the ideal procedure is that as in experiments 4 (24 h at room temperature) and 11 (4 h on hot plate), which allowed a quick but incomplete breakdown of the rock, with less recovery of ostracod specimens and lower degree of cleaning varying from intermediate to high.

Although the ostracods obtained in experiment 4 showed a high degree of cleaning of the carapaces, the disaggregation of the rock was weak and few ostracods were recovered. The carapaces recovered in experiment 11 showed a high degree of cleaning in the 250- μ m mesh, but in the 180- μ m mesh there were still indications of adhered sediment.

Acknowledgments

We are grateful to Francisco Henrique de Oliveira Lima, of BPA/CENPES/PETROBRAS, for discussions. We thank Francisco Tognoli of the Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS) for kindly carrying out the petrographic analysis and classification of the carbonate rocks. We thank A. Leyva for English editing of the manuscript. Our thanks go to the editor of *Marine Micropaleontology*, Richard Jordan,

and to anonymous reviewers for their excellent tips and contributions to this paper.

References

- Andreu, B., Odin, G.S., 2008. New micropaleontological studies on the type section of the Campanian-Maastrichtian at Tercis (SW France): new ostracods obtained using acetolysis. *Carnets de Géologie/Notebooks on Geology (Article 2008/02 (CG2008-02))*, 14 pp.
- Bourdon, M., 1957. Utilisation de l'acide acétique dans la déségrégation des roches dures. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 12, 14–15.
- Bourdon, M., 1962. Méthode de dégagement des microfossiles par acetolyse a chaud. *Compte Rendus Sommelier de Societe Geologique de France* 267–268.
- Crasquin-Soleau, S., Vaslet, D., Le Nindre, Y., 2005. Ostracods as markers of the Permian/Triassic Boundary in the Khuff Formation of Saudi Arabia. *Palaeontology* 48 (Part 4), 853–868.
- Green, O.R., 2001. *A Manual of practical laboratory and field techniques in palaeobiology*. Kluwer Academic Publishers. (538 pp.).
- Grekoff, N., 1956. Guide pratique pour la détermination des ostracodes post-paléozoïques. *Institut Français du Pétrole* 95, 16–17.
- Hodgkinson, R.L., 1991. Microfossil processing: a damage report. *Micropaleontology* 37 (3), 320–326.
- Karimnia, S.M., 2004. Extraction of calcified Radiolaria and other calcified microfossils from micritic limestone utilizing acetic acid. *Short Note. Micropaleontology* 50 (3), 301–306.
- Kotz, J.C., Treichel, P., 1996. *Third ed. Chemistry & Chemical Reactivity* Saunders College Publishing. (1121pp.).
- Krauskopf, K.B., 1989. *Introduction to Geochemistry*, Second ed. McGraw-Hill Book Co, New York. (617 pp.).
- Lethiers, F., Crasquin-Soleau, S., 1988. Comment extraire des microfossiles à tests calciques de roches calcaires dures. *Revue de Micropaleontologie* 31, 56–61.
- Lirer, F., 2000. A new technique for retrieving calcareous microfossils from lithified lime deposits. *Research Note. Micropaleontology* 46 (4), 365–369.
- Moura, J.C., Sousa, F.P., Wanderley, M.D., Rios-Netto, A.M., 1996. Um método alternativo para extração de microfósseis carbonáticos de rochas calcárias, com emprego de ácidos diluídos e tempo de exposição controlado. *Anais do XXXIX Congresso Brasileiro de Geologia* 2, 273–275.
- Moura, J.C., Rios-Netto, A.M., Wanderley, M.D., Sousa, F.P., 1999. Using acids to extract calcareous microfossils from carbonate rocks. *Micropaleontology* 45 (4), 429–436.
- Nielsen, J.K., Jakobsen, S.L., 2004. Extraction of calcareous macrofossil from the Upper Cretaceous white chalk and other sedimentary carbonates in Denmark and Sweden: the acid-hot water method and the waterblasting technique. *Palaeontologia Electronica* 7 (4), 11 http://palaeo-electronica.org/2004_1/chalk/chalk.pdf (847 KB, in 30/11/2010).
- Nötzold, T., 1965. Die Präparation von Gyrogoniten und kalkigen Charophyten-Oogonien aus festen Kalksteinen. *Monatsberichte der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin* 7, 216–221.
- O'Neil, M.J., Smith, A., Heckelman, P.E., Budavari, S., Marck, 2001. *The Merck Index: an encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals*, 13th ed. Merck research Laboratories, whitehouse Station NJ. (2564 pp.).
- Reolid, M., Herrero, C., 2004. Evaluation of methods for retrieving foraminifera from indurated carbonates: application to the Jurassic spongiolithic limestone lithofacies of the Prebetic Zone (South Spain) Short Note. *Micropaleontology* 50 (3), 307–312.
- Sohn, I.G., 1961. Techniques for Preparation and Study of Fossil Ostracods. Q64-Q70. In: MOORE, Raymond C. (Ed.), *Treatise of Invertebrate Paleontology. Part Q. : Arthropoda 3, Crustacea, Ostracoda*. Geological Society of Am. and University of Kansas Press, Lawrence (422 pp.).
- Surlyk, F., 1972. Morphological adaptations and population structures of the Danish chalk brachiopods (Maastrichtian, Upper Cretaceous). *Det Kongelige Danske Videnskaberne Selskab, Biologiske Skrifter* 19 (2), 1–57.
- Tarsilli, A., Warne, M.T., 1997. An improved technique for extracting calcareous microfossils from Palaeozoic limestones. *Alcheringa* 21, 57–64.
- Thomas, F.C., Murney, M.G., 1985. *Techniques for Extraction of Foraminifers and Ostracods from Sediment Samples*. Canadian Technical Report of Hydrography and Ocean Sciences (54:vi, 24).
- Tur, N.A., Smirnov, J.P., Huber, B.T., 2001. Late Albian–Coniacian planktic foraminifera and biostratigraphy of the northeastern Caucasus. *Cretaceous Research* 22, 719–734.
- Zolnaj, S., 1979. Carbonate microfossil separation from hard limestone. In: Krstic, N. (Ed.), *Taxonomy, biostratigraphy and distribution of ostracodes*. Proceedings of the 7th international Symposium on Ostracodes. Serbian geological Society, Belgrade, pp. 265–269.

4.3 ARTIGO III

Novos estudos visando o aperfeiçoamento da técnica de acetólise foram realizados com amostras de rochas carbonáticas coletadas no Lajedo de Soledade (Bacia Potiguar) e estão apresentados no Artigo III, publicado como capítulo do livro “Paleontologia: Cenários da Vida” (vol. 2, pág. 117-122), divulgado durante o XXII Congresso Brasileiro de Paleontologia no ano de 2011.

Padrão de numeração: ISBN: 978-85-7193-273-9.

O Artigo III é apresentado a seguir, como publicado.

APLICAÇÃO DA ACETÓLISE NA RECUPERAÇÃO DE MICROFÓSSEIS CALCÁRIOS EM ROCHAS CARBONÁTICAS DO LAJEDO DE SOLEDADE (FORMAÇÃO JANDAÍRA, BACIA POTIGUAR)

ACETOLYSIS PROCESS TO RECOVER CALCAREOUS MICROFOSSILS FROM CARBONATIC ROCKS OF LAJEDO SOLEDAD (JANDAÍRA FORMATION, POTIGUAR BASIN)

Marlone Heliara Hünig Bom, Cristianini T. Bergue, Gislaine B. Rodrigues & Gerson Fauth

Universidade do Vale do Rio dos Sinos (Unisinos) 93022-000, São Leopoldo-RS

E-mails: marloneb@unisinos.br, cbergue@unisinos.br, gislaine.geo@gmail.com, gersonf@unisinos.br

RESUMO

Um estudo cinético comparando diferentes tempos de imersão de rochas carbonáticas duras em ácido acético foi desenvolvido visando avaliar a desagregação das mesmas para fins de recuperação de microfósseis calcários. Quatro experimentos com diferentes tempos de imersão (6, 12, 24 e 48 h) foram comparados e geraram recuperação de microfósseis inversamente proporcional ao tempo. Carapaças recuperadas manualmente foram comparadas com aquelas processadas por acetólise para avaliar o grau de dissolução entre amostras brutas e processadas. Uma tentativa de inibir a corrosão desses microfósseis também foi investigada. Os resultados demonstraram a existência de diferentes tipos de fossilização (moldes internos, carapaças recristalizadas) nas amostras, bem como maior resistência à dissolução em ostracodes ornamentados comparados com os lisos.

Palavras-chave: acetólise, microfósseis calcários, rocha carbonática

ABSTRACT

A kinetic study comparing different soaking periods of hard carbonatic rock samples in acetic acid was developed aiming to assess the disaggregation for micropaleontological purposes. In the four time-controlled experiments performed (6, 12, 24 and 48 h) the microfossils were released from the rock samples in a ratio inversely proportional to the soaking period. Hand picked shells were compared to the ones prepared by acetolysis in order to assess the preparation method effects on the carapaces. A method to avoid the excessive microfossil corrosion through the reaction interruption was also assessed. The results demonstrate different fossilization types (internal molds, recrystallization) present in the raw samples, which are not significantly affected by the methodology. The ornamented carapaces are, possibly, more resistant to dissolution than the smooth ones.

Keywords: acetolysis, calcareous microfossils, carbonatic rocks

1. INTRODUÇÃO

Na pesquisa micropaleontológica existem diversas metodologias para desagregação de rochas, cujo uso é determinado por fatores como composição química, porosidade, permeabilidade e quantidade de matéria orgânica. O método tradicional que emprega peróxido de hidrogênio (H_2O_2), contudo, não mostra-se eficiente em algumas rochas (Grekoff, 1956) como alguns tipos de carbonatos, por exemplo, os quais podem ser desagregados com ácido acético (CH_3COOH).

Bourdon (1962) propôs o uso da acetólise a quente, uma técnica, modificada posteriormente por Lethiers & Crasquin-Soleau (1988) e Crasquin-Soleau *et al.* (2005) os quais conseguiram reduzir o tempo de desagregação das amostras. Uma proposta de aperfeiçoamento do uso do ácido acético foi desenvolvida por Moura *et al.* (1999) que o utilizaram de forma diluída acrescido de uma solução de ácido clorídrico (HCl) também diluído. Lirer (2000), por sua vez, obteve uma boa recuperação de microfósseis em rochas carbonáticas através do uso combinado de uma solução 80 % de ácido acético com banhos de ultrassom.

O principal objetivo deste trabalho é desenvolver estudos cinéticos para o aprimoramento da técnica da acetólise e inibição da corrosão dos microfósseis em rochas carbonáticas. Embora o método seja aplicável a todos os microfósseis calcários, o presente trabalho visa avaliar suas potencialidades ao estudo dos ostracodes cretáceos das bacias brasileiras.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras utilizadas neste estudo são de rochas carbonáticas de idade neocretácea provenientes do Lajedo de Soledade (Formação Jandaíra, bacia Potiguar), oriundas do município de Apodi (RN), classificadas como bioesparito (classificação de Folk) e grainstone bioclástico (classificação de Dunham) segundo análises em seções delgadas. Os bioclastos identificados foram: equinóides, algas verdes, foraminíferos, pelecípodos, gastrópodos e ostracodes. As amostras foram previamente secas em estufa por 12 h a 40°C, fragmentadas e homogeneizadas utilizando-se prensa mecânica até os fragmentos atingirem um tamanho de aproximadamente 0,5 cm. A massa padrão determinada para todos os ensaios foi de 30 g e o volume fixo de 100 mL de ácido acético glacial P. A. (99,7%). A variável deste estudo foi o tempo de contato da amostra com o ácido acético (6, 12, 24 e 48 h) em uma temperatura de 50°C controlada em banho de areia. Ao final de todos os testes foi procedida a separação dos sedimentos, lavando-se as amostras em água corrente em peneiras superpostas com malhas de 250, 180, 63 e 45 μm . As amostras peneiradas foram secas em estufa a 40°C para posterior triagem (Figura 1).

A análise do conteúdo fóssil foi realizada a partir das seguintes ações: os espécimes de ostracodes foram contados em sua totalidade, os demais microfósseis foram contados até o número de 50 espécimes e posteriormente alguns espécimes foram selecionados para avaliar a qualidade da preservação dos mesmos. Para a análise qualitativa dos espécimes de ostracodes submetido aos ensaios foi avaliado o grau de dissolução das carapaças, em comparação com espécimes obtidos manualmente na amostra de rocha bruta. Com o objetivo de inibir a corrosão das carapaças dos ostracodes foi realizado um teste semelhante ao 1, diferindo deste na etapa final da reação, na qual deixou-se o solvente evaporando na capela por 12 horas para posterior lavagem.



Figura 1. Procedimento para recuperação de microfósseis calcários através da acetólise: fragmentação (1), secagem (2), pesagem (3), adição do ácido acético (4), controle da temperatura em banho de areia (5), lavagem em água corrente (6), secagem (7) e triagem (8).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O peróxido de hidrogênio, método tradicionalmente utilizado para a preparação de amostras para extração de microfósseis calcários, apresentou resultados insatisfatórios para as amostras do Lajedo de Soledade. O uso do ácido acético, por sua vez, apresentou bons resultados (Figura 2), permitindo a recuperação não apenas de ostracodes, mas também de foraminíferos, moluscos, briozoários e espículas de equinóides.

Teste	Tempo de reação (h)	Massa(g)						Conteúdo fóssil																GRAU DE DISSOLUÇÃO									
		Inicial	Fração 250µm	Fração 180µm	Fração 63µm	Fração 45µm	Total Descartado	Ostracodes				Foraminíferos				Moluscos				Briozoários					Equinóides								
								Fração 250µm	Fração 180µm	Fração 63µm	Fração 45µm	Fração 250µm	Fração 180µm	Fração 63µm	Fração 45µm	Fração 250µm	Fração 180µm	Fração 63µm	Fração 45µm	Fração 250µm	Fração 180µm	Fração 63µm	Fração 45µm		Fração 250µm	Fração 180µm	Fração 63µm	Fração 45µm					
1	6	30,12	20,25	1,03	1,59	0,32	6,93	160	137	20	..	50	50	50	2	1	M
2	12	30,29	15,1	1,59	2,73	0,55	10,32	106	70	10	..	50	50	50	3	M	
3	24	29,99	18,48	1,01	2,15	0,47	7,88	40	30	15	..	20	50	50	..	10	20	5	9	..	M		
4	48	30,34	10,72	1,11	2,21	0,55	15,75	61	40	..	1	50	40	40	2	..	1	..	2	9	9	9	9	9	..	1	M		

Figura 2. Massa recuperada em cada fração das amostras (0,25 mm, 0,18 mm e 0,06 mm) e respectivos valores de abundância de ostracodes nos diferentes ensaios.

O ácido acético é um ácido orgânico fraco e sua forma isenta de qualquer traço de água é conhecida como ácido acético glacial. A maior parte dos íons H^+ do ácido acético não é liberada em solução, ou seja, ficam retidos no CH_3COOH (o que caracteriza o ácido fraco) gerando uma reação lenta e gradual (Krauskopf, 1989). Um dos produtos da reação do ácido acético com o carbonato de cálcio é o acetato de cálcio. Cristais desta substância formam-se quando esse ácido é diluído ou a amostra apresenta certo teor de umidade, gerando desagregação rápida e resultados menos eficientes.

Logo, para desagregação de microfósseis calcários em rochas carbonáticas duras é recomendável o uso do ácido acético em sua forma mais pura.

Os ensaios demonstraram ainda que o maior tempo de reação não correspondeu a um aumento no número de espécimes de microfósseis recuperados. Mesmo em uma reação rápida (6 horas) e pouca desagregação, houve uma quantidade expressiva de espécimes de ostracodes encontrados (Figura 3), se comparada com os demais ensaios. Assim, o ensaio 1 foi, aparentemente, o mais satisfatório em termos de tempo despendido e microfósseis recuperados, pois o aumento no tempo de reação não gerou um aumento na recuperação dos fósseis. Contudo, os resultados não permitem inferir se esta relação deve-se ao tempo de reação ou ao fato dos microfósseis serem dissolvidos devido à excessiva exposição ao ácido. A comparação entre espécimes não expostos ao ácido (Figura 4A, 4B, 4C e 4D) com os que foram submetidos aos ensaios revela não existir diferenças significativas de preservação quando analisados sob microscopia eletrônica de varredura. Isto leva a refutar a hipótese de que a menor recuperação de microfósseis nos ensaios de 12, 24 e 48h resulte da dissolução destes microfósseis.

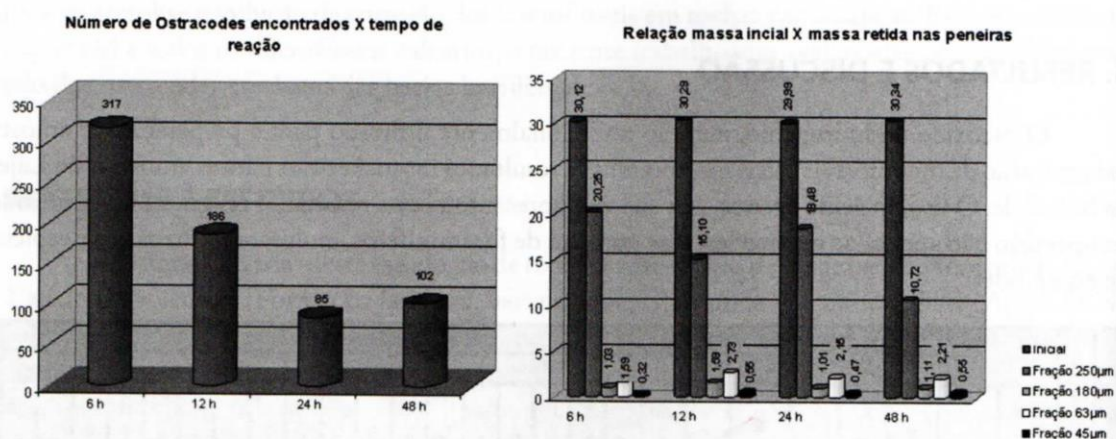


Figura 3. Abundância de ostracodes por tempo de acetólise (esquerda) e relação massa inicial com massa retida nas frações 250, 180, 63 e 45 µm (direita).

A análise dos espécimes estudados revelou microfósseis calcários com diferentes graus de preservação, sendo a maior parte deles com variáveis níveis de recristalização e em alguns casos, totalmente dissolvidos havendo apenas o molde interno preservado (Figura 4B). Aparentemente, espécimes ornamentados (Figura 4E, 4G, 4M, 4L) apresentaram menor dissolução do que os espécimes lisos (Figura 4I, 4J, 4K, 4N), possivelmente em decorrência não apenas da estrutura das carapaças, sabidamente variável entre alguns ostracodes, mas também da influência destas feições morfológicas na preservação da carapaça. Estudos adicionais, contudo, são necessários para verificar se esta relação entre a estrutura das carapaças e seu grau de preservação não resultam de algum tipo de tendenciamento metodológico.

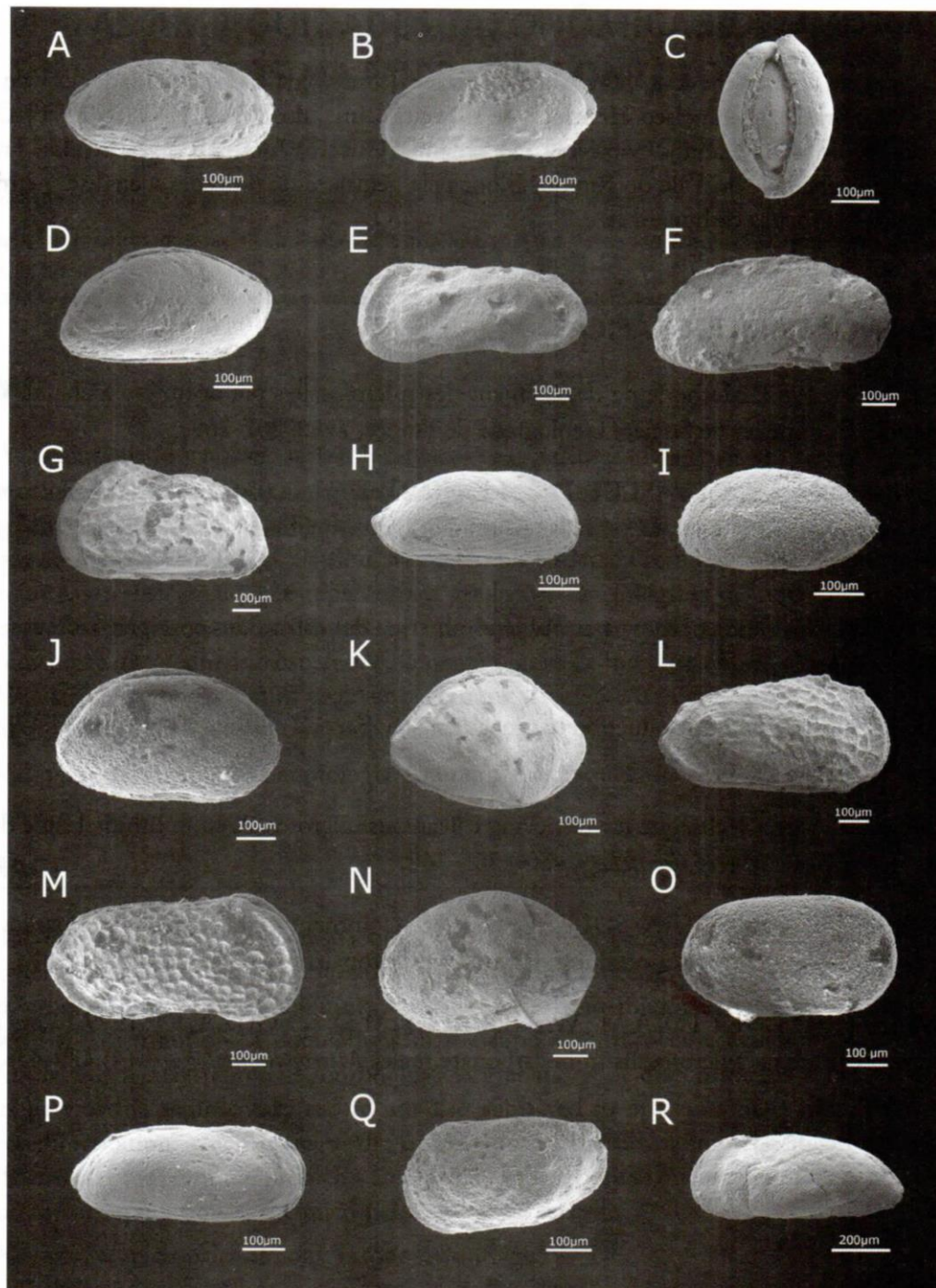


Figura 4. Espécimes obtidos via desagregação manual (A-D); espécimes obtidos em reação de 6 h (E-F); espécimes obtidos em reação de 12 h (G-I) ; espécimes obtidos em reação de 24 h (J-L); espécimes obtidos em reação de 48 h (M-O); espécimes obtidos em reação de 6h e tentativa de inibição de corrosão (P-R).

4. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Laboratório de Micropaleontologia da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (RS/Brasil), a Francisco Henrique de Oliveira Lima, do BPA/CENPES/PETROBRAS pelas discussões e aos graduandos Gabriel K. Henemann e Gustavo Aumond. Agradecemos Francisco Tognoli da Universidade do Vale do Rio dos Sinos pela gentileza de proceder à análise petrográfica e classificação das rochas carbonáticas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BOURDON, M. 1962. Methode de degagement des microfossiles par acetolyse a chaud. *Compte Rendus Sommelier de Societe Geologique de France*, 1962: 267-268.
- CRASQUIN-SOLEAU, S. ; VASLET, D. & LE NINDRE, Y., 2005. Ostracods as markers of the Permian / Triassic Boundary in the Khuff Formation of Saudi Arabia. *Palaeontology*, 48(4): 853-868.
- GREKOFF, N. 1956. Guide pratique pour la détermination des ostracodes post-paléozoïques. *Institut Français du Pétrole*, 95:16-17.
- KRAUSKOPF, K. B., 1989. Introduction to Geochemistry. Second edition. New York, McGraw-Hill Book Co., 617 p.
- LIRER, F. 2000. A new technique for retrieving calcareous microfossils from lithified lime deposits. Research Note. *Micropaleontology*, 46(4):365-369.
- LETHIERS, F. & CRASQUIN-SOLEAU, S. 1988. Comment extraire des microfossiles à tests calcitiques de roches calcaires dures. *Revue De Micropaléontologie*, 31(1):56-61.
- MOURA, J.C.; RIOS-NETTO, A.M.; WANDERLEY, M.D. & SOUZA, F.P. 1999. Using acids to extract calcareous microfossils from carbonate rocks. *Micropaleontology*, 45(4):429-436.

4.4 ARTIGO IV

O Artigo IV apresenta os estudos metodológicos desenvolvidos com as amostras provenientes da Bacia Potiguar e da Bacia do Araripe. Foram recuperados ostracodes através da desagregação manual da rocha e com desagregação via peróxido de hidrogênio e ácido acético. Os ostracodes recuperados foram classificados por gêneros e selecionados para análises de isótopos de carbono e oxigênio e os resultados dos ostracodes marinhos e transicionais da Bacia Potiguar foram comparados com os resultados de isótopos em rocha total e isótopos de ostracodes recuperados via acetólise. Este artigo foi enviado para os demais autores para colaboração e depois de finalizado será submetido para publicação.

O Artigo IV é apresentado a seguir, como versão não publicada.

Análises de isótopos estáveis de carbono e oxigênio em ostracodes do Cretáceo do Brasil: um estudo metodológico

Gislaine Bertoglio Rodrigues ^{a,*}, Gerson Fauth ^a, Maria Emília Travassos Rios Tomé ^b,
Egberto Pereira ^c, Alcides Nóbrega Sial ^d, Marta Claudia Viviers ^e

^a Programa de Pós Graduação em Geologia - Universidade do Vale do Rio dos Sinos – UNISINOS, São Leopoldo – 93022-000- Brasil (gislaine.geo@gmail.com; gersonf@unisinis.br)

^b Programa de Pós Graduação em Geociências –Departamento de Geologia - Universidade Federal de Pernambuco – Recife - 50670-901 - Brasil (emilia_tome@yahoo.com.br)

^c Laboratório de Geoquímica Orgânica e Inorgânica – Faculdade de Geologia - Universidade do Estado do Rio de Janeiro – Rio de Janeiro – 20550-900 - Brasil (egberto@uerj.br)

^d Laboratório de Isótopos Estáveis – Departamento de Geologia – Universidade Federal de Pernambuco – Recife -50670-000 – Brasil (sial@ufpe.br)

^e CENPES/Petrobras – Rio de Janeiro – Brasil (claudia@cenpes.petrobras.com.br)

* Corresponding author:

Gislaine Bertoglio Rodrigues
Telephone number: +55(51)3591-1122 – R: 1766
Email address: gislaine.geo@gmail.com

Highlights

Foram realizados estudos metodológicos de $\delta^{13}\text{C}$ e de $\delta^{18}\text{O}$ em ostracodes do Cretáceo. Os ostracodes foram recuperados nas rochas da Bacia do Araripe e da Bacia Potiguar. Ostracodes marinhos foram recuperados via desagregação manual e via ácido acético. Foram comparadas $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ obtidas em ostracodes e na rocha carbonática matriz.

Keywords

Metodologia, isótopos estáveis, Cretáceo, ostracode, marinho, não-marinho.

Resumo

Ostracodes não marinhos e marinhos do Cretáceo do Brasil foram utilizados em estudos metodológicos de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$. Os ostracodes não-marinhos foram recuperados em folhelhos do Membro Romualdo (Formação Santana), coletados em duas pedreiras de gipsita na Bacia do Araripe. Os ostracodes não-marinhos forneceram $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ típicos de paleambiente límnic e alguns resultados isotópicos sugerem o início de condições salobras, possivelmente devido a proximidade com águas marinhas. Os ostracodes marinhos são procedentes da Formação Jandaíra (Bacia Potiguar), a qual representa uma plataforma carbonática rasa depositada sob influência de marés. As amostras coletadas no Lajedo de Soledade foram desagregadas manualmente e com o uso de ácido acético, e os ostracodes liberados pelas duas técnicas de preparação apresentaram resultados isotópicos similares, demonstrando que o uso do ácido causou pouca influência sobre os mesmos. Amostras provenientes do Poço Mossoró foram desagregadas manualmente e os ostracodes recuperados foram analisados isotopicamente, assim como a rocha total. Os resultados isotópicos obtidos com ostracodes permitiram identificar níveis de ambientes transicionais e forneceram maior exatidão que os valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ da rocha total. Os resultados isotópicos alcançados com os ostracodes não-marinhos e marinhos demonstraram que as metodologias aqui desenvolvidas forneceram resultados satisfatórios e que valvas e carapaças de ostracodes podem ser utilizadas em estudos paleoambientais do Cretáceo.

1. Introdução

As carapaças de ostracodes têm sido utilizadas para análises de razões de isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) e oxigênio ($\delta^{18}\text{O}$) devido sua grande sensibilidade aos parâmetros ambientais, sua rápida calcificação e sua ampla distribuição em ambientes aquáticos continentais, transicionais e marinhos. Considerando que a composição química das valvas dos ostracodes reflete as condições ambientais vigentes na água durante o período em que os mesmos viveram (Chivas *et al.*, 1983, De Deckker *et al.*, 1988, Boomer, 2002), os resultados das análises permitem inferir variáveis como temperatura da água, salinidade, produtividade e disponibilidade de nutrientes, auxiliando em estudos de reconstruções paleoambientais, estratigrafia isotópica, detecção de períodos de anoxia, extinções, glaciações, circulação oceânica e muitos outros eventos.

Muitas análises de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ têm sido realizadas em carapaças de ostracodes atuais, terciários e quaternários marinhos (ex. Boomer *et al.*, 2005, Janz e Vennemann, 2005, Frenzel e Boomer, 2005, Bahr *et al.*, 2006, Bornemann *et al.*, 2007) e não-marinhos (ex. Holmes, 1996, Boomer *et al.*, 2000, Frogley *et al.*, 2001, Mischke *et al.*, 2002, Leng e Marshall, 2004, Anadón *et al.*, 2006). Entretanto, poucos estudos foram conduzidos com ostracodes do Cretáceo e mais antigos (ex. Schudack, 1999, Williams *et al.*, 2006, Arp e Mennerich, 2008).

O principal desafio da realização de análises isotópicas em ostracodes do Cretáceo (e também nos mais antigos) é obter amostras que mantenham a fidelidade do sinal isotópico. A maioria das rochas apresenta alguma alteração diagenética, podendo ou não alterar o valor dos isótopos originais da rocha, dependendo da sua intensidade. Normalmente estas rochas necessitam passar por reações químicas para desagregar e liberar os ostracodes, e assim os valores isotópicos também podem ser alterados durante as etapas de amostragem. Fatores como efeito vital entre diferentes táxons podem resultar em variações nos valores isotópicos, ostracodes recuperados em pequena quantidade, inclusive a nível genérico, podem ser determinantes na seleção dos espécimes a serem analisados.

Para evitar essas variações indesejadas no sinal, alguns cuidados devem ser colocados em prática, como: controle da metodologia utilizada para a desagregação da rocha e a recuperação de ostracodes (ex. Keatings *et al.*, 2002, Jin *et al.*, 2006, Li *et al.*, 2007, Mischke *et al.*, 2007, Serrano *et al.*, 2008); obtenção de exemplares do mesmo gênero ou, se possível, da mesma espécie e em quantidade suficiente (2 a 10 valvas por amostra) evitando-se distorções decorrentes do efeito vital existente entre táxons (ex. Holser *et al.*, 1996, Schudack, 1999, Grafenstein von *et al.*, 1999, Simstich *et al.*, 2004, Janz e Vennemann, 2005, Armstrong e Brasier, 2005); obtenção de carapaças isentas de processos diagenéticos, descartando-se carapaças com traços de dissolução e recristalizações (ex. Marshall, 1992, Keatings *et al.*, 2002, Mischke *et al.*, 2007, Bennett *et al.*, 2011).

Para a realização dos estudos foram obtidas amostras de rochas da Bacia do Araripe e da Bacia Potiguar (Fig. 1). As amostras foram desagregadas e valvas e carapaças de ostracodes foram selecionadas por gêneros e, quando possível, por espécies, e encaminhadas para análises isotópicas. Durante as etapas de preparação das amostras foram aplicados todos os controles e cuidados necessários para evitar a alteração dos valores isotópicos originais.

Na Bacia do Araripe foram amostrados dois níveis pelíticos do Membro Romualdo (Formação Santana), notório por sua abundante biota com excelente preservação. As

litologias da Formação Jandaíra, da Bacia Potiguar, correspondem a uma rampa carbonática e seus ambientes de alta energia, variando entre estuários, barras de maré e plataforma rasa, apresentando duas áreas de estudo.

Os ostracodes obtidos nas amostras da Bacia do Araripe são característicos de ambientes não-marinhos a salobros, enquanto os ostracodes recuperados nas amostras da Bacia Potiguar estão relacionados com ambientes marinhos e transicionais. Esta diversidade nos habitats se reflete nos resultados dos $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$.

Este estudo apresenta resultados de pesquisas metodológicas desenvolvidas com carapaças de ostracodes marinhos e não-marinhos do Cretáceo, visando analisar os resultados e a eficácia da aplicação da técnica. Desta forma pretende-se contribuir com o avanço das pesquisas utilizando $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ como *proxies* em reconstruções paleoambientais e paleoceanográficas.

2. Contexto geológico

A evolução tectono-sedimentar das bacias Araripe e Potiguar está relacionada com os processos de separação das placas sul-americana e africana (Françolin e Szatmari, 1987, Matos, 1992, 1999, 2000). Os sedimentos continentais da base da Bacia do Araripe iniciaram sua deposição numa calha rasa e alongada situada no meio das placas sul-americana e africana e formada durante a fase pré-rifte, primeiramente no Paleozóico (Assine, 2007) e após no Juro-triássico (Cesero *et al.*, 1997). As diversas reativações de lineamentos e a formação de sistemas de riftes intracontinentais que ocorreram no nordeste do Brasil, no Neoptiano, originaram o meio-graben do Araripe e o rifte Potiguar, onde se depositaram sedimentos continentais (Matos, 1987, 1992).

A intensa aridez do clima durante o Aptiano-Albiano, as primeiras incursões marinhas e ambiente restrito ocasionaram a intensa precipitação de evaporitos na Bacia do Araripe. O isolamento por barreiras físicas limitou a sedimentação principalmente aos componentes de origem continental, cessando no Cenomaniano (Cesero *et al.*, 1997).

A Bacia Potiguar acomodou sedimentos de seqüências clásticas progradacionais até o Cenomaniano, posteriormente, durante o Turoniano ocorreu a ingressão marinha. No final do Turoniano e início do Coniânico ocorreu a separação definitiva das placas sul-americana e

africana, prevalecendo condições marinhas abertas sujeitas a transgressões e regressões e assim permanecendo (Cesero *et al.*, 1997).

2.1. Bacia do Araripe

A Bacia do Araripe está localizada no interior do nordeste do Brasil (Fig. 1). Estudos estratigráficos foram desenvolvidos por Beurlen (1962), Ponte e Appi (1990), Assine (1992, 2007), Ponte e Ponte-Filho (1996), entre outros. Conforme Ponte e Ponte-Filho (1996) e Assine (2007) a bacia apresenta sedimentação policíclica (Arai, 2006), incluindo o conglomerado basal da Formação Cariri (Ponte e Appi, 1990) e os sedimentos depositados durante os eventos tectônicos pré-rifte (formações Missão Velha e Brejo Santo), sin-rifte (Formação Abaiara) e pós-rifte (formações Barbalha, Santana, Araripina e Exu), como pode ser observado na Figura 4. Sua sedimentação foi interrompida no final do Albiano-Cenomaniano devido a fatores como queda eustática e falta de subsidência (Arai, 2006).

Na Bacia do Araripe destaca-se a Formação Santana, que contém alguns dos mais importantes registros fósseis do Brasil. Esta formação foi depositada durante o estágio pós-rifte da bacia, evidenciando um ciclo sedimentar transgressivo (Kellner, 2002). A Formação Santana está dividida nos membros Crato (rochas carbonáticas-argilosas depositadas em ambiente lacustre), Ipubi (fácies evaporíticas decorrentes de ingresso marinha) e Romualdo (litofácies argilo-carbonáticas de um ambiente marinho-raso e lagunar restrito). Predominam os fósseis de água doce e salobra, embora tenham sido encontrados alguns marinhos (Silva, 1988). O meio físico-químico durante a sedimentação desta formação foi predominantemente redutor, atestado pelas ocorrências de folhelhos betuminosos (Braun, 1966, Silva, 1988).

As amostras estudadas foram coletadas em minerações que extraem gipsita e correspondem às litologias pelíticas do Membro Romualdo (Fig. 1B). A Mina Conceição preta situa-se no município de Santana do Cariri, Estado do Ceará. A Mina Pedra Branca localiza-se nos municípios de Santana do Cariri e Nova Olinda, Estado do Ceará. O Membro Romualdo apresenta grande variação litológica e faciológica, predominando da base para o topo: arenito conglomerático, folhelho, gipsita, rochas carbonáticas, folhelhos pirobetuminosos, calcilitos, margas com concreções calcárias, folhelhos micáceos, margas, arenitos e folhelhos intercalados, conforme seção tipo descrita na Mina Pedra Branca (Viana e Cavalcanti, 1991). Silva-Telles e Viana (1990) e Silva-Telles (1991) relacionam os ostracodes

recuperados em folhelhos betuminosos da parte inferior do Membro Romualdo como resultantes de evento de mortandade em massa. Segundo Antonietto (2010) a associação de litofácies carbonato-pelíticas do Membro Romualdo representa ambientes tradicionalmente lagunares transicionais, evoluindo para marinhos rasos.

Os ostracodes do Membro Romualdo foram estudados por Silva, 1978a,b,c, 1979, Silva *et al.*, 1985, Silva e Kaercher, 1986, Silva-Telles e Viana, 1990, Silva-Telles, 1991, Depêche *et al.*, 1990, Coimbra *et al.*, 2002, Gobbo, 2006, Hessel *et al.*, 2006, Antonietto, 2010.

2.2. Bacia Potiguar

A Bacia Potiguar localiza-se na margem nordeste do Brasil (Fig. 1) e apresenta-se 40% emersa (Araripe e Feijó, 1994). Estudos estratigráficos foram desenvolvidos por Sampaio e Schaller, 1968, Tibana e Terra, 1981, Souza, 1982, Bertani *et al.*, 1990, entre outros). Conforme Chang *et al.* (1988) e Araripe e Feijó (1994) a Bacia Potiguar está constituída por três megassequências deposicionais que caracterizam sua evolução, compostas por uma fase continental que iniciou sua deposição no Neocomiano (Formação Pendência), uma fase transicional (Formação Alagamar) e uma fase marinha que culminou com a formação de uma plataforma carbonática constituída por eventos transgressivos (formações Açú, Ponta do Mel, Quebradas e Jandaíra) e regressivos (formações Ubarana, Guamaré, Quebradas e Barreiras).

A plataforma carbonática constitui a Formação Jandaíra, depositada entre o Turoniano e o Campaniano, com espessuras de até 600 m (Souza, 1982) e exposta em vários afloramentos (Araripe e Feijó, 1994, Bagnoli e Farias, 1994, Córdoba, 2001). É composta por calcarenitos e calcilutitos bioclásticos com um nível evaporítico na base. Os ambientes variam entre planície de maré e plataforma rasa (ex. Barbosa, 1981, Monteiro e Faria, 1988, Córdoba *et al.*, 1994, Gil, 1997, Córdoba, 2001). Gil (1997) realizou análise estratigráfica e paleoambiental da plataforma carbonática Jandaíra. Córdoba (2001) realizou estudos petrográficos, estratigráficos e bioestratigráficos em litologias de afloramentos e poços situados na Formação Jandaíra e esboçou a evolução da plataforma carbonática.

Alguns estudos isotópicos em rocha total foram desenvolvidos na Bacia Potiguar. Rodrigues e Takaki (1992) realizaram a estratigrafia química das sequências lacustres.

Rodrigues *et al.*, 1993 comparam resultados isotópicos de oxigênio com dados palinológicos e realizaram inferências paleoclimatológicas para a Formação Pendência. Córdoba (2001) realizou análises de isótopos de carbono e de oxigênio em amostras de rocha total obtidas no poço 11 (Poço Mossoró) e integrou com o perfil faciológico do mesmo.

As amostras da Formação Jandaíra aqui estudadas são provenientes do Lajedo de Soledade e do Poço Mossoró (Fig. 1A). O Lajedo de Soledade situa-se a 6 km do município de Apodi, Estado do Rio Grande do Norte. O Poço Mossoró foi perfurado no município de Mossoró, Estado do Rio Grande do Norte.

O Lajedo de Soledade constitui a maior exposição das rochas carbonáticas (calcarenitos e, subordinadamente, dolomitos) da seção inferior da Formação Jandaíra (Porpino *et al.* 2007) e corresponde à fase *drift* da evolução tectono-sedimentar da bacia (Pessoa-Neto, 2003). Conforme Barbosa (1981), Bagnoli e Farias (1994) as exposições são típicas de barras depositadas sob condições de submaré. Córdoba *et al.*, (1996), Córdoba e Souza (1997), Córdoba 2001 individualizaram as fácies carbonáticas das litologias situadas na área do Lajedo de Soledade, conforme deposição nas regiões de supra, inter e inframaré de um sistema de planície de maré. As litologias estão constituídas por calcário granular (grainstones) e compacto (packstones) apresentando estratificações cruzadas acanaladas e demais estruturas típicas de planície de maré.

O Poço Mossoró amostra cerca de 300 m de rochas carbonáticas da Formação Jandaíra. Esta espessa seção carbonática foi estudada por Monteiro e Faria (1988) e Córdoba (2001) e corresponde a um sistema de planície de maré, de laguna e de barras bioclásticas, com a fácies planície de maré predominando na base e no topo do poço. Os ostracodes da Formação Jandaíra foram estudados por Delício (1994), Viviers (1995), Viviers *et al.* (2000), Delício *et al.* (2000) e Bom *et al.* (2011).

3. Materiais e Métodos

O estudo foi conduzido com amostras de rochas pelíticas e carbonáticas provenientes da Bacia do Araripe e da Bacia Potiguar, respectivamente (Fig. 1). As amostras de rochas foram desagregadas e os ostracodes recuperados para a realização de análises de isótopos estáveis de carbono e oxigênio.

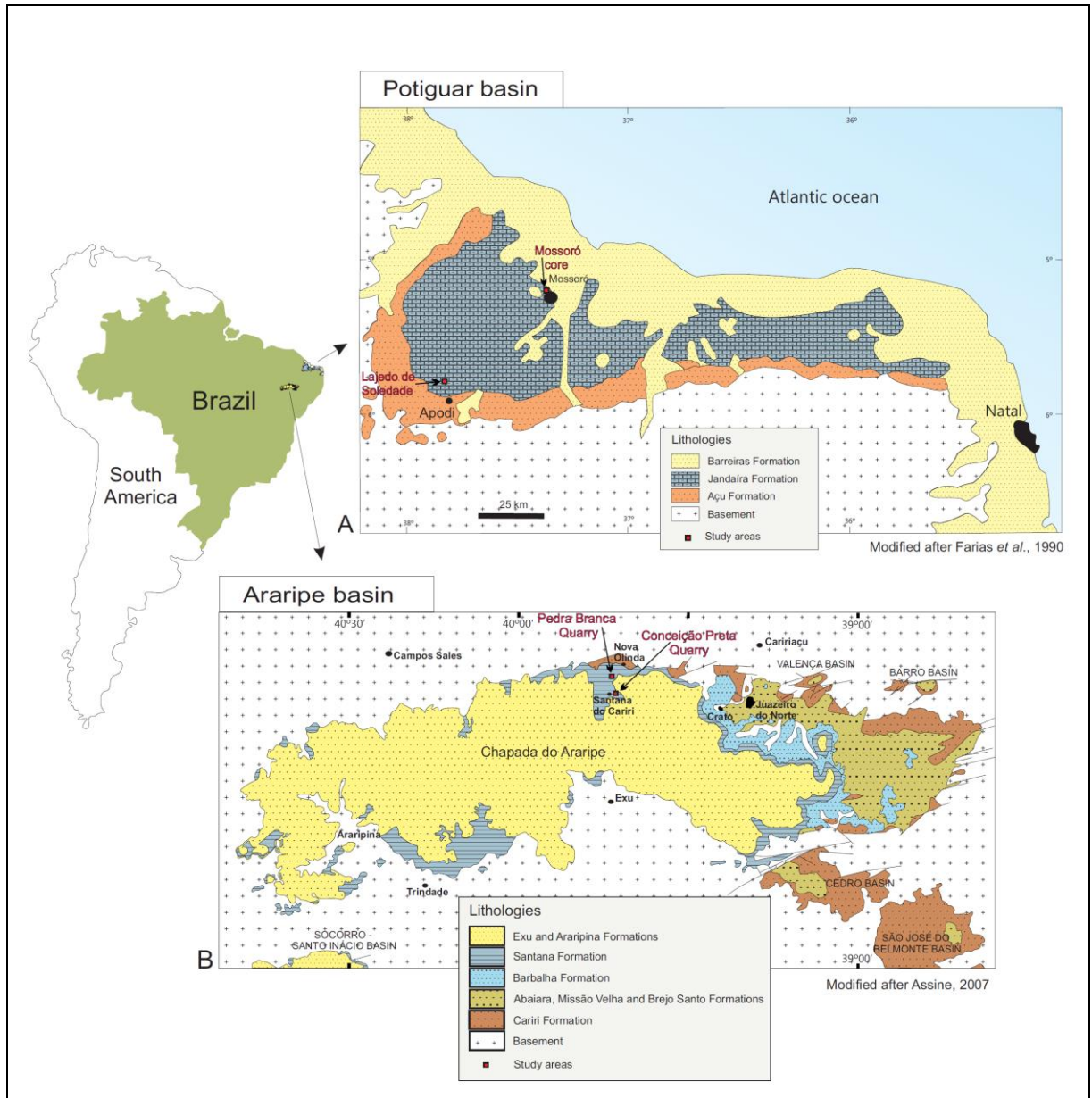


Figure 1 – Location of the Potiguar and Araripe basins in South America. A - Geology of the Potiguar Basin and location of the Lajedo de Soledade and Mossoró Core. B - Geology of the Araripe Basin and location of the Pedra Branca and Conceição Preta quarries.

As valvas e carapaças dos ostracodes foram analisadas no Laboratório de Geoquímica Orgânica e Inorgânica da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (LGQM-UERJ) e totalizaram 77 amostras. O equipamento utilizado foi um espectrômetro de massas de fluxo contínuo Finningam modelo Delta V Plus, com Kiel IV Carbonate Device acoplado para extração do CO₂, o qual requer massa mínima de 40 µg de amostra. As medições das

composições isotópicas foram normalizadas para um padrão de laboratório calibrado com o NBS-19 (VPDB).

As 23 amostras de rocha total, pulverizadas e com massa mínima de 1 g, foram analisadas no Laboratório de Isótopos Estáveis da Universidade Federal de Pernambuco (LABISE-UFPE). O CO₂ das amostras foi obtido em equipamento de linha de extração convencional de alto vácuo e analisado no espectrômetro de massas VG Isogas modelo SIRA II.

3.1. Bacia do Araripe

A coleta de amostras na Bacia do Araripe foi realizada em duas bancadas de extração de gipsita que expõem as rochas do Membro Ipubi (na base da pedreira) e do Membro Romualdo (no topo da pedreira), da Formação Santana, denominadas Mina Conceição Preta e Mina Pedra Branca.

As amostras de rocha foram desagregadas com o uso de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) a 30% (Grekoff, 1956, Sohn, 1961), que eliminou a matéria orgânica fragmentando a rocha e liberando os ostracodes. Os ostracodes recuperados apresentaram excelente estado de preservação, predominando valvas sobre carapaças, as quais são finas e frágeis, algumas vezes soltando-se facilmente da matriz pelítica.

A composição química diferenciada entre a rocha matriz e os ostracodes, assim como a excelente preservação das valvas e carapaças, permite experimentar a aplicabilidade da técnica em ostracodes do Cretáceo.

Na Mina Conceição Preta foi amostrado um nível de folhelhos escuros do Membro Romualdo, que ocorre acima camada de gipsita (Membro Ipubi). O nível amostrado possui 11,00 m e foram coletadas 24 amostras de rocha com espaçamento homogêneo (Fig. 2).

Foram encontrados ostracodes em nove amostras de rocha (Fig. 2). Os gêneros de ostracodes recuperadas foram: *Cypridea*, *Theriosynoecum*, *Ostracode 207*, *Ilyocypris*, *Darwinula*, *Harbinia* e *Damonella*. Os gêneros *Cypridea*, *Darwinula* e *Ilyocypris* são essencialmente de água doce (Armstrong e Brasier, 2005). Conforme Neale, 1988 (*in* Tomé, 2011), os gêneros *Darwinula* e *Theriosynoecum* habitam ambientes de água salobra de baixas salinidades. Tomé (2011) destaca o gênero *Ilyocypris* como tolerante a ambientes mistos. O

gênero *Harbinia* habita ambientes salobros e tolera variações na salinidade (Hudson, 1990, in Antonietto, 2010).

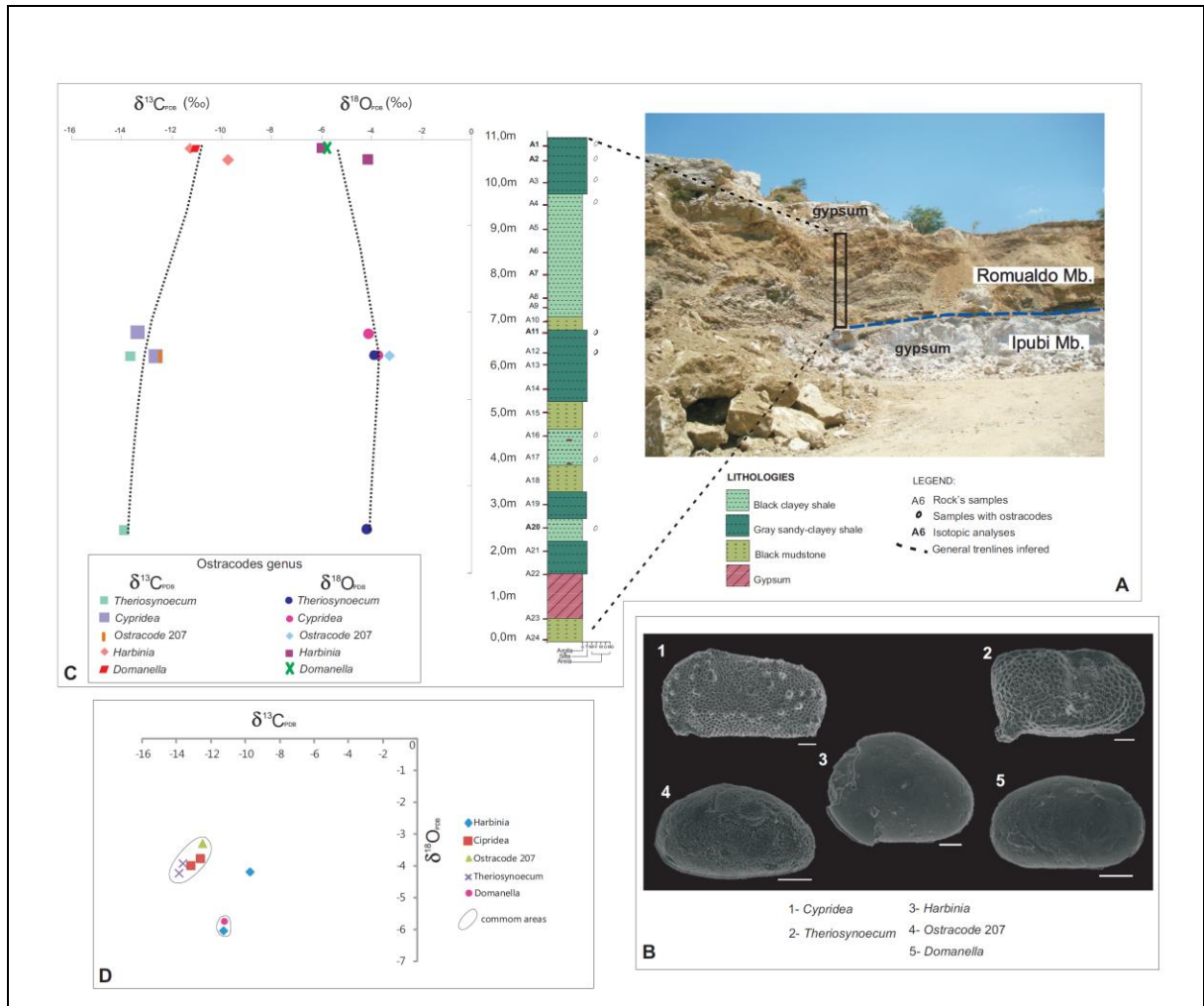


Figure 2 – Cross cut section in Conceição Preta Quarry (UTM: 0420541 - 9204558), Santana do Cariri city, Romualdo and Ipubi Members - Santana Formation - Araripe Basin. A - Lithologies and sampling. B – Ostracode genus (scale bar 100 µm). C - Carbon and oxygen isotopes. D - Cross-plot $\delta^{13}\text{C}$ versus $\delta^{18}\text{O}$.

Na Mina Pedra Branca foram coletadas 14 amostras de folhelhos e argilitos do Membro Romualdo, em um perfil de 7 m. Em oito amostras de rocha foram recuperados espécimes de ostracodes dos gêneros: *Cypridea*, *Theriosynoecum*, *Darwinula*, *Ostracode 207*, *Ilyocypris*, *Darwinula* e *Ilyocyprimorpha*. *Ilyocypris*, *Darwinula* e *Theriosynoecum* são gêneros que habitam águas doces a mistas de baixa salinidade.

Os gêneros de ostracodes utilizados nas análises isotópicas foram: *Cypridea*, *Theriosynoecum*, *Darwinula*, *Ostracode 207* e *Ilyocypris* (Fig. 3). Foram selecionadas 18 amostras de valvas de ostracodes para realização das análises isotópicas.

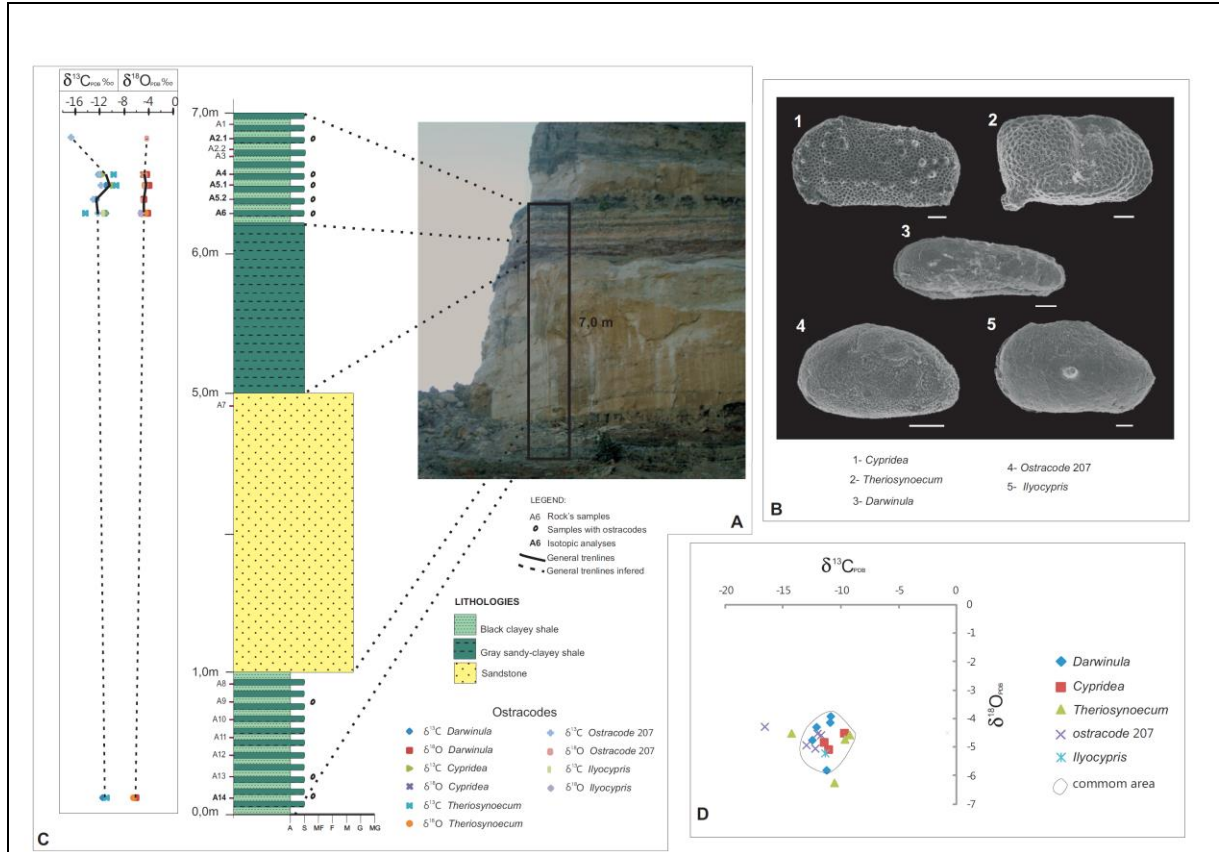


Figure 3 - Cross cut section in Pedra Branca Quarry (UTM: 0420687 - 9211846), Santana do Cariri - Nova Olinda cities, Romualdo Member - Santana Formation - Araripe Basin. A - Lithologies and sampling. B – Ostracode genus (scale bar 100 µm). C - Carbon and oxygen isotopes. D - Cross-plot $\delta^{13}\text{C}$ versus $\delta^{18}\text{O}$.

3.2. Bacia Potiguar

Duas áreas de estudo situam-se na Bacia Potiguar, uma no Lajedo de Soledade e outra correspondendo a níveis de rocha do Poço Mossoró, ambos fornecendo amostras de rochas carbonáticas da Formação Jandaíra.

A desagregação das amostras de rochas carbonáticas iniciou com a quebra da amostra em prensa mecanizada até a obtenção de fragmentos menores que 2 cm. De posse dos fragmentos menores, foram realizadas duas formas distintas de desagregação da rocha e recuperação de ostracodes: amostras desagregadas manualmente sem imersão em soluções

(amostras brutas) e amostras desagregadas com o uso de ácido acético glacial (CH₃COOH), conforme metodologia proposta por Rodrigues *et al.* (2011) com ostracodes retirados por triagem manual sob microscópio estereoscópio. Na desagregação manual os fragmentos foram cominuídos com auxílio de alicate, agulhas e pincéis, sob microscópio estereoscópio.

Todas as carapaças recuperadas foram limpas com água deionizada UHQ (ultra high quality) e, quando necessário, colocadas em lâmina depósito contendo água deionizada e conduzidas para limpeza em lavadora de ultrassom. Os ostracodes recuperados apresentaram bom estado de conservação, predominando carapaças sobre valvas. Os gêneros foram identificados segundo Delício (1994) e Viviers *et al.* (2000) e Fauth *et al.* (2009). As carapaças podem conter cimento interno de composição carbonática, o que pode influenciar no valor original dos isótopos das mesmas.

No Lajedo de Soledade a amostragem de rochas foi realizada numa pedreira de calcário inativa, situada na borda do lajedo, onde foram coletadas nove amostras ao longo de um perfil de 3,00 m (Fig. 4). As amostras foram desagregadas de duas formas distintas: amostras desagregadas manualmente e sem preparação (amostras brutas) e amostras desagregadas com o uso de ácido acético glacial (Rodrigues *et al.*, 2011). Na desagregação manual foram obtidos espécimes dos gêneros *Ovocytheridea*, *Bairdia*, *Paracypris* e *Brachycythere*, totalizando 17 amostras a serem encaminhadas para análises isotópicas. Com o uso de ácido acético foram encontrados abundantes espécimes dos gêneros *Ovocytheridea* e *Bairdia*, totalizando 15 amostras para análises isotópicas (Fig. 4). Além destes gêneros foram encontrados *Cytherella*, *Protobuntonia*, *Soudanella*, *Cophinia*, porém em quantidade insuficiente para análises isotópicas. A assembléia identificada é tipicamente marinha (Morkoven van, 1963). O gênero *Cytherella* pode habitar ambientes salobros (Morkoven van, 1963).

Os resultados de $\delta^{13}\text{C}$ e de $\delta^{18}\text{O}$ obtidos em carapaças de ostracodes recuperados sem preparação (amostra bruta) serão comparados com aqueles obtidos em carapaças recuperadas via ácido acético, com o objetivo de verificar se a desagregação da rocha carbonática com o uso do ácido acético altera o valor do isótopo original do ostracode. Foram selecionados os mesmos gêneros recuperados em ambas as formas de desagregação da rocha, o que permitirá a comparação dos resultados isotópicos com maior fidelidade, evitando-se distorções decorrentes do efeito vital existente entre diferentes táxons.

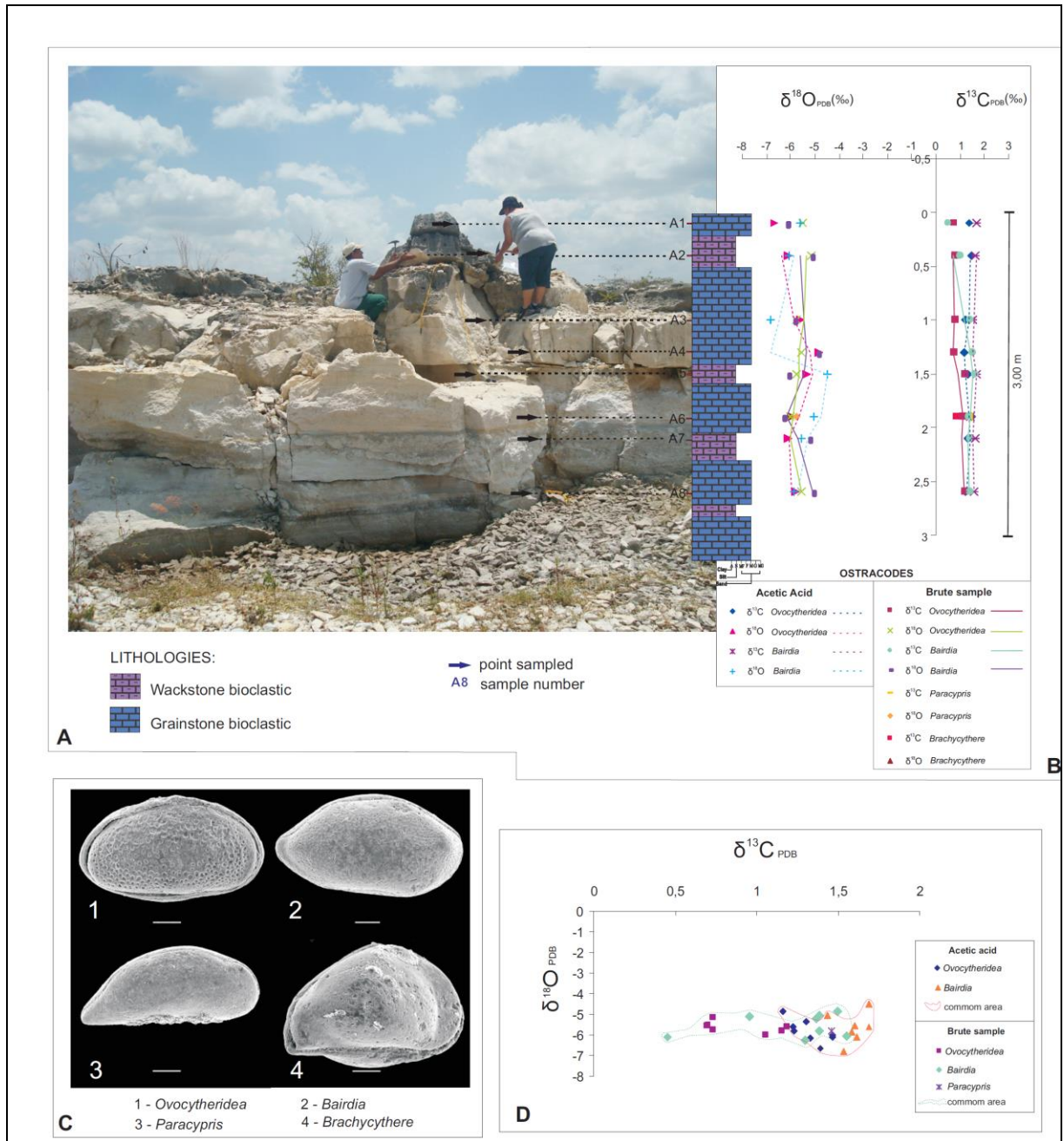


Figure 4 - Cross cut section in Lajedo de Soledade inactive quarry (UTM: 0629598 - 9382138), Apodi city, Jandaíra Formation - Potiguar Basin. A - Lithologies and sampling. B - Ostracode genus (scale bar 100 μ m). C - Carbon and oxygen isotopes. D - Cross-plot $\delta^{13}\text{C}$ versus $\delta^{18}\text{O}$.

No Poço Mossoró as amostras estudadas são provenientes de dois níveis de testemunhos de rocha da seção superior da Formação Jandaíra, apresentando cerca de 5,00 m cada, totalizando 23 amostras. O nível inferior de amostragem situa-se entre 50,50 e 45,19 m

e o nível superior está amostrado entre 35,23 e 20,22 m de profundidade (Fig. 5). As amostras de rocha carbonática foram pulverizadas para obtenção de 1 g material para análises isotópicas, gerando 23 amostras.

As amostras de rocha também foram desagregadas manualmente e obtidos espécimes de ostracodes dos gêneros *Ovocytheridea*, *Cophinia*, *Fossocytheridea* (*Sarlatina*), *Paracypris*, *Cytherella* e *Protobuntonia*, abundantes e com ocorrência em diversas amostras. Foram selecionadas 29 amostras para análises isotópicas, 19 amostras no nível inferior e 10 amostras no nível superior (Fig. 5), recuperando-se principalmente carapaças devido a escassez de valvas. Além dos gêneros amostrados também foram identificados diversos outros como: *Soudanella*, *Veenia*, *Uroleberis*, *Argiloecia*, *Semicytherura*, mas em quantidades insuficientes para as análises isotópicas. A assembléia identificada é formada principalmente por gêneros marinhos e secundariamente por gêneros que habitam ambientes transicionais, como *Fossocytheridea* (Tibert *et al.*, 2007) e raramente *Cytherella* (Morkoven van, 1963). As amostras de rocha e de ostracodes aqui analisadas não coincidem com os níveis de amostras de rocha total analisadas isotopicamente por Córdoba (2001) (Fig. 5).

Os resultados de valores isotópicos obtidos em carapaças de ostracodes recuperados com desagregação manual da amostra bruta serão comparados com razões isotópicas obtidas em rocha total, com o objetivo de verificar o comportamento dos valores dos isótopos. É esperado um resultado mais preciso para os isótopos obtidos em ostracodes, pois a calcificação da carapaça ocorre em poucas horas enquanto amostras de rocha podem conter sedimentos depositados num longo espaço de tempo.

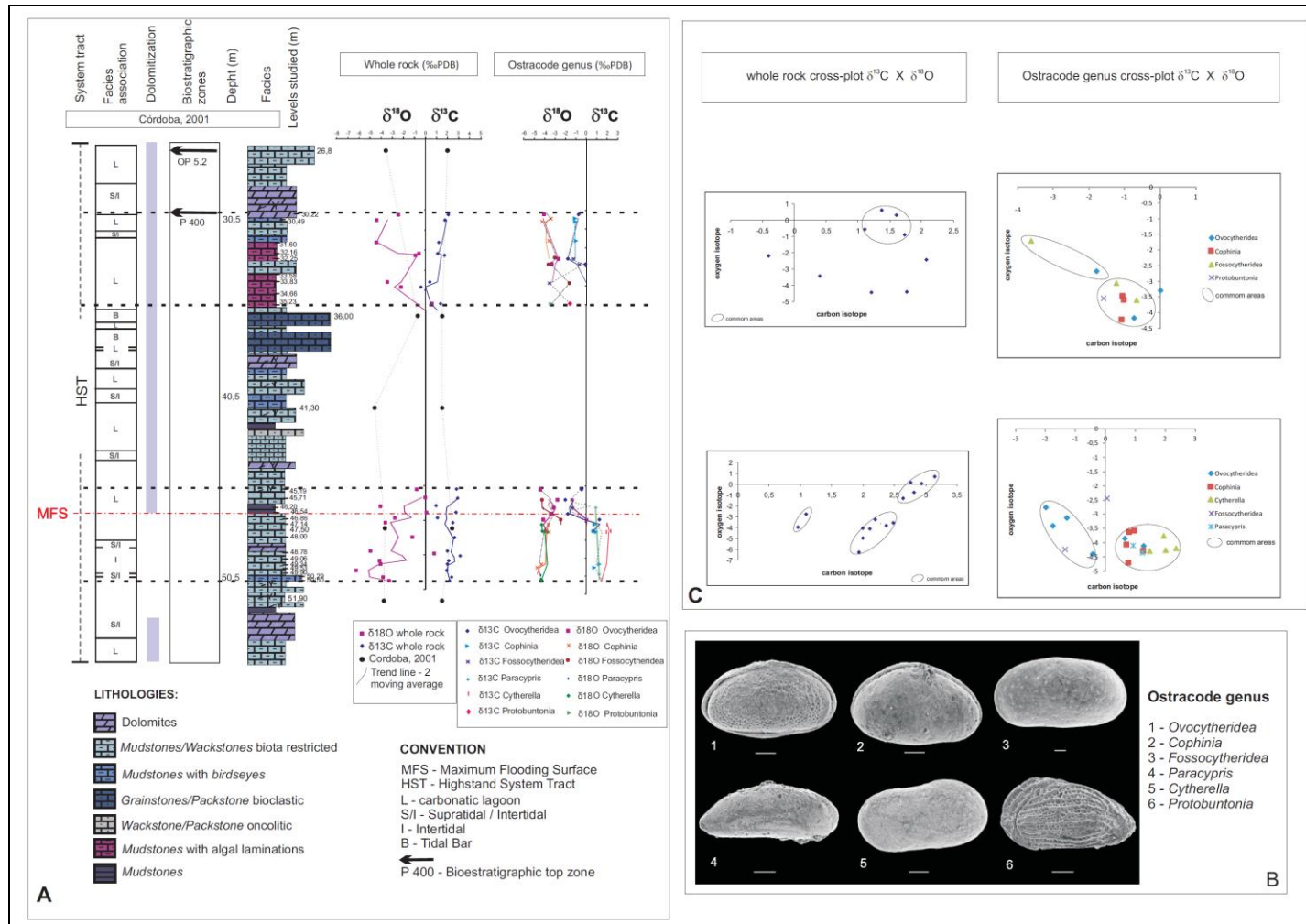


Figure 5 – Cross cut section in Mossoró Core, Mossoró city, Jandaíra Formation - Potiguar Basin. A - Lithologies and sampling, carbon and oxygen isotopes. B – Ostracode genus (scale bar 100 µm). C - Cross-plot $\delta^{13}\text{C}$ versus $\delta^{18}\text{O}$.

4. Resultados das análises isotópicas

4.1. Bacia do Araripe

Para a amostragem dos ostracodes recuperados nos folhelhos do Membro Romualdo foram selecionadas valvas bem preservadas e sem matriz de rocha aderida. Os gêneros foram selecionados por sua quantidade de valvas disponíveis e de ocorrência em várias amostras. Em cada amostra foram utilizadas 4 a 10 valvas para compor massa suficiente para geração de CO₂, e essa diferença é decorrente à espessura fina e ao tamanho variável das mesmas.

Na Mina Conceição Preta foram selecionados cinco gêneros de ostracodes em oito amostras para análises isotópicas: *Harbinia*, *Cypridea*, *Theriosynoecum*, *Ostracode 207* e *Damonella*. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ variaram de -13.874 ‰ a -9.751 ‰ e os valores de $\delta^{18}\text{O}$ entre -6.031 ‰ a -3.281 ‰ (Tabela 1).

Tabela 1 – Resultados das análises isotópicas em gêneros de ostracodes recuperados de rochas pelíticas da Mina Conceição Preta, desagregadas com o uso de peróxido de hidrogênio

Amostra via Peróxido de Hidrogênio	Profundidade (m)	$\delta^{13}\text{C}$ <i>Harbinia</i>	$\delta^{18}\text{O}$ <i>Harbinia</i>	$\delta^{13}\text{C}$ <i>Cypridea</i>	$\delta^{18}\text{O}$ <i>Cypridea</i>	$\delta^{13}\text{C}$ gênero indet.	$\delta^{18}\text{O}$ gênero indet.	$\delta^{13}\text{C}$ <i>Theriosynoecum</i>	$\delta^{18}\text{O}$ <i>Theriosynoecum</i>	$\delta^{13}\text{C}$ <i>Ostracode 207</i>	$\delta^{18}\text{O}$ <i>Ostracode 207</i>
A1	0,1	-11.291	-6.031			-11.162	-5.749				
A2	0,5	-9.751	-4.176								
A11	4,5			-13.189	-3.977						
A12	5			-12.639	-3.756			-13.649	-3.91	-12.504	-3.281
A20	9							-13.874	-4.216		

VPDB‰

Na Mina Pedra Branca os ostracodes selecionados para análises isotópicas pertencem à cinco gêneros (*Darwinula*, *Cypridea*, *Theriosynoecum*, *Ostracode 207* e *Ilyocypris*), totalizando 18 amostras. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ variaram de -16.615 ‰ a -9.271 ‰, enquanto os valores de $\delta^{18}\text{O}$ ficaram entre -6.241 ‰ a -3.909 ‰ (Tabela 2).

Tabela 2 – Resultados das análises isotópicas em gêneros de ostracodes recuperados de rochas pelíticas da Mina Pedra Branca, desagregadas com o uso de peróxido de hidrogênio

Amostra via peróxido de hidrogênio	Profundidade (m)	$\delta^{13}\text{C}$ <i>Darwinula</i>	$\delta^{18}\text{O}$ <i>Darwinula</i>	$\delta^{13}\text{C}$ <i>Cypridea</i>	$\delta^{18}\text{O}$ <i>Cypridea</i>	$\delta^{13}\text{C}$ <i>Theriosynoecum</i>	$\delta^{18}\text{O}$ <i>Theriosynoecum</i>	$\delta^{13}\text{C}$ <i>Ostracode 207</i>	$\delta^{18}\text{O}$ <i>Ostracode 207</i>	$\delta^{13}\text{C}$ <i>Ilyocypris</i>	$\delta^{18}\text{O}$ <i>Ilyocypris</i>
A2.1	0,16							-16.615	-4.275		
A4	0,4	-12.134	-4.287	-11.479	-4.821	-9.677	-4.718	-12.054	-4.519		
A5.1	0,47	-10.91	-3.909	-9.728	-4.498	-9.271	-4.562	-11.748	-4.571		
A5.2	0,56	-12.503	-4.747					-13.01	-4.922		
A6	0,65	-10.956	-4.128	-11.096	-5.071	-14.294	-4.505	-12.242	-5.041	-11.389	-5.206
A14	6,9	-11.264	-5.801			-10.587	-6.242				

VPDB‰

4.2. Bacia Potiguar

Os ostracodes recuperados nas rochas carbonáticas da Formação Jandaíra ocorrem na forma de carapaças, podendo conter seu interior preenchido pelos sedimentos da rocha matriz. Foram selecionadas carapaças e valvas sem indícios visuais de processos diagenéticos. Todo o cimento aderido externamente foi removido para a realização das análises. Os gêneros selecionados foram os mais abundantes e recorrentes nas amostras ao longo perfil. Cada amostra para a análise isotópica utilizou 1 a 2 carapaças ou 2 a 4 valvas para compor massa suficiente para geração de CO₂.

Com as amostras do Lajedo de Soledade foram realizadas 17 análises para isótopos estáveis em ostracodes recuperados via desagregação manual, em amostras de rocha não preparadas (brutas), e 15 análises em ostracodes recuperados com o uso de ácido acético (Tabelas 3 e 4). Nas amostras desagregadas manualmente foram selecionados espécimes dos gêneros *Ovocytheridea*, *Bairdia*, *Paracypris* e *Brachycythere*, enquanto que nas amostras desagregadas com o uso de ácido acético foram recuperados os gêneros *Ovocytheridea* e *Bairdia*.

Tabela 3 – Resultados das análises isotópicas em gêneros de ostracodes recuperados manualmente de rochas carbonáticas da pedreira Lajedo de Soledade

Amostra desagregada manualmente	Profundidade (m)	$\delta^{13}\text{C}$ <i>Ovocytheridea</i>	$\delta^{18}\text{O}$ <i>Ovocytheridea</i>	$\delta^{13}\text{C}$ <i>Bairdia</i>	$\delta^{18}\text{O}$ <i>Bairdia</i>	$\delta^{13}\text{C}$ <i>Paracypris</i>	$\delta^{18}\text{O}$ <i>Paracypris</i>	$\delta^{13}\text{C}$ <i>Brachycythere</i>	$\delta^{18}\text{O}$ <i>Brachycythere</i>
A1	0,3	0.7	-5,506	0.454	-6,103				
A2	0,6	0.736	-5.15	0.959	-5.114				
A3	1	0.735	-5.772	1.385	-5.824				
A4	1,3	0.695	-5.566	1.494	-4.848				
A6	2,2	1.155	-5.783	1.552	-6.067				
A7	2,5	1.053	-6.009	1.301	-6.27	1.459	-5.778	0.827	-5.95
A8	2,8			1.369	-5.19				
A9	3,4	1.185	-5.581	1.384	-5.026				

VPDB‰

Tabela 4 – Resultados das análises isotópicas em gêneros de ostracodes recuperados em rochas carbonáticas da pedreira Lajedo de Soledade, desagregadas com o uso de ácido acético

Amostra via ácido acético	Profundidade (m)	$\delta^{13}\text{C}$ <i>Ovocytheridea</i>	$\delta^{18}\text{O}$ <i>Ovocytheridea</i>	$\delta^{13}\text{C}$ <i>Bairdia</i>	$\delta^{18}\text{O}$ <i>Bairdia</i>
A1	0,3	1.392	-6.651	1.692	-5.617
A2	0,6	1.468	-6.107	1.614	-6.087
A3	1	1.222	-5.608	1.536	-6.816
A4	1,3	1.16	-4.829		
A6	2,2	1.304	-5.335	1.688	-4.475
A7	2,5	1.468	-5.988	1.432	-5.045
A8	2,8	1.332	-6.134	1.603	-5.561
A9	3,4	1.231	-5.823	1.585	-5.853

VPDB‰

As composições isotópicas das carapaças recuperadas na amostra bruta apresentaram valores de $\delta^{13}\text{C}$ variando entre 0.454 ‰ a 1.552 ‰ e valores de $\delta^{18}\text{O}$ variando entre -6.27 ‰ e -4.848 ‰ (Tabela 3). Com as amostras obtidas pela desagregação da rocha com a imersão em ácido acético, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ variaram de 1.16 ‰ a 1.692 ‰ enquanto os valores de $\delta^{18}\text{O}$ variaram entre -6.816 ‰ a -4.475 ‰ (Tabela 4).

No Poço Mossoró foram preparadas 23 amostras de rocha total e 29 amostras de carapaças e valvas de ostracodes recuperadas manualmente (amostra bruta), que foram analisadas para composição de isótopos de carbono e oxigênio (Tabelas 5 e 6). Os gêneros de ostracodes selecionados foram *Ovocytheridea*, *Cophinia*, *Fossocytheridea*, *Paracypris*, *Protobuntonia* e *Cytherella* (Fig. 5).

Nas análises em rocha total do nível inferior os valores de $\delta^{18}\text{O}$ variaram entre -6.25 ‰ a 0,72 ‰, enquanto os valores de $\delta^{13}\text{C}$ variaram de 0.96 ‰ a 3.14 ‰. Para o nível superior a variação dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ foi entre -4.42 ‰ e 0.59 ‰, nos resultados de $\delta^{13}\text{C}$ ficaram entre -0.40 ‰ e 2.07 ‰ (Tabela 5).

Tabela 5 – Resultados das análises isotópicas de rocha total realizadas em amostras de rochas carbonáticas do Poço Mossoró

Amostra Profundidade (m)	$\delta^{13}\text{C}$ rocha total	$\delta^{18}\text{O}$ rocha total
30.22	2.07	-2.44
30.49	1.77	-4.39
31.60	1.21	-4.42
32.16	1.11	-0.58
32.25	1.73	-0.91
33.58	0.40	-3.43
34.66	1.37	0.59
33.83	-0.40	-2.20
35.23	1.60	0.29
45.19	2.81	-0.74
45.71	2.93	0.03
46.20	0.96	-3.95
46.54	2.76	0.15
46.86	1.09	-2.75
47.14	2.48	-3.56
48.00	2.64	-1.31
48.78	1.99	-4.95
49.0	3.14	0.72
49.34	2.11	-4.12
49.53	1.99	-4.03
49.90	1.93	-6.25
50.29	2.37	-3.81
50.50	2.19	-3.27

VPDB‰

Na carapaças dos ostracodes do nível inferior os valores de $\delta^{18}\text{O}$ ficaram entre -4.688 ‰ e -2.432 ‰ e nos resultados de $\delta^{13}\text{C}$ variou entre -1,761 ‰ e 2.353 ‰. No nível superior os valores de $\delta^{18}\text{O}$ variaram entre -4.211 ‰ e -1.689 ‰, enquanto nos resultados do $\delta^{13}\text{C}$ ficaram entre -3,623 ‰ e 0.0001 ‰ (Tabela 6).

Tabela 6 - Resultados das análises isotópicas em gêneros de ostracodes recuperados manualmente de rochas carbonáticas provenientes do Poço Mossoró

Amostra desagregada manualmente - Profundidade (m)	$\delta^{13}\text{C}$ <i>Ovocytheridea</i>	$\delta^{18}\text{O}$ <i>Ovocytheridea</i>	$\delta^{13}\text{C}$ <i>Cophinia</i>	$\delta^{18}\text{O}$ <i>Cophinia</i>	$\delta^{13}\text{C}$ <i>Fossocytheridea</i>	$\delta^{18}\text{O}$ <i>Fossocytheridea</i>	$\delta^{13}\text{C}$ <i>Paracypris</i>	$\delta^{18}\text{O}$ <i>Paracypris</i>	$\delta^{13}\text{C}$ <i>Protobuntonia</i>	$\delta^{18}\text{O}$ <i>Protobuntonia</i>	$\delta^{13}\text{C}$ <i>Cytherella</i>	$\delta^{18}\text{O}$ <i>Cytherella</i>
30,22	-0.74	-4.164										
30,43			-1.069	-3.457								
30,59			-1.094	-4.211								
31,6			-1.029	-3.582								
32,58	-1.791	-2.669			-1.238	-3.047						
32,85	0.0001	-3.287			-0.671	-3.59						
33,83					-3.623	-1.698						
34,94									-1.594	-3.54		
45,19	-0.432	-4.393										
45,76	-1.995	-2.753			-1.353	-4.229						
46,2	-1.295	-3.119					0.917	-4.092				
46,54	-1.761	-3.4										
46,86	1.27	-4.108			0.047	-2.432						
47,14			0.777	-3.615							2.005	-4.252
47,5	0.645	-3.845	0.691	-4.056							2.353	-4.188
47,55			0.952	-3.566							1.94	-3.752
49,34			1.251	-4.275								
49,53			0.756	-4.688								
49,9							1.231	-4.35				
50,2											1.473	-4.284

VPDB‰

5. Discussões

5.1. Bacia do Araripe

Os ostracodes preservados nos pelitos da Bacia do Araripe foram recuperados com a desagregação da rocha pela imersão em peróxido de hidrogênio. Estudos realizados por Keatings *et al.* (2002), Li *et al.* (2007), demonstram que a utilização do peróxido de hidrogênio na desagregação de rochas não altera significativamente os resultados dos $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$.

Os gêneros de ostracodes identificados na Bacia do Araripe são característicos de água doce e de água salobra, indicando um paleoambiente lagunar. As variações na composição de $\delta^{18}\text{O}$ da água de lagos são dependentes da temperatura, das massas de ar, das taxas de precipitação/evaporação, da entrada de águas salinas. Os processos que controlam a composição do ^{13}C são: a composição isotópica do influxo de água, as trocas de CO_2 entre a atmosfera e a água do lago e a respiração/fotossíntese que ocorre dentro do lago (Leng e Marshall, 2004). Os carbonatos não-marinhos possuem valores de $\delta^{13}\text{C}$ entre 1 e -18 ‰ (Armstrong e Brasier (2005).

Na escala do padrão PDB (*PeeDee Belemnite*), as amostras de carbonatos precipitados em ambientes lacustres têm valores de $\delta^{18}\text{O}$ negativos porque a água meteórica está empobrecida em ^{18}O em relação à água do mar (Faure e Mensing, 2005).

Leng e Marshall (2004) elaboraram modelo de gráfico de correlação para valores de $\delta^{18}\text{O}$ e de $\delta^{13}\text{C}$ de lagos. Lagos de sistema fechados apresentam $\delta^{18}\text{O}$ x $\delta^{13}\text{C}$ covariantes, com lagos de água doce apresentando valores tipicamente baixos e lagos salinos apresentando valores isotópicos elevados. Os baixos valores de $\delta^{13}\text{C}$ são decorrentes da oxidação da matéria orgânica e da liberação do ^{12}C da matéria orgânica. O empobrecimento do $\delta^{18}\text{O}$ estaria relacionado com clima úmido (Leng e Marshall, 2004).

Na Mina Conceição Preta os valores de $\delta^{13}\text{C}$ mostram uma tendência de enriquecimento da base para o topo do perfil amostrado (cerca de -3 ‰), resultado decorrente da diminuição da quantidade de ^{12}C ou seja, ocorreu um aumento da bioprodutividade na água do lago, observado nas amostras A1 e A2 (Fig. 2C). Conforme Leng *et al.* (2006), valores de ^{12}C muito baixos em águas de fundo podem ser decorrentes da oxidação da matéria orgânica

que está sedimentando. Em lagos rasos e muito orgânicos, a oxidação preferencial de ^{12}C em matéria orgânica pode favorecer a formação de valores de $\delta^{13}\text{C}$ muito baixos.

Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ apresentam uma tendência sutil de empobrecimento da base para o topo do perfil amostrado (cerca de -1 ‰), indicando que as condições ambientais e químicas das águas de fundo do lago passaram por pequenas variações (Fig. 2A). O empobrecimento da razão isotópica pode ser decorrente de um aumento de chuvas alimentando o lago e trazendo mais ^{16}O ou até mesmo decorrente de um pequeno aumento da temperatura das águas de fundo.

As variações isotópicas no topo do perfil foram registradas nos gêneros *Harbinia* e *Damonella*. (Fig. 2B). As espécies do gênero *Harbinia* são comuns em ambientes salobros e suportam condições de estresse por salinidade (Hudson, 1990, *in* Antonietto, 2010). Assim, as variações isotópicas que ocorrem no topo do perfil podem indicar a transição para um ambiente lacustre salino e próximo ao mar. Esta hipótese é reforçada pela ocorrência de um novo nível de gipsita cerca de 50 cm acima do perfil amostrado (Fig. 2A).

O gráfico de correlação entre $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ (Fig. 2D) resulta na concentração de valores baixos e típicos de lagos de água doce, conforme modelo de Leng e Marshall (2004). As três amostras que estão deslocadas do grupo homogêneo de ostracodes de água doce correspondem às amostras de *Harbinia* e *Damonella*, situadas no topo do perfil e relacionadas com ambiente de águas salobras.

Na Mina Pedra Branca, a partir da base do perfil até a amostra A5.2 os valores de $\delta^{13}\text{C}$ podem sugerir o equilíbrio da química das águas de fundo. A amostra A5.1 marca o momento de maior produtividade, a qual inicia uma queda brusca de cerca de -6 ‰, na amostra A2.1 (*Ostracode 207*), evidenciado pelo aumento de carbono orgânico (Fig. 3C). Em lagos rasos e muito orgânicos, a oxidação preferencial de ^{12}C em matéria orgânica pode favorecer a formação de valores de $\delta^{13}\text{C}$ muito baixos (Leng *et al.*, 2006). Esta queda na produtividade pode estar relacionada a sedimentação dos folhelhos betuminosos, ricos em matéria orgânica e resultantes de evento de mortandade em massa, sendo comuns na seção inferior do Membro Romualdo (Silva-Telles e Viana, 1990, Silva-Telles, 1991).

Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ apresentam-se homogêneos em todo o perfil amostrado, indicando que as condições de pluviosidade e até mesmo de temperatura das águas de fundo, no sistema fechado lacustre, mantiveram-se constantes (Fig. 3C).

O gráfico de correlação comparado ao modelo proposto por Leng e Marshall (2004), mostra a concentração dos $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$, com valores baixos e típicos de lagos de água doce. A amostra A2.1 (*Ostracode 207*) está afastada da concentração dos valores das demais amostras, e esta amostra é a mesma que sugere a queda na produtividade do lago (Fig. 3D).

5.2. Bacia Potiguar

Os gêneros de ostracodes recuperados nas amostras da Bacia Potiguar são típicos de ambientes marinho raso e transicional associado à planícies de maré.

Na escala do padrão PDB, os valores do $\delta^{18}\text{O}$ de carbonatos marinhos estão próximos de zero porque são relacionados à água do mar (Faure e Mensing, 2005). Os três principais fatores que afetam o registro do isótopo de oxigênio marinho são: a temperatura da água onde a carapaça precipitou, a composição isotópica da água na época da formação da carapaça e o influxo de água doce proveniente de rios, derretimentos de geleiras e chuvas (Maslim e Swann, 2006). Conforme Hoefs (2004) e Armstrong e Brasier (2005), os carbonatos marinhos são isotopicamente pesados e apresentam um valor médio de $\delta^{13}\text{C}$ ao redor de 0 ‰ (variável entre 1 e 3 ‰). Influências de entrada de água doce tornam os valores de $\delta^{13}\text{C}$ baixos e entre -8 a -7 ‰ (Janz e Vennemann, 2005, Tütken *et al.*, 2006).

As variações dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ também refletem variações na salinidade. Entretanto, quando os valores de $\delta^{18}\text{O}$ estão muito empobrecidos em relação aos ambientes marinhos, pode ter ocorrido atuação de processos diagenéticos, o que não ocorre com os valores de $\delta^{13}\text{C}$ porque os íons de carbono são menos perturbados pela diagênese (Marshall, 1992).

Os altos valores de $\delta^{13}\text{C}$ estão relacionados ao aumento da produtividade, que promove a retenção do ^{12}C nos compostos orgânicos, enriquecendo os compostos inorgânicos e resultando num valor de $\delta^{13}\text{C}$ enriquecido.

O gráfico de correlação dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e de $\delta^{13}\text{C}$ permite comparar os valores obtidos nas carapaças com os valores verificados na água do mar e na rocha carbonática que os contém.

Na área do Lajedo de Soledade as litologias aflorantes correspondem aos fácies de laguna e de barras de maré (Córdoba, 2001). Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ obtidos nas amostras brutas apresentam-se sutilmente mais leves no topo da pedreira (Fig. 4A-B). Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ se mantêm homogêneos ao longo do perfil.

Comparações entre os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e de $\delta^{18}\text{O}$ obtidos em carapaças recuperadas pela desagregação manual e pela desagregação com o uso de ácido acético, demonstram que o ácido acético altera pouco os valores isotópicos, variando cerca de 1 ‰ nos resultados de $\delta^{13}\text{C}$ e entre - 1 ‰ e 1 ‰ em $\delta^{18}\text{O}$. Contudo, as curvas geradas com os valores isotópicos obtidos em ambas preparações apresentam tendências semelhantes. Houve um enriquecimento do $\delta^{13}\text{C}$ e uma oscilação entre enriquecimento e empobrecimento do $\delta^{18}\text{O}$ nas carapaças recuperadas com ácido acético (Fig. 4B).

Esta constância de valores pode sugerir que o paleoambiente vigente manteve as condições de equilíbrio, refletido na composição isotópica das carapaças ou então que os valores isotópicos estão alterados pela atuação de processos diagenéticos.

No diagrama de correlação, os resultados de ambas as técnicas de preparação se situam nos campos de $\delta^{13}\text{C}$ positivo e de $\delta^{18}\text{O}$ negativo (Fig. 4D). Os valores de $\delta^{18}\text{O}$ bastante empobrecidos podem sugerir alterações diagenéticas. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ dificilmente são alterados pela diagênese e os resultados positivos indicam ambientes com elevada bioprodutividade.

Os resultados obtidos com ácido acético tendem a concentrar os valores gerando uma homogeneidade dos mesmos e sugerindo que o ácido alterou suavemente a composição isotópica das carapaças.

O Poço Mossoró foi estudado por Córdoba (2001), que analisou o comportamento das razões isotópicas em 300 m de amostras de rocha total da Formação Jandaíra neste mesmo poço e observou que as fácies do sistema de barras apresentam valores de $\delta^{18}\text{O}$ possivelmente alterados por processos de cimentação meteórica; enquanto os dois níveis aqui estudados correspondem aos fácies de laguna e de supramaré/intermaré, que se encontram menos alterados (Fig. 5A). O estudo diagenético realizado por Córdoba (2001) identificou processos de dolomitização entre as amostras 45,10 e 46,54 m, e no nível 30,22 – 35,23 m (Fig. 5A).

Os resultados obtidos nas análises isotópicas de rocha total do nível inferior indicam o enriquecimento dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e oscilações sutis nos valores enriquecidos de $\delta^{13}\text{C}$, ou seja, ocorre uma queda gradual na temperatura das águas de fundo em um período de alta bioprodutividade. Os valores que indicam as menores temperaturas ocorrem nas amostras 48,78 m e 46,54 m e isto deve-se ao enriquecimento dos valores de $\delta^{18}\text{O}$. O empobrecimento dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ ocorre junto as amostras 46,54 m e 46,20 m, as quais correspondem à

superfície de máxima inundação proposta por Córdoba (2001). Os resultados com análises isotópicas de rocha total do nível superior mostram o empobrecimento dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e o enriquecimento dos valores de $\delta^{13}\text{C}$, associados a um aumento na temperatura das águas e um aumento na bioprodutividade já elevada nas águas de fundo (Fig. 5A). Localmente a amostra 33,83 m e a amostra 31,60 m podem estar indicando momentos de entrada de águas doce, de temperaturas mais elevadas. Queda na produtividade teria ocorrido no momento da deposi o da amostra 33,83 m, conforme indicam os valores baixos de $\delta^{13}\text{C}$.

Com as carapaças de ostracodes recuperadas manualmente os resultados tendem a ser mais exatos em rela o   rocha total, pois representam as condi es químicas da água do mar que foram rapidamente preservadas na carapaça. Para o nível inferior foram obtidos resultados de $\delta^{18}\text{O}$ negativos e com uma tendência sutil de enriquecimento (até a amostra 46,54 m) seguido de empobrecimento isotópico no topo deste nível (amostra 45,71 m). Nos resultados de $\delta^{13}\text{C}$, as varia es ocorrem nas mesmas amostras, apresentando valores elevados e sugerindo águas marinhas agitadas entre as amostras 50,50 e 47,50 m, caindo drasticamente na amostra 46,54 (a qual coincide com a superfície de máxima inunda o), mantendo-se assim até a amostra 45,71 m, quando então insinuam o retorno às condi es de maior produtividade. No nível superior ambos resultados isotópicos nas carapaças apresentam-se negativos, com os valores de $\delta^{18}\text{O}$ sugerindo uma queda de temperatura das águas de fundo na amostras 33,83m, após demonstrando varia o gradual e indicando um provável aquecimento das  guas. Os baixos valores de $\delta^{13}\text{C}$ sugerem que a produtividade manteve-se baixa apresentando um pico brusco de enriquecimento de ^{12}C na amostra 33,83 m (com a *Fossocytheridea*) devido a grande queda da bioprodutividade. Estas varia es nos valores isotópicos junto a amostras 33,83 m sugerem a entrada de águas doces ou a implanta o de ambiente estuarino (Fig. 5A).

Em Córdoba (2001) todo o intervalo aqui estudado pertence a um trato de sistema de mar alto, o qual inicia com um trato de sistema transgressivo e culmina com uma superfície de máxima inunda o (Fig. 5A). Estes dados são corroborados com os resultados isotópicos obtidos em rocha e em carapaças de ostracodes, que sugerem o empobrecimento de $\delta^{13}\text{C}$ durante a superfície de máxima inunda o devido a queda na produtividade. Com os resultados obtidos em carapaças de ostracodes estas correla es são mais marcadas, devido a maior intensidade das curva de tendência geradas (Fig. 5A).

Os gráficos gerados para correlação dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ nas amostras de rocha total apresentaram resultados semelhantes para os dois níveis estudados, com as amostras posicionando-se predominantemente nos campos do oxigênio negativo e do carbono positivo, com a diferença que no nível inferior as amostras tendem a agrupar-se e no nível superior ocorrem dispersas (Fig. 5C). Este agrupamento das amostras no nível inferior pode estar sugerindo a gradação dos ambientes marinhos a salobro.

O gráfico de correlação dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ obtidos nas carapaças de ostracodes do nível inferior mostram que os gêneros *Fossocytheridea* e *Ovocytheridea* agrupam-se no campo negativo para oxigênio e carbono. O restante dos ostracodes situam-se no campo do oxigênio negativo e do carbono positivo, podendo estar relacionado com águas marinhas agitadas (Fig. 5C). *Fossocytheridea* e *Ovocytheridea* são gêneros que habitam ambientes transicionais (Tibert *et al.*, 2003, e Jain, 1978 *in* Malarkodi *et al.*, 2010, respectivamente) e sua ocorrência podem estar relacionados à possíveis entrada de água doce e/ou estuários sob ação de marés. Sua associação no nível inferior sugere a implantação de um ambiente com águas mistas de baixa salinidade causando queda da produtividade biológica. Este evento estaria associado com a superfície de máxima inundação identificada por Córdoba (2001).

No nível superior, o gráfico de correlação dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ das carapaças de ostracodes são semelhantes ao nível inferior. Situam-se no campo negativo do $\delta^{18}\text{O}$ e entre o campo normal (zero) e negativo do $\delta^{13}\text{C}$. As amostras de *Fossocytheridea* e *Ovocytheridea* que situam-se no campo mais negativo do $\delta^{13}\text{C}$ sugerem a entrada de água doce no sistema ou a implantação de ambientes estuarinos, o que também é sugerido pelo enriquecimento dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ na amostra 33,83 m.

6. Conclusões

Os estudos metodológicos de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ realizados com carapaças de ostracodes do Cretáceo apresentaram resultados coerentes e condizentes com o paleoambiente onde as mesmas se precipitaram. Foram realizados estudos experimentais com ostracodes não-marinhos e marinhos do Cretáceo das bacias do Araripe e Potiguar, com o objetivo de testar a eficiência da aplicação da técnica de análises isotópicas em amostras que se desviam do padrão atualmente bastante estudado (idades recentes a Cenozóicas, de ostracodes não-

marinhos amostrados à nível de gênero). Para tanto, todos os cuidados necessários para evitar alterações nos valores isotópicos foram despendidos durante os processos de amostragem e recuperação dos ostracodes.

As razões isotópicas obtidas em carapaças de ostracodes recuperados das litologias pelíticas das minas Conceição Preta e Pedra Branca (Bacia do Araripe) são semelhantes e possuem valores de $\delta^{13}\text{C}$ e de $\delta^{18}\text{O}$ empobrecidos e típicos de ambientes de água doce. No topo do perfil da Mina Conceição Preta o enriquecimento dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ sugere a implantação de um clima gradualmente mais árido e a migração para um ambiente lagunar de águas salobras.

Comparações dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e de $\delta^{18}\text{O}$ obtidos em carapaças de ostracodes marinhos do Lajedo de Soledade (Bacia Potiguar) sugerem que as carapaças recuperadas manualmente foram formadas em águas marinhas que mantiveram seu equilíbrio ou então tiveram seus valores isotópicos originais homogeneizados por processos diagenéticos. Os valores isotópicos obtidos nas carapaças recuperadas com o uso de ácido acético apresentam pequena variação em relação aos valores originais dos ostracodes recuperados manualmente.

Amostras de rochas carbonáticas da Formação Jandaíra (Bacia Potiguar) foram obtidas em 2 níveis do Poço Mossoró. Os ostracodes destas amostras foram recuperados por desagregação manual e seus valores isotópicos analisados e confrontados com os resultados de $\delta^{13}\text{C}$ e de $\delta^{18}\text{O}$ realizados com amostras da rocha total. As curvas geradas com os resultados de ambas as técnicas apresentam semelhanças. Entretanto, as carapaças de ostracodes permitiram correlacionar, em alta resolução, os valores $\delta^{13}\text{C}$ e de $\delta^{18}\text{O}$ com a formação de sistemas estuarinos ou até mesmo a entradas de água doce no sistema.

As metodologias desenvolvidas e testadas com os ostracodes não-marinhos e marinhos do Cretáceo forneceram resultados satisfatórios e demonstraram que valvas e carapaças de ostracodes podem ser utilizadas em estudos paleoambientais do Cretáceo.

7. Agradecimentos

Agradecemos à Cláudio Sena, guia turístico do Museu do Lajedo de Soledade, que nos auxiliou durante os levantamentos de campo na região de Apodi – RN e ao prof. Dr. Narendra Kumar Srivastava pela cedência das amostras do Poço Mossoró. Agradecemos ao geólogo Edinardo Teixeira pela autorização de coleta de amostras e orientações sobre as minas

Conceição Preta e Pedra Branca, municípios de Santana do Cariri e Nova Olinda – CE. Agradecemos à química MSc. Marlene Hunning Bom e à técnica química Bruna Mendel, pelo auxílio na desagregação de amostras de rocha via peróxido de hidrogênio e ácido acético. Agradecemos aos graduandos de geologia Guilherme Lemos e Kelli Andrade, pelo auxílio da triagem dos ostracodes. Por fim, nossos agradecimentos ao técnico químico Nelson Marques (UERJ), pelo assessoramento durante a realização das análises isotópicas em ostracodes.

8. Referências bibliográficas

- Anadón, P., Moscardino, A., Rodríguez-Lázaro, J., Filippi, M.L. 2006. Holocene environmental changes of Lake Geneva (Lac Léman) from stable isotopes ($d^{13}C$, $d^{18}O$) and trace element records of ostracod and gastropod carbonates. *Journal of Paleolimnology* 35:593–616.
- Antonietto, L.S. 2010. Ostracodes da Formação Santana (Cretáceo Inferior – Aptiano Superior), Bacia do Araripe, NE- Brasil: taxonomia, distribuição estratigráfica e paleoecologia. MSc. Thesis. Universidade de Brasília. 59 p.
- Arai, M. 2006. Revisão estratigráfica do Cretáceo inferior das bacias interiores do nordeste do Brasil. São Paulo. UNESP. *Geociências* 25(1): 7-15.
- Araripe, P.T., Feijó, F.J. 1994. Bacia Potiguar. *Boletim de Geociências da Petrobrás* 8:127–142.
- Armstrong, Howard A., Brasier, Marin D. 2005. Microfossil, stable isotopes and ocean-atmosphere history. In: *Microfossils*. 2ª ed., Blackwell Publishing – USA, Chapter 4, 25-34.
- Arp, G., Mennerich, C. 2008. Ostracodes assemblages, palaeoenvironment and cyclicity of Purbeck-type sediments of the Múnder Formation (Lower Cretaceous, Hils Syncline, N-Germany). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 264:230-249.
- Assine, M.L. 1992. Análise estratigráfica da Bacia do Araripe, nordeste do Brasil. *Revista Brasileira de Geociências* 22(3): 289-300.
- Assine, M.L. 2007. Bacia do Araripe. *Boletim de Geociências da Petrobras*, Rio de Janeiro, 15(2): 371-389.
- Bagnoli, E., Farias, P.R.C. 1994. Field trip guide to Potiguar Basin. In: *International Sedimentological Congress*, 14. Recife, Roteiro de Campo. 44 p.
- Bahr, A., Arz, H.W., Lamy, F., Wefer, G. 2006. Late glacial to Holocene paleoenvironmental evolution of the Black Sea, reconstructed with stable oxygen isotope records obtained on ostracod shells. *Earth and Planetary Science Letters* 241:863–875.
- Barbosa, L.S.S. 1981. Modelo deposicional do calcário Jandaíra (Turoniano-Santoniano, Bacia Potiguar). *Estudos Pesquisas. Departamento de Geologia. UFPE*. 4: 5-22.

- Bennett, C.E., Williams, M., Leng, M.J., Siveter, D.J., Davies, S.J., Sloane, H.J., Wilkinson, I.P. 2011. Diagenesis of fossil ostracods: Implications for stable isotope based palaeoenvironmental reconstruction. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 305(1-4): 150-161.
- Bertani, R.T., Costa, I.G., Matos, R.M.D. 1990. Evolução tectono-sedimentar, estilo estrutural e habitat do petróleo na Bacia Potiguar. In: Raja Gabaglia, G.P. e Milani, E.L. (coords.). *Origem e evolução de bacias sedimentares*. Petrobrás. pp. 291-310.
- Bérthou, P.Y., Depèche, F.E., Colin, J.-P., Figueira, J.B.M., Teles, M.S.L. 1994. New data on the ostracodes from the Crato lithologic unities (lower Member of the Santana Formation), Latest Aptian-Lower Albian) of the Araripe Basin (Northeastern Brazil). *Acta Geologica Leopoldensia* 17(39/2): 539-554.
- Beurlen, K. 1962. A geologia da Chapara do Araripe. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 34(3): 365-370.
- Bom, M.H.H., Bergue, C.T., Rodrigues, G.B., Fauth, G. 2011. Aplicação da acetólise na recuperação de microfósseis calcários em rochas carbonáticas do Lajedo Soledade (Formação Jandaíra, Bacia Potiguar). In: Carvalho, I.S., Srivastava, N.K, Strohschoen Jr., O., Lana, C.C. (Org.). *Paleontologia: cenários da vida*. Rio de Janeiro: Interciência 3: 117-122.
- Boomer, I. 2002. Environmental Applications of Marine and Freshwater Ostracoda. In: Haslett, S.K. (editor). *Quaternary Environmental Micropalaeontology*. Oxford University Press Inc., New York. 115-138.
- Boomer, I., Aladin, N., Plotnikov, I., Whatley, R. 2000. The palaeolimnology of the Aral Sea: a review. *Quaternary Science Reviews* 19:1259-1278.
- Boomer, I., Grafenstein von, U., Guichard, F., Bieda, S. 2005. Modern and Holocene sublittoral ostracode assemblages (Crustacea) from the Caspian Sea: A unique brackish, deep-water environment. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 225:173-186.
- Bornemann, A., Itterbeeck van, J., Schulte, P., Steurbaut, E., Speijer, R.P. 2007. Stable isotope signature ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) of marine ostracodes from the Danian/Selandian boundary (Paleocene, Tunisia). *Geophysical Research Abstracts* 9:78.
- Braun, O.P.G. 1966. Estratigrafia dos sedimentos da parte interior da região nordeste do Brasil (Bacias Tucano-Jatobá, Mirandiba e Araripe). *Boletim n.º 236. DNPM-RJ*. 81 p.
- Cesero, P., Ponte, F.C., Northfleet, A.A., Gonçalves, A., Netto, A.S.T., França, A.M.C., Penna, C.A.T., Silva, C.A.M.S., Ribeiro, E.M., Rosa, G.B., Lopes, J.A., Ribeiro, J.C., Neves, L.E., Silva, O.B., Araripe, P.T., Souza, U.P. 1997. Análise comparativa da paleogeologia dos litorais atlânticos brasileiro e africano. *Boletim de Geociências da Petrobrás*. Rio de Janeiro 11(1/2): 1-18.
- Chang, H.K., Kowsmann, R.O., Figueiredo, A.M.F. 1988. New concepts on the on the development of East Brazilian marginal basins. *Episodes* 2: 194-202.
- Chivas, A.R., De Deckker, P., Shelley, J.M. 1983. Magnesium, Strontium and Barium partitioning in nonmarine ostracod shells and their use in paleoenvironmental

reconstructions – a preliminary study. In: R. F. Maddocks (edit). Applications of Ostracoda. University of Houston, Geosc. Dep. Houston. 238-249.

Córdoba, V.C. 2001. A evolução da plataforma carbonática Jandaíra durante o Neocretáceo da Bacia Potiguar: análise paleoambiental, diagenética e estratigráfica. PhD thesis, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, SP, Brasil. 239 p. [Unpublished]

Córdoba, V.C.; Souza, D.C. 1997. Distribuição das barras carbonáticas do Lajedo de Soledade, Formação Jandaíra, Bacia Potiguar. In: SBG, Simpósio de Geologia do Nordeste, 17, Fortaleza/CE, Resumos Expandidos 15: 152-156.

Córdoba, V.C., Spadini, A.R., Bagnoli, E. 1994. Lajedo de Soledade, Cretáceo Superior da Bacia Potiguar: um exemplo de sedimentação carbonática sob influência de marés. In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 38, Camboriú/SC, Anais 293-295.

Córdoba, V.C., Menezes, M.R.F., Lima Filho, F.P. 1996. Fácies, sistemas deposicionais e diagênese na Formação Jandaíra, Neocretáceo, no extremo sudoeste da Bacia Potiguar, RN. In: IV Simpósio sobre o Cretáceo do Brasil. SBG. Rio Claro.p. 85-88.

De Deckker, P., Chivas, A.R., Shelley, J.M. G., Torgersen, T. 1988. Ostracod shell chemistry: a new palaeoenvironmental indicator applied to a regressive/transgressive record from the Gulf of Carpentaria, Australia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 66:231-241.

Delício, M.P. 1994. Ostracodes marinhos do Cretáceo médio-superior da Bacia Potiguar, RN: taxonomia, zoneamento e correlação bioestratigráfica. MSc thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 53 p. [Unpublished]

Delício, M.P., Coimbra, J.C., Carrenõ, A.L. 2000. Cretaceous marine ostracoda from the Potiguar Basin, Northeastern Brazil. *N. Jb. Geol. Paläont. Abh*, 215(3): 321-345.

Depêche, F., Bérthou, P.-Y., Campos. D.A. 1990. Quelques observations sur lês faunes d'ostracodes Du Crétacé Du Bassin d'Araripe (N.E. Du Brésil). I Simpósio sobre a bacia do Araripe e Bacias Interiores do Nordeste. *Crato. P.* 293-308.

Farias, P.R.C., Castro, J.C., Tibana, P., Barrocas, S.L.S. 1990. Cretáceo da Bacia Potiguar – roteiro de excursão. In: XXXVI Congresso Brasileiro de Geologia. Natal. SBG. Separata. 43 p.

Faure, G., Mensing, T.M. 2005. *Isotopes: Principles and Applications*. John WileyBlackwell, New Jersey. 3^a ed. 928 p.

Fauth, G., Bergue, C.T., Viviers, M.C., Rodrigues, G.B. 2009. The evolution of transitional environments in Brazilian Marginal basins based on Fossocytheridea-Afrocytheridea ostracode association. In: *Geologic Problem Solving with Microfossils II*. Houston, USA. Abstracts. 1:21-21.

Françolin, J.B.L., Szatmari, P. 1987. Mecanismo de rifteamento da porção oriental da margem norte brasileira. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, 17(2): 196-207.

Frenzel, P., Boomer, I. 2005. The use of ostracods from marginal marine, brackish waters as bioindicators of modern and Quaternary environmental change. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 225:68–92.

- Frogley, M.R., Griffiths, H., Heaton, T.H.R. 2001. Historical biogeography and Late Quaternary environmental change of Lake Pamvotis, Ioannina (north-western Greece): evidence from ostracods. *Journal of Biogeography* 28:745-756.
- Gil, J.A. 1997. Estratigrafia e análise paleoambiental da plataforma carbonática Jandaíra; Turoniano-Campaniano da porção centro-oeste da Bacia Potiguar. MSc thesis. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil. 146 p.
- Gobbo, S.R. 2006. Taxonomia, paleoecologia e bioestratigrafia de ostracodes da Formação Santana (Aptiano Superior – Albiano Inferior), Bacia do Araripe, NE –Brasil. PhD thesis. Museu Nacional. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 118 p.
- Grafeinstein von, U., Erlenkeuser, H., Trinborn, P. 1999. Oxygen and carbon isotopes in modern fresh-water ostracod valves: assessing vital offsets and autecological effects of interest for palaeoclimate studies. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 148: 133-152.
- Grekoﬀ, N. 1956. Guide pratique pour la détermination des ostracodes post-paléozoïques. *Institut Français du Pétrole* 95: 16–17.
- Hessel, M.H., Tomé, M.E., Moura, C.R. 2006. Ostracodes mesozóicos das bacias do interior do Nordeste brasileiro: o estado da arte. *Revista de Geologia. UFC.* 19(2): 187-206.
- Holmes, J.A. 1996. Trace-element and stable-isotope geochemistry of non-marine ostracode shells in Quaternary palaeoenvironmental reconstruction. *Journal of Paleolimnology* 15:223-235.
- Jain, S.P. 1978. Ostracodes des Inter-trappean beds (Eocene Inferieur) de Kateru, Rajahmundry, cote est de L'Inde. *Revue de Micropaléontologie* 21(2): 51-58.
- Janz, H., Vennemann, T.W. 2005. Isotopic Composition (O, C, Sr and Nd) and Trace Element Ratios (Sr/Ca, Mg/Ca) of Miocene Marine and Brackish Ostracodes from North Alpine Foreland (Germany and Austria) as Indicators for Paleoclimate. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology* 225:216-247.
- Jin, Z., Bickle, M.J., Chapman, H.J., Yu, J., Greaves, M., Wang, S., Chen, S., 2006. An experimental evaluation of cleaning methods for fossil ostracod Mg/Ca and Sr/Ca determination. *Journal of Paleolimnology* 36: 211-218.
- Keatings, K., Heaton, T.H.E., Holmes, J.A. 2002. The effects of diagenesis on the trace element and stable isotope geochemistry of non-marine ostracod valves. *Journal of Paleolimnology* 28:245-252.
- Kellner, A.W.A. 2002. Membro Romualdo da Formação Santana, Chapada do Araripe, CE – Um dos mais importantes depósitosossilíferos do Cretáceo brasileiro. In: Schobbenhaus, C., Campos, D.A., Queiroz, E.T., Winge, M., Born, M.L.C.B. (Eds). *Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil*. Brasília. DNPM/CPRM/SIGEP p. 121-130.
- Leng, M.J., Marshall, J.D. 2004. Palaeoclimate interpretation of stable isotope data from lake sediment archives. *Quaternary Science Reviews* 23:811–831.

- Leng, M.J., Lamb, A.L., Heaton, T.H.E., Marshall, J.D., Wolfe, B.B., Jones, M.D., Holmes, J.A., Arrowsmith, C. 2006. Isotopes in Lake Sediments. 147-184. In: Leng, Melanie J. (edit.). *Isotopes in Palaeoenvironmental Research*. Ed. Springer. 244 p.
- Li, X., Liu, W., Zhang, P., An, Z., Zhang, L. 2007. Species, valve size, and pretreatment effects on $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values of ostracod valves from Lake Qinghai, Qinghai-Tibet Plateau. *Chemical Geology* 246:124-134.
- Malarkodi, N., Keller, G., Fayazudeen, P.J., Mallikarjuna, U.B. 2010. Foraminifera from the Early Danian Intertrappean Beds in Rajahmundry Quarries, Andhra Pradesh. *Journal Geological Society of India*. 55: 851-863.
- Marshall, J.D. 1992. Climatic and oceanographic isotopic signals from the carbonate rock record and their preservation. *Geological Magazine* 129:143-160.
- Maslin, M.A., Swann, G.E.A. 2006. Isotopes in Marine Sediments. 227-290. In: *Isotopes in Palaeoenvironmental Research*. Ed. Springer. 244 p.
- Matos, R.M.D. 1987. Sistema de riftes Cretácicos do NE Brasileiro. In: I Seminário de tectônica da Petrobrás. Rio de Janeiro. DEPEX/CENPES/Petrobras. p. 126-159.
- Matos, R.M.D. 1992. The Northeast Brazilian Rift System. *Tectonics* 11(4): 766-791.
- Matos, R.M.D. 1999. Abertura do Atlântico Sul: rifts na margem continental? Bahia. VII Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos. 64-66.
- Matos, R.M.D. 2000. Tectonic evolution of the Equatorial South Atlantic. *American Geophysical Union, Geophysical Monograph* 115: 331-354.
- Mischke, S., Fuchs, D., Riedel, F., Schudack, M.E. 2002. Mid to Late Holocene palaeoenvironment of Lake Eastern Juyanze (north-western China) based on ostracodes and stable isotopes. *Geobios* 35:99-110.
- Mischke, S., Zhang, C., Borner, A. 2007. Bias of ostracod stable isotope data caused by drying of sieve residues from water. *Journal of Paleolimnology Online*.
- Monteiro, M.C., Faria, R.T. 1988. Planície de maré no poço 9-MO-13-RN, Formação Jandaíra – um exemplo do passado. *Anais do XXXV Congresso Brasileiro de Geologia, Belém* 2: 809-823.
- Morkoven van, F.P.C.M. 1963. Post-Paleozoic Ostracoda – Their morphology, taxonomy and economic use. Elsevier. Vol. II. Generic descriptions. 478 p.
- Neale, J.W., 1988. Ostracods and paleosalinity reconstruction. In: DeDeckker, P., Colin, J.-P., Peypouquet, J.-P. (Eds.), *Ostracoda in the earth sciences*. Elsevier, Hardbound, pp. 125-155.
- Pessoa-Neto, O.C. 2003. Estratigrafia de seqüências da plataforma mista neogênica na Bacia Potiguar, margem equatorial brasileira. *Revista Brasileira de Geociências* 33(3): 263-278.
- Ponte, F.C., Appi, C.J. 1990. Proposta para a revisão da coluna litoestratigráfica da Bacia do Araripe. In: XXXVI Congresso Brasileiro de Geologia 1: 211-226.

- Ponte, F.C., Ponte-Filho, F.C. 1996. Evolução tectônica e classificação da Bacia do Araripe. Boletim do 4º Simpósio sobre o Cretáceo do Brasil, Rio Claro, p. 123-133.
- Porpino, K.O., Santos Jr., V., Santos, M.F.C.F. 2007. Lajedo de Soledade, Apodi, RN - Ocorrência peculiar de megafauna fóssil quaternária no nordeste do Brasil. In: Winge, M., Schobbenhaus, C., Souza, C.R.G., Fernandes, A.C.S., Berbert-Born, M., Queiroz, E.T. (eds.). Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil. Brasília. DNPM/CPRM/SIGEP p. 01-11.
- Rodrigues, R., Takaki, T. 1992. Estratigrafia química de seqüências lacustres: Cretáceo inferior da Bacia Potiguar. In: 2º Simpósio sobre as bacias cretáceas brasileiras. Resumos expandidos. Rio Claro: UNESP. p. 26.
- Rodrigues, R., Lana, C.C., Picarelli, A.T. 1993. Estratigrafia isotópica e sua comparação com dados palinológicos: seqüências lacustres do Eocretáceo da Bacia Potiguar. In: XIII Congresso Brasileiro de Paleontologia. Resumos. São Leopoldo: SBP. p. 155.
- Rodrigues, G.B., Bom, M.H., Fauth, G. 2011. Recovery of ostracods in Cretaceous dolomitic carbonate: The efficiency of acetolysis. *Marine Micropaleontology* (doi:10.1016/j.marmicro.2011.09.004). In Press.
- Sampaio, A.V., Schaller, H. 1968. Introdução à estratigrafia Cretácea da Bacia Potiguar. Boletim Técnico da Petrobras, Rio de Janeiro, 11(1): 19-44.
- Santos, U.M., Rossetti, E.L. 2005. Tectonismo e sedimentação na porção SW do rifte Potiguar – Bacia Potiguar emersa. Boletim de Geociências da Petrobrás. Rio de Janeiro. 13(2): 149-166.
- Schudack, M.E. 1999. Ostracodea (marine/nonmarine) and palaeoclimate history in the Upper Jurassic of Central Europe and North America. *Marine Micropaleontology* 37:273-288.
- Serrano, O., Serrano, L., Mateo M.A. 2008. Effects of sample pre-treatment on the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of living benthic foraminifera. *Chemical Geology* 257:218–220.
- Silva, M.D., 1975. Primeira ocorrência de Charophyta na Formação Santana (Cretáceo) do Grupo Araripe, Nordeste do Brasil. In: VII Simpósio de geologia do nordeste. SBG. Fortaleza. p.67-73.
- Silva, M.D. 1978a. Ostracodes da Formação Santana (Cretáceo inferior) Grupo Araripe. Nordeste do Brasil. I - Novas espécies do gênero *Bisulcocypripis*. In: XXX Congresso Brasileiro de Geologia. SBG. Recife. p. 1014-1022.
- Silva, M.D. 1978b. Ostracodes da Formação Santana (Cretáceo inferior) Grupo Araripe. Nordeste do Brasil. II - Nova espécie do gênero *Cypridea*. In: XXX Congresso Brasileiro de Geologia. SBG. Recife. p. 1023-1027.
- Silva, M.D. 1978c. Ostracodes da Formação Santana (Cretáceo inferior) Grupo Araripe. Nordeste do Brasil. III - Nova espécie do gênero *Darwinula* Brady e Robertson, 1885. In: XXX Congresso Brasileiro de Geologia. SBG. Recife. p. 1028-1031.

- Silva, M.D. 1979. Contribuição dos ostracodes para a paleoecologia e paleogeografia da Formação Santana (Grupo Araripe, Cretáceo inferior, Nordeste do Brasil). *Estudos e Pesquisas. UFPE*. 3: 98-107.
- Silva, M.D. 1988. Paleoecologia e sedimentação da Formação Santana (Cretáceo inferior), Bacia do Araripe, nordeste do Brasil. *Estudo e Pesquisas. UFPE*, 9: 55-60.
- Silva, M.D., Kaercher, E.G., Barbosa, E.G.S. 1985. Ostracodes da Formação Santana – Grupo Araripe – Cretáceo inferior – Bacia do Araripe – Nordeste do Brasil – Parte I. IX Congresso Brasileiro de Paleontologia, Resumos, Fortaleza. p. 77.
- Silva, M.D., Kaercher, E.G. 1986. Considerações gerais sobre a relação ostracode-litologia na Formação Santana (Cretáceo inferior, Grupo Araripe, Nordeste do Brasil). *Estudos e Pesquisas. UFPE*. 8: 35-39.
- Silva-Telles Jr., A.C. 1991. Mass mortality event cyclicality of ostracoda communities and its application to the paleolimnology of the Santana Formation (Aptian-Albian), Araripe Basin, NE Brazil. *Academia Brasileira de Ciências, Anais* 63: 1.
- Silva-Telles Jr., A.C., Viana, M.S.S. 1990. Paleoecologia dos ostracodes da Formação Santana (Bacia do Araripe): um estudo ontogenético de populações. In: I Simpósio sobre a Bacia do Araripe e Bacias Interiores do Nordeste. Crato p. 309-328.
- Simstich, J., Stanovoy, V., Bauch, D., Erlenkeuser, H., Spielhagen, R.F. 2004. Holocene variability of bottom water hydrography on the Kara Sea Shelf (Siberia) depicted in multiple single-valve analyses of stable isotopes in ostracods. *Marine Geology* 206:147-164.
- Sohn, I.G., 1961. Techniques for Preparation and Study of Fossil Ostracods. Q64-Q70. In: Moore, R.C. (Ed.), *Treatise of Invertebrate Paleontology. Part Q.: Arthropoda 3, Crustacea, Ostracoda*. Geological Society of Am. and University of Kansas Press, Lawrence (422 pp.).
- Souza, S.M. 1982. Atualização da litoestratigrafia da Bacia Potiguar. *Anais do XXXII Congr. Brasileiro de Geologia, Salvador, Bahia*, 5: 2392-2416.
- Tibana, P., Terra, G.J.S. 1981. Seqüências carbonáticas do Cretáceo da Bacia Potiguar. *Boletim Técnico da Petrobras, Rio de Janeiro*, 24(3): 174-183.
- Tibert, N.E., Colin, J.-P., Leckie, R.M. 2007. Taxonomy, biostratigraphy and paleoecology of Cenomanian and Turonian ostracodes from the Western Interior Basin, Southwest Utah, USA. *Revue de Micropaléontologie* 52(2): 85–105.
- Tütken, T., Vennemann, T.W., Janz, H., Heizmann, E.P.J. Palaeoenvironment and palaeoclimate of the Middle Miocene lake in the Steinheim basin, SW Germany: A reconstruction from C, O, and Sr isotopes of fossil remains. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 241, p. 457–491, 2006.
- Tomé, M.E. 2011. Estudo dos Ostracodes não-marinho do Andar Alagoas, nas bacias do Araripe, Cedro, Jatobá e Sergipe/Alagoas, Nordeste do Brasil. PhD thesis, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brasil. 167 p. [Unpublished]
- Viana, M.S.S., Cavalcanti, V.M.M. 1991. Sobre a estratigrafia da Formação Santana, Bacia do Araripe. *Revista de Geologia* 4: 51-60.

Viviers, M.C. 1995. Ostracodes marinhos na Bacia Potiguar: aplicação nos estudos biostratigráficos do Cretáceo. *Academia Brasileira de Ciências* 67(3): 392-393.

Viviers, M.C., Koutsoukos, E.A.M., Silva-Telles Jr., A.C., Bengton, P. 2000. Stratigraphy and biogeographic affinities of the late Aptian-Campanian ostracods of the Potiguar and Sergipe basins in northeastern Brazil. *Cretaceous Research* 21:407-455.

Weber, R., 1964. Relatório preliminar sobre os ostracodes não-marinhos na Formação Muribeca do Grupo Sergipe. *Relatório Interno da Petrobras*, 8p.

Williams, M., Leng, M.J., Stephenson, M.H., Andrews, J.E., Wilkinson, I.P., Siveter, D.J., Horne, D.J., Vannier, J.M.C. 2006. Evidence that Early Carboniferous ostracode colonized coastal flood plain brackish water environment. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 230:299-318.

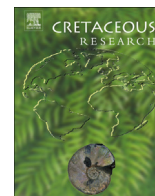
4.5 ARTIGO V

O Artigo V apresenta os estudos paleoecológicos e isotópicos realizados com ostracodes marinhos recuperados nas litologias que expõem o limite K-Pg da pedreira Poty (Bacia Pernambuco-Paraíba). Os resultados isotópicos obtidos confirmaram as variações paleoambientais sugeridas pelas extinções e aparecimentos de novas espécies de ostracodes ao longo do perfil.

Este artigo foi divulgado na revista *Cretaceous Research* com o título *Tracking paleoecological and isotopics changes through th K-Pg boundary from marine ostracodes: the Poty Quarry section, northeastern Brazil*, a qual foi publicada no ano de 2014 (volume 47, páginas 105-116).

Link de acesso: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0195667113001663>
<https://doi.org/10.1016/j.cretres.2013.11.002>

O Artigo V é apresentado a seguir, como publicado.



Tracking paleoecological and isotopic changes through the K-Pg boundary from marine ostracodes: The Poty quarry section, northeastern Brazil



Gislaine Bertoglio Rodrigues^{a,*}, Gerson Fauth^{a,b}, Roberto Ventura Santos^c,
Eduardo A.M. Koutsoukos^d, Jean-Paul Colin¹

^a Programa de Pós Graduação em Geologia, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Av. Unisinos 950, São Leopoldo 93022-000, Brazil

^b ITT Fossil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Av. Unisinos 950, São Leopoldo 93022-000, Brazil

^c Laboratório Geochronos, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília 70910-900, Brazil

^d Institut für Geowissenschaften, Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 234, 69120 Heidelberg, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 January 2012

Accepted in revised form 4 November 2013

Available online 17 December 2013

Keywords:

K-Pg boundary

Poty quarry

Ostracodes

Paleoecology

Stable isotopes

Brazil

ABSTRACT

Ostracode assemblages of the Poty quarry, Pernambuco-Paraíba Basin, northeastern Brazil, record an abrupt faunal change near the Cretaceous-Paleogene (K-Pg) boundary. Paleoecological and stable isotope analyses of ostracode carapaces were used to interpret the paleoenvironmental changes that took place from the Late Maastrichtian to the Early Danian. Ostracode distribution demonstrates substantial changes at and around the boundary with the last occurrences of most species and appearance of new ones. Stable isotope analyses carried out for four ostracode species distributed along the entire succession exhibit oscillations in the isotopic composition before the K-Pg boundary, thus suggesting that environmental changes may have begun slightly prior the boundary event itself. These changes may have triggered the extinctions that culminated at the K-Pg boundary, marked by positive $\delta^{18}\text{O}$ and negative $\delta^{13}\text{C}$ excursions. The K-Pg boundary is marked by cooling of bottom seawaters and a decrease in productivity, as well as the beginning of an extensive marine regression.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The Cretaceous-Paleogene (K-Pg) boundary is probably the best known and most intensively studied global mass-extinction episode. This event is marked by an abrupt biotic turnover which may have eliminated up to about 75% of Earth's life (Crowley and North, 1991). This natural catastrophe may have been the result of a major asteroid impact (e.g., Alvarez et al., 1980; Alvarez, 1987; Schulte et al., 2010), intense volcanic activity (e.g., Rampino and Stothers, 1988; Courtillot et al., 1996; Keller, 2005; Keller et al., 2008) or multiple causes (e.g., Officer and Drake, 1983, 1985; MacLeod et al., 1997; MacLeod, 2003; Keller et al., 2003, 2008, 2009; Peters, 2008; Archibald et al., 2010). Proponents of the multicausal scenario for the end-Cretaceous extinction argue in favor of a period of environmental stress that predated the K-Pg

transition, which was marked by intense volcanism, minor impacts, climatic variations, and sea-level oscillations (e.g., MacLeod et al., 1997; Keller, 2008).

The Poty quarry, near the city of Recife (Fig. 1) exposes a well-preserved succession of the K-Pg strata in the Pernambuco-Paraíba Basin, northeastern Brazil. The succession starts with the Maastrichtian Gramame Formation, a highstand sea-level unit composed of rhythmic alternating bedding of wackestones/carbonate mudstones. This unit is unconformably overlain by the Danian Maria Farinha Formation (e.g., Mabessone and Alheiros, 1988, 1991; Albertão and Martins, 1996; El Gadi and Brookfield, 1999; Lima, 2002), a lowstand prograding unit composed of alternating carbonate mudstones and marlstones (Fig. 2). The base of the Maria Farinha Formation consists of a fining-upward bed (calcirudites to calcarenites) that is partially phosphatized, contains intraclasts, and has been interpreted as a probable Lower Danian impact-triggered tsunami deposit (Albertão, 1993; Albertão et al., 1994; Albertão and Martins, 1996). This bed contains fragments of fossils related to different paleobathymetries, reworked phosphate clasts and microfossils from older strata (Albertão et al., 1994; Koutsoukos, 1996b; Fauth et al., 2005). At about 20 cm from the top of this bed occurs a thin claystone/marlstone layer with

* Corresponding author. Tel.: +55 51 3591 1122x1766.

E-mail addresses: gislaine.geo@gmail.com (G.B. Rodrigues), gersonf@unisinos.br (G. Fauth), rventura@unb.br (R.V. Santos), ekoutsoukos@gmail.com (E.A.M. Koutsoukos).

¹ Deceased.

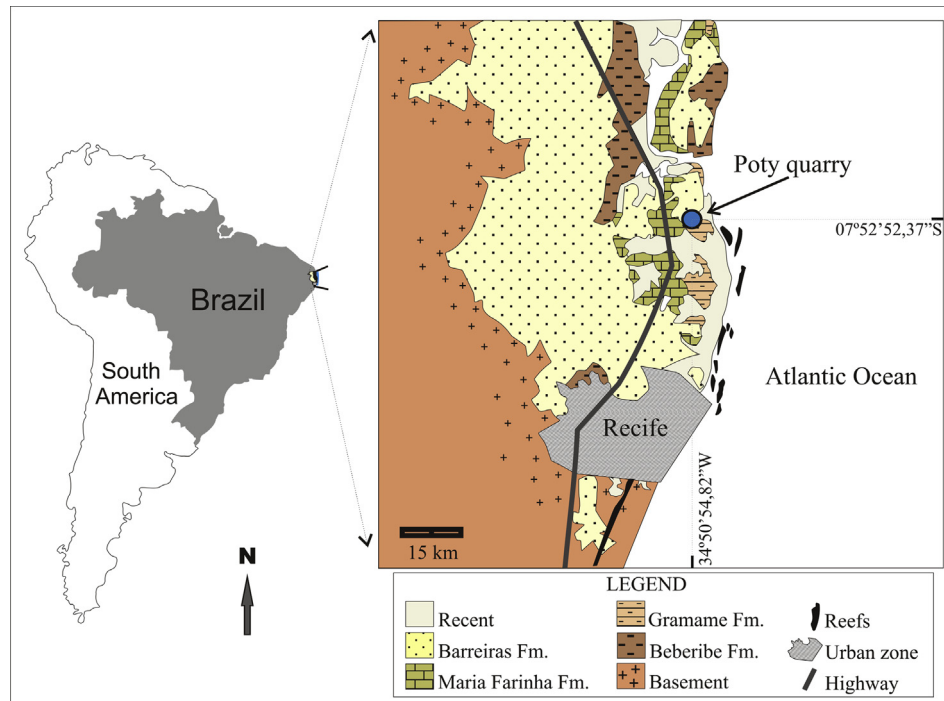


Fig. 1. Simplified geological map of the onshore portion of the Pernambuco-Paraíba Basin with the location of the Poty quarry, near the city of Recife (modified after Mabessone and Alheiros, 1988).

anomalous high concentrations of iridium and total organic carbon (TOC) (Albertão, 1993; Albertão et al., 1994). More studies about the stratigraphy of the Pernambuco-Paraíba basin have been published elsewhere (e.g., Souza-Lima et al., 2003; Barbosa and Lima Filho, 2005; Lima Filho et al., 2006; Barbosa et al., 2007).

Former studies in the Poty quarry investigated the paleobiological changes and the precise position of the K-Pg boundary using planktic foraminifera (e.g., Tinoco, 1976; Albertão et al., 1993, 1994; Koutsoukos, 1996a, 1996b, 1998, 2005), palynomorphs and dinoflagellates (e.g., Ashraf and Stinnesbeck, 1988; Regali, 1994; Albertão et al., 1994; Sarkis, 2002), calcareous nannofossils (e.g., Stinnesbeck et al., 1993; Grassi, 2000; Lima, 2002) and ostracodes (Fauth and Koutsoukos, 2002; Fauth et al., 2005). These studies show a sudden mass extinction event at the end of the Maastrichtian that is followed by the emergence of newly evolved groups in the Danian. Most of these studies suggest that the K-Pg boundary should be placed at about 14 cm below the boundary between the Gramame and Maria Farinha formations (Albertão et al., 1994; Koutsoukos, 1996b, 1998).

Based on geochemical, sedimentological and biostratigraphic evidence, previous studies have related the succession recorded at the K-Pg boundary in the Poty quarry to an asteroid impact (e.g., Albertão, 1993; Albertão and Martins, 1996; Albertão et al., 1994; Koutsoukos, 1996a, 2005; Koutsoukos and Fauth, 1999; Marini et al., 1998). Stable isotope analyses have already been carried out in bulk carbonate samples of the Poty quarry section (e.g., Sial et al., 1992, 1997; Albertão, 1993; Menor et al., 1997; Lima, 2002; Neumann et al., 2009; Nascimento-Silva et al., 2011; Gertsch et al., 2013), as well as for benthic foraminifera tests (*Gavinella olindensis*) (Ferreira et al., 1994). This later study applied the stable isotope data to reconstruct paleotemperature variations.

In the present study, like in those of Fauth and Koutsoukos (2002), Fauth et al. (2005) and Koutsoukos (1996a, 1996b, 2003), paleoecological analyses are used to interpret the isotopic composition of ostracode carapaces, aiming to better understand

paleoenvironmental changes and to define the main isotopic stages recorded across the Poty quarry section. A detailed carbon and oxygen stable isotope data on ostracode carapaces across the Maastrichtian-Danian boundary of the Poty quarry is presented. It is further demonstrated the existence of five main isotopic stages and that environmental changes and ostracode extinctions likely began before the K-Pg boundary.

2. The ostracode assemblage of the Poty quarry

The Poty quarry has a rich and, well-preserved fauna of marine ostracodes in which 33 species included in 13 genera have been identified; there is a drastic faunal change near the K-Pg boundary (Fauth et al., 2005). In general, ostracode diversity drops dramatically by the end of the Maastrichtian. Most species disappear near or at the K-Pg boundary and the disconformity that delineates the base of the probable impact-triggered tsunami bed, which also corresponds to the base of the Maria Farinha Formation (Fig. 2). Between the K-Pg boundary and about 1.56 m above, ostracode abundance is low and preservation is poor. Above this interval the ostracode fauna recover to its former conditions, i.e., well-preserved specimens associated with an abundant fauna. Fauth et al. (2005) showed that diversity was dependent on the number and abundance of species observed in each sample along the Poty section. Diversity is higher in the Danian than in the uppermost Maastrichtian interval, and increases considerably upwards reaching its peak in the upper part of the quarry section (Fig. 3).

The Maastrichtian deposits of the Gramame Formation include 13 ostracode species; *Paracosta?* sp. 2 is the only species that has its last occurrence (LO) well before the K-Pg boundary, whereas *Bythoceratina inflata* Fauth et al., 2005, *Paracosta?* sp. 3, and *Cytherella* sp. 2, *Cytherella* cf. *ovoidea* Alexander, 1929, *Protobuntonia glabra* Fauth et al., 2005, *Schizoptocythere potyensis* Fauth et al., 2005, *Protocosta reticulata* Fauth et al., 2005, and *Bythocypris* sp. 1, have their LOs at or near the K-Pg boundary, with likely

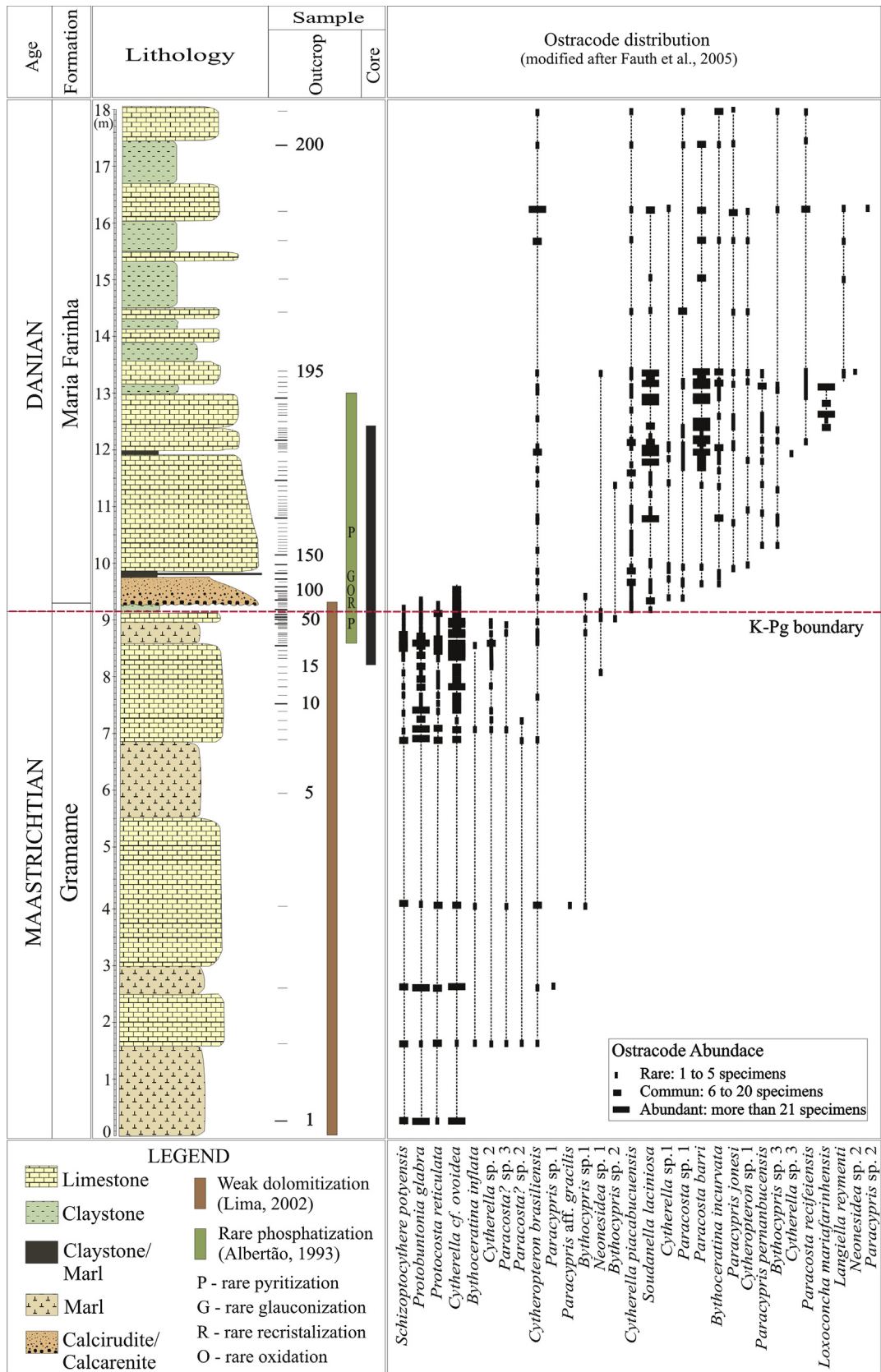


Fig. 2. Lithologies and ostracode distribution in the Poty quarry.

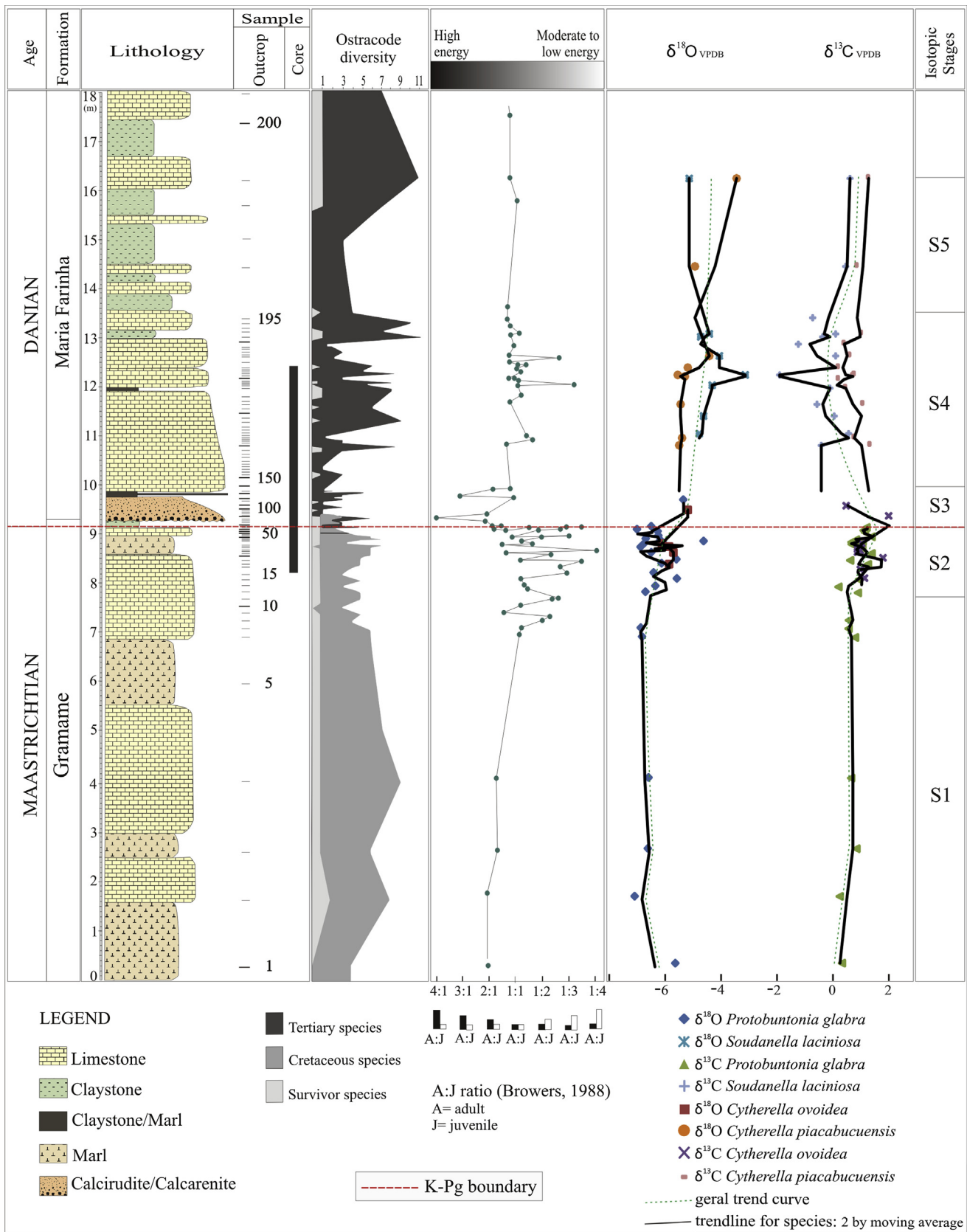


Fig. 3. Lithologies, ostracodes diversity, ostracode-related environmental energy (A:J ratio), and oxygen and carbon stable isotopes of mono-specific ostracodes in the Poty quarry.

Table 1

List of selected ostracode samples and results of the Carbon and Oxygen stable isotope analyses.

Sample number	Interval (m) base to top	Chronostratigraphy/ chrono-stratigraphy	Number of valves (v)/carapaces (c)	Possible occurrence of inner cement	Rare alteration	VPDB (‰) $\delta^{13}\text{C}$	VPDB (‰) $\delta^{18}\text{O}$
<i>Protobuntonia glabra</i> Fauth et al., 2005							
P 1	0.27	Maastrichtian	2c	x		0.57	-5.46
P 2	1.63	Maastrichtian	2c	x		0.48	-6.95
P 3	2.6	Maastrichtian	3c	x		1.10	-6.47
P 4	4.04	Maastrichtian	3c	x		0.91	-6.44
P 6	6.9	Maastrichtian	2c	x		1.05	-6.68
P 7	7.08	Maastrichtian	3c	x		0.81	-6.73
P 8	7.25	Maastrichtian	2c	x		0.82	-7.70
P 11	7.52	Maastrichtian	3c	x		0.81	-5.79
P 12	7.81	Maastrichtian	3c	x		1.16	-6.56
P 13	7.93	Maastrichtian	3c	x		0.43	-6.19
P 14	8.08	Maastrichtian	2c	x		1.20	-5.40
P 15	8.20	Maastrichtian	3c	x		1.37	-6.26
P 18	8.39	Maastrichtian	3c	x		1.53	-5.96
P 19	8.47	Maastrichtian	2c	x		0.87	-5.42
P 21	8.61	Maastrichtian	3c	x		1.67	-6.34
P 26	8.72	Maastrichtian	2c	x		1.32	-6.74
P 29	8.77	Maastrichtian	2c	x		1.23	-5.85
P 30	8.80	Maastrichtian	2c	x		0.92	-6.59
P 33	8.84	Maastrichtian	2c	x		0.92	-4.42
P 36	8.86	Maastrichtian	3c	x		1.34	-6.01
P 41	8.89	Maastrichtian	2c	x		1.09	-6.55
P 46	8.95	Maastrichtian	2c	x		1.67	-6.08
P 50	9.04	Maastrichtian	2c	x		1.42	-6.11
P 57	9.08	Maastrichtian	2c	x	Recrystallization	1.37	-6.87
P 62	9.14	Maastrichtian	2c	x	Recrystallization	1.48	-6.35
<i>Cytherella cf. ovoidea</i> Alexander, 1929							
C 6	6.9	Maastrichtian	2v			0.21	-6.01
C 12	7.81	Maastrichtian	1v, 1c	x		2.35	-5.29
C 15	8.20	Maastrichtian	2v, 1c	x		1.40	-5.40
C 17	8.33	Maastrichtian	2v, 1c	x		1.34	-5.65
C 18	8.39	Maastrichtian	2v, 1c	x		1.23	-5.56
C 21	8.61	Maastrichtian	2v			2.09	-5.53
C 28	8.74	Maastrichtian	2v, 1c	x		1.15	-5.69
C 29	8.77	Maastrichtian	2v, 1c	x		1.26	-5.55
C 30	8.80	Maastrichtian	2v, 1c	x		1.16	-5.95
C 43	8.91	Maastrichtian	2c	x		1.29	-6.09
C 47	8.99	Maastrichtian	2v			2.55	-4.52
C 67	9.18	Maastrichtian	1v, 1c	x		1.95	-5.45
C 76	9.32	Danian	2v			2.54	-5.75
C 91	9.48	Danian	2v, 1c	x		2.31	-5.01
C 114	9.68	Danian	2v		Oxidation	0.72	-5.17
<i>Soudanella laciniosa</i> Apostolescu, 1961							
S 91	9.48	Danian	3v		Oxidation	1.48	-4.87
S 160	10.79	Danian	3v	x		-0.18	-5.21
S 164	10.96	Danian	2v			-1.14	-4.43
S 166	11.38	Danian	1v, 1c	x		0.85	-4.62
S 169	11.38	Danian	4v	x	Oxidation	0.28	-4.43
S 172	11.64	Danian	2v, 1c	x		-0.34	-5.36
S 175	11.96	Danian	2v, 1c	x		0.12	-4.99
S 176	12.03	Danian	4v	x		0.08	-4.16
S 178	12.13	Danian	3c	x		0.35	-5.72
S 180	12.19	Danian	2c	x		0.47	-4.48
S 181	12.24	Danian	1c, 1v	x		0.38	-3.86
S 186	12.61	Danian	2v			-1.02	-3.48
S 189	12.86	Danian	2v			-1.70	-2.96
S 192	13.01	Danian	4v			-0.11	-4.57
S 193	13.08	Danian	1v, 1c	x		0.37	-4.23
S 195	13.40	Danian	2c	x		-0.48	-5.42
S 196	14.44	Danian	1v, 1c	x		0.71	-3.86
S 199	16.23	Danian	2v			0.87	-4.99
<i>Cytherella piacabucensis</i> Neufville, 1973							
C 135	9.86	Danian	2c	x		0.72	-4.91
C 160	10.79	Danian	2v			1.57	-5.32
C 164	10.96	Danian	2v		Oxidation	1.01	-5.25
C 172	11.64	Danian	2v		Oxidation	1.29	-5.26
C 175	11.96	Danian	2v, 1c	x		0.71	-5.82
C 178	12.13	Danian	2v, 1c	x		0.42	-5.67
C 180	12.19	Danian	2c	x		0.94	-5.12
C 181	12.24	Danian	2c	x		0.98	-5.40
C 184	12.39	Danian	2c	x		0.41	-5.00
C 186	12.61	Danian	2v			0.86	-4.23

(continued on next page)

Table 1 (continued)

Sample number	Interval (m) base to top	Chronostratigraphy/ chrono-stratigraphy	Number of valves (v)/carapaces (c)	Possible occurrence of inner cement	Rare alteration	VPDB (‰)	VPDB (‰)
						$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
C 189	12.86	Danian	2v			0.65	−4.09
C 193	13.08	Danian	2v, 1c	x		1.24	−4.54
C 196	14.44	Danian	2c	x		1.12	−4.78
C 199	16.23	Danian	2v, 1c	x		1.55	−3.26
C 201	17.38	Danian	3v			1.18	−3.62

reworked specimens occurring in the lowermost Danian record (Fig. 2). Reworked ostracodes are recognized by their isolated occurrence and poor to moderate preservation, thus being characterized by grain-encrusted carapaces with imperfect outline. On the other hand, *Cytheropteron brasiliensis* Fauth et al., 2005 and *Neonesidea* sp. 1 are the only species that clearly survived the K-Pg boundary event, as recorded in the Poty quarry section (Fig. 2). The first one occurs throughout the section, although is more abundant in the upper part of the quarry. *Neonesidea* sp. 1 is rare and occurs scattered along the entire section. These species seem to have survived due to the better adaptation to stress conditions. Among all the recorded species, *Cytherella* cf. *ovoidea* and *Protobuntonia glabra* were selected for stable isotope analyses due to their abundance in the uppermost Maastrichtian of the Poty quarry. These species occur in oceanic environments, and are characterized by the predominance of unornamented carapaces with ocular tubercles ranging from absent to frequent, indicating that they lived in calm waters, below the wave base, with limited luminosity.

The base of the Danian is marked by the first occurrences of the ostracode species *Soudanella laciniosa* Apostolescu, 1961 and *Cytherella piacabucensis*, Neufville, 1973, both occurring up to the top of the section. The base of the Danian is placed 14 cm below the boundary between the Gramame and Maria Farinha formations as defined by foraminifera (Koutsoukos, 1996b, 1998, 2005), paly-nomorphs and dinoflagellates (Regali, 1994; Albertão et al., 1994; Sarkis, 2002) and calcareous nannofossils (Grassi, 2000; Lima, 2002). The interval between the Maastrichtian-Danian transition and the contact between the Gramame and Maria Farinha formations is characterized by a major change in the ostracode assemblages. The most common species are *Cytheropteron brasiliensis* Fauth et al., 2005, *Neonesidea* sp. 1 of Fauth et al., 2005, *Soudanella laciniosa* Apostolescu, 1961 and *Cytherella piacabucensis*, Neufville, 1973, among several newly evolved others (Fig. 2).

Ostracodes abundance and diversity increased in the Danian (23 species) during which *Soudanella laciniosa* Apostolescu, 1961, *Cytherella piacabucensis*, Neufville, 1973, *Paracosta barri* (Bold, 1961), *Paracosta* sp. 1 of Fauth et al., 2005, *Bythoceratina incurvata*, Bertels, 1973, *Paracypris jonesi* Bonnema, 1941 and *Paracypris pernambucensis* Fauth et al., 2005 dominate the assemblages (Fig. 2). *Soudanella laciniosa* and *Cytherella piacabucensis* were selected for stable isotope analyses since they occur throughout the Danian in the Poty quarry. These species are usually found in middle to outer neritic paleoenvironments, and exhibit ornamented carapaces and frequent ocular tubercles, thus suggesting high energy conditions in the euphotic zone.

Ostracode ontogenetic composition can be used to infer depositional energy (e.g., Whatley 1983a, 1983b, 1988; Harten van, 1986; Brouwers, 1988; Whatley and Boomer, 1995). According to Brouwers (1988), the relative proportion of adult and juvenile valves results into distinct proportion of grain sizes, which respond differently to sedimentary processes. Brouwers (1988) postulated that moderate to low energy environments contain an ostracode assemblage composed of adults and all juvenile instars (low adult:juvenile ratio or low A:J ratio). This type of assemblage is

common on the bottom of lacustrine and deep sea environments not exposed to strong currents. On the other hand, high energy ostracode assemblages are composed by adult forms and by the largest juvenile instars (high A:J ratio) due to action of strong currents that easily remove the small juvenile forms. This type of assemblage is common in shallow, open marine settings (e.g., Whatley, 1983a, 1983b, 1988; Brouwers, 1988; Harten van, 1986).

The ostracode assemblages of the Poty quarry are dominated by juvenile instars and have A:J ratios ranging from 4:1 to 1:4 (Fig. 3). At the base of the section this ratio varies between 2:1 and 1:1, i.e., a slightly higher number of adults. About 2 m below the K-Pg boundary the juvenile forms surpass the adult ones. The highest A:J ratio occurs at the base of the fining-upward, calcirudite to calcarenite bed situated 14 cm above the K-Pg boundary. Upwards this ratio gradually decreases along the distance of two meters. In the uppermost portion of the section, the A:J ratio ranges between 1:1 and 1:3, hence indicating a return to the moderate to low energy conditions.

The *Cytherella* genus, abundant in almost all samples from the Poty quarry, includes five identified species: *Cytherella piacabucensis*, *Cytherella* cf. *ovoidea*, *Cytherella* sp. 1, *Cytherella* sp. 2 and *Cytherella* sp. 3 (Fauth et al., 2005).

3. Material and methods

The study was carried out on ostracode specimens from 202 samples collected along an 18 m thick section exposed in the Poty quarry (Fauth et al., 2005). Among these samples, fifty-nine were taken from the quarry itself, whereas the remaining 143 samples were collected along a 7.2 m cored interval that contains the K-Pg boundary. Samples were taken in 1–3 cm intervals along 1 m section containing the K-Pg boundary, and in 10–20 cm intervals along other parts of the core. The distribution and abundance of ostracods for each studied sample is shown in Fig. 2.

Samples were processed with a 20% solution of hydrogen peroxide. Ostracodes were handpicked from 134 samples and then screened, cleaned in an ultrasound bath, dried, and photographed with a Scanning Electronic Microscope (SEM). For the stable isotope analyses, non-recrystallized and well-preserved specimens of four mono-specific groups were selected: two species collected between the base of the succession and the K-Pg boundary; and two other between this boundary and the top of the succession. Specimens from the uppermost Maastrichtian succession include 25 samples of *Protobuntonia glabra* Fauth et al., 2005 and 24 samples of *Cytherella* cf. *ovoidea* Alexander, 1929 species (upper bathyal paleoenvironment), whereas from the Danian part include 19 samples of *Soudanella laciniosa* Apostolescu, 1961 and 16 samples of *Cytherella piacabucensis* Neufville, 1973 (neritic paleoenvironment).

Stable isotope analyses were carried out in the Geochronos Laboratory of the University of Brasília, Brazil. For each analysis, ~200 µg (micrograms) of valves were placed in glass vial that were subsequently flushed with He at 72 °C. After flushing, the samples were attacked with concentrated phosphoric acid, and the CO₂ released was analyzed for carbon and oxygen isotopes ($\delta^{13}\text{C}$ and

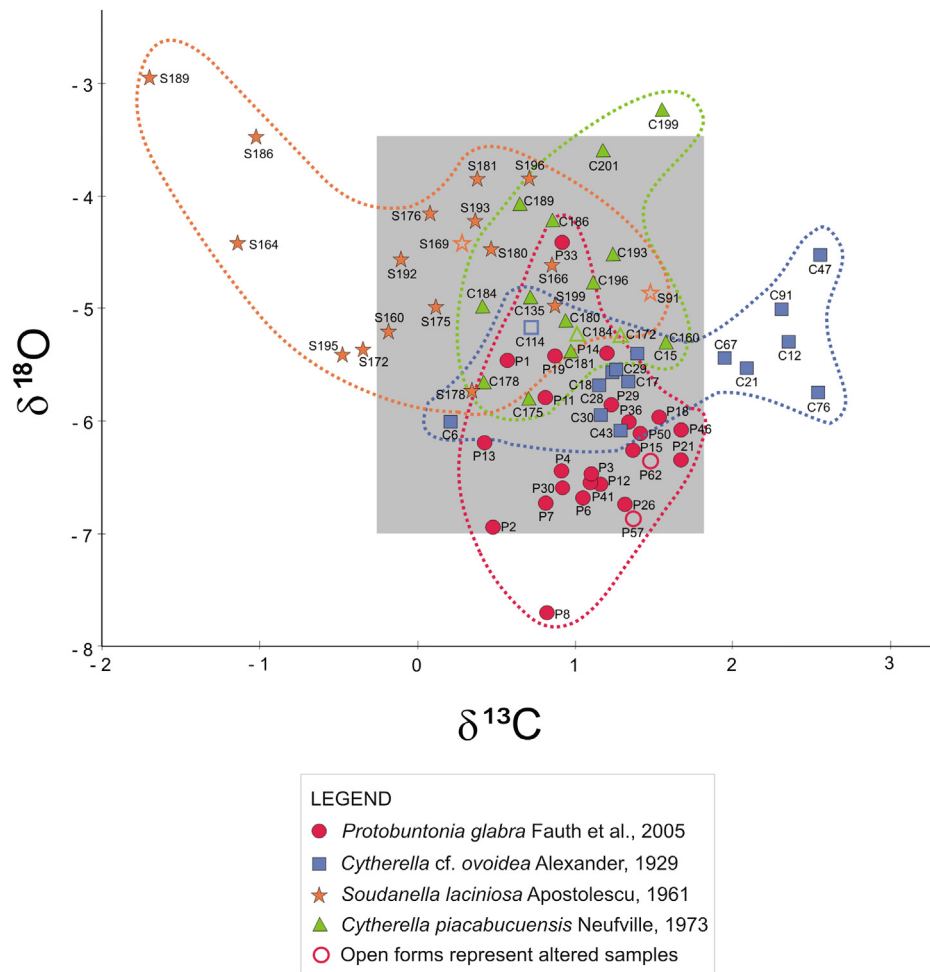


Fig. 4. Cross-plot of $\delta^{13}\text{C}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ compositions of ostracode carapaces of the Poty quarry.

$\delta^{18}\text{O}$) using a Gas Bench II system connected to Delta V Plus IRMS. Analyses of standard NBS 18 during the period of this study yield an average value of -5.1‰ for $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ and -23.1‰ for $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$.

4. Stable isotope results

Table 1 presents the results of 84 oxygen and carbon isotopic analyses. These results are based on four series of mono-specific valves and carapaces sampled along the entire succession exposed in the Poty quarry. In spite of the localized presence of beds partially replaced by phosphate at base of the Maria Farinha Formation, possible alterations of the original isotopic composition of the carapaces due to diagenetic processes are restricted to incipient dolomitization that have been described in the Gramame Formation (Lima, 2002). According to Albertão (1993), the Poty section presents phosphatization, oxidation, glauconitization and recrystallization processes (Fig. 2). Fig. 3 plots the isotopic composition for the carapaces and shows that most samples have $\delta^{13}\text{C}$ values ranging from -4‰ to 1.8‰ , and $\delta^{18}\text{O}$ values ranging from -7‰ to -3.5‰ .

The isotopic compositions of the four analyzed series were plotted in one single scattergram, like those presented by Tütken et al. (2006) and Arp and Mennerich (2008). This approach allowed the visualization of all results in a single curve, therefore bringing into light possible influence of divergent vital effects among the species. According to Grafenstein von et al. (1999),

diverse isotopic results among species recovered from the same sample may reflect either their different vital effect or recrystallization processes. Trending curves of each analyzed species were produced using a moving average technique calculated at fixed interval (every two samples). This approach highlights trends and oscillations along each data series because it smoothes the effects of sampling errors and vital effect variations among the samples (Fig. 3). The behavior of the excursions of the four analyzed series was then used to draw a trend curve that best represents the isotopic composition of ostracode carapaces across the Poty quarry succession.

5. Discussion

Oxygen and carbon isotopic composition of ostracode carapaces is an important tool to recognize paleoceanographic and paleo-environmental changes. Ostracode carapaces are formed in equilibrium with the seawater composition and, therefore, can be used to recover seawater isotopic composition during the ostracodes lifetime. Recent studies have proven the suitability of this microfossil group to address paleoenvironmental conditions based on isotope geochemistry (e.g., Holmes, 1996; Schudack, 1999; Boomer et al., 2000, 2005; Mischke et al., 2002; Janz and Vennemann, 2005; Williams et al., 2006; Bornemann et al., 2007; Arp and Mennerich, 2008). On the other hand, Mazzini (2005) suggests that ostracodes have a small geochemical deviation from the host water.

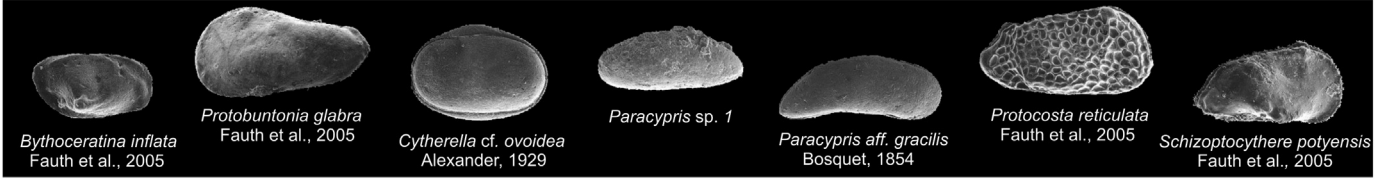
UPPERMOST MAASTRICHTIAN	
Upper Bathyal	
Ostracodes	
<p>Dominant forms: <i>Cytherella</i> cf. <i>ovoidea</i> Alexander, 1929; <i>Schizocythere potyensis</i> Fauth et al., 2005; <i>Protobuntonia glabra</i> Fauth et al., 2005; <i>Paracosta reticulata</i> Fauth et al., 2005.</p>	
<p>Subsidiary forms: <i>Cytherella</i> sp. 2, <i>Paracosta</i> sp. 3; <i>Paracosta</i> sp. 2; <i>Cytheropteron brasiliensis</i> Fauth et al., 2005; <i>Paracypris</i> sp. 1; <i>Paracypris</i> aff. <i>gracilis</i> (Bosquet, 1854); <i>Neonesidea</i> sp. 1; <i>Bythocypris</i> sp. 1; <i>Bythoceratina inflata</i> Fauth et al., 2005.</p>	
<p>Faunal characteristics:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Ocular tubercles are absent or weak, except in <i>Schizoptocythere potyensis</i> Fauth et al., 2005, where they are prominent; - Assemblage is dominated by species with smooth carapaces; - Species with robust carapaces predominate. 	
	
Benthic Foraminifera	
<p>Dominant forms: <i>Coryphostoma midwayensis</i>, <i>Cibicides hedbergi</i>, <i>Pyramidina rudita</i>, <i>Neoflabelina pilulifera</i>, <i>N. rugosa</i>, <i>Vaginulinopsis midwayana</i>, <i>Orthokarstenia whitei</i> and <i>Siphogenerinoides bramlettei</i>.</p>	
<p>Subsidiary forms: <i>Gaudryina laevigata</i>, <i>G. pyramidata</i>, <i>Dorothia bulleta</i>.</p>	
<p>Faunal characteristics: Commonly represented by complex assemblages of mixed trophic structure, with well-diversified infaunal detritivores and subordinate numbers of epifaunal/shallow infaunal morphotypes.</p>	

Fig. 5. Inferred paleoenvironmental conditions in the latest Maastrichtian based on the benthic foraminifera and ostracode assemblages (modified after Koutsoukos, 1995, Fauth and Koutsoukos, 2002, and Fauth et al., 2005).

Temperature plays a major role on controlling the oxygen isotopic fractionation between seawater and carbonates (e.g., Urey, 1947; McCrea, 1950; Epstein et al., 1951; Epstein and Mayeda, 1953; Emiliani, 1955, 1966), including ostracode valves (e.g., Durazzi, 1977; Boersma and Shackleton, 1976; Chivas et al., 1983; De Deckker et al., 1988). During glaciations evaporation gradually removes an increasing amount of the lightest oxygen isotope (^{16}O) from the seawater to icecaps. Therefore an increasingly ^{18}O richer seawater is produced (positive trending curve). Conversely, during deglaciation episodes oxygen lightest isotope is increasingly added to the ocean resulting in a decreasing $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio (negative trending curve).

In the Poty quarry succession, the oxygen isotopic composition (relative to the VPDB standard) of ostracode shells present a total range of 4.74‰, varying from -7.70‰ to -2.96‰ (Table 1). In the Maastrichtian beds, *Protobuntonia glabra* presents the largest $\delta^{18}\text{O}$ range and negative values (-7.70‰ to -4.42‰). *Cytherella* cf. *ovoidea* displays $\delta^{18}\text{O}$ values ranging from -6.09‰ to -4.52‰ . In the Danian strata, *Soudanella laciniosa* presents $\delta^{18}\text{O}$ values between -5.72‰ and -2.96‰ , whereas *Cytherella piacabucensis* ranges from -7.44‰ to -3.26‰ .

The carbon isotopic composition of the ostracode valves and carapaces has the same isotopic composition of the inorganic carbon dissolved in seawater (Arp and Mennerich, 2008). The positive excursions of $\delta^{13}\text{C}$ in open sea deposits are usually assigned to peaks of productivity in the superficial seawater (Ito et al., 2003) and high

productivity in the bottom seawater (or upwelling). On the contrary, negative excursions of the $\delta^{13}\text{C}$ are normally ascribed to restricted seawater circulation (Patterson and Walter, 1994) and increasing on organic matter content in the bottom sediments. Fresh water influence is supposed whenever $\delta^{13}\text{C}$ values range around -8 to -7‰ (Janz and Vennemann, 2005; Tütken et al., 2006).

In the Poty succession, the average carbon isotopic composition for all samples is -5.4‰ . It is also clear that samples from the uppermost Maastrichtian present a very narrow variation range for both $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values (Fig. 3), thus reflecting stable environmental conditions. In contrast, large isotopic variations are observed near the K-Pg boundary. For instance, *Protobuntonia glabra* presents a smaller range in the uppermost Maastrichtian (close to 0.8‰). Both this species and *Cytherella* cf. *ovoidea* have a wider isotopic range near the K-Pg boundary. In contrast, within the Danian, there is a large variation of both $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ across all the studied succession. For instance, *Soudanella laciniosa* display the more negative $\delta^{13}\text{C}$ results (-1.7‰ to 1.48‰) while *Cytherella piacabucensis* ranges from 0.02‰ to 1.57‰.

The observed variations in the isotopic composition across the succession can be related either to environmental fluctuations or diagenetic effects (Zachos et al., 1989). Diagenesis seems not have affected the isotopic composition of the studied carapaces. However, there may have been a homogenization of the isotopic values on a small scale. As observed near the K-Pg boundary the isotopic compositions of the carapaces are quite variable even within a few


DANIAN	
Middle-Deep Neritic	
Ostracodes	
<p>Dominant forms: <i>Soudanella laciniosa</i> Apostolescu, 1961; <i>Paracosta barri</i> (Bold, 1960); <i>Cytherella piacabucuensis</i> Neufville, 1973.</p>	
<p>Subsidiary forms: <i>Cytheropteron brasiliensis</i> Fauth et al., 2005; <i>Neonesidea</i> sp. 1; <i>Bythocypris</i> sp. 3; <i>Cytherella</i> sp. 1; <i>Paracosta</i> sp.; <i>Bythoceratina incurvata</i> Fauth et al., 2005; <i>Cytheropteron</i> sp. 1; <i>Paracypris jonesi</i> Bonnema, 1941; <i>Paracosta pernambucensis</i> Fauth et al., 2005; <i>Bythocypris</i> sp. 3; <i>Paracosta recifensis</i> Fauth et al., 2005; <i>Loxoxoncha mariafarinhensis</i> Fauth et al., 2005; <i>Langiella reymenti</i> (Neufville, 1973); <i>Neonesidea</i> sp. 2; <i>Paracypris</i> sp. 2.</p>	
<p>Faunal characteristics:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Higher abundance and diversity; - Ocular tubercles more frequent, occasionally prominent; - Species with ornamented carapaces predominate. 	
	
Benthic Foraminifera	
<p>Dominant forms: <i>Allomorphina paleocenica</i>, <i>Nonionella ovata</i>, <i>N. soldadoensis</i>, <i>Tappanina praeacuta</i>, <i>A. umbonifera</i>, <i>A. welleri</i>, <i>Valvulineria scrobiculata</i>, <i>Alabama midwayensis</i>, <i>Gavelinella coonensis</i> and <i>Cibicidoides alleni</i>.</p>	
<p>Faunal characteristics: Non-specialized assemblages, dominated by epifaunal/shallow infaunal morphotypes, with an active herbivorous/detritivorous feeding strategy (<i>Anomalinoidea</i>, <i>Alabama</i>, <i>Cibicidoides</i>, <i>Pulsiphonina</i>, <i>Valvulineria</i>).</p>	

Fig. 6. Inferred paleoenvironmental conditions in the Danian based on the benthic foraminifera and ostracode assemblages (modified after Koutsoukos, 1995, Fauth and Koutsoukos, 2002, and Fauth et al., 2005).

centimeters from each other, thus suggesting that the primary isotopic values are still preserved. We argue that these isotopic variations are likely related to changes in environmental conditions, such as input of transitional or freshwaters within the basin or temperature fluctuations. Fig. 4 shows that these environmental changes became more important at the end Maastrichtian, slightly before the K-Pg transition that marks the main peak of extinction. For instance, the open circles shown in Fig. 4 represent those samples that preceded the environmental variations observed near the K-Pg boundary.

Fig. 4 also demonstrates significant isotopic differences among the analyzed species. Carapaces of *Protobuntonia glabra* and *Cytherella* cf. *ovoidea*, found within the Maastrichtian part of the section, present lower $\delta^{18}\text{O}$ values than those of *Soudanella laciniosa* and *Cytherella piacabucuensis*, which are found within the Danian. Although part of these differences are probably related to interspecific oxygen isotopic fractionation among these species, we argue that most of this variation is related to environmental changes such as fluctuations in salinity, temperature and input of continental freshwaters (Mabessone, 1994; Nascimento-Silva et al., 2011). Fresh water input may also explain the low $\delta^{13}\text{C}$ values observed in 3 samples of *Soudanella laciniosa* and which marks the main negative peak observed across the section (Fig. 3).

5.1. Paleocology and isotopic changes

Paleocology and isotope geochemistry of ostracodes from the K-Pg boundary of the Poty quarry indicate that they lived in an open carbonate shelf of a normal marine environment. From the base to

the top of the uppermost Maastrichtian succession an initially abundant and highly diverse ostracode fauna decreases drastically near the K-Pg boundary (Fig. 2).

The Maastrichtian ostracodes display smooth to slender carapace ornamentation and ocular tubercles ranging from absent to frequent. Autochthonous benthic foraminifera from the uppermost Maastrichtian (*Plummerita hantkeninoides* Zone) indicate an upper bathyal to upper bathyal/deep neritic setting (Koutsoukos, 2005) (Fig. 5). On the other hand, the Danian ostracodes are usually characterized by prominent ocular tubercles, typical of the photic zone, sometimes displaying strongly ornamented carapaces. Autochthonous benthic foraminifera from the Danian claystone/marlstone beds situated above the calcirudite/calcareenite bed indicate a middle to deep neritic depositional setting (Koutsoukos, 1996b, 2005) (Fig. 6).

Near the K-Pg boundary there is a reduction in ostracode abundance and species diversity, then dominated by species of the genus *Cytherella*. This interval presents poorly preserved, low diversity and scarce foraminifers and calcareous nanofossils (e.g., Albertão et al., 1994; Koutsoukos, 1995, 1996a, 1996b, 1998; Stinnesbeck and Keller, 1995; Grassi, 2000; Lima, 2002).

The A:J ratio indicates a high energy depositional environment for the calcirudite/calcareenite bed. This bed occurs a few centimeters above the K-Pg boundary (Fig. 3) and has been interpreted as a probable tsunamite related to a bolide impact during the earliest Danian (Albertão, 1993; Albertão et al., 1994; Koutsoukos, 1998). The strata exposed in the upper part of the quarry indicate a return to normal conditions, i.e., a moderate to low energy depositional setting.

TOC results presented by [Albertão \(1993\)](#) vary between 0.012–0.95% along the succession. Assuming as large TOC content those that exceed 0.6%, five peaks can be identified at 60, 71, 143, 185 and 430 cm above the K-Pg boundary. Large TOC contents suggest poor oxygenation intervals and consequent organic matter preservation. Iridium concentration obtained from whole rock analyses ([Albertão, 1993](#)) evidence a small anomaly on the upper part of a claystone/marlstone layer located 68 cm above the K-Pg boundary. This iridium anomaly coincides with the first TOC peaks. TOC and $\delta^{13}\text{C}$ peaks present a subtle correlation.

The $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ trend curves of the ostracode carapaces define five isotopic stages across the succession as shown in [Fig. 3](#). The lower stage (S1), placed at the base of the succession, shows intercalation of carbonate mudstones and marlstones and register warm bottom seawaters with usual productivity. The analysis of the A:J ratio of ostracodes indicates oscillations from high to low energy depositional conditions ([Fig. 3](#)).

Stage S2 begins at the end Maastrichtian. In this interval, isotope geochemistry of ostracode carapaces suggests environmental instabilities characterized by temperature and salinity variations or even the input of fresh water and sea-level fluctuations. [Zachos et al. \(1989\)](#) studied the geochemistry of planktonic and benthic records in the K-Pg boundary and concluded that the increase in $\delta^{13}\text{C}$ before the boundary probably indicates a change in the oceanic total dissolved carbon reservoir. These changes were related to increasing organic-carbon burial on continental margins (or decreased carbon fluxes from weathering) during the latest Cretaceous transgression that were accompanied by rising in productivity and cooling of bottom waters. This interval is characterized by moderate diversity of ostracode assemblages and the disappearance of most species. Ostracode carapaces suggest moderate to low energy depositional setting and the content of total organic carbon is always low and does not reach more than 0.2% ([Fig. 3](#)).

The S3 stage records the huge environmental crisis related to the K-Pg boundary. If compared to previous seawater temperatures, the larger $\delta^{18}\text{O}$ positive values near the K-Pg boundary suggest cooler seawaters. By the end of the Maastrichtian, larger $\delta^{13}\text{C}$ positive excursions suggest an increase on primary productivity, or even upwelling, as the lighter carbon isotope should then be largely trapped in the CO_2 due to the intense biological activity ([Armstrong and Brasier, 2005](#)). A productivity decline starts at the K-Pg boundary and is associated with larger $\delta^{13}\text{C}$ negative peaks in the Danian. These negative excursions have been attributed either to stressing episodes and decrease in productivity, thus diminishing ^{12}C consumption by photosynthesis ([Armstrong and Brasier, 2005](#); [Boersma and Shackleton, 1976](#); [Zachos et al., 1989](#)), or to an increase on organic matter preservation, as the presence of dead organisms in the seawater tends to liberate ^{12}C -rich CO_2 . Whatever the causes, this environmental change resulted in a crisis characterized by a major extinction event that was followed by the appearance of several ostracodes genera in the earliest Danian. At that time, both seawater temperature and productivity suddenly dropped, suggesting episodes of upwelling. At the start of this stage, a low energy setting is pointed by the presence of a thin claystone layer. Ostracodes diversity is low and dominated by the *Cytherella* genus.

The S4 isotopic stage registers a new episode of unsteady environmental conditions with temperature changes and low productivity. The bottom seawater remains cool whereas productivity is kept low in a moderate to low energy depositional environment favorable to organic matter preservation. This is also attested by the coeval TOC peak registered by the end of this isotopic stage. According to [Mabessone \(1994\)](#), the sedimentary rocks of the Maria Farinha Formation were deposited between a marine and littoral (coastal?) environment, with high energy shallow

waters under regressive conditions, and low energy conditions in the tidal flats. [Nascimento-Silva et al. \(2011\)](#) also report the input of siliciclastic sediments during the Maria Farinha Formation deposition. Throughout this interval, ostracodes diversity was unsteady.

In the upper interval (stage S5), the environmental conditions evolved to mild seawater temperatures and normal productivity conditions. The intercalation of claystones/marlstones and limestones ([Fig. 3](#)) registers moderate depositional energy, mild seawater temperatures and productivity almost back to normal. A decrease on ostracodes diversity coincides with a new TOC peak, indicating appropriate conditions for organic matter preservation. Unfortunately, no isotopic analyses of ostracodes specimens were performed with material sampled near the TOC peak.

From the integration of the four specific isotopic analyses it was possible to draw a single, general curve for the Poty quarry. Diagenesis is supposed to have played a minor role due to the use of well-preserved specimens for the isotopic analysis ([Marshall, 1992](#); [Armstrong and Brasier, 2005](#)). The common lack of single valves made necessary to perform the isotopic analysis of entire carapaces, which present internal cements that can produce similar results to those of the host limestone matrix. The oxygen isotopes general trending curve suggests that the warm bottom seawaters of the uppermost Maastrichtian became cooler near the K-Pg boundary and remained cooling during the Danian. The carbon isotopes general trend curve indicates high productivity by the end of the Maastrichtian, an abrupt fall just after the K-Pg boundary and the return to steady conditions during the Danian ([Fig. 3](#)).

The isotopic data obtained from the ostracodes produced trending curves similar to those presented by [Menor et al. \(1997\)](#), [Neumann et al. \(2009\)](#) and [Nascimento-Silva et al. \(2011\)](#) with isotopic data from the Poty quarry, but from the analysis of whole rock samples. [Neumann et al. \(2009\)](#) and [Nascimento-Silva et al. \(2011\)](#) also identified changes in the isotopic composition before the K-Pg boundary. The isotopic data herein presented are also comparable to those obtained from the analyses of foraminifera tests sampled in several areas around the world, including the South Atlantic ([Li and Keller, 1998](#)), Tunisia ([Stüben et al., 2002](#)), Mexico ([Stüben et al., 2005](#)) and Denmark ([Hart et al., 2005](#)). All these papers show evident perturbations on the carbon and oxygen cycles deduced from the $\delta^{13}\text{C}$ negative and $\delta^{18}\text{O}$ positive anomalies.

6. Concluding remarks

The K-Pg boundary in the Poty quarry, northeastern Brazil, records a large environmental crisis when many species of ostracodes disappeared, and a recovery interval in the Early Danian when several other newly evolved species appeared. Ostracodes paleoecology suggests a normal, open marine shelf along the entire studied succession.

By the uppermost Maastrichtian, ostracodes display ocular tubercles ranging from absent to frequent as well as mainly robust, smooth carapaces. This interval yields benthic foraminifera typical of the upper bathyal settings ([Fig. 5](#)). On the other hand, the Danian ostracodes of the Poty quarry are abundant and diverse, with the specimens usually displaying a prominent ocular tubercle in addition to well-ornamented carapaces. The benthic foraminiferal assemblage is typical of middle to deep neritic paleoenvironments ([Fig. 6](#)).

The isotopic analysis of the carapaces belonging to four ostracode species allowed associating the K-Pg boundary at the Poty quarry with a $\delta^{18}\text{O}$ positive and a $\delta^{13}\text{C}$ negative excursion, indicating the cooling of the bottom seawater as well as a fall of primary productivity, respectively. Isotopic data allowed to differentiate 5 isotopic stages along the succession exposed in the Poty quarry. The succession initiates with stable environmental

conditions (stage S1) that last up to the beginning of the S2 isotopic stage, when environmental instabilities appear to have slightly predated the K-Pg boundary. Following the transition, the environmental crises continue up to the S4 stage, in which negative $\delta^{13}\text{C}$ excursions are associated to terrigenous and organic matter input into the basin. More stable environmental conditions returns only in the S5 stage.

General trend lines for the studied succession were elaborated from the integration of the isotopic results of the four analyzed ostracodes species. The oxygen isotopes curve indicates warm bottom seawaters during the latest Maastrichtian. Near the K-Pg boundary the bottom seawater temperatures became milder and keeps cooling during the Danian. The carbon isotopes excursion suggests high productivity by the end of the Maastrichtian, a sudden fall on productivity just after the K-Pg boundary and a return to equilibrium conditions along the Danian (Fig. 3).

Acknowledgments

The authors thank Gilberto Albertão (Petrobras), who provided the studied samples as well as very useful debates on the results. We are also grateful to Luís Mancini (UnB), who supervised the isotopic analysis. The second author shows his appreciation to DAAD (Deutscher Akademischer Austausch Dienst) for granting him a research fellowship.

References

- Albertão, G.A., 1993. Abordagem interdisciplinar e epistemológica sobre as evidências do limite Cretáceo-Terciário, com base em leituras efetuadas no registro sedimentar das bacias da costa leste brasileira. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Brazil. Master's Thesis, 255 p.
- Albertão, G.A., Martins, P.P., Jr., 1996. A possible tsunami deposit at the Cretaceous-Tertiary Boundary in Pernambuco, Northeastern Brazil. *Sedimentary Geology* 104, 189–201.
- Albertão, G.A., Koutsoukos, E.A.M., Regali, M.P.S., Martins, P.P., Jr., 1993. O registro micropaleontológico com base em foraminíferos no limite Cretáceo-Terciário na Bacia de Pernambuco, Nordeste do Brasil. In: Congr. Brasil. Paleontologia – Simp. Micropaleontologia, 13, São Leopoldo, Bol. Resumos Expandidos, 54–54.
- Albertão, G.A., Koutsoukos, E.A.M., Regali, M.P.S., Attrep, M., Jr., Martins, P.P., Jr., 1994. The Cretaceous-Tertiary boundary in southern low-latitude regions: preliminary study in Pernambuco, northeastern Brazil. *Research Terra Nova* 6, 366–375.
- Alvarez, L.W., 1987. Mass extinctions caused by large bolide impacts. *Physics Today* 40, 24–33.
- Alvarez, L.W., Alvarez, W., Asaro, F., Michel, H.V., 1980. Extraterrestrial cause for the Cretaceous-Tertiary extinction. *Science* 208, 1095–1108.
- Archibald, J.D., Clemens, W.A., Padian, K., Rowe, T., MacLeod, N., Barrett, P.M., Gale, A., Holroyd, P., Sues, H.D., Arens, N.C., Horne, J.R., Wilson, G.P., Goodwin, M.B., Brochu, C.A., Lofgren, D.L., Hurlbert, S.H., Hartman, J.H., Eberth, D.A., Wignall, P.B., Currie, P.J., Weil, A., Prasad, G.V.R., Dingus, L., Courtillot, V., Milner, A., Milner, A., Bajpai, S., Ward, D.J., Sahni, A., 2010. Cretaceous extinction: Multiple causes. *Science* 328 (5981), 973–973.
- Armstrong, H.A., Brasier, M.D., 2005. Microfossil, stable isotopes and ocean-atmosphere history. In: Armstrong, H.A., Brasier, M.D. (Eds.), *Microfossils*, Second ed. Blackwell Publishing, USA. Chapter 4, pp. 25–34.
- Arp, G., Mennerich, C., 2008. Ostracodes assemblages, palaeoenvironment and cyclicity of Purbeck-type sediments of the Munder Formation (Lower Cretaceous, Hils Syncline, N-Germany). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 264, 230–249.
- Ashraf, A.R., Stinnesbeck, W., 1988. Pollen and spores in der Kreide-Tertiärgrenze in Pernambuco, NE Brasilien. *Palaeontographica* 208B, 39–51.
- Barbosa, J.A., Lima Filho, M., 2005. Os Domínios da Bacia Paraíba. In: 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo de Gás. Salvador – BA. CD, 6 p.
- Barbosa, J.A., Neumann, V.H., Lima Filho, M., Souza, E.M., Moraes, M.A., 2007. Estratigrafia da Faixa Costeira Recife-Natal (Bacia da Paraíba e Plataforma de Natal), NE Brasil. In: *Estudos geológicos* 17(2). UFPE, Recife, pp. 3–30.
- Boersma, A., Shackleton, N.J., 1976. Paleogene isotopic paleoceanography. *Abstracts Geological Society of America* 8, 784–785.
- Boomer, I., Aladin, N., Plotnikov, I., Whatley, R., 2000. The palaeolimnology of the Aral Sea: a review. *Quaternary Science Reviews* 19, 1259–1278.
- Boomer, I., Grafenstein von, U., Guichard, F., Bieda, S., 2005. Modern and Holocene sublittoral ostracode assemblages (Crustacea) from the Caspian Sea: A unique brackish, deep-water environment. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 225, 173–186.
- Bornemann, A., Itterbeek van, J., Schulte, P., Steurbaut, E., Speijer, R.P., 2007. Stable isotope signature ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) of marine ostracodes from the Danian/Selandian boundary (Paleocene, Tunisia). *Geophysical Research Abstracts* 9, 78.
- Brouwers, E.M., 1988. Sediment transport detected from the analysis of ostracod population structure; an example from the Alaskan continental shelf. In: De Deckker, P., Colin, J.-P., Peypouquet, J.P. (Eds.), *Ostracoda in the Earth Sciences*. Elsevier, Amsterdam, pp. 231–244.
- Chivas, A.R., De Deckker, P., Shelley, J.M., 1983. Magnesium, Strontium and Barium partitioning in nonmarine ostracod shells and their use in paleoenvironmental reconstructions – a preliminary study. In: Maddocks, R.F. (Ed.), *Applications of Ostracoda*. University of Houston, pp. 238–249.
- Courtillot, V.E., Jaeger, J.J., Yang, Z., Feraud, G., Hofman, C., 1996. The influence of continental flood basalts on mass extinctions: where do we stand?. *Special Paper Geological Society of America* 307, 513–526.
- Crowley, T.J., North, G.R., 1991. *Paleoclimatology*. Oxford University Press, 339 p.
- De Deckker, P., Chivas, A.R., Shelley, J.M.G., Torgersen, T., 1988. Ostracod shell chemistry: a new palaeoenvironmental indicator applied to a regressive/transgressive record from the Gulf of Carpentaria, Australia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 66, 231–241.
- Durazzi, J.T., 1977. Stable Isotope in the Ostracod Shell: A Preliminary Study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41, 1168–1170.
- El Gadi, M.S.M., Brookfield, M.E., 1999. Open carbonate ramp facies, microfacies and palaeoenvironments of the Gramame Formation (Maastrichtian), Pernambuco-Paraíba Basin, Northeastern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 12, 411–433.
- Emiliani, C., 1955. Pleistocene temperatures. *Journal of Geology* 63, 538–578.
- Emiliani, C., 1966. Isotopic paleotemperatures. *Science* 154, 851–857.
- Epstein, S., Mayeda, T., 1953. Variation of ^{18}O content of waters from natural sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 4, 213–224.
- Epstein, S., Buchsbaum, R., Lowenstam, H., Urey, H.C., 1951. Carbonate-Water Isotopic Temperature Scale. *Bulletins. Geological Society of America* 62, 417–426.
- Fauth, G., Koutsoukos, E.A.M., 2002. Inferências paleoecológicas a partir de associações de ostracodes marinhos do Maastrichtiano e Daniano na Bacia Pernambuco-Paraíba. In: Boletim 6º Simpósio sobre o Cretáceo do Brasil e 2º Simposio sobre el Cretácico de América del Sur. UNESP, Rio Claro/SP, pp. 261–265.
- Fauth, G., Colin, J.-P., Koutsoukos, E.A.M., Bengtson, P., 2005. Cretaceous/Tertiary boundary ostracodes from the Poty Quarry, Pernambuco, northeastern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 19, 285–305.
- Ferreira, V.P., Sial, A.N., Chaves, N.S., Brasilino, R.G., 1994. Isótopos de carbono e oxigênio em sedimentos cretácicos, terciários e quaternários do nordeste do Brasil. In: 38º Congresso Brasileiro de Geologia – Balneário Camboriú – SC, pp. 290–291.
- Gertsch, B., Keller, G., Adatte, T., Berner, Z., 2013. The Cretaceous-Tertiary boundary (KTb) transition in NE Brazil. *Journal of Geological Society* 170, 249–262.
- Grafenstein von, U., Erlernkeuser, H., Trinborn, P., 1999. Oxygen and carbon isotopes in modern fresh-water ostracod valves: assessing vital offsets and autecological effects of interest for palaeoclimate studies. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 148, 133–152.
- Grassi, A.A., 2000. O limite Cretáceo-Terciário nas Bacias Pernambuco-Paraíba e Campo: Um estudo multidisciplinar com ênfase na bioestratigrafia de nanofósseis calcários. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brazil. Master's Thesis (Unpublished), 152 p.
- Hart, M.B., Feist, S.E., Hakansson, E., Heiberg, C., Price, G.D., Leng, M.J., Watkinson, M.P., 2005. The Cretaceous-Paleogene boundary succession at Stevns Klint, Denmark: Foraminifers and stable isotope stratigraphy. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 224, 6–26.
- Harten van, D., 1986. The case against Kriite as a tool to estimate the depth of oxygenation of ancient oceans. In: Moguilevsky, A., Whatley, R.C. (Eds.), *Microfossils and Oceanic Environments*. Elsevier, Amsterdam, pp. 297–304.
- Holmes, J.A., 1996. Trace-element and stable-isotope geochemistry of non-marine ostracode shells in Quaternary palaeoenvironmental reconstruction. *Journal of Paleolimnology* 15, 223–235.
- Ito, E., De Deckker, P., Eggins, S.M., 2003. Ostracodes and their shell chemistry: implications for paleohydrologic and paleoclimatologic applications. In: Park, L.E., Smith, A.J. (Eds.), *Bridging the gap: trends in the ostracode biological and geological sciences*, The Paleontological Society Papers, 9, pp. 119–151.
- Janz, H., Vennemann, T.W., 2005. Isotopic Composition (O, C, Sr and Nd) and Trace Element Ratios (Sr/Ca, Mg/Ca) of Miocene Marine and Brackish Ostracodes from North Alpine Foreland (Germany and Austria) as Indicators for Paleoclimate. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 225, 216–247.
- Keller, G., 2005. Biotic effects of late Maastrichtian mantle plume volcanism: implications for impacts and mass extinction. *Lithos* 79, 317–341.
- Keller, G., 2008. Cretaceous climate, volcanism, impacts, end biotic effects. *Cretaceous Research* 29, 754–771.
- Keller, G., Sahni, A., Bajpai, S., 2009. Deccan Volcanism, the KT mass extinction and dinosaurs. *Journal of Biosciences* 34, 709–728.
- Keller, G., Stinnesbeck, W., Adatte, T., Stüben, D., 2003. Multiple impacts across the Cretaceous-Tertiary boundary. *Earth-Science Reviews* 1283, 1–37.
- Keller, G., Adatte, T., Gardin, S., Bartolini, A., Bajpai, S., 2008. Main Deccan volcanism phase ends near the K-Pg boundary: evidence from the Krishna-Godavari Basin, SE India. *Earth and Planetary Science Letters* 268, 293–311.
- Koutsoukos, E.A.M., 1995. The Cretaceous-Tertiary boundary in southern low-latitude regions: preliminary study in Pernambuco, northeastern Brazil – Reply. *Terra Nova* 7, 378–382.

- Koutsoukos, E.A.M., 1996a. Phenotypic experiments into new pelagic niches in early Danian planktonic foraminifera: aftermath of the K/T boundary event. In: Hart, M.B. (Ed.), *Biotic recovery from mass extinction events 102*. Geological Society Special Publication, pp. 319–335.
- Koutsoukos, E.A.M., 1996b. The Cretaceous-Tertiary boundary at Poty, NE Brazil: Event Stratigraphy and palaeoenvironments. In: Jardiné, S., de Klasz, I., Debenay, J.-P. (Eds.), *Géologie de l'Afrique et de l'Atlantique Sud* (Comptes rendus Colloques de géologie d'Angers, 16–20 juillet 1994). Bulletin des Centres de Recherche Exploration – Production Elf Aquitaine Memoire 16, 413–431.
- Koutsoukos, E.A.M., 1998. An extraterrestrial impact in the early Danian: a secondary K/T Boundary event? *Terra Nova* 10, 68–73.
- Koutsoukos, E.A.M., 2003. Benthic foraminiferal community replacement and palaeoenvironmental changes across the Cretaceous-Paleogene boundary at Poty, Pernambuco, NE Brazil. XVIII Geowissenschaftliches Lateinamerika-Kolloquium. Freiberg, Germany. Abstracts Terra Nostra 2, 47–48.
- Koutsoukos, E.A.M., 2005. The K-T Boundary. Chapter 7. In: Koutsoukos, E.A.M. (Ed.), *Applied Stratigraphy, Topics in Geobiology*, 23. Springer, Dordrecht, pp. 147–161.
- Koutsoukos, E.A.M., Fauth, G., 1999. Stratigraphic record and depositional dynamics of an impact-triggered tsunami event, in the early Danian: The K/T boundary section at Poty, NE Brazil. In: Geological Society of America, Annual Meeting, Denver/USA. Effects of Impact Events in the Sedimentary Record, 31, 123–123.
- Li, L., Keller, G., 1998. Maastrichtian climate, productivity and faunal turnovers in planktic foraminifera in south Atlantic DSDP Site 525A and 21. *Marine Micropaleontology* 33, 55–86.
- Lima, F.H.O., 2002. *Estratigrafia Integrada do Maastrichtiano (Formação Gramame) da Bacia de Pernambuco-Paraíba – NE do Brasil: Caracterização Faciológica e Evolução Paleambiental*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brazil. Ph.D. Thesis, 2 v, 481 p.
- Lima Filho, M., Barbosa, J.A., Souza, E., 2006. Eventos Tectônicos e Sedimentares nas Bacias de Pernambuco e da Paraíba: Implicações no Quebramento do Gondwana e Correlação com a Bacia do Rio Muni. *Geociências*. UNESP, São Paulo 25 (1), 117–126.
- Mabessone, J.M., 1994. Sedimentary basins of Northeast Brazil. Special Publication 2, LAGESE/UFPE, Recife, 310 p.
- Mabessone, J.M., Alheiros, M.M., 1988. Origem da bacia sedimentar costeira Pernambuco-Paraíba. *Revista Brasileira de Geociências* 18, 476–482.
- Mabessone, J.M., Alheiros, M.M., 1991. Evolution of the Pernambuco-Paraíba-Rio Grande do Norte Basin and the problem of the South Atlantic Connection. *Geologie en Mijnbouw* 71, 351–362.
- MacLeod, N., 2003. Extinctions: Causes and Evolutionary Significance. In: Rothschild, L., Lister, A. (Eds.), *Evolution on Planet Earth*. Academic Press, London, pp. 253–270.
- MacLeod, N., Rawson, P.F., Forey, P.L., Banner, F.T., Boudagher-Fadel, M.K., Bown, P.R., Burnett, J.A., Chambers, P., Culver, S., Evans, S.E., Jeffery, C., Kaminski, M.A., Lord, A.R., Milner, A.C., Milner, A.R., Morris, N., Owen, E., Rosen, B.R., Smith, A.B., Taylor, P.D., Urquhart, E., Young, J.R., 1997. The Cretaceous-Tertiary biotic transition. *Journal of the Geological Society* 154, 265–292.
- Marini, F., Albertão, G.A., Oliveira, A.D., Delicio, M.P., 1998. Preliminary SEM and EPMA investigations on KTB spherules from the Pernambuco area (northeastern Brazil): Diagenetic apatite and fluorite concretions, suspected fluorine anomalies. *Proceedings of the Annual Meeting TECOS (Terrestrial and Cosmic Spherules)*, 107–117.
- Marshall, J.D., 1992. Climatic and oceanographic isotopic signals from the carbonate rock record and their preservation. *Geological Magazine* 129, 143–160.
- Mazzini, I., 2005. Taxonomy, biogeography and ecology of Quaternary benthic Ostracoda (Crustacea) from circumpolar deep water of the Emerald Basin (Southern Ocean) and the S Tasman Rise (Tasman Sea). *Senckenbergiana Maritima* 35, 1–119.
- McCrea, J.M., 1950. On the Isotopic Chemistry of Carbonates and a Paleotemperature Scale. *The Journal of Chemical Physics* 18, 6.
- Menor, E.A., Sial, A.N., Ferreira, V.P., 1997. Comportamento isotópico de $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ e $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ na transição Maastrichtiano-Paleoceno em bacias marginais do nordeste do Brasil. In: 17^o Simpósio de Geologia do Nordeste, Fortaleza, Anais 1, pp. 86–89.
- Mischke, S., Fuchs, D., Riedel, F., Schudack, M.E., 2002. Mid to Late Holocene palaeoenvironment of Lake Eastern Juyan (north-western China) based on ostracodes and stable isotopes. *Geobios* 35, 99–110.
- Nascimento-Silva, M.V., Sial, A.N., Ferreira, V.P., Neumann, V., Barbosa, J., Pimentel, M.M., de Lacerda, L.D., 2011. Cretaceous-Paleogene Transition at the Paraíba Basin, Northeastern, Brazil: Carbon-Isotope and Mercury Subsurface Stratigraphies. *Journal of South American Earth Sciences* 32, 379–392.
- Neumann, V.H., Barbosa, J.A., Nascimento Silva, M.V., Sial, A.N., Lima Filho, M. de., 2009. Sedimentary development and isotope analysis of deposits at the Cretaceous/Paleogene transition in the Paraíba Basin, NE Brazil. *Geologos* 15, 103–113.
- Officer, C.B., Drake, C.L., 1983. The Cretaceous-Tertiary transition. *Science* 227, 1383–1390.
- Officer, C.B., Drake, C.L., 1985. Terminal Cretaceous environmental events. *Science* 227, 1161–1167.
- Patterson, W.P., Walter, L.M., 1994. Depletion of ^{13}C in seawater 3CO_2 on modern carbonate platforms: significance for the carbon isotopic record of carbonates. *Geology* 22, 885–888.
- Peters, S.E., 2008. Environmental determinants of extinction selectivity in the fossil record. *Letters Nature* 454, 626–630.
- Rampino, M.R., Stothers, R.B., 1988. Flood basalt volcanism during the past 250 million years. *Science* 241, 663–668.
- Regali, M.S.P., 1994. O limite KT no Brasil, 13^o Congresso Brasileiro de Paleontologia, São Leopoldo, Rio Grande do Sul Acta Geologica Leopoldensia 39, 473–484.
- Sarkis, M.F.R., 2002. *Palinoestratigrafia com base em dinoflagelados do limite Cretáceo-Terciário, Pedreira Poty, Bacia de Pernambuco-Paraíba, Nordeste do Brasil*. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil. Ph.D. Thesis (unpublished), 253 p.
- Schudack, M.E., 1999. Ostracode (marine/nonmarine) and palaeoclimate history in the Upper Jurassic of Central Europe and North America. *Marine Micropaleontology* 37, 273–288.
- Schulte, P., Alegret, L., Arenillas, I., Arz, J.A., Barton, P.J., Bown, P.R., Bralower, T.J., Christeson, G.L., Claeys, P., Cockell, C.S., Collins, G.S., Deutsch, A., Goldin, T.J., Goto, K., Grajales-Nishimura, J.M., Grieve, R.A.F., Gulick, S.P.S., Johnson, K.R., Kiessling, W., Koeberl, C., Kring, D.A., MacLeod, K.G., Matsui, T., Melosh, J., Montanari, A., Morgan, J.V., Neal, C.R., Nichols, D.J., Norris, R.D., Pierazzo, E., Ravizza, G., Rebolledo-Vieyra, M., Reimold, W.U., Robin, E., Salge, T., Speijer, R.P., Sweet, A.R., Urrutia-Fucugauchi, J., Vajda, V., Whalen, M.T., Willumsen, P.S., 2010. The Chicxulub Asteroid Impact and Mass Extinction at the Cretaceous-Paleogene Boundary. *Science* 327 (5970), 1214–1218.
- Sial, A.N., Ferreira, V.P., Mariano, G., Chaves, N.S., Almeida, J.A.C., 1992. Isótopos carbono e oxigênio em calcários Gramame e Maria Farinha, Pernambuco: uma contribuição ao estudo da transição Cretáceo-Terciário. In: 37^o Congresso Brasileiro de Geologia, São Paulo, Anais 1, pp. 465–467.
- Sial, A.N., Ferreira, V.P., Menor, E.A., 1997. C and O isotopes in offshore and continental limestones, NE Brazil: The K-T boundary and tertiary climatic variations. *South-American Symposium on Isotope Geology – Brazil*, 295–297.
- Souza-Lima, W., Albertão, G.A., Lima, F.H.O., 2003. Bacias sedimentares brasileiras: Bacia de Pernambuco-Paraíba. *Phoenix, Aracaju* 55, pp. 1–6.
- Stinnesbeck, W., Barbarin, J.M., Keller, G., López-Oliva, J.G., Pivnik, D.A., Lyons, J.B., Officer, C.B., Adatte, T., Graup, G., Rocchia, R., Robin, E., 1993. Deposition of channel deposits near the Cretaceous-Tertiary boundary in northeastern Mexico: Catastrophic or “normal” sedimentary deposits. *Geology* 21, 797–800.
- Stinnesbeck, W.S., Keller, G., 1995. The Cretaceous-Tertiary boundary in southern low-latitude: preliminary study in Pernambuco, northeastern Brazil – Comments and Reply. *Terra Nova* 7, 375–382.
- Stüben, D., Kramar, U., Berner, Z., Stinnesbeck, W., Keller, G., Adatte, T., 2002. Trace elements, stable isotopes, and clay mineralogy of the Elles II K-T boundary section in Tunisia: indications for sea level fluctuations and primary productivity. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 178, 321–345.
- Stüben, D., Kramar, U., Harting, M., Stinnesbeck, W., Keller, G., 2005. High-resolution geochemical record of Cretaceous-Tertiary boundary sections in Mexico: New constraints on the K/T and Chicxulub events. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 2559–2579.
- Tinoco, I.M., 1976. Foraminíferos planctônicos e a passagem entre o Cretáceo e o Terciário em Pernambuco, Nordeste do Brasil. In: 29^o Congresso Brasileiro de Geologia, Ouro Preto, Minas Gerais. Sociedade Brasileira de Geologia, Anais 2, pp. 17–35.
- Tütken, T., Vennemann, T.W., Janz, H., Heizmann, E.P.J., 2006. Palaeoenvironment and palaeoclimate of the Middle Miocene lake in the Steinheim Basin, SW Germany: A reconstruction from C, O, and Sr isotopes of fossil remains. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 241, 457–491.
- Urey, H.C., 1947. The Thermodynamic Properties of Isotopic Substances. *Journal of the Chemical Society* 69, 562–581.
- Whitley, R.C., 1983a. The application of ostracoda in palaeoenvironmental analysis. In: Maddocks, R.F. (Ed.), *Application of Ostracoda*. University of Houston, Geosciences, pp. 51–77.
- Whitley, R.C., 1983b. Some simple procedures for enhancing the use of Ostracoda in palaeoenvironmental analysis. *Norwegian Petroleum Directorate Bulletin* 2, 129–145.
- Whitley, R.C., 1988. Population structure of ostracods: some general principles for recognition of palaeoenvironments. In: De Deckker, P., Colin, J.-P., Peyrouquet, J.P. (Eds.), *Ostracoda in the Earth Sciences*. Elsevier, pp. 244–256.
- Whitley, R.C., Boomer, I., 1995. Upper Oligocene to Pleistocene ostracoda from guyots in the western Pacific: Holes 871A, 872C and 873B. In: Haggerty, J.A., Premoli Silva, I., Rack, F., McNutt, M.K. (Eds.), *Proc. ODP, Sci. Results*, 144. College Station, TX (Ocean Drilling Program), pp. 87–96.
- Williams, M., Leng, M.J., Stephenson, M.H., Andrews, J.E., Wilkinson, I.P., Siveter, D.J., Horne, D.J., Vannier, J.M.C., 2006. Evidence that Early Carboniferous ostracode colonized coastal flood plain brackish water environment. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 230, 299–318.
- Zachos, J.C., Arthur, M.A., Dean, W.E., 1989. Geochemical evidence for suppression of pelagic marine productivity at the Cretaceous/Tertiary boundary. *Nature* 337, 61–64.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.cretres.2013.11.002>.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os principais indicadores da composição da água do mar e de lagos do passado são os valores isotópicos dos sedimentos químicos e das carapaças precipitadas na água. Os isótopos de carbono e oxigênio ficam registrados nas carapaças dos ostracodes no momento de sua calcificação e seus resultados permitem inferir o comportamento de variáveis como: temperatura e salinidade da água, produtividade biológica e disponibilidade de nutrientes. Entretanto, para que estas informações representem as condições vigentes à época da formação das carapaças, muitos cuidados devem ser seguidos nas diversas etapas de preparação da amostra, desde a desagregação da rocha bruta, escolha dos espécimes e realização das análises isotópicas propriamente ditas. Para tanto, as amostras de rocha foram desagregadas manualmente utilizando-se alicates, agulhas, pincéis e água deionizada UHQ (*ultra high quality*), sob microscópio binocular. Todas as metodologias seguidas estão contempladas no Artigo I - Isótopos estáveis de carbono e oxigênio em ostracodes do Cretáceo: metodologias, aplicações e desafios, publicado na revista *Terrae Didactica*.

Também foram recuperados ostracodes com o uso do peróxido de hidrogênio, método muito utilizado na desagregação de rochas pelíticas e que altera minimamente os valores isotópicos. Para a desagregação de rochas carbonáticas foram realizados diversos experimentos com amostras procedentes da Bacia de Sergipe, na tentativa de desagregá-las e recuperar os ostracodes. Os resultados mais satisfatórios foram obtidos com o uso de ácido acético glacial com controle do tempo de reação para evitar dissoluções nas carapaças. Análises quantitativas e qualitativas em carapaças de ostracodes recuperados nos ensaios indicaram que os melhores resultados foram obtidos com o uso do ácido acético glacial à temperatura ambiente por 13 dias, permitindo uma boa desagregação da rocha carbonática e a recuperação de ostracodes com alto grau de limpeza das carapaças e sem dissolução das carapaças. Este resultado é muito importante quando o objetivo do estudo é qualitativo e quantitativo. Entretanto, para resultados rápidos os procedimentos ideais foram obtidos com o uso de ácido acético glacial à temperatura ambiente por 24 h e também na chapa aquecida por 11 h, que permitem uma desagregação rápida e incompleta da rocha, com menor recuperação de espécimes de ostracodes com grau de limpeza variando de intermediário à alto. Os resultados dos experimentos estão apresentados no Artigo II – *Recovery of ostracods in Cretaceous dolomitic carbonate: The efficiency of acetolysis*, aceito no periódico *Marine Micropaleontology*.

Estudos para o aprimoramento da técnica da acetólise também foram realizados em amostras de rochas carbonáticas provenientes da Bacia Potiguar. Os ostracodes recuperados nos experimentos realizados com ácido acético foram comparados com ostracodes recuperados manualmente da amostra bruta, verificando-se que não ocorrem diferenças de preservação entre as carapaças recuperadas por ambas as técnicas. Indícios de dissolução das carapaças foram observados nos espécimes de carapaças lisas, sugerindo que as estruturas das carapaças possam ter influenciado na preservação dos ostracodes. Os resultados destes estudos estão apresentados no Artigo III – Aplicação da acetólise na recuperação de microfósseis calcários em rochas carbonáticas do Lajedo de Soledade (Formação Jandaíra, Bacia Potiguar), publicado como capítulo no livro *Paleontologia: Cenários da vida*.

Análises comparativas de isótopos de carbono e oxigênio obtidos em carapaças de ostracodes recuperadas com o uso de ácido acético e carapaças recuperadas manualmente indicaram que o uso do ácido acético alterou minimamente os valores isotópicos originais. Os resultados destas análises estão apresentados no Artigo IV.

O objetivo da pesquisa desenvolvida durante o doutorado foi alcançado com a realização de análises isotópicas de carbono e de oxigênio em carapaças de ostracodes do Cretáceo. Para tanto, foram realizados estudos metodológicos com ostracodes recuperados de rochas provenientes de bacias sedimentares do Cretáceo do Brasil, especialmente de ambientes marinhos e, algumas vezes, de ambientes não-marinhos.

Os estudos metodológicos de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ realizados com carapaças de ostracodes do Cretáceo apresentaram resultados coerentes e condizentes com o paleoambiente onde as mesmas se precipitaram. Foram realizados estudos experimentais com ostracodes não-marinhos e marinhos do Cretáceo das bacias do Araripe e Potiguar, com o objetivo de testar a eficiência da aplicação da técnica de análises isotópicas em amostras que se desviam do padrão atualmente bastante estudado (idades recentes a Cenozóicas, de ostracodes não-marinhos amostrados à nível de gênero). Para tanto, todos os cuidados necessários para evitar alterações nos valores isotópicos foram despendidos durante os processos de amostragem e recuperação dos ostracodes.

As razões isotópicas obtidas em carapaças de ostracodes recuperados das litologias pelíticas das minas Conceição Preta e Pedra Branca (Bacia do Araripe) são semelhantes e possuem valores de $\delta^{13}\text{C}$ e de $\delta^{18}\text{O}$ empobrecidos e típicos de ambientes de água doce. No topo do perfil da Mina Conceição Preta o enriquecimento dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ sugere a

implantação de um clima gradualmente mais árido e a migração para um ambiente lagunar de águas salobras.

Comparações dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ e de $\delta^{18}\text{O}$ obtidos em carapaças de ostracodes marinhos do Lajedo de Soledade (Bacia Potiguar) sugerem que as carapaças recuperadas manualmente foram formadas em águas marinhas que mantiveram seu equilíbrio ou então tiveram seus valores isotópicos originais homogeneizados por processos diagenéticos. Os valores isotópicos obtidos nas carapaças recuperadas com o uso de ácido acético apresentam pequena variação em relação aos valores originais dos ostracodes recuperados manualmente.

Amostras de rochas carbonáticas da Formação Jandaíra (Bacia Potiguar) foram obtidas em 2 níveis do Poço Mossoró. Os ostracodes destas amostras foram recuperados por desagregação manual e seus valores isotópicos analisados e confrontados com os resultados de $\delta^{13}\text{C}$ e de $\delta^{18}\text{O}$ realizados com amostras da rocha total. As curvas geradas com os resultados de ambas as técnicas apresentam semelhanças. Entretanto, as carapaças de ostracodes permitiram correlacionar, em alta resolução, os valores $\delta^{13}\text{C}$ e de $\delta^{18}\text{O}$ com a formação de sistemas estuarinos ou até mesmo a entradas de água doce no sistema.

As metodologias desenvolvidas e testadas com os ostracodes não-marinhos e marinhos do Cretáceo forneceram resultados satisfatórios e demonstraram que valvas e carapaças de ostracodes podem ser utilizadas em estudos paleoambientais do Cretáceo. Os resultados estão apresentados no Artigo IV - Análises de isótopos estáveis de carbono e oxigênio em ostracodes do Cretáceo do Brasil: um estudo metodológico (em preparação).

A pedreira Poty (Bacia Pernambuco-Paraíba) apresenta excelente exposição do limite Cretáceo-Paleógeno, a ocorrência de ostracodes abundantes e bem preservados, a extinção e o aparecimento de novas espécies junto ao limite e a sua ocorrência a nível mundial, possibilitaram a correlação dos resultados obtidos com os resultados identificados em outras seções do limite Cretáceo-Paleógeno ao redor do mundo. A integração dos resultados das análises isotópicas com os resultados paleoecológicos fornecidos pelos ostracodes e foraminíferos, contribuiu para o entendimento da evolução paleoambiental da seção da pedreira Poty.

As espécies de ostracodes do final do Maastrichtiano apresentavam tubérculo ocular fraco ou ausente e carapaças robustas e lisas. Adicionalmente, este intervalo apresenta vários foraminíferos bentônicos típicos de ambiente batial superior. Por outro lado, a fauna de

ostracode Daniana é abundante e diversificada, com espécimes que geralmente apresentam tubérculo ocular proeminente e carapaças ornamentadas. Os foraminíferos bentônicos são típicos de ambiente de plataforma média a externa.

As análises isotópicas de carapaças de quatro espécies de ostracodes permitiram associar o limite K-Pg da pedreira Poty com uma curva de $\delta^{18}\text{O}$ positiva e uma curva de $\delta^{13}\text{C}$ negativa, indicando o resfriamento das águas de fundo e a queda na produtividade biológica. A integração entre a paleoecologia dos ostracodes e dados isotópicos permitiu identificar cinco eventos isotópicos ao longo da seção da pedreira Poty. A seção inicia com condições ambientais estáveis (evento E1) que se mantêm até o início do evento E2. Instabilidades ambientais que ocorrem antes do limite K-Pg indicam que as extinções dos ostracodes e foraminíferos iniciou antes do principal pico de extinção do limite K-Pg (evento E3). Após o limite, as crises ambientais continuam até o evento E4, onde picos negativos de $\delta^{13}\text{C}$ podem estar associados à entrada de matéria orgânica e/ou material terrígeno na bacia. Condições ambientais mais estáveis retornam apenas no evento E5.

Curvas de tendência geral foram elaboradas para a seção estudada a partir da integração dos resultados isotópicos das quatro espécies de ostracodes analisadas. As curvas dos isótopos de oxigênio indicaram águas de fundo aquecidas durante o final do Maastrichtiano. Próximo ao limite K-Pg as temperaturas das águas de fundo ficaram amenas e foram resfriando durante o Daniano. As curvas dos isótopos de carbono sugerem alta produtividade nas águas de fundo até o final do Maastrichtiano, com queda brusca na produtividade logo após o limite K-Pg, retornando as condições de equilíbrio durante o Daniano. A curva isotópica idealizada é similar às curvas obtidas em estudos isotópicos em outras seções contemporâneas reconhecidas ao redor do mundo. Os resultados deste estudo estão apresentados no artigo V - *Tracking paleoecological and isotopic changes through the K–Pg boundary from marine ostracodes: the Poty quarry section, Pernambuco, northeastern Brazil*, publicado no ano de 2014 no periódico *Cretaceous Research*.

Os estudos com ostracodes não-marinhos e marinhos do Cretáceo forneceram resultados coerentes e satisfatórios com as características paleoecológicas peculiares entre gêneros de ostracodes e utilizadas as características deposicionais da rocha matriz, demonstrando que valvas e carapaças de ostracodes do Cretáceo podem ser utilizadas em estudos de paleoambientais.

REFERÊNCIAS

- ARMSTRONG, Howard A., BRASIER, Marin D. Microfossil, stable isotopes and ocean-atmosphere history. In: **Microfossils**. 2^a ed., Blackwell Publishing – USA. 2005. Chapter 4, 25-34.
- ANTONIETTO, Lucas .S. Ostracodes da Formação Santana (Cretáceo Inferior – Aptiano Superior), Bacia do Araripe, NE- Brasil: taxonomia, distribuição estratigráfica e paleoecologia. MSc. Thesis. Universidade de Brasília. 2010. 59 p.
- ARAI, Mitsuru. Revisão estratigráfica do Cretáceo inferior das bacias interiores do nordeste do Brasil. São Paulo. UNESP. **Geociências**. 2006. 25(1): 7-15.
- ARARIPE, P.T., FEIJÓ, F.J. Bacia Potiguar. **Boletim de Geociências da Petrobrás**. 1994. 8:127–142.
- ARP, G., MENNERICH, C. Ostracodes assemblages, palaeoenvironment and cyclicity of Purbeck-type sediments of the Múnder Formaton (Lower Cretaceous, Hils Syncline, N-Germany). **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology** 2008. 264: 230-249.
- ASSINE, Mário L. Análise estratigráfica da Bacia do Araripe, nordeste do Brasil. **Revista Brasileira de Geociências**. 1992. 22(3): 289-300.
- ASSINE, Mário L. Bacia do Araripe. **Boletim de Geociências da Petrobras**. Rio de Janeiro, 2007. 15(2): 371-389.
- BAGNOLI, E., FARIAS, P.R.C. Field trip guide to Potiguar Basin. In: International Sedimentological Congress, 14. **Roteiro de Campo**. 1994. Recife. 44 p.
- BARBOSA, L.S.S. Modelo deposicional do calcário Jandaíra (Turoniano-Santoniano, Bacia Potiguar). **Estudos Pesquisas**. Departamento de Geologia. UFPE. 1981. 4: 5-22.
- BARBOSA, J. A., SOUZA, E.M., LIMA FILHO, Mário F., NEUMANN, Virgínio H.A. estratigrafia da Bacia Paraíba: uma reconsideração. **Estudos Geológicos**. Recife. 2003. 13: 89-108.

- BENNETT, Carys E., WILLIAMS, Mark, LENG, Melanie J., SIVETER, David J., DAVIES, Sarah J., SLOANE, Hilary J., WILKINSON, Ian P. Diagenesis of fossil ostracods: Implications for stable isotope based palaeoenvironmental reconstruction. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**. 2011. 305(1-4): 150-161.
- BERTANI, R.T., COSTA, I.G., MATOS, R.M.D. Evolução tectono-sedimentar, estilo estrutural e habitat do petróleo na Bacia Potiguar. In: RAJA GABAGLIA, G.P., MILANI, E.L. (editores). **Origem e evolução de bacias sedimentares**. Petrobrás. 1990. pp. 291-310.
- BEURLIN, Karl. A geologia da Chapada do Araripe. **Anais da Academia Brasileira de Ciências** 1962. 34(3): 365-370.
- BOM, Marlene H., BERGUE, Cristianini T., RODRIGUES, Gislaine B., FAUTH, Gerson. Aplicação da acetólise na recuperação de microfósseis calcários em rochas carbonáticas do Lajedo de Soledade (Formação Jandaíra, Bacia Potiguar). In: Carvalho, I.S., Srivastava, N.K., Strohschoen, O., Lana. C.C. (Org.). **Paleontologia: Cenários de Vida**. Rio de Janeiro/RJ: Interciências 2011. 3: 117-122.
- BOOMER, Ian. Environmental Applications of Marine and Freshwater Ostracoda. In: Haslett, S.K. (editor). **Quaternary Environmental Micropalaeontology**. Oxford University Press Inc., New York. 2002. p. 115-138.
- BOURDON, M., Methode de degagement des microfossiles par acetolyse a chaud. *Compte Rendus Sommelier de Societe Geologique de France* 1962. 267–268.
- BRAUN, O.P.G. Estratigrafia dos sedimentos da parte interior da região nordeste do Brasil (Bacias Tucano-Jatobá, Mirandiba e Araripe). **Boletim n.º 236**. DNPM-RJ. 1966. 81 p.
- CAMPOS NETO, O. P., LIMA, W. S., CRUZ, F. E. 2007. Bacia de Sergipe-Alagoas. **Boletim de Geociências da Petrobrás**. Petrobrás, Rio de Janeiro. V. 15, n. 2, p. 405-415.
- CESERO, P., PONTE, F.C., NORTHFLEET, A.A., GONÇALVES, A., NETTO, A.S.T., FRANÇA, A.M.C., PENNA, C.A.T., SILVA, C.A.M.S., RIBEIRO, E.M., ROSA, G.B., LOPES, J.A., RIBEIRO, J.C., NEVES, L.E., SILVA, O.B., ARARIPE, P.T., SOUZA,

- U.P. Análise comparative da paleogeologia dos litorais atlânticos brasileiro e africano. **Boletim de Geociências da Petrobrás**. Rio de Janeiro 1997. 11(1/2): 1-18.
- CHANG, H.K., KOWSMANN, R.O., FIGUEIREDO, A.M.F. New concepts on the on the development of East Brazilian marginal basins. **Episodes** 1988. 2: 194-202.
- CHIVAS, Allan R., DE DECKKER, Patrick, SHELLEY, J. Michael. Magnesium, Strontium and Barium partitioning in nonmarine ostracod shells and their use in paleoenvironmental reconstructions – a preliminary study. In: MADDOCKS, R. F. (editor). **Applications of Ostracoda**. University of Houston, Geosc. Dep. Houston. 1983. p. 238-249.
- CÓRDOBA, Valéria C. 2001. A evolução da plataforma carbonática Jandaíra durante o Neocretáceo da Bacia Potiguar: análise paleoambiental, diagenética e estratigráfica. PhD thesis, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, SP, Brasil. 239 p. [Unpublished]
- CÓRDOBA, Valéria C., SPADINI, A.R., BAGNOLI, E. Lajedo de Soledade, Cretáceo Superior da Bacia Potiguar: um exemplo de sedimentação carbonática sob influência de marés. In: SBG, **38º Congresso Brasileiro de Geologia**, Camboriú/SC, Anais. 293-295. 1994
- CROWLEY, Thomas J., NORTH, Gerald R. **Paleoclimatology**. Oxford University Press: New York, 1991.
- DE DECKKER, Patrick, CHIVAS, Allan R., SHELLEY, J. Michael, TORGERSEN, Thomas. Ostracod shell chemistry: a new palaeoenvironmental indicator applied to a regressive/transgressive record from the Gulf of Carpentaria, Australia. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeocology**, v. 66, p. 231-241, 1988.
- DURAZZI, Joseph T. The shell chemistry os ostracods and its paleoecological significance. Ph. D. dissertation. Case Western Reserve University. 1975. In: DURAZZI, Joseph T. Stable Isotope in the Ostracod Shell: A Preliminary Study. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 41, p. 1168-1170, 1977.
- DURAZZI, Joseph T. Stable Isotope in the Ostracod Shell: A Preliminary Study. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 41, p. 1168-1170. 1977.

- FARIAS, P.R.C., CASTRO, J.C., TIBANA, P., BARROCAS, S.L.S. Cretáceo da Bacia Potiguar – roteiro de excursão. In: **XXXVI Congresso Brasileiro de Geologia**. Natal. SBG. Separata. 43 p. 1990.
- FAUTH, Gerson, COLIN, Jean-Paul, KOUTSOUKOS, Eduardo A.M., BENGTON, Peter. Cretaceous/Tertiary boundary ostracodes from the Poty Quarry, Pernambuco, northeastern Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**. 2005. 19(3): 285-305.
- FAUTH, Gerson, BERGUE, Cristianini T., VIVIERS, Marta Cláudia, RODRIGUES, Gislaine B. The evolution of transitional environments in Brazilian Marginal basins based on Fossocytheridea-Afrocytheridea ostracode association. In: **Geologic Problem Solving with Microfossils II**. Houston, USA. Abstracts. 1:21-21. 2009.
- FEIJÓ, F.J. Bacias de Sergipe e Alagoas. **Boletim de Geociências da Petrobras** 1994. 8(1): 149-161.
- FRANÇOLIN, J.B.L., SZATMARI, P. Mecanismo de rifteamento da porção oriental da margem norte brasileira. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, 1987. 17(2): 196-207.
- FRENZEL, Peter, BOOMER, Ian. The use of ostracods from marginal marine, brackish waters as bioindicators of modern and Quaternary environmental change. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 225, p. 68– 92, 2005.
- GIL, João Alexandre. Estratigrafia e análise paleoambiental da plataforma carbonática Jandaíra; Turoniano-Campaniano da porção centro-oeste da Bacia Potiguar. MSc thesis. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil. 1997. 146 p.
- GRAFENSTEIN VON, Ulrich, ERLERNKEUSER, Helmut, TRIMBORN, Peter. Oxygen and carbon isotopes in modern fresh-waters ostracod valves: assessing vital offsets and autoecological effects of interest for paleoclimate studies. **Paleogeography, Paleoclimatology, Paleocology**, v. 148, p. 133-152, 1999.
- GREKOFF, Nicolas. Guide pratique pour la détermination des ostracodes post-paléozoïques. **Institut Français du Pétrole**, v. 95, p. 16-17, 1956.

- HOLMES, Jonathan A. Trace-element and stable-isotope geochemistry of non-marine ostracod shells in Quaternary palaeoenvironmental reconstruction. **Journal of Paleolimnology**, v. 15, p. 223-235, 1996.
- HOLSER, T., MARGARITZ, M., RIPPERDAN, R. L. Global isotopic events. In: **Global events and event stratigraphy in the Phanerozoic** (editor WALLISER, O.H.), Berlin: Springer 1996. pp. 63–74.
- JANZ, H., VENNEMANN, T.W. Isotopic Composition (O, C, Sr and Nd) and Trace Element Ratios (Sr/Ca, Mg/Ca) of Miocene Marine and Brackish Ostracodes from North Alpine Foreland (Germany and Austria) as Indicators for Paleoclimate. **Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology** 2005. 225: 216-247.
- JIN, Z., BICKLE, M.J., CHAPMAN, H.J., Yu, J., GREAVES, M., WANG, S., CHEN, S. An experimental evaluation of cleaning methods for fossil ostracod Mg/Ca and Sr/Ca determination. **Journal of Paleolimnology** 2006. 36: 211-218.
- KEATINGS, Kevin, HEATON, Tim H.E., HOLMES, Jonathan A. The effects of diagenesis on the trace element and stable isotope geochemistry of non-marine ostracod valves. **Journal of Paleolimnology**, 2002. v. 28, p. 245-252.
- KEATINGS, Kevin W., HOLMES, Jonathan A., HEATON, Tim H.E. Effects of pre-treatment on ostracod valve chemistry. **Chemical Geology**, 2006. v. 235, p. 250-261.
- KELLNER, Alexandre W.A. Membro Romualdo da Formação Santana, Chapada do Araripe, CE – Um dos mais importantes depósitos fossilíferos do Cretáceo brasileiro. In: Schobbenhauss, C., Campos, D.A., Queiroz, E.T., Winge, M., Born, M.L.C.B. (Eds). **Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil**. Brasília. DNPM/CPRM/SIGEP 2002. p. 121-130.
- LETHIERS, Francis, CRASQUIN-SOLEAU, Sylvie. Comment extraire des microfossiles à tests calcitiques de roches calcaires dures. **Revue de Micropaléontologie**, 1988. v. 31, p. 56-61.
- LI, Xiangzhong., LIU, Weiguo, ZHANG, Pengxi, AN, Zhisheng, ZHANG, Ling. Species, valve size, and pretreatment effects on $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values of ostracod valves from Lake Qinghai, Qinghai–Tibet Plateau. **Chemical Geology**, 2007. v. 246, p. 124–134.

- LIMA FILHO, Mário, BARBOSA, J.A., SOUZA, E. Eventos Tectônicos e Sedimentares nas Bacias de Pernambuco e da Paraíba: Implicações no Quebramento do Gowduana e Correlação com a Bacia do Rio Muni. **Geociências**. UNESP, São Paulo 2006. 25(1): 117-126.
- LIRER, Fabrizio. A new technique for retrieving calcareous microfossils from lithified lime deposits. Research Note. **Micropaleontology**, 2000. v. 46, n. 4, p. 365-369.
- MABESOONE, J.M., ALHEIROS, M.M. Origem da bacia sedimentar costeira Pernambuco-Paraíba. **Revista Brasileira de Geociências** 1988. 18(4): 476-482.
- MABESOONE, J. M. & ALHEIROS, M. M. Evolution of the Pernambuco-Paraíba-Rio Grande do Norte Basin and the problem of the South Atlantic connection. **Geologie en Mijnbouw**, 1993. 71: 351-362.
- MARSHALL, J.D. Climatic and oceanographic isotopic signals from the carbonate rock record and their preservation. **Geological Magazine** 1992. 129:143-160.
- MATOS, R.M.D. Sistema de riftes Cretácicos do NE Brasileiro. In: **I Seminário de tectônica da Petrobrás**. Rio de Janeiro. DEPEX/CENPES/Petrobras. p. 126-159. 1987.
- MATOS, R.M.D. The Northeast Brazilian Rift System. **Tectonics** 1992. 11(4): 766-791.
- MATOS, R.M.D. The transversal zone: a key feature between NE Brazil and W Africa. **Proceedings of the Rio'98 AAPG International Conference and Exhibition**, Rio de Janeiro, Brazil. pp. 426-427. 1998.
- MATOS, R.M.D. Abertura do Atlântico Sul: rifts na margem continental? Bahia. **VII Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos**. 64-66. 1999.
- MATOS, R.M.D. Tectonic evolution of the Equatorial South Atlantic. American Geophysical Union, **Geophysical Monograph** 2000. 115: 331-354.
- MILANI, Edson J., THOMAZ FILHO, A. Sedimentary basins of South America. In: CORDANI, U.G., MILANI, E.J., THOMAZ FILHO, A., CAMPO, D.A. (Editores.). Tectonic Evolution of South America. **31º International Geological Congress**, pp. 389-449. 2000.

- MILANI, Edson J., BRANDÃO, J.A.S.L., ZALÁN, P.V., GAMBOA, L.A.P. Petróleo na margem continental brasileira: geologia, exploração, resultados e perspectivas. **Brazilian Journal of Geophysics** 2000.Vol. 18(3).
- MISCHKE, Steffen, FUCHS, Dirk, RIEDEL, Frank, SCHUDACK, Michael E. Mid to Late Holocene palaeoenvironment of Lake Eastern Juyanze (north-western China) based on ostracods and stable isotopes. **Geobios**, v. 35, p. 99–110, 2002.
- MISCHKE, Steffen, ZHANG, Chengjun, BORNER, Anko. Bias of ostracod stable isotope data caused by drying of sieve residues from water. **Journal of Paleolimnology Online**, 2007.
- MONTEIRO, M.C., Faria, R.T. Planície de maré no poço 9-MO-13-RN, Formação Jandaíra – um exemplo do passado. **Anais do XXXV Congresso Brasileiro de Geologia**, Belém 2: 809–823. 1988.
- MOURA, Jorge C., SOUSA, Fernando P., WANDERLEY, Maria D., RIOS-NETTO, Aristóteles M. Um método alternativo para extração de microfósseis carbonáticos de rochas calcárias, com emprego de ácidos diluídos e tempo de exposição controlado. **Anais do XXXIX Congresso Brasileiro de Geologia**. 2, 273–275. 1996
- MOURA, Jorge C., RIOS-NETTO, Aristóteles M., WANDERLEY, Maria D., SOUSA, Fernando P. Using acids to extract calcareous microfossils from carbonate rocks. **Micropaleontology**, 1999. v. 45, n. 4, p. 429-436.
- PONTE, F.C., APPI, C.J. Proposta para a revisão da coluna litoestratigráfica da Bacia do Araripe. In: **XXXVI Congresso Brasileiro de Geologia** 1: 211-226. 1990.
- PONTE, F.C., PONTE-FILHO, F.C. Evolução tectônica e classificação da Bacia do Araripe. **Boletim do 4º Simpósio sobre o Cretáceo do Brasil**, Rio Claro, p. 123-133. 1996.
- RODRIGUES, Gislaine B., FAUTH, Gerson. Ostracodes Albiano-Cenomaniano do poço 1-RSS-2, Bacia de Pelotas, RS, Brasil. **XX Congresso Brasileiro de Paleontologia**. Búzios, RJ. Resumos. 2007.
- RODRIGUES, Gislaine B., BOM, Marlone H., FAUTH, Gerson. Recovery of ostracods in Cretaceous dolomitic carbonate: The efficiency of acetolysis. **Marine Micropaleontology** (doi:10.1016/j.marmicro.2011.09.004). No prelo.

- SCHALLER, H. Revisão estratigráfica da Bacia de Sergipe - Alagoas: **Boletim Técnico da PETROBRÁS**, 1969. v. 12, nº 1, p.21-86.
- SAMPAIO, A.V., SCHALLER, H. Introdução à estratigrafia Cretácea da Bacia Potiguar. **Boletim Técnico da Petrobras**, Rio de Janeiro, 1968. 11(1): 19-44.
- SCHUDACK, Michael E. Ostracoda (marine/nonmarine) and palaeoclimate history in the Upper Jurassic of Central Europe and North America. **Marine Micropaleontology**, 1999. v. 37, p. 273-288.
- SERRANO, O., SERRANO, L., MATEO, M.A. Effects of sample pre-treatment on the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of living benthic foraminifera. **Chemical Geology** 2008. 257:218–220.
- SILVA, M.D. Paleocologia e sedimentação da Formação Santana (Cretáceo inferior), Bacia do Araripe, nordeste do Brasil. **Estudo e Pesquisas**. UFPE, 1988. 9: 55-60.
- SILVA-TELLES Jr., A.C. Mass mortality event cyclicity of ostracoda communities and its application to the paleolimnology of the Santana Formation (Aptian-Albian), Araripe Basin, NE Brazil. **Academia Brasileira de Ciências**, Anais 63: 1. 1991.
- SILVA-TELLES Jr., A.C., VIANA, M.S.S. Paleocologia dos ostracodes da Formação Santana (Bacia do Araripe): um estudo ontogenético de populações. In: **I Simpósio sobre a Bacia do Araripe e Bacias Interiores do Nordeste**. Crato. p. 309-328. 1990.
- SIMSTICH, J., STANOVY, V., BAUCH, D., ERLLENKEUSER, H., SPIELHAGEN, R.F. Holocene variability of bottom water hydrography on the Kara Sea Shelf (Siberia) depicted in multiple single-valve analyses of stable isotopes in ostracods. **Marine Geology** 2004. 206:147-164.
- SOHN, Israel G. Techniques for Preparation and Study of Fossil Ostracods. Q64-Q70. In: MOORE, Raymond C. (Editor). **Treatise of Invertebrate Paleontology**. Part Q, Arthropoda 3, Crustacea, Ostracoda. Geological Society Am. University Kansas Press.1961.
- SOUZA, S.M. Atualização da litoestratigrafia da Bacia Potiguar. **Anais do XXXII Congr. Brasileiro de Geologia**, Salvador, Bahia, 1982. 5: 2392-2416.
- SOUZA-LIMA, W. Macrofaunas campanianas e ambientes deposicionais da Formação Calumbi, bacia de Sergipe-Alagoas, Brasil. Tese de doutorado inédita. Universidade

- Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia, Rio de Janeiro. 2001. 366 pp.
- SOUZA-LIMA, W., ANDRADE, E., BENGSTON, P., GALM, P. C. A bacia de Sergipe-Alagoas: evolução geológica, estratigrafia e conteúdo fóssil. Aracaju: **Fundação Paleontológica Phoenix**. 2002. 34 p., il. color (Edição especial, 1).
- SPERLING, Michael, WELDEAB, Syee, SCHMIEDL, Gerhard. Drying of samples may alter foraminiferal isotopic ratios and faunistic composition. Research Note. **Micropaleontology**, 2002. vol. 48, no. 1, pp. 87-91
- TIBANA, P., TERRA, G.J.S. Sequências carbonáticas do Cretáceo da Bacia Potiguar. **Boletim Técnico da Petrobras**, Rio de Janeiro, 1981. 24(3): 174-183.
- TÜTKEN, Thomas, VENNEMANN, Torsten W., JANZ, Horst, HEIZMANN, Elmar P.J. Palaeoenvironment and palaeoclimate of the Middle Miocene lake in the Steinheim Basin, SW Germany: A reconstruction from C, O, and Sr isotopes of fossil remains. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, 2006. v. 241, p. 457–491.
- VIANA, M.S.S., Cavalcanti, V.M.M. Sobre a estratigrafia da Formação Santana, Bacia do Araripe. **Revista de Geologia** 1991. 4: 51-60.
- VIVIERS, Marta Cláudia, KOUTSOUKOS, Eduardo .A.M., SILVA-TELLES Jr., A.C., BENGTON, Peter. Stratigraphy and biogeographic affinities of the late Aptian-Campanian ostracods of the Potiguar and Sergipe basins in northeastern Brazil. **Cretaceous Research** 2000. 21:407-455.
- XIA, Juanjuan, ITO, Emi, ENGSTROM, Daniel R. Geochemistry of Ostracode Calcite: Part 1. An Experimental Determination of Oxygen Isotope Fractionation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 1997a. v. 61, n. 2, p. 337-382.
- XIA, Juanjuan, ENGSTROM, Daniel R., ITO, Emi. Geochemistry of Ostracode Calcite. Part 2. The Effects of Water Chemistry and Seasonal Temperature Variation on *Candona rawsoni*. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 1997b. v. 61, n. 2, p. 383-391.