

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

Maria Valberlândia do Nascimento Silva

**SEDIMENTOLOGIA E QUIMIOESTRATIGRAFIA
ISOTÓPICA DE CARBONO E OXIGÊNIO DA TRANSIÇÃO
CRETÁCEO – PALEÓGENO EM ROCHAS CARBONÁTICAS,
BACIA DA PARAÍBA, NORDESTE DO BRASIL**

Tese de Doutorado
2011

MARIA VALBERLÂNDIA DO NASCIMENTO SILVA
Geógrafa, Universidade Estadual do Ceará, 2002
Mestre em Geologia, Universidade Federal do Ceará, 2005

**SEDIMENTOLOGIA E QUIMIOESTRATIGRAFIA ISOTÓPICA DE
CARBONO E OXIGÊNIO DA TRANSIÇÃO CRETÁCEO – PALEÓGENO EM
ROCHAS CARBONÁTICAS, BACIA DA PARAÍBA, NORDESTE DO BRASIL**

Tese de doutoramento apresentada à Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal de Pernambuco, orientada pelos professores Alcides Nóbrega Sial e Virgínio Henrique de Miranda Lopes Neumann, como um dos requisitos para a obtenção do grau de doutora em Geociências, na área de concentração Geologia Sedimentar e Ambiental.

RECIFE, PE
2011

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4/1198

S586s Silva, Maria Valberlândia do Nascimento.

Sedimentologia e quimioestratigrafia isotópica de carbono e oxigênio da transição Cretáceo-Paleógeno em rochas carbonáticas, da Bacia da Paraíba, Nordeste do Brasil/ Maria Valberlândia do Nascimento Silva. Recife: O Autor, 2011.

vii, 114 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Alcides Nóbrega Sial

Co- Orientador: Prof. Dr. Virgínio Henrique de Miranda Lopes Neumann

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.

Programa de Pós-Graduação em Geociências, 2011.

Inclui Referências Bibliográficas.

1. Geociências. 2. Transição K-T. 3. Microfácies. 4. Bioestratigrafia. 5. Isótopos de C e O. 6. Nordeste do Brasil. 7. Quimioestratigrafia. 8. Estratigrafia de Mercúrio. 9. Elementos Terras Raras. 10. Anomalia de Ce.

I. Sial, Alcides Nóbrega. II Neumann, Virgínio Henrique de Miranda Lopes

III. Título.

UFPE

551 CDD (22. ed.)

BCTG/2011-136

SEDIMENTOLOGIA E QUIMIOESTRATIGRAFIA ISOTÓPICA DE CARBONO E
OXIGÊNIO DA TRANSIÇÃO CRETÁCEO – PALEÓGENO EM ROCHAS
CARBONÁTICAS, BACIA DA PARAÍBA, NORDESTE DO BRASIL

Maria Valberlândia do Nascimento Silva

Aprovação:

Professor Dr. Alcides Nóbrega Sial 08/04/2011

Professor Dr. Virgínio Henrique de Miranda Lopes Neumann 08/04/2011

Professor Dr. José Antônio Barbosa 08/04/2011

Professor Dr. Claudio Riccomini 08/04/2011

Professor Dr. Aroldo Misi 08/04/2011

*À minha família George e Maria Clara
(meus amores), Maria da Conceição e
Francisco (meus pais) e minhas queridas
irmãs (amo vocês!!).*

AGRADECIMENTOS

Ao professor Alcides Nóbrega Sial pela orientação.

Ao professor Virgínio Henrique Neumann pela co-orientação e pelo convite para participar deste projeto.

Ao Professor Antônio Barbosa pelo incentivo e discussões importantes em todas as etapas da realização deste trabalho.

A Professora Valdezere Pinto Ferreira pela realização das análises químicas.

A Professora Lúcia Mafra pela ajuda no descobrimento da sedimentologia, apoio e amizade com que sempre me recebeu.

Ao Professor Gorki Mariano, pela presteza com que sempre atendeu aos meus pedidos junto a Pós-Grauação.

A Professora Ignez Guimarães, pelo incentivo e apoio nesses últimos dias de doutorado.

Ao pessoal do SISMOS e LAGESE, pela forma com que me acolheram sempre.

A Wilker Cezário, Marcel Sena, Leandro Souza, Fátima Brissant, Vilma Sobral e Gilsa Santana pela boa convivência no NEG-LABISE, durante o período de doutorado.

A Maurílio Amâncio pela confecção das lâminas e pela amizade.

Aos amigos Ana Paula Bruno, Antônio Vicente, Zenilda Batista, Fabiana Marinho, David Holanda, Letícia Chiglino que tornaram meus dias mais prazerosos e souberam me “...guardar do lado esquerdo do peito, como falava a canção que na América ouvi...”. Muito obrigada!!!

A Natália Lemos e Heverton Gomes, pelo apoio e palavras de encorajamento... sempre do meu lado!!

Ao núcleo cearense em Recife, Mickaelon Vasconcelos, Reginaldo Lima Verde e Leonardo Hislei.

A Elizabeth Galdino pela presteza com que sempre atendeu aos meus pedidos, com paciência e com um sorriso.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de doutorado.

Muito Obrigada!!!

RESUMO

A Bacia da Paraíba, localizada no nordeste do Brasil, contém uma sucessão carbonática completa com registros da transição Cretáceo – Paleógeno, englobando as formações Itamaracá (Campaniano), Gramame (Maastrichtiano) e Maria Farinha (Daniano). Nesta pesquisa foram estudados o comportamento de isótopos de C e O, elementos maiores e traços, química de elementos terras raras e mercúrio de três poços (Itamaracá, Poty e Olinda). As microfácies destas sucessões são representadas por arenitos calcíferos, calcários dolomíticos com siliclastos e calcários dolomíticos (Formação Itamaracá), wackestone, packstone e mudstone (formações Gramame e Maria Farinha). A deposição desses carbonatos iniciou-se durante uma transgressão marinha no final do Campaniano. Dos resultados isotópicos deduziu-se que durante o evento transgressivo no qual se depositou a Formação Itamaracá, o clima era relativamente frio. Aumento de temperatura e bioprodutividade foram registrados no início do Maastrichtiano (Formação Gramame) e queda gradual durante o resto desse período. Observou-se excursão positiva de $\delta^{13}\text{C}$ (+2‰) próximo a passagem Cretáceo-Paleógeno, seguida de queda para valores em torno de +1‰ após essa passagem com um aumento de SiO_2 e Al_2O_3 associado ao influxo de terrígenos. Após essa passagem iniciou-se um período de regressão marinha, queda da bioprodutividade registrado nos resultados de $\delta^{13}\text{C}$ (+1‰) e sedimentos carbonáticos com altas razões de Mg/Ca possivelmente depositados em ambiente marinho raso. No poço Poty, observa-se anomalias negativas de $\delta^{13}\text{C}$, possivelmente relacionadas a múltiplos impactos/vulcanismo que antecederam a transição Cretáceo-Paleógeno. No poço Itamaracá há um aumento de mercúrio após a transição K-T, e nos poços Poty e Olinda este enriquecimento é encontrado antes e após essa transição, sugerindo registro de vulcanismo/impactos de meteoritos antecedendo o K-T. Elementos terras raras permitem fazer a reconstrução do paleoambiente de deposição destes carbonatos, comprovando a origem marinha e as condições de deposição, tanto na passagem Campaniano-Maastrichtiano quanto na passagem Cretáceo-Paleógeno. Ausência a fraca anomalia positiva de Ce (-0,1 e 0,002) próxima do K-T coincide com queda nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ (2,3 para 1,8‰) seguida do aumento destes para 2,3‰, e aumento na concentração de mercúrio (de 0,4 para 2,7 ng.g^{-1}). Presença de nódulos de pirita, associado com fraca anomalia de Eu apontam para condições anóxicas próximas ao K-T.

Palavras-chave: transição K-T, microfácies, isótopos de C e O, nordeste do Brasil, quioestratigrafia, estratigrafia de mercúrio, elementos terras raras, anomalia de Ce.

ABSTRACT

The Paraíba Basin in northeastern Brazil contains a complete carbonate sequence that recorded the Cretaceous-Paleogene transition, and is composed of the Itamaracá (Campanian), Gramame (Maastrichtian) and Maria Farinha formations (Danian). In this study, the behavior of C and O isotopes, major and trace element chemistry, rare-earth elements and mercury have been examined in core drill carbonate samples from three drill holes (Itamaracá, Quarry and Olinda). Microfacies are represented by calciferous sandstone, dolomitic limestone, dolomitic limestone with siliciclastic (Itamaracá Formation), wackestone, packstone and mudstone (Gramame and Maria Farinha formations). The deposition of carbonates in this basin was initiated during a marine transgression with temperature and bioproductivity increase in the Early Maastrichtian. $\delta^{18}\text{O}$ values for this interval vary from -3 to -5‰VPDB, and $\delta^{13}\text{C}$, from -1.2 to 0.1‰, reaching a maximum in the Late Maastrichtian, with values around +2‰. Early Danian carbonates have recorded a small positive $\delta^{13}\text{C}$ excursion (+2‰), followed by values around +1‰ right after the Cretaceous-Paleogene transition with increase of SiO_2 and Al_2O_3 associated to terrigenous contribution. Upsection, carbonates recorded a period of marine regression, bioproductivity falls as recorded by the $\delta^{13}\text{C}$ curve (+1‰) and carbonate sediments with higher Mg/Ca ratios were possibly deposited in a shallow-marine environment. In the Poty drill hole, several negative $\delta^{13}\text{C}$ anomalies predate the K-T, possibly related to multiple impacts/volcanic activity that preceded this transition. In two of the three drill holes, total mercury increases right after the K-T and, in two of them, mercury spikes (four of them in one case) precede this transition, which could indicate a register of volcanic activity/meteorite impacts predating the transition. Rare earth element patterns support a marine origin for carbonates in the Campanian-Maastrichtian transition and K-T in the Olinda sub-basin. Absent to weakly positive Ce anomalies (-0.1 and 0.002) around the K-T coincide with fall in $\delta^{13}\text{C}$ values followed by their increase (from 2.3 to 1.8 and back to 2.3‰) and increment of mercury values (from 0.4 to 2.7 ng.g⁻¹). Presence of pyrite nodules associated to weakly negative Eu anomaly point to slightly reducing conditions around the K-T. Mercury stratigraphy in the same drill hole displays a prominent positive anomaly in the K-T transition and suggests that important volcanism witnessed the transition scenario.

Keywords: K-T transition, microfacies, C and O isotopes, northeastern Brazil, chemostratigraphy, mercury stratigraphy, rare-earth elements, Ce anomaly.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	v
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
LISTA DE FIGURAS.....	7
LISTA DE TABELAS.....	9
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	10
1.1 – Objetivo Geral.....	11e ty
1.2 – Objetivos Específicos	11
1.3 – Justificativa da Pesquisa	11
1.4 – Localização da área de estudo.....	12
1.5 – Contexto geológico da Bacia da Paraíba	14
1.5.1 – Formação Itamaracá.....	16
1.5.2 – Formação Gramame	17
1.5.3 – Formação Maria Farinha.....	17
CAPÍTULO II – MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
2.1 – Distribuição dos poços.....	19

2.2 – Levantamento Bibliográfico.....	20
2.3 – Tratamento das amostras	20
2.4 – Análises no laboratório	20
2.4.1 – Isótopos Estáveis	20
2.4.2 – Fluorescência de Raio-X	21
2.4.3 – Mercúrio	22
2.4.4 – Elementos Terras Raras	22
2.5 – Confeção e descrição de lâminas delgadas	23
2.5.1 – Catodoluminescência	24
CAPÍTULO III – REVISÃO DE LITERATURA.....	25
3.1 – Químioestratigrafia Isotópica	25
3.2 – Alterações na assinatura isotópica.....	26
3.3 – Magnésio e Cálcio	27
3.4 – Geoquímica de Elementos Terras Raras	28
3.5 – Comportamento do Mercúrio	30
3.6 – Refinamento petrográfico por catodoluminescência.....	30
3.7 – Limite Cretáceo – Paleógeno.....	31
3.8 – Teorias Alternativas ao impacto do meteorito.....	32

CAPÍTULO IV – FÁCIES DA SUCESSÃO CARBONÁTICA NO NORDESTE DO BRASIL: REGISTRO DA TRANSIÇÃO CRETÁCEO-PALEÓGENO (K/T) NA BACIA DA PARAÍBA.....	35
1 – Introdução.....	35
2 – Evolução e caracterização geológica da Bacia da Paraíba.....	36
3 – Estratigrafia	37
4 – Métodos e Técnicas.....	37
5 – Resultados.....	38
5.1 – Fácies da Formação Itamaracá.....	38
5.2 – Fácies da Formação Gramame.....	38
5.3 – Fácies da Formação Maria Farinha.....	38
5.4 – Microfácies.....	38
5.4.1 – Arenitos calcíferos, calcários dolomíticos e calcários dolomíticos com siliciclastos (Formação Itamaracá).....	39
5.4.2 – Bimomicritos (wackstone/packstone) e micritos fossilíferos (mudstone).....	39
5.4.3 – Biopelmicritos, biomicritos (wackstone/packstone), micritos fossilíferos (mudstone).....	39
5.5 – Modelo paleoambiental da Bacia da Paraíba	40
6 – Discussões e Conclusões.....	40
7 – Referências.....	41
CAPÍTULO V – CRETACEOUS-PALEOGENE TRANSITION AT THE PARAÍBA BASIN, NORTHEASTERN, BRAZIL: CARBON-ISOTOPE	50

AND MERCURY SUBSURFACE STRATIGRAPHIES.....	
1 – Introduction.....	50
2 – Previous works.....	51
3 – Geological setting.....	51
3.1 – Itamaracá formation (Campanian).....	52
3.2 – Gramame formation (Maastrichian).....	53
3.3 – Maria Farinha formation (Danian).....	53
4 – Methods and analytical techniques.....	53
5 – Petrography.....	54
5.1 – Calciferous sandstone, dolostone and dolostone with siliciclastic facies..	54
5.2 – Wackstone and packstone fácies.....	55
5.3 – Wackstone, packstone and mudstones facies.....	55
6 – Geochemistry.....	57
6.1 - C and O isotopes.....	57
6.2 – Strontium isotopes.....	57
6.3 – Major and trace chemistry.....	58
6.3.1 – Silica and alumina.....	58
6.3.2 – Mg/Ca ratio.....	59

6.3.3 – Mn/Sr.....	60
6.4 – Mercury stratigraphy.....	60
7 – Discussion.....	61
8 – Conclusions.....	61
9 – References.....	62
CAPÍTULO VI – CARBON ISOTOPES, RARE-EARTH ELEMENTS AND MERCURY BEHAVIOR OF MAASTRICHTIAN-DANIAN CARBONATE SUCCESSION OF THE PARAÍBA BASIN, NORTHEASTERN BRAZIL.....	64
1 – Introduction	65
2 – Location and geological setting.....	66
2.1 – Itamaracá Formation.....	67
2.2 - Gramame Formation.....	67
2.3 – Maria Farinha Formation.....	68
3 – Geochemistry.....	69
3.1 – Analytical techniques.....	69
3.2 – Carbon and Oxygen isotopes.....	70
3.3 – Silica and Alumina.....	71
3.4 – Mercury Behavior.....	72
3.5 – Rare-earth element (REE) geochemistry.....	74

3.5.1 – Campanian-Maastrichtian Transition (CMT).....	76
3.5.2 – Cretaceous-Paleogene Transition (KTB).....	76
4 – Conclusions.....	78
5 – References.....	80
CAPÍTULO VII – CONCLUSÕES.....	99
CAPÍTULO VIII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	102

LISTA DE FIGURAS

I.1 - Mapa de localização da Bacia da Paraíba com a localização dos poços estudados.	13
I.2 - Carta estratigráfica da Bacia da Paraíba.....	16
I.3 - Contato erosivo com camada conglomerática em afloramento da Ponta do Funil.....	18
II. 1 - Perfuração do poço na Mina Poty.....	19
III.1 - Ciclos de deposição de aragonita e calcita associados a resfriamento e aquecimento global.....	27
III.2 - Cenário de eventos ao longo do Maastrichtiano e Paleoceno, envolvendo vulcanismo, impactos e extinções da biota marinha.....	32
IV.1 - Mapa de localização: Poços de Itamaracá, Poty e Olinda.....	44
IV.2 - Estratigrafia da Bacia da Paraíba. Neumman et al., 2009.....	45
IV.3 - Correlação estratigráfica e microfácies dos poços Olinda, Poty e Itamaracá.....	46
IV.4 - Figura 4 - (A) arenito calcífero, NX, 4x, prof. 52m, poço Poty, Formação Itamaracá; (B) semelhante (CL); (C) calcário dolomítico com siliclastos, NX, 4x, prof. 60m, poço Olinda, Formação Itamaracá; (D) semelhante (CL); (E) udstone, NX, 4x, prof. 39m, poço Olinda, Formação Gramame; (F) semelhante (CL); (G) packstone, NX, 4x, prof. 76m, poço Itamaracá, Formação Gramame; (H) semelhante (CL).....	47
IV-4 - (I) Pelbiomicrito, NX, prof. 10m, poço Poty, Formação Maria Farinha; (J) semelhante (CL); (K) mudstone, NX, 4x prof. 34m, poço Itamaracá, Formação Maria Farinha; (L) semelhante (CL); (M) carapaça de microfóssil dolomitizado, NX, 4x, prof. 34,4m, transição K-T poço Itamaracá; (N) semelhante (CL); (O) glauconita autigênica, NX, 4x, prof. 34,4m, transição K-T poço Itamaracá;(P) semelhante (CL) – fases da dolomita.....	48
IV.5 - Modelo climático da deposição carbonática na Bacia da Paraíba (Maastrichtiano-Paleoceno).....	49
V.1 - Situation of the study area in northeastern Brazil and location of three sub-basins of the Paraíba Basin and location of the three studied drill holes: Poty, Olinda and Itamaracá also shown is the location of Yacoraite and Neuquen basins, respectively in Argentina and Chile.....	52

V.2 - Stratigraphic correlation between the drill cores of Olinda, Itamaracá and Poty.....	53
V.3 - Stratigraphic schemes for the Paraíba Basin proposed by Beurlen (1967a,b), Mabesoone and Silva (1991) and Barbosa (2007).....	54
V.4 - Cretaceous-Paleogene transition at Ponta do Funil locality in the Paraíba Basin.....	54
V.5 - Limestone-marl intercalation (rhythmites), Maria Farinha Formation, at the Poty Quarry, Olinda sub-basin.....	54
V.6 - A) Dolomitic limestones with siliciclastic of the Itamaracá Formation, Olinda drill hole 4x CL depth of 62 m; (B) Calciferous sandstones of the Itamaracá Formation, Poty drill hole, NX; depth of 52.5 m; (C) same; CL; (D) Biomicrites with fossils filled with sparic calcite, Gramame Formation, Itamaracá drill hole, 4x, parallel light, depth of 76.8 m; (E) Biomicrites with fossils filled with pyrite, Gramame Formation, Poty drill hole, 4_, parallel light, depth of 42 m; (F) Biomicrite packed with micro-fossils filled with high-Mn spatic calcite, and micro-crystalline feldspar mixed with a micritic matrix, Gramame Formation, Itamaracá drill hole, 4x CL, depth of 76.8 m; (G) Micrite with micro-crystalline quartz and K-feldspar; Maria Farinha Formation, Itamaracá drill hole, 4_, CL, depth of 22 m; (H) Biomicrite with micro-fossils filled with pyrite, Maria Farinha Formation, Poty drill hole, 5x, N II, depth of 4.45 m; (I) Biomicrite with fossils filled with spatic calcite, Maria Farinha Formation, Poty Quarry drill hole, 4x, CL, NX, depth of 9 m.....	55
V.7 - Isotope and chemical stratigraphic profiles at the Olinda drill hole.....	56
V.8 - Isotope and chemical stratigraphic profiles for the Poty drill hole.....	56
V.9 - Isotope and chemical stratigraphic profiles for the Itamaracá drill hole....	57
V.10 - Correlation among the C- and O-isotope stratigraphic profiles for the three drill holes (Olinda, Poty and Itamaracá).....	58
V.11 - $\delta^{13}\text{C}$ versus mercury stratigraphy in the Poty drill hole, showing prominent mercury anomaly in the Cretaceous-Paleogene transition.....	58
V.12 - Comparison among the C-isotope stratigraphic profiles in this study (Olinda, Poty and Itamaracá) and Yacoraite in Argentina (Marquillas et al., 2007) and El Kef in Tunisia (Keller et al., 1989).....	60
VI.1 - Situation of the study area in northeastern Brazil, location of the three sub-basins of the Paraíba Basin and location of the three studied drill holes: Poty Quarry, Olinda and Itamaracá (modified from Nascimento Silva et al., 2011).....	87
VI.2 - Stratigraphic schemes for the Paraíba Basin. Modified from Nascimento Silva et al., 2011.	88

VI.3 - Stratigraphic correlation between the drill cores of Olinda, Itamaracá and Poty Quarry. Modified from Nascimento Silva et al., 2011.....	89
VI.4 - Correlation among the C- and O-isotope stratigraphic profiles for the three drill holes (Olinda, Poty Quarry and Itamaracá). Modified from Nascimento Silva et al., 2011.....	90
VI.5 - $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, Al_2O_3 versus mercury stratigraphy in the Itamaracá drill hole, showing prominent mercury anomaly in the KTB.....	91
VI.6 - $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, Al_2O_3 versus mercury stratigraphy in the Poty Quarry drill hole, showing prominent mercury anomaly in the KTB.....	92
VI.7 - $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, Al_2O_3 versus mercury stratigraphy in the Olinda drill hole, showing prominent mercury anomaly in the KTB.....	93
VI.8 - NASC-normalized REE patterns for the Campanian – Maastrichtian transition from the Poty Quarry drill hole.....	94
VI.9 - NASC-normalized REE patterns for the KTB from the Poty Quarry drill hole.....	95

LISTA DE TABELAS

V.1 - Geochemical composition of the Itamaracá, Gramame and Maria Farinha Formation limestones from the Olinda drill hole.....	59
V.2 - Geochemical composition of the Itamaracá, Gramame and Maria Farinha formation limestones from the Poty drill hole.....	59
V.3 - Geochemical composition of the Gramame and Maria Farinha formation limestones from the Itamaracá drill hole.....	59
VI.1 - Geochemical composition for samples from the Itamaracá drill hole; Mercury concentrations around the KTB.....	96
VI.2 - Geochemical composition for samples from the Poty drill hole; Mercury concentrations of the Gramame and Maria Farinha formations; REE concentrations around the KTB and Campanian-Maastrichtian (ppm) and Ce_{anom} values.....	97
VI.3 - Geochemical composition of the Itamaracá, Gramame and Maria Farinha formations; Mercury concentrations around the KTB.....	99

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho tem como objeto de estudo a Bacia da Paraíba, localizada geograficamente entre a faixa costeira norte de Pernambuco e toda faixa costeira da Paraíba. Esta bacia caracteriza-se por ter preservado uma sucessão carbonática completa registrando o final do Cretáceo (Formação Gramame – Maastrichtiano) e o início do Paleógeno (Formação Maria Farinha – Daniano).

Os eventos registrados na passagem Cretáceo-Paleógeno (K-T) são de enorme interesse para geologia e paleontologia. Alvarez *et al.* (1980) sugeriram a hipótese de que o impacto de um meteorito teria resultado em condições ambientais que poderiam ter causado extinção em massa das espécies que habitavam a Terra. Esta hipótese está fundamentada na presença anômala de irídio, em seção de rochas carbonáticas de águas profundas, correspondentes à passagem K-T, próximas à cidade de Gubbio, na Itália. Desde o trabalho de Alvarez *et al.* (1980), evidências que corroboram esta descoberta foram assinaladas, tais como anomalias de irídio em outras localidades do mundo, e a descoberta de uma cratera na Península de Iucatã no México, que estaria relacionada ao impacto do bólido em questão. Na América do Sul, os registros da passagem do K – T foram encontrados na Bacia de Neuquen, em Yacoraite na Argentina (Sial *et al.*, 2001, 2003) e na Bacia da Paraíba, Nordeste do Brasil (Albertão, 1993; Sial *et al.*, 2001, 2003).

Na Bacia da Paraíba estudos isotópicos de O e C foram realizados anteriormente em afloramentos da sucessão carbonática que contém registros da transição K-T, por Sial *et al.* (1993); Ferreira *et al.* (1996); Barbosa *et al.* (2005) e Sabino *et al.* (2005).

O presente trabalho foi realizado em amostras de três poços que foram perfurados na Bacia Paraíba, sub-bacia de Olinda, localizados na Mina Poty, Ilha de Itamaracá e Olinda.

1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como principal objetivo realizar estudos geoquímicos de isótopos estáveis de oxigênio e carbono, química de elementos maiores e traços, elementos terras raras e mercúrio, com intuito de se determinar às condições paleoambientais e paleoclimáticas na Bacia da Paraíba.

1.2 Objetivos Específicos

- Estudar o registro do limite K-T na bacia da Paraíba;
- Comparar o limite K - T na bacia da Paraíba com o limite em outras localidades no mundo (Seção estratotipo El Kef, Tunísia; Yacoraite, Argentina);
- Fazer um estudo das condições paleoambientais no final do Cretáceo e início do Paleógeno na Bacia da Paraíba;
- Estudar estratigrafia de mercúrio com o intuito de correlacionar o processo de vulcanismo no K-T com as mudanças ambientais e extinção em massa que ocorreram nesta transição.

1.3 Justificativa da Pesquisa

As mudanças ambientais que aconteceram no final do período Cretáceo acabaram por afetar as formas de vida marinha e continental. Inúmeras questões em relação a essas mudanças ainda persistem no que se referem as suas causas. A real existência de uma extinção pontual, associada a um impacto extraterrestre catastrófico,

ou mudanças ambientais provocadas por alterações do clima, devido a fenômenos geológicos como vulcanismo, ainda são motivos correntes de discussões (Keller, 2001).

Diversos estudos foram realizados em mais de cem localidades ao redor do mundo (Claeys et al., 2002) sobre o evento K-T. Na América do Sul, estudos (Barbosa, 2007; Albertão, 1993) mostram que os registros na Bacia da Paraíba possuem uma excelente qualidade, o que justificaria o interesse por estudos na região. Esta bacia possui pelo menos um afloramento onde até o momento registra-se a mais completa sequência do chamado limite Cretáceo - Paleógeno no Brasil, inclusive citado por Albertão (1993), como um importante registro desse evento nessa região da América do Sul.

Outro fator importante é que poucos estudos foram realizados nesta bacia em relação às outras bacias marginais da costa leste brasileira, em virtude desta não possuir um potencial petrolífero, não despertando tanto interesse para a realização de pesquisas.

O limite K -T nesta bacia foi pouco estudado em relação a estudos sobre esse tema no mundo, o que deixa o Brasil deficiente em relação a outros países onde os registros possuem uma boa qualidade. Sendo que, o detalhamento sistemático em torno do limite K- T na Bacia Paraíba possibilitaria um melhor relacionamento desta sequência, com as demais seqüências portadoras deste mesmo registro em diversas localidades do globo. Vale ressaltar que este trabalho foi realizado em amostras de testemunhos de sondagem, o que garante melhor qualidade no que se refere à preservação dos registros do limite K-T.

1.4 Localização da área de estudo

A área de estudo localiza-se na bacia da Paraíba, Nordeste do Brasil (Fig.I.1) Trata-se da bacia sedimentar mais setentrional da costa atlântica leste brasileira, situada

entre os paralelos de 6° e 9° de Latitude Sul e os meridianos de 34° 30' e 35° 30' de Longitude Oeste, limitando-se a Norte com a Plataforma Leste Potiguar através do Alto de Mamanguape, a Oeste com o Embasamento Cristalino, a Sul, com a Bacia de Pernambuco através do Lineamento de Pernambuco.

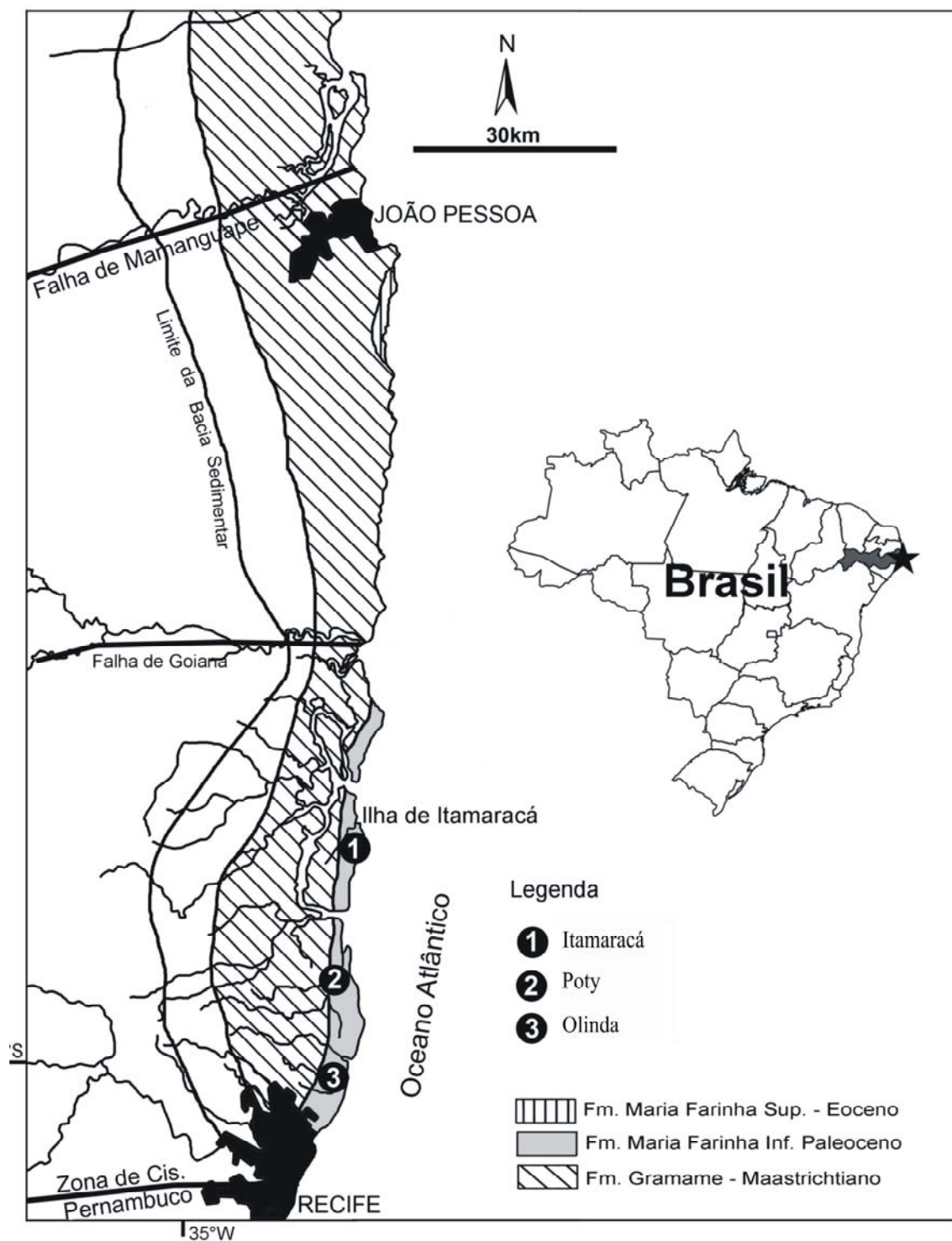


Figura I.1 – Mapa de localização da Bacia da Paraíba com a localização dos poços estudados.

1.5 Contexto geológico da Bacia da Paraíba

A Bacia da Paraíba está inserida no contexto das bacias marginais brasileiras e, portanto, sua origem e evolução estão intimamente relacionadas com os fenômenos de ruptura da litosfera, deriva divergente das placas sul-americana e africana e o surgimento do oceano Atlântico. Segundo Almeida *et al.* (1977) o embasamento é formado por rochas pré-cambrianas, pertencentes à Província Borborema, que estão inseridas no chamado Domínio Transversal, correspondente à região limitada pelas zonas de cisalhamento de Patos e de Pernambuco. Possuindo uma área emersa de 7.600 km², e sua maior parte submersa, cerca de 31.400 km², estendendo-se pela plataforma continental até a cota batimétrica de 3.000 metros.

Esta bacia foi depositada numa rampa, que foi inicialmente definida como uma rampa homoclinal com uma cobertura sedimentar rasa (Mabesoone e Alheiros, 1988, 1993) sendo definida posteriormente por Barbosa & Lima Filho (2006) como uma rampa distalmente inclinada com talude (*distal steepened ramp*). Sendo que a faixa sedimentar mais larga, da Bacia da Paraíba está localizada na sub-bacia de Olinda (Barbosa & Lima Filho, 2006).

A evolução da Bacia da Paraíba, especificamente na sub-bacia de Olinda, foi interpretada por Lima Filho *et al.* (2006), como tendo ocorrido em pelo menos três fases evolutivas. A primeira fase corresponde à abertura inicial da margem atlântica, sendo que esta fase estaria totalmente relacionada à Bacia de Pernambuco ao sul. A segunda fase corresponde a um evento tectônico do final do Turoniano ao início do Coniaciano.

A terceira fase ocorreu durante o Terciário/Quartenário, e corresponderia à movimentação das estruturas NW-SE por movimentos transcorrentes sinistrais, evidenciados por um padrão sigmoidal de calcários. Sendo este evento responsável pela movimentação da Ilha de Itamaracá e sua separação do continente (Moraes *et al.*, 2005).

Segundo Barbosa & Lima Filho (2006), a Bacia da Paraíba apresenta duas áreas de maior depressão (grábens) que aturam como depocentros na faixa costeira. Estes depocentros estão situados abaixo da Ilha de Itamaracá e na região de João Pessoa-Cabedelo. Na região de Itamaracá, o embasamento apresenta a maior profundidade, chegando a 400m. Atualmente sobre esses dois depocentros se encontram grandes complexos estuarinos.

Esta bacia foi previamente denominada de Bacia Pernambuco-Paraíba, sendo delimitada pela a Zona de Cizalhamento Pernambuco e o Alto de Touros (Mabesoone e Alheiros, 1991, 1993), no entanto estes autores já definiam as sub-bacias de Olinda, Alhandra e Miriri, localizadas entre a Zona de Cizalhamento Pernambuco e o Alto de Mamanguape, como a verdadeira Bacia Pernambuco-Paraíba. Barbosa (2004), Barbosa *et al.* (2006) e Lima Filho *et al.* (2006) adotaram o nome de Bacia da Paraíba, substituindo o nome Bacia Pernambuco-Paraíba, para as sub-bacias (Olinda, Alhandra e Miriri, que se estão localizadas entre o Zona de Cizalhamento Pernambuco e o Alto de Mamanguape. A região entre o Alto de Mamanguape e o Alto de Touros é denominada, por esses autores de Plataforma de Natal. Córdoba *et al.*, (2007) denomina a Bacia da Paraíba como sub-bacia da Bacia Pernambuco-Paraíba (uma junção das bacias do Cabo e da Paraíba), no entanto nesta pesquisa adotamos a denominação de Bacia da Paraíba.

A sucessão estudada nesta pesquisa engloba sedimentos carbonáticos de origem marinha do final do Campaniano (Formação Itamaracá), do Maastrichtiano (Formação Gramame) e do Daniano (Formação Maria Farinha), inseridas na sub-bacia de Olinda (Fig. I.2).

1.5.1 Formação Itamaracá

A Formação Itamaracá, proposta por Kegel (1955), é caracterizada como uma unidade de transição da fase continental para a marinha, sendo representada por depósitos costeiros de estuários e lagoas, contendo fósseis de ambiente marinho salobro, composta por depósitos de arenitos carbonáticos, folhelhos e carbonatos com siliciclastos ricamente fossilíferos. No topo desta formação ocorrem níveis de fosfato. Esta camada fosfática foi estudada por Menor *et al.* (1999), através de quimiostreatigrafia de isótopos de C e O. Este autor localizou esta camada fosfática como pertencente à Formação Gramame (Maastrichtiano), no entanto, por correlações bioestratigráficas retomou-se a denominação dada por Kegel (1955) localizando o horizonte fosfático no topo da Formação Itamaracá (Souza, 1998, 2006).

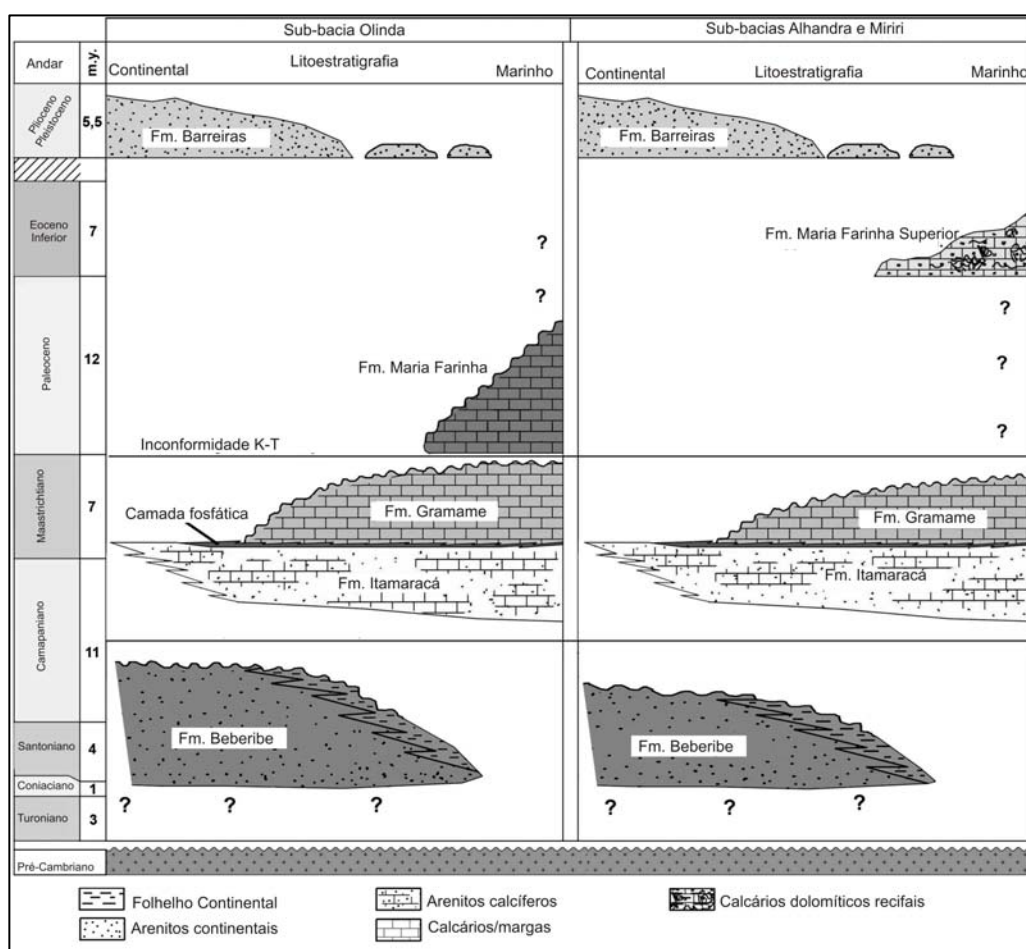


Figura I.2 - Carta estratigráfica da Bacia da Paraíba modificada de Neumann *et al.* (2009).

A Formação Itamaracá ainda é caracterizada por uma superfície de inundação máxima que separa os tratos de sistemas transgressivos e de mar alto (Souza *et al.*, 1998; Souza, 2006; Barbosa, 2004, 2007).

1.5.2 Formação Gramame

Depositada acima da Formação Itamaracá está a Formação Gramame que é composta de calcários e margas depositados em uma plataforma carbonática não muito profunda entre 100 a 150 m (Muniz, 1993). Esta apresenta características de um trato de sistema de mar alto, sendo que na sua porção superior, a Formação Gramame apresenta indícios regressivos, pouco antes da passagem para o Daniano, o que possivelmente está associada a uma regressão forçada, induzida por soerguimento tectônico (Barbosa *et al.*, 2003; Barbosa, 2004, 2007).

1.5.3 Formação Maria Farinha

No contato da Formação Gramame com a Formação Maria Farinha, observa-se uma discordância erosiva, caracterizada por seqüências carbonáticas com intraclastos de aspectos conglomeráticos (Fig. I.3, afloramento na Ponta do Funil), associadas à passagem K-T (Albertão, 1993; Stinnesbeck & Keller, 1996; Barbosa, 2004; Barbosa *et al.*, 2006).

A Formação Maria Farinha, é composta por calcários, calcários margosos e espessos níveis de marga na porção inferiores e calcários dolomíticos detríticos, contendo fauna fóssil de recifes e lagunas recifais na porção superior, esta divisão foi proposta por Beurlen (1967a, 1967b). Esta formação apresenta características regressivas com oscilações de maior energia e calmaria (Mabesoone, 1991).



Figura I.3 – Contato erosivo com camada conglomerática em afloramento da Ponta do Funil.

CAPÍTULO II

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Distribuição dos poços

O local de perfuração dos poços foi determinado de acordo com interesse da pesquisa, em sucessões onde o registro apresentou melhor qualidade. Dessa forma os testemunhos foram feitos na cidade de Olinda, na Mina Poty (Fig. II.1) e na Ilha de Itamaracá.

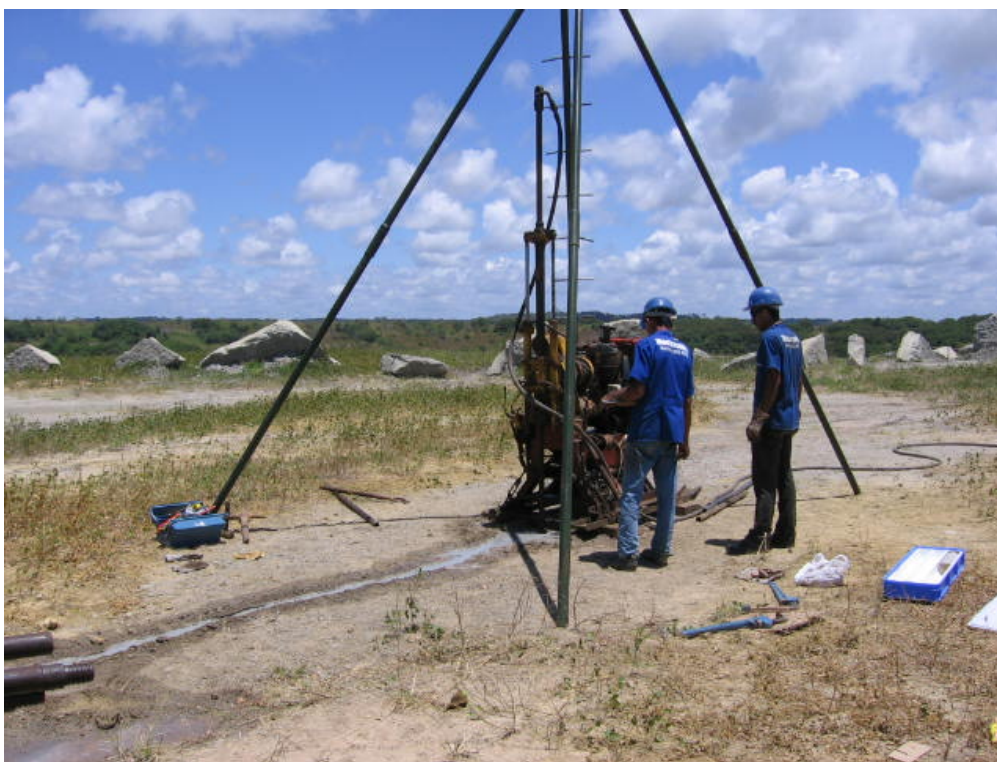


Figura II.1 - Perfuração do poço na Mina Poty.

Cada testemunho foi realizado através de sondagem rotativa atravessando entre 52 e 82 m de rochas carbonáticas, recuperando o registro Campaniano, Maastrichtiano e parte do Daniano. A utilização de testemunhos permite uma amostragem contínua e controlada e de alta qualidade, visto que, todos os trabalhos realizados anteriormente, na área, utilizavam amostras de afloramentos.

Após a realização dos testemunhos seguiu-se as seguintes etapas:

2.2 Levantamento Bibliográfico

Foi realizado um levantamento bibliográfico abordando os seguintes temas:

- Estudos referentes à transição do limite do Cretáceo – Terciário no mundo e na América do Sul;
- Extinção em massa e mudanças paleoambientais;
- Evidências geoquímicas de impactos de meteoritos com a superfície terrestre;
- Geologia das bacias cretáceas do Nordeste e geologia da Bacia Paraíba;
- Mudanças ambientais e climáticas ocorridas durante o final do Cretáceo;
- Caracterização geoquímica da transição K-T em outras localidades do mundo;

2.3 Tratamento das amostras

- Descrição e execução de perfil estratigráfico dos poços.
- Amostragem estratigráfica (centimétrica) visando detalhar a transição (sedimentológica-temporal) em questão.
- Amostragem para confecção de lâminas petrográficas.
- Amostragem para realização de análise isotópica de C e O.
- Amostragem para realização de química de elementos maiores e traços, terras raras e mercúrio.

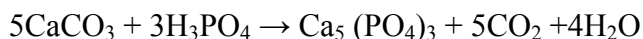
2.4 Análises no laboratório

2.4.1 Isótopos Estáveis

Foram analisadas 165 amostras para isótopos de C e O, espaçadas em intervalos de 30 cm, para a pedreira Poty, 36 amostras para Olinda e 33 para Itamaracá, espaçadas em intervalos entre 1,5 e 2m, respectivamente.

As amostras selecionadas foram pulverizadas, utilizando um moinho de disco orbital 365 Ma do Laboratório de Preparação de Amostras (LPA), do departamento de Geologia da UFPE.

Aproximadamente 20 mg da amostra foi pesada e colocada no tubo de reação, juntamente com ácido ortofosfórico. Esse tubo foi levado à linha de extração para a retirada do ar e implantação do vácuo. Após esse estágio, o tubo foi colocado em banho-maria, a temperatura de 25°C, onde o ácido foi vertido sobre a amostra e se iniciou a seguinte reação:



Após o processamento da reação, o gás CO₂ foi coletado em linha de extração a alto vácuo e analisado no espectrômetro de massa SIRA II da V.G. ISOTECH. O gás de referência utilizado é o BSC (Borborema Skarn Calcite) calibrado contra NBS-18 (carbonatito), NBS-19 (toilet seat limestone) e NBS-20 (Solenhofen limestone).

2.4.2 Fluorescência de Raio-X

A partir das variações observadas nos valores de $\delta^{13}\text{C}$, selecionou-se amostras para análises químicas de elementos maiores e traços (vinte e cinco amostras da Mina Poty, dezoito de Olinda e dezoito da Ilha de Itamaracá). As análises foram realizadas no Laboratório de Fluorescência de Raios-X do NEG-LABISE, equipado com a unidade RIGAKU modelo RIX-3000. Cada amostra foi colocada em estufa para a secar a 110°C e levada a mufla, a 1000°C por 2 horas, para a determinação de perda ao fogo. Para cada amostra foi feita uma pérola fundida, usando-se tetraborato de lítio como fundente.

2.4.3 Mercúrio

Para determinação da concentração de mercúrio nos sedimentos foram analisadas 23 amostras do poço Poty, 10 do poço Itamaracá e 10 do poço Olinda.

As análises químicas foram realizadas no Laboratório de Biogeoquímica Costeira do Instituto de Ciências do Mar – LABOMAR / UFC. As amostras de sedimentos foram secas em estufa a 60° C, por 12 horas. Foram pesados de 250 a 500 mg de amostra que foram digeridos por 1 hora 70°C em reatores termo-cinéticos (dedo-frio) usando uma mistura ácida (*aqua regia* HNO₃ – HCL (1:3) 50%). O extrato resultante foi transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 100 mL aferido com água Milli-Q (< 3µS). Todas as vidrarias utilizadas foram previamente lavadas com água destilada em banho de solução de EXTRAN (MERCK) 10% (v/v), seguido de banho em HCl 10% por três dias. Todos os reagentes utilizados eram pelo menos de grau analítico ou *supra-pur*. O Hg presente nos extratos foi quantificado em um analisador de fluorescência atômica (Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrophotometry Millennium PSA2 AFS). O Hg foi determinado após a redução do Hg²⁺ com SnCl₂. Todas as análises foram realizadas em duplicata mostrando uma variabilidade sempre inferior a 9,5%. Simultaneamente foi analisado em padrão certificado (NRC PACS-2, Canadá) para avaliar a precisão do método. As análises mostraram uma precisão de 4% em média resultante de recuperações médias de 103 ± 4%. O limite de detecção de Hg estimado como 3 vezes o desvio padrão do sinal dos brancos de reagentes foi de 0,1 ng g⁻¹. Em todos os casos os sinais dos brancos foram menores que 0,5% do valor medido nas amostras. As concentrações finais não foram corrigidas pela recuperação dos valores do padrão de referência.

2.4.4 Elementos Terras Raras

As amostras estudadas para ETR, no total de 10, foram analisadas no Laboratório GEOLAB da GEOSOL. Os ETR foram determinados por ICP 3500 da ARL com retículo de 1200 ranhuras por mm, montagem Czern-Turner, 1 m de distância focal, varredura de 1890 a 8000 Å, dispersão linear de 8Å/mm, gerador de alta frequência de 27MHz e potência de 1200W, tocha de plasma de quartzo, fluxo de argônio de 121/min, envolvendo pré-concentração em resina de troca iônica. Para a realização dessas análises, as amostras são solubilizadas por ataque triácido: HF - HC104 - HC1 em cadinho de teflon, levadas a seco para eliminar o flúor e retomadas com solução clorítica. Resíduos não atacados são separados e fundidos com metaborato de lítio, o vidro solubilizado em HG e adicionado à solução inicial, que é levada a seco e retomada com solução clorídica. No processo usado no GEOLAB, a pré-concentração é feita usando resina catiônica equilibrada com HC1. Os padrões são sintetizados a partir de óxidos espectroscopicamente puros da Johnson Matthey, solubilizados por solução clorídica. Dessas amostras, cinco são calcários dolomíticos da passagem Campaniano – Maastrichtiano e cinco são calcários intercalados de calcário margosos da passagem Cretáceo-Paleógeno, todas as amostras foram extraídas do poço Poty da sub-bacia de Olinda, Bacia da Paraíba.

2.5 Confeção e descrição de lâminas delgadas

Após a descrição do perfil estratigráfico dos poços foram preparadas 40 lâminas delgadas utilizando o método de laminação e polimento standard, de Tucker (1989). As amostras foram processadas nos laboratórios de laminação do Departamento de Geologia da UFPE e na CPRM.

Para a descrição das lâminas foi utilizado um microscópio de luz polarizada, onde foram observadas as microfácies das rochas estudadas. As amostras foram analisadas de acordo com as classificações de Folk (1959) e Duham (1962).

Após a descrição das lâminas realizou-se a seleção de 20 amostras para análises de catodoluminescência.

2.5.1 Catodoluminescência

A análise de catodoluminescência foi feita no Laboratório de Catoluminescência da UFPE, utilizando um equipamento composto por um módulo de catodoluminescência para microscópio ótico CLmk4 8200 da Cambridge Technology LTD e um microscópio petrográfico modelo NIKON ECLIPSE E600 W POL, com câmera acoplada para micrografias modelo NIKON H-III.

CAPÍTULO III

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Químioestratigrafia Isotópica

Isótopos de C e O se constituem em excelente método em análises paleoambientais para reconstrução do ciclo do carbono, através de tendências de variação do $\delta^{13}\text{C}$ da água do mar (Jacobsen & Kaufman 1999). Oscilações positivas devem estar relacionadas ao aumento de carbono orgânico em relação ao inorgânico, enquanto oscilações negativas podem ser relacionadas a eventos glaciais, o que se dá pelo fato de que com a mortandade de organismos, aumenta a taxa de dissolução do carbono orgânico. As excursões positivas estão relacionadas à explosão da vida e aparecimento de novas espécies. Essas mudanças ambientais e climáticas podem ser determinadas a níveis locais, regionais e globais, relacionando variações na química da rocha com mudanças ambientais e climáticas do período e ambiente de deposição da rocha.

Saltzman (2002) observou perturbações no ciclo global do carbono na passagem Siluriano–Devoniano, através de estudos de $\delta^{13}\text{C}$. Magaritz (1989) verificou excursões negativas de $\delta^{13}\text{C}$ associadas a eventos de extinção em massa, após as passagens do Precambriano–Cambriano, Perminano–Triássico e Cretáceo–Paleógeno.

Abramovich e Keller (2003) utilizaram sinais de $\delta^{18}\text{O}$ relacionados a mudanças de temperatura e queda na produtividade de foraminíferos planctônicos, no Atlântico Sul, como também alterações nos sinais $\delta^{13}\text{C}$ e atividade de foto-simbiose; Keller (2001), também estudou a correlação entre mudanças nos níveis de oxigênio e carbono, e a produtividade marinha; Rodríguez–Trovar et al. (2004), realizou estudos de $\delta^{13}\text{C}$ no limite do Cretáceo – Paleógeno, no sudeste da Espanha, para discriminar as diferentes fases de colonização macrobentônica. Sial et al. (2001, 2003) estudaram o

comportamento de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^{13}\text{C}$ em seções do limite do Cretáceo – Paleógeno na Argentina e na Bacia da Paraíba; Ferreira *et al.* (1996) na Bacia da Paraíba e Bacia Potiguar; e Albertão *et al.* (1996), fizeram estudos quimiestratigráficos na Bacia da Paraíba.

De acordo com Keller (2001), mudanças climáticas foram bem documentadas em sedimentos marinhos no Maastrichtiano, onde registros de isótopos estáveis de O mostraram que o clima global foi relativamente frio durante todo o final do Cretáceo, com um aquecimento global próximo ao limite do Cretáceo – Paleógeno. Também foram observadas mudanças na salinidade da água do mar e forte variação eustática, ocasionando mudanças da produção marinha.

3.2 Alterações na assinatura isotópica

Alguns processos podem modificar a assinatura isotópica original das rochas carbonáticas. Entre esses processos podemos citar a diagênese. De acordo com Jacobsen & Kaufman (1999) amostras de carbonatos com valores da razão Mn/Sr < 2 , com baixa razão Rb/Sr ($< 5 \times 10^{-3}$), e com altas concentrações de Sr (150-2500 ppm), conservariam o sinal isotópico original. Assim, a razão Mn/Sr é geralmente considerada um bom indicador do grau de alteração diagenética, observando-se que altas razões de Mn/Sr indicam um maior grau de alteração diagenética e razões Mn/Sr < 2 apresentam composição de $\delta^{13}\text{C}$ do período de deposição.

Esta relação é importante, pois está diretamente associada à preservação do sinal isotópico original (Kaufman & Knoll, 1995). Quanto menor for esta razão, mais confiáveis serão os resultados obtidos, pois a lixiviação do Sr ocorre devido a alterações primárias, enquanto que o enriquecimento em Mn e Fe está associado à recristalização

de calcita ferrosa durante eventos diagenéticos tardios (Kaufman & Knoll, 1995; Jacobsen & Kaufman, 1999).

3.3 Magnésio e Cálcio

Zhuravlev & Wood (2009) relaciona os ciclos de aquecimento com deposição de calcita com baixo teor de Mg e resfriamento com a deposição de aragonita (Fig. III.1). Esses autores ainda afirmam que a substituição de calcita com baixo teor de Mg por aragonita, pode ser alcançado episodicamente nos intervalos de extinção em massa. A extinção K-T seletivamente e desproporcionalmente retirou calcita com baixo teor de Mg da biota em favorecimento de aragonita e calcita com alto teor de Mg, coincidindo com o início do resfriamento do Cenozóico (Van de Poel and Schlager, 1994; Harper *et al.*, 1997; Kiessling *et al.*, 2008).

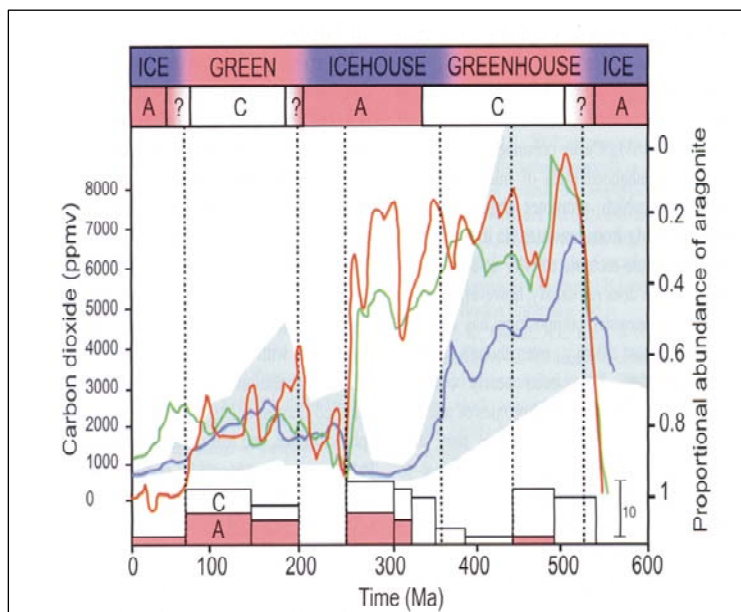


Figura III.1 – Ciclos de deposição de aragonita e calcita associados a resfriamento e aquecimento global. Hardie (1996).

3.4 Geoquímica de Elementos Terras Raras

Rochas carbonáticas retêm as características da água onde estas foram depositadas, incluindo os elementos traços. O comportamento dos ETR em calcário pode indicar o ambiente nos quais estes foram formados, como profundidade, salinidade, níveis de oxigenação, influxo de material de ambiente continental via rio ou aérea, como também contribuição hidrotermal (Elderfield & Greaves, 1982; Holser, 1997; Nothdurft *et al.*, 2004; Frimel, 2009 e 2010).

Anomalias de Ce e Eu, particularmente, têm sido de grande utilidade para reconstrução paleoambiental. Anomalia negativa de Ce em rochas sedimentares, especificamente em carbonatos, tem sido comumente utilizada como característica de sedimentos de origem marinha, enquanto a ausência dessa anomalia é atribuída a influência de águas continentais (Fleet, 1984; Wilde *et al.*, 1996; Holser, 1997; Jiendong *et al.*, 1999; Frimmel, 2009, 2010).

Um grande número de observações sugerem que a remoção de Ce da água do mar, ocorre mais em oceano aberto que em ambientes estuarinos ou águas plataformais. Martim *et al.* (1976) ao estudarem o Estuário Gironde verificaram que a razão Ce/La permanece constante, indicando que o Ce não é removido em solução em ambientes estuarinos. Amostras de água do Mar Barents analisadas por Hogdahl *et al.* (1968), também não exibem anomalias de Ce e a água próxima à costa Leste dos EUA é 10 a 100 vezes mais rica em Ce que a amostra do oceano Atlântico adjacente. Cherts depositados em mares profundos tem também anomalias negativa em Ce, porém aqueles formados em extensas plataformas parecem não mostrá-la (Fleet, 1984).

Essas considerações sugerem que anomalias positivas de Ce observadas em sedimentos carbonáticos marinhos podem indicar a presença de ambiente estuarino ou marinho costeiro sujeito a influência de águas continentais.

Anomalias de Ce podem estar relacionadas, também, a mudanças no estado iônico deste elemento em uma função do estado de oxidação como observado por Elderfield & Greaves (1982). Esse fato se daria devido ao comportamento dos ETR nos oceanos em diferentes profundidades. Em profundidades inferiores a 100m, observava-se anomalia negativa de Eu, sem anomalia de Ce e com enriquecimento dos ETRP em relação aos ETRL, em profundidade maiores que 100m observava-se anomalias negativas de Ce e Eu. Considerando o estado de oxidação, observa-se que o fracionamento de Ce em relação aos outros ETR está associado à sua remoção mais fácil na presença de oxigênio. Nos oceanos, Ce^{3+} é oxidado para Ce^{4+} , insolúvel, que se precipita como CeO_2 , resultando em empobrecimento desse elemento da água do mar em relação aos outros ETR (Goldberg, 1961).

Dessa forma, anomalias de Ce podem ser usadas como indicador das variações eustática do nível do mar. Anomalias positivas de Ce indicariam condições óxicas, associadas a condições regressivas marcados pela descida do nível do mar, enquanto que anomalias negativas estariam relacionadas à períodos transgressivos, onde a elevação do nível do mar tornaria as condições das águas mais profundas e anóxicas. Assim, anomalias de Ce podem ser usadas como parâmetro de caracterização química de condições paleo-oceanográficas relacionados a mudanças relativas do nível do mar (Wilde *et al.*, 1996).

Considerando os fatores que controlam anomalias de Ce em águas e sedimentos marinhos observa-se que, a ausência de anomalia negativa de Ce, em rochas carbonáticas, não ocorre quando há influência diagenética, incluindo dolomitização (Banner *et al.*, 1988), mas ocorre quando essas rochas são formadas em águas não empobrecidas em Ce, indicando ambientes estuarinos ou costeiro sujeito a influências de águas continentais (Fleet, 1984). Frimmel, 2009 em um estudo de rochas

carbonáticas da Rosh Pinah Formation, observou que há diferenças sistemáticas no padrão de ETR+Y entre as amostras dolomitizadas e não dolomitizadas. No entanto, não foi observada nenhuma relação entre o grau de dolomitização e abundância de ETR.

3.5 Comportamento do Mercúrio

Erupções vulcânicas são a principal fonte de injeção de mercúrio no meio ambiente, sendo outras fontes antropogênicas (Lacerda & Marins, 2006; Marins *et al.*; 2004; Kot *et al.*, 1999). Emissões de vulcânicas são uma importante fonte de contribuição de mercúrio para a atmosfera podendo causar mudanças regionais de globais no ciclo do mercúrio (Ferrara *et al.*, 2000).

Estratigrafia de mercúrio foi utilizada com sucesso em sedimentos neoproterozóicos (*cap dolostones*) depositados após os eventos glaciais - *Snowball Earth* (Sial *et al.*, 2010). Dessa forma, investiga-se através da concentração de mercúrio em sedimentos, o vulcanismo como uma das possíveis causas das mudanças climáticas e ambientais ocorridas na transição K-T.

3.6 Refinamento petrográfico por catodoluminescência

Em estudos petrográficos a catodoluminescência (CL) pode ter várias aplicações, como por exemplo, a visualização de diferentes minerais, que não são observados em microscópio petrográfico de luz polarizada, a composição do cimento em rochas carbonáticas (calcita ou dolomita), estágios de crescimento de cimentos carbonáticos, a distinção entre feldspatos e quartzos detríticos e autigênicos, estudos de diagênese em carbonatos e proveniência de material autigênico.

O método de catodoluminescência consiste no bombardeamento da superfície de rocha polida com um feixe de elétrons provocando uma luminescência do material, de

acordo com as características químicas dos minerais da rocha. Os mais importantes ativadores são Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} (Marshall, 1988).

3.7 Limite Cretáceo – Paleógeno

A hipótese popularmente conhecida para a extinção em massa que aconteceu, na transição do período Cretáceo para o Paleógeno, é a do impacto de um asteróide que teria ejetado 60 vezes sua massa como rocha pulverizada na atmosfera, uma parte desse material teria sido lançado na estratosfera persistindo por vários anos e sendo distribuído/depositado em todo mundo. Como resultado, a Terra teria passado por um longo período de escuridão, suprimindo a fotossíntese, trazendo sérias conseqüências biológicas, como a extinção em massa, que pode ser observado no registro geológico (Alvarez *et al.*, 1980, 1982). Esta hipótese encontra-se baseada na descoberta de uma anomalia positiva de irídio em sequências carbonáticas marinhas do limite Maastrichtiano – Daniano, na cidade de Gubbio, na Itália. O irídio é um elemento do grupo platina que é rico em meteoritos, mas depletados na crosta terrestre. Essas evidências geoquímicas foram encontradas em várias seções correspondentes a passagem K-T ao redor do mundo, como na Dinamarca, Nova Zelândia, Espanha entre outras dezenas de localidades.

Além da anomalia de irídio, a proposta de Alvarez *et al.* (1980) é sustentada por outras evidências, tais como a cratera de Chixchulub, na península de Iucatã no México (Hildebrand & Boynton, 1990), esférulas, quartzos de impacto e brechas cálcarias.

3.8 Teorias Alternativas ao impacto do meteorito

Apesar de parecer uma unanimidade entre os cientistas de que um impacto de um meteorito tenha resultado em condições ambientais que levaram a extinção grande parte das espécies na Terra, na passagem K-T, existem outras hipóteses que afirmam serem outras as causas dessa extinção. Entre essas outras hipóteses está o intenso vulcanismo pelo qual a Terra passou nos últimos 100 000 anos que antecederam o K-T, rápidas mudanças climáticas, variações eustática do nível do mar e um ou mais impactos de bólidos (Keller 2001, 2003, 2005) Fig. III.2.

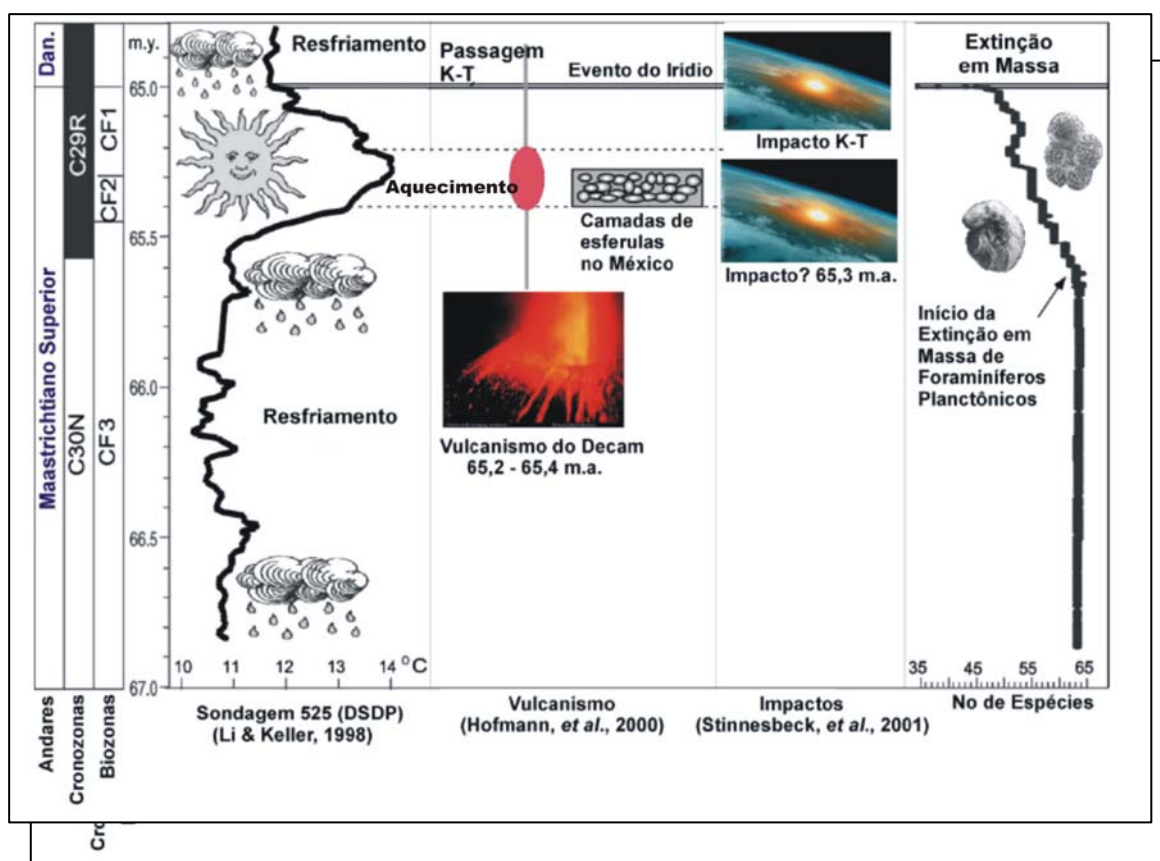


Figura III.2 - Cenário de eventos ao longo do Maastrichtiano e Paleoceno, envolvendo vulcanismo, impactos e extinções da biota marinha (Keller, 2001).

Defensores de teorias contrárias afirmam que apesar do irídio ser um elemento empobrecido na crosta terrestre, outras fontes não cósmicas podem ser responsáveis por essa anomalia. Segundo Sawlowicz (1993) os processos que envolvem enriquecimento

de irídio podem ser extraterrestre, vulcânicos (condensados ricos em PGE), por precipitação da água do mar (razões baixas de sedimentação, condições anóxicas), microbial (concentração, dissolução, reprecipitação) e por exalação hidrotermal.

Zoller *et al.* (1983) observou altas concentrações de irídio em erupções no Kilauea. Apesar de ser um caso bastante raro (irídio relacionado a vulcanismo) há uma possibilidade de esse sistema vulcânico ter sido alimentado por magma do manto o que explicaria o enriquecimento este enriquecimento. Este fato dar suporte para a hipótese do enriquecimento de irídio no limite K-T relacionado a vulcanismo.

Além das evidências paleontológicas, evidências geoquímicas sustentam essa teoria. A cratera de Chicxulub, por exemplo, é possivelmente, pelo menos 200 a 300 mil anos mais velha (Keller, 2001). As esférulas de vidro, também antecederiam ao K-T, e três crateras de impacto sustentariam a hipótese de múltiplos impactos: Cratera de Boltysh na Ucrânia de 24 km, datada de $65,2 \pm 0,6$ Ma (Kelley & Gurov, 2002); Cratera de Silverpit no Mar do Norte de 12 km, datada de 65 Ma (Stewart & Allen, 2002) e Cratera de Chicxulub, na península de Iucatã no México de 120 km, com datação $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ e idade variando de 65,0 a 65,2 e 65,4 Ma. Estes impactos teriam contribuído para o efeito estufa e aquecimento global, agindo sobre um ecossistema já frágil e acelerando o declínio terminal dos foraminíferos planctônicos.

Segundo Keller (2001) dados paleontológicos mostram um complexo cenário e um acelerado declínio e extinção da diversidade das espécies, em longo prazo, durante o fim do Maastrichtiano. Essa extinção caracterizou-se por ter uma variação latitudinal e uma progressiva tendência de extinção, que culminou no K-T.

McLean (1978, 1991) sugere que a perturbação no ciclo do carbono na passagem, poderia estar relacionada ao vulcanismo de Deccan, visto que, a maior das extinções, Permiano-Triássico coincide com os derrames de basalto vulcânicos da

Sibéria (Campbell *et al.*, 1992, Renne *et al.*, 1995, Berner, 2002, Beerling *et al.*, 2007). E segundo Zoller *et al.* (1983) o vulcanismo de Deccan foi de magnitude suficiente para produzir o irídio do K-T.

CAPÍTULO IV – ARTIGO 1**FÁCIES DA SUCESSÃO CARBONÁTICA NO NORDESTE DO BRASIL: REGISTRO DA TRANSIÇÃO CRETÁCEO-PALEÓGENO (K/T) NA BACIA DA PARAÍBA**

Maria Valberlândia Nascimento Silva¹, José Antonio Barbosa², Virgínio Henrique Neumann², Alcides Nóbrega Sial³, Valdevez Pinto Ferreira³

¹ Programa de Pós-Graduação em Geociências, NEG-LABISE/LAGESE, Departamento de Geologia, UFPE, Recife, PE. E-mail: valberlandiageo@yahoo.com.br

² LAGESE, Departamento de Geologia, UFPE, Recife, PE.

E-mail: barboant@yahoo.com.br, neumman@ufpe.br

³ NEG-LABISE, Departamento de Geologia, C.P. 7852, UFPE, Recife, PE, 50670-000.

E-mail: valberlandiageo@yahoo.com.br, sial@ufpe.br, valdevez@ufpe.br

Resumo

A plataforma continental da Bacia da Paraíba, nordeste do Brasil, é dominada por uma rampa carbonática formada durante o intervalo Neo-Campaniano-Maastrichtiano-Paleoceno. Um estudo das microfácies que compõem a sequência carbonática desta bacia foi realizado em testemunhos de três poços perfurados na sub-bacia Olinda, para caracterizar a variação faciológica através da transição K-T. A análise microfaciológica revelou que os depósitos são principalmente compostos por bioesparitos e biomicrositos (wackstones, mudstones) ricos em microfósseis (Formações Gramame e Maria Farinha), mudstones (topo da Formação Maria Farinha) e bioesparitos com sicilicastos e arenitos (packstones) com cimentação carbonática e expressiva dolomitização (Formação Itamaracá). A integração deste estudo microfaciológico com a análise geoquímica dos testemunhos permitiu definir o modelo deposicional e avaliação da influência da fisiografia da bacia na formação dos depósitos carbonáticos. Além disso, estudou-se a resposta do ambiente às modificações na transição K-T nesta bacia, um dos melhores registros desta transição na América do Sul. O comportamento de sílica, alumina e Mn/Sr testemunha a influência cíclica do aporte de lama terrígena a ambiente parcialmente restrito e estável, bem como alteração ao final do Maastrichtiano/ início do Paleoceno, resultante da queda do nível eustático do mar.

Palavras-chave: rampa carbonática, microfácies, ambiente parcialmente restrito, Bacia da Paraíba, K/T

1. Introdução

A Bacia da Paraíba localizada na porção oriental do Nordeste do Brasil é limitada a sul pela Zona de Cisalhamento de Pernambuco (ZCPE), a norte pelo prolongamento da Zona de Cisalhamento Patos (ZCPA), através do Alto de Mamanguape (Fig. 1). As zonas de cisalhamento se prolongam até a plataforma continental e formam a Zona Transversal, em cuja borda, que forma a plataforma continental encontra-se a Bacia da Paraíba (Barbosa *et al.* 2006; Barbosa *et al.* 2007). A atual faixa costeira da bacia comporta uma sucessão de depósitos que abrange desde o Coniaciano (?) até o Paleoceno, sendo esta seção Cretáceo-Paleógena recoberta pela Formação Barreiras, de idade Plio-Pleistocênica e por depósitos holocênicos, principalmente na região de litoral (Beurlen 1967a, Souza 1998, Souza 2006, Barbosa *et al.* 2007).

A sucessão estratigráfica da bacia é composta pela Formação Beberibe, do Coniaciano (?) - Santoniano, e é caracterizada por uma imensa cunha clástica depositada sobre o embasamento, composta de depósitos aluviais e fluviais. Esta é seguida pela Formação Itamaracá, do Neo-Campaniano-EoMaastrichtiano (Barbosa *et al.* 2006), que representa o registro de transição continental-marinho, com depósitos fluvio-lagunares, recifais e de lagunas costeiras rasas. No topo desta última unidade, ocorre um horizonte de espessura variável rico em fosfato sedimentar (Menor & Amaral 1977, Menor *et al.* 1999) que provavelmente marca o evento de máxima inundação da transgressão com formação de *hardgrounds* e *firmgrounds* caracterizados por acúmulo de microfósseis, pelotas fecais e restos de macroorganismos. Segue-se a Formação Gramame, do Maastrichtiano, que representa domínio marinho mais estável da bacia, possivelmente, um trato de mar alto que se seguiu a transgressão. Esta unidade é composta de

calcários, margas e calcários margosos, depositados em plataforma rasa, sem influxo de siliciclásticos detríticos, apenas lama. Sobre a Formação Gramame, repousa a Formação Maria Farinha, do Daniano, semelhante à Formação Gramame na sua porção basal, mas com topo enriquecido em lama e siliciclastos detríticos, devido à influência da regressão que afetou a bacia nesse estágio (Beurlen 1967a, Mabesoone & Alheiros, 1988, 1993, Souza 1998, Souza *et al.* 2002, Barbosa 2007, Barbosa *et al.* 2006a, 2006b, Barbosa *et al.* 2007).

A transição K-T é marcada por crise global que afetou a biota devido a mudanças ambientais bruscas associadas a eventos catastróficos atribuídos a um ou mais impactos de corpos extraterrestres (Alvarez *et al.* 1980, Smit 1982, 1999, Alvarez 1983, Speijer 1994, d'Hondt *et al.* 1995). A principal evidência é a ocorrência de uma cratera de enorme expressão no golfo do México, datada com a idade da passagem Maastrichtiano-Daniano (Alvarez *et al.* 1995, Hildebrand & Boynton 1990, Hildebrand *et al.* 1991). Entretanto, vários autores questionam a teoria do impacto como principal causa do evento de extinção que marcou esta transição, advogando que outros eventos, como vulcanismo ou múltiplos impactos teriam influenciado as mudanças climáticas que levaram a catástrofe aqui mencionada (Courtillot 2010, Pope 2002, Keller 2001, 2003, Keller *et al.* 2004, Keller *et al.* 2010).

O registro do K/T nesta bacia é dos mais completos e bem preservados registros da transição na América do Sul (Stinnesbeck 1989, Stinnesbeck & Keller 1996, Keller 2001, Barbosa 2006a, Wignall 2001) daí a sua importância. Alguns trabalhos sobre esta transição nesta bacia focam principalmente o registro micro, macropaleontológico e sedimentológico (Albertão *et al.* 1994a, 1994b, Albertão & Martins Jr 1996, Stinnesbeck 1989, Stinnesbeck & Keller 1996, Ferreira *et al.* 1996, Koutsoukos 1998, El Gadi & Brookfield 1999, Barbosa 2004, Barbosa *et al.* 2005, 2006a, 2006b, Sabino *et al.* 2005, Lima 2002; Neumann *et al.* 2009). Recentemente, Nascimento *et al.* (2011) utilizaram químioestratigrafia de isótopos de oxigênio e carbono para melhor entender o comportamento mudanças ambientais e climáticas durante a transição K/T nesta bacia e compará-la a outras localidades.

O presente estudo se baseou na análise microfaciológica dos testemunhos de três poços perfurados na sub-bacia Olinda, localizada na região sul da Bacia da Paraíba no “Projeto K-T na Bacia da Paraíba”, uma cooperação entre os Departamentos de Geologia das Universidades Federal de Pernambuco e Geociências da Universidade de Princeton (EUA). Os poços foram executados nas localidades da Mina Poty (52m), em Paulista, na Ilha de Itamaracá (82m), e na região de Olinda (62m). Todos os poços atravessaram depósitos do Paleoceno, a transição K-T e em seguida a Formação Gramame. Apenas dois poços chegaram a cruzar a passagem entre as Formações Gramame e Itamaracá (Maastrichtiano-Campaniano).

Figura 1- Mapa de localização: Poços de Itamaracá, Poty e Olinda.

2. Evolução e caracterização geológica da Bacia da Paraíba

A evolução da Bacia da Paraíba, especificamente na sub-bacia de Olinda, foi interpretada por Lima Filho *et al.* (2006) como tendo ocorrido em pelo menos três fases. A primeira fase corresponde à abertura inicial da margem atlântica sul, totalmente relacionada à Bacia de Pernambuco ao sul. A segunda fase corresponde a um evento tectônico do final do Turoniano ao início do Coniaciano. A terceira fase ocorreu durante o Terciário/Quartenário e corresponde à movimentação de estruturas NW-SE por movimentos transcorrentes sinistrais, evidenciados por um padrão sigmoidal registrado nos depósitos carbonáticos expostos na zona costeira. Este evento foi responsável pela movimentação da Ilha de Itamaracá e sua separação do continente (Moraes *et al.* 2005).

Segundo Barbosa & Lima Filho (2006), a Bacia da Paraíba apresenta duas áreas de maior depressão (grábens) que atuam como depocentros na faixa costeira. Estes depocentros estão situados abaixo da Ilha de Itamaracá e na região de João Pessoa-Cabedelo. Na região de Itamaracá, o embasamento apresenta a maior profundidade, chegando a 400m. Atualmente sobre esses dois depocentros se encontram grandes complexos estuarinos.

Em extensão, a Bacia da Paraíba possui uma área emersa de 7.600 km² e sua maior parte submersa, cerca de 31.400 km², estende-se pela plataforma continental até a cota batimétrica de 3.000 metros. Anteriormente, esta era denominada de Bacia Pernambuco-Paraíba, delimitada pela Zona de Cizalhamento Pernambuco e o Alto de Touros (Mabesoone & Alheiros 1993). No entanto, estes autores já definiam as sub-bacias Olinda, Alhandra e Miriri, localizadas entre a Zona de Cizalhamento Pernambuco e o Alto de Mamanguape, como a verdadeira Bacia Pernambuco-Paraíba. Barbosa (2004) e Barbosa *et al.* (2006) adotaram a denominação Bacia da Paraíba, substituindo o nome Bacia Pernambuco-Paraíba.

3. Estratigrafia

A sequência estratigráfica estudada nesta pesquisa engloba sedimentos carbonáticos de origem marinha do final do Campaniano (Formação Itamaracá), do Maastrichtiano (Formação Gramame) e do Daniano (Formação Maria Farinha), inseridas na Sub-bacia de Olinda (Fig. 2).

A Formação Itamaracá (Kegel 1955) é uma unidade de transição da fase continental para a marinha (Fig. 2), com depósitos costeiros de estuários e lagoas, contendo fósseis de ambiente estuarino, depósitos de arenitos carbonáticos, folhelhos e carbonatos com siliciclastos ricamente fossilíferos. No topo desta formação, há uma acumulação de fosfato (Fig. 2) que foi estudada por Menor *et al.* (1999) por geoquímica de isótopos de C e O. Menor *et al.* (1999) descreveram esta camada fosfática como pertencente a base da Formação Gramame (Maastrichtiano). No entanto, baseado em correlações bioestratigráficas, Souza (1998, 2006) retomaram a denominação de Kegel (1955) colocando a Formação Itamaracá entre as formações Beberibe e Gramame. No topo da Formação Itamaracá ocorreu uma superfície de inundação máxima, separando os tratos de sistemas transgressivos e de mar alto (Souza *et al.* 1998, Souza 2006, Barbosa, 2007). O contato das formações Itamaracá e Gramame marca o limite entre o Campaniano e Maastrichtiano e também o início da fase marinha da Bacia da Paraíba.

Figura 2 - Estratigrafia da Bacia da Paraíba. Neumann et. al (2009).

Esta formação apresenta características de um trato de sistema de mar alto, com indícios regressivos na sua porção superior, pouco antes da passagem para o Daniano, o que possivelmente está associado a uma regressão forçada, induzida por soerguimento tectônico (Barbosa *et al.* 2003, Barbosa 2004, 2007).

A Formação Maria Farinha é composta de calcários, calcários margosos e espessos níveis de marga na porção inferiores, e calcários dolomíticos detríticos, com fauna fóssil de recifes e lagunas recifais na porção superior (Beurlen 1967) Fig. 2, com características regressivas de oscilações de altas e baixas energias (Mabesoone & Alheiros 1991). No contato entre as formações Gramame e Maria Farinha, observa-se uma discordância erosiva (Fig. 2), caracterizada por seqüências carbonáticas com intraclastos de aspectos conglomeráticos, associadas à passagem Cretáceo-Paleogeno (Albertão 1993, Albertão & Martins Jr. 1996, Stinnesbeck & Keller, 1996, Barbosa 2004; Barbosa *et al.* 2006).

4. Métodos e Técnicas

A perfuração dos poços foi determinada pelo interesse da pesquisa, em sucessões sedimentares onde o registro exibe melhor qualidade. Três furos foram feitos, em Olinda, na pedreira Poty, e na Ilha de Itamaracá, com testemunhagem contínua, atravessando entre 52 a 82 m, em sucessões carbonáticas do Campaniano Superior, Maastrichtiano e parte do Daniano.

Após a descrição do perfil estratigráfico dos poços foram preparadas 40 lâminas delgadas utilizando o método de laminação e polimento standard, segundo Tucker (1989). As amostras foram processadas nos laboratórios de laminação do Departamento de Geologia da UFPE e na CPRM. Para a descrição das lâminas foi utilizado um microscópio de luz polarizada, onde foram observadas as microfácies das rochas estudadas. As amostras foram analisadas de acordo com as classificações de Folk (1959) e Duham (1962). Após a descrição das lâminas, realizou-se a seleção de 20 amostras para análises de catodoluminescência. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Catoluminescência da UFPE, utilizando um equipamento composto por um

módulo de catodoluminescência para microscópio ótico CLmk4 8200 da Cambridge Technology LTD e um microscópio petrográfico modelo NIKON ECLIPSE E600 W POL, com câmera acoplada para micrografias modelo NIKON H-III.

5. Resultados

As litofácies encontradas nestas sucessões estratigráficas foram descritas para os poços de Olinda e Poty (formações Itamaracá, Gramame e Maria Farinha) e Itamaracá (formações Gramame e Maria Farinha) (Fig. 3).

Figura 3 - Correlação estratigráfica e microfácies dos poços Olinda, Poty e Itamaracá.

5.1 Fácies da Formação Itamaracá

A Formação Itamaracá é composta de arenitos médios com cimento carbonático, mal selecionados de cor cinza (Nascimento-Silva *et al.* 2011) e siltitos argilosos, intercalados por arenitos finos a muito finos, estratificados, com cor cinza esverdeada a creme, poucos porosos em virtude dos níveis argilosos freqüentes, com grãos de quartzo subarredondados a subangulosos, do tamanho areia, grossa a média, dispersos na matriz mais fina (Souza 2006), compreendo as fácies siliciclásticas na base, na fase continental da bacia. As fácies carbonáticas, depositadas sobre as fácies siliciclásticas, são compostas de calcários dolomíticos com siliclastos, com uma acumulação de fosfato (hardground) (Souza 2006) no topo desta formação, separando os tratos de sistema transgressivo (TST- Formação Itamaracá) do trato de sistema de mar alto (TSMA – Formação Gramame).

5.2 Fácies da Formação Gramame

A Formação Gramame é composta por alternância de calcários e margas, com calcários ora apresentando em sua composição maior quantidade de terrígenos (calcário margosos) ora mais puros, e algumas camadas finas de argilas. Nos poços de Olinda e Poty, essa alternância é mais definida com deposições rítmicas de calcários e margas como é típico do Maastrichtiano no mundo (ritmos: Milankovitch-range to millennial scale) como resultado de mudanças paleoclimáticas e paleoambientais (Westphal 2006). No poço de Itamaracá essa alternância é menos perceptível, possivelmente por este localizar-se num ambiente plataformar, mais distal com maior influência marinha (Fig. 3).

As margas da Formação Gramame apresentam coloração cinza escura, os calcários e calcários margosos exibem coloração cinza claro a bege. As camadas de margas são menos espessas com maior bioturbação. Os níveis calcários são bastante fossilíferos, piritizados (ambientes anóxicos), apresentando pososidade vulgar.

5.3 Fácies da Formação Maria Farinha

A Formação Maria Farinha é composta de calcários e calcários margosos cinza a cinza claro, intercalados por margas de coloração cinza escura, na porção inferior (Fig. 3). A porção superior compreende margas cinza mais escuras, com maior quantidade de siliciclastos, sedimentos detríticos e camadas mais espessas de argilas amarela, associada ao intemperismo sofrido pela exposição dos estratos. Nesta formação, as camadas de margas são mais espessas que os calcários, ao contrário da Formação Gramame, refletindo influência continental maior na Bacia.

Estes sedimentos são recobertos por areias finas a médias cinza claro, bem selecionadas, com fragmentos de conchas indicando um ambiente de deposição praial. Beurlen (1967) sugere que a grande influxo de lama observado nesta formação, na porção aflorante na Mina Poty indica a aproximação de estuários devido ao evento regressivo.

5.4. Microfácies

Nos poços estudados foram identificadas três microfácies para Formação Itamaracá (arenitos calcíferos, calcários dolomíticos e calcários dolomíticos com siliciclastos), três para a Formação

Gramame (wackstone, packstone e mudstone) e quatro para a Formação Maria Farinha (wackstone, packstone e mudstones).

5.4.1 Arenitos calcíferos, calcários dolomíticos e calcários dolomíticos com siliciclastos (Formação Itamaracá)

As microfácies da Formação Itamaracá, para a fase transicional da bacia, são representadas por calcários dolomíticos fossilíferos, depositados sobre calcários dolomíticos com siliciclastos (Figs. 4C e D), e arenitos calcíferos (Figs. 4A e B). Na camada enriquecida em fosfato, observa-se uma grande concentração de microfósseis fosfatizados e cristais de dolomita (Figs. 4C e D). Os arenitos calcíferos são compostos de grãos subarredondados a subangulosos, bem compactados, com contatos côncavo-cônvexos e suturados. Os constituintes minerais principais são feldspatos potássicos, plagioclásios e quartzo.

Os arenitos calcíferos são compostos de quartzo marrom em CL, característico de rochas metamórficas, quartzo não luminescente (material autigênico), feldspato potássico azul claro brilhante, e cristais de microclina azul claro (Figs. 4B). Nas fácies dolomíticas foram observados processos de dolomitização (zonas de crescimento de dolomita) e cristais de tamanhos variados, com alto teor de Fe (cor avermelhada) (Figs. 4C e D).

Figura 4 - (A) arenito calcífero, NX, 4x, prof. 52m, poço Poty, Formação Itamaracá; (B) semelhante (CL); (C) calcário dolomítico com siliciclastos, NX, 4x, prof. 60m, poço Olinda, Formação Itamaracá; (D) semelhante (CL); (E) mudstone, NX, 4x, prof. 39m, poço Olinda, Formação Gramame; (F) semelhante (CL); (G) packstone, NX, 4x, prof. 76m, poço Itamaracá, Formação Gramame; (H) semelhante (CL); (I) pelbiomicrito, NX, prof. 10m, poço Poty, Formação Maria Farinha; (J) semelhante (CL); (K) mudstone, NX, 4x prof. 34m, poço Itamaracá, Formação Maria Farinha; (L) semelhante (CL); (M) carapaça de microfóssil dolomitizado, NX, 4x, prof. 34,4m, transição K-T poço Itamaracá; (N) semelhante (CL); (O) glauconita autigênica, NX, 4x, prof. 34,4m, transição K-T poço Itamaracá; (P) semelhante (CL) – fases da dolomita.

5.4.2 Biomicritos (wackstone/packstone) e micritos fossilíferos (mudstone)

A Formação Gramame é composta de biomicritos (wackstone, packstone - Figs. 4G e H) e micritos fossilíferos (mudstones - Figs. 4E e F), com ostracodes, foraminíferos e calcisferas preenchidos por calcita espática (nas porções superiores) e pirita (nas porções inferiores), dispostos em uma matriz micrítica com finas camadas de argilominerais.

Sob CL, se observa a presença de feldspato potássico microcristalino, azul claro luminescente, misturado à matriz carbonática. De acordo com Marshall (1988), estes feldspatos são de origem detríticas (feldspatos não luminescentes são de origem autigênica; Boggs & Krinsley 2006). A matriz carbonática é composta por calcita com alto teor de ferro (cor marrom avermelhada), e os microfósseis são preenchidos por calcita com alto teor de Mn (coloração amarelada). O cimento carbonático que preenche os microfósseis é mais recente, rico em Mn. Também são observadas finas camadas de argilas (não luminescentes), próximas aos feldspatos potássicos microcristalino (azul claro brilhante), indicando a entrada de material siliciclástico na plataforma carbonática (Fig. 4H). Esse influxo de siliciclastos pode estar associado à ocorrência de tempestitos durante períodos mais úmidos, onde o aporte de terrígeno é maior em relação a deposição carbonática.

5.4.3 Biopelmicritos, biomicritos (wackstone/packstone), micritos fossilíferos (mudstone),

As microfácies da Formação Maria Farinha, são representadas por biopelmicritos (Figs. 4I e J), biomicritos (wackstone), micritos fossilíferos (mudstone - Figs. 4K e L), com microfósseis (foraminíferos, ostracodes, calcisferas) preenchidos por calcita espática ou pirita. Também são encontrados nas porções superiores desta formação margas com grande conteúdo de siliciclastos, sugerindo uma regressão. A grande concentração de siliciclastos é uma das principais características que diferem a Formação Maria Farinha da Formação Gramame.

Em CL, observa-se microfósseis preenchidos por calcita amarelo brilhante na porção superior do Maria Farinha (poço de Olinda), nas porções intermediária e inferior, observam-se várias cores de cimento carbonático variando de amarelo brilhante a vermelho preenchendo microfósseis e fraturas indicando diferentes eventos de recristalização e substituição. Também são observadas finas camadas de argila (não luminescente), associadas à entrada de material continental (Figs. 4M e N).

Entre as formações Gramame e Maria Farinha, são encontradas microfácies da camada conglomerática da transição K-T. Essas microfácies são representadas por microfósseis com moldes preenchidos por dolomita com alto teor de Fe e carapaça com calcita micrítica com alto teor de Mn (amarelo claro) Figs. 4O e P. A matriz é predominantemente micrítica (calcita com alto teor de Mn), porém os intraclastos retrabalhados são representados por dolomita com alto teor de Fe e dolomitas com alto teor de Mn, com pequena quantidade de quartzo e feldspato potássico microcristalinos. Também foi identificado glauconita autigênica (Figs. 4O e P), retrabalhada, o que sugere um ambiente de deposição, anterior a camada conglomerática, relativamente raso e de sedimentação lenta (Amorosi, 1993).

5.5 Modelo paleoambiental da Bacia da Paraíba

O preenchimento sedimentar da Bacia da Paraíba, referente à rampa carbonática Gramame, apresentou pouco influxo siliciclástico, constatado pela análise petrográfica e resultados geoquímicos. Observa-se à ocorrência maciça de *wackstones* e *mudstones* o que segundo alguns autores (Sellwood 1986, Tucker 1990, Burchette & Wright 1992, Wright & Burchette 1998) indica ambiente de deposição de rampa média a externa com profundidades de lâmina d'água superior a 100m, com áreas profundas da rampa abaixo do nível de base de ondas de tempestade. Entretanto, segundo Barbosa *et al.* (2006), esta rampa foi numa lâmina d'água inferior a 100m, visto que os depósitos da Formação Gramame e Maria Farinha apresentam ao longo de toda a sucessão evidências de retrabalhamento por ondas e correntes de tempestade, o que sugere uma lâmina d'água pouco profunda (30 a 70m).

Nos depósitos da rampa Gramame mesmo, não são encontradas estratificações cruzadas, ou estruturas do tipo *hummocky*, normalmente encontradas em depósitos associados à tempestades, em áreas rasas, mas são comuns níveis de *shell beds* e de acúmulo de carapaças por efeito de correntes de tempestade, ondulações e superfícies de retrabalhamento por ondas, corroborando a hipótese de uma rampa pouco profunda (Barbosa *et al.* 2003, Barbosa *et al.* 2006a).

Outra peculiaridade, é que o embasamento cristalino sobre o qual foi depositada a rampa carbonática em estudo, difere dos demais embasamentos das bacias marginais brasileiras apresentando um perfil estrutural pouco basculado e caracterizado por falhas normais de pequeno rejeito (Fig.1). A estabilidade tectônica associada à natureza de alto estrutural que dominou a região propiciaram a formação de um ambiente plataformar calmo e plano, que foi influenciado por pequenas variações eustáticas, de 5ª a 6ª ordem, e pelo influxo regular de lama terrígena (Figs. 3 e 5). A calma tectônica e as condições restritas permitiram a bacia registrar ciclos climáticos de alta frequência, que resultaram em uma monótona sucessão de pares de camadas de calcário-marga, formando ciclos sucessivos de raseamento que dominam principalmente a Formação Gramame.

Figura 5 – Modelo climático da deposição carbonática na Bacia da Paraíba (Maastrichtiano-Paleoceno).

6. Discussões e Conclusões

Estudo geoquímico de carbonatos depositados na Bacia da Paraíba foi realizado anteriormente por (Nascimento-Silva *et al.* 2011). Este incluiu isótopos de carbono e oxigênio, elementos maiores e traços em rochas dos poços de Itamaracá, Poty e Olinda. O presente estudo possibilita fazer-se uma correlação entre as microfácies aqui reconhecidas e a estratigrafia de C e O e química (Si, Al, Mg, Mn/Sr e Mg/Ca) para uma reconstrução do paleoambiente de deposição destes carbonatos.

A alternância de calcário-marga (ritmos) é característica da Formação Gramame e indica períodos curtos de flutuações climáticas (Fig. 5). Nas porções mais margosas estão presentes

feldspato potássico e finas camadas de argilominerais. A matriz micrítica possui alto teor de Fe (cor vermelha amarronzada em CL), com microfósseis preenchidos com calcita com alto teor de Mn (amarelo brilhante). A químioestratigrafia de $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$ em Nascimento Silva *et al.* (op. cit.) está de acordo com as observações feitas na sedimentologia, apontando mudanças ambientais importantes durante o Campaniano, Maastrichtiano e Daniano.

Na Formação Maria Farinha, a alternância de calcário-marga difere daquela da Formação Gramame por possuir maior quantidade de sedimentos terrígenos e camadas margosas mais espessas. As áreas periféricas da sub-bacia Olinda, com menor profundidade, exibem a chegada de terrígenos de forma mais intensa do que a região central da sub-bacia (Barbosa *et al.* 2006a). Na Ponta do Funil, flanco norte da sub-bacia Olinda, os depósitos do topo da Formação Maria Farinha apresentam grãos de quartzo e feldspato milimétricos, alcançando de 1 a 3mm (Barbosa, 2007).

Agradecimentos. MVNS agradece ao CNPq uma bolsa de pós-graduação na Universidade Federal de Pernambuco. Esta pesquisa foi financiada pelo Projeto K-T na Bacia da Paraíba (cooperação entre os Departamentos de Geologia da UFPE e de Geociências da Universidade de Princeton, EUA); auxílios a pesquisa científica número EAR-0207407 (National Science Foundation e OISE) de Gerta Keller, e CNPq e FACEPE (processos 470399/2008 e FACEPE APQ 0727-1.07/08 de A. N. Sial).

REFERÊNCIAS

- Alvarez, L.W., Alvarez, W., Asaro, F., Michael, H.V., 1980. Extraterrestrial cause for the Cretaceous-Tertiary extinction. *Science*, **208**: 1095-1108.
- Alvarez, L.W. 1983. Experimental evidence that an asteroid impact led to the extinction of many species 65 million years ago. *Proceedings of the National Academy of Science*, **80**: 627-642.
- Alvarez, W., P. Claeys, and S.W. Kieffer. 1995. Emplacement of Cretaceous-Tertiary boundary shocked quartz from Chicxulub Crater. *Science*, 269: 930-935.
- Albertão, G. A., Martins Jr., P. P., Koutsoukos, E. A. M. 1994a. O limite Cretáceo-Terciário na Bacia Pernambuco-Paraíba: características que definem um marco estratigráfico relacionado com um evento catastrófico de proporções globais. *Acta Geológica Leopoldensia*, **39**(1): 203-219.
- Albertão, G. A., Koutsoukos, E. A. M., Regali, M. P. S., Attrep, Jr. M., Martins Jr, P. P. 1994b. The Cretaceous-Tertiary boundary in southern low-latitude regions: preliminary study in Pernambuco, north-eastern Brazil. *Terra Nova*, **6**: 366-375.
- Albertão, G.A. Martins Jr., P. P. 1996. A possible tsunami deposit at the Cretaceous-Tertiary boundary in Pernambuco, Northeastern Brazil. *Sedimentary Geology*, **104**: 189-201.
- Barbosa, J. A., 2007. A deposição carbonática na faixa costeira Recife-Natal: aspectos estratigráficos, geoquímicos e paleontológicos. Tese de Doutorado, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, 270p.
- Barbosa, J.A., 2004. Evolução da Bacia da Paraíba durante o Maastrichtiano-Paleoceno: formações Gramame e Maria Farinha, NE do Brasil. Dissertação de Mestrado, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, 230p.
- Barbosa J.A., Sial, A.N Ferreira, V.P, Neumann, V.H., 2005. Isótopos de Carbono e Oxigênio através do Maastrichtiano e Paleoceno da bacia da Paraíba, NE do Brasil. X Congresso Brasileiro de Geoquímica e II Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul, Porto de Galinhas, Pernambuco.
- Barbosa, J.A. and Lima Filho, M.F., 2006. Aspectos estruturais e estratigráficos da faixa costeira Recife-Natal: observações em dados de poços. *Boletim de Geociências da Petrobras* **14**: 287-306.
- Barbosa, J.A., Keller, G., Adatte, T., Neumann, V.H., Lima Filho, M. 2006a. Maastrichtian-Paleocene deposition in Paraíba Basin. *Anuário do Instituto de Geociências*, **29**(1): 480-481.
- Barbosa, J.A., Viana, M.S.S., Neumann, V.H., 2006b. Paleoambientes e icnofácies da sequência carbonática (Cretáceo e Paleogeno) da Bacia da Paraíba, NE do Brasil. *Revista Brasileira de Geociências* **36**: 73-90.
- 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. *Estudos Geológicos*, **17**(2): 3-30.

- Beurlen K., 1967a. Estratigrafia da faixa sedimentar costeira Recife-João Pessoa. São Paulo, Boletim de Geologia 16, 43-53.
- Boggs, S. and Krinsley, D. 2006. Application of Cathodoluminescence Imaging to the Study of Sedimentary Rocks. New York. 165 p.
- Burchette, T. P. & Wright, W. 1992. Carbonate ramp depositional systems. *Sedimentary Geology*, **79**: 3-57.
- Courtillot, V., & Fluteau, F. 2010. Cretaceous Extinctions: The Volcanic Hypothesis, Science Cretaceous Extinctions: The Volcanic Hypothesis. *Science*, **328**(5981): 973-974.
- d'Hondt, S., M.E.Q. Pilson, H. Sigurdsson, A.K. Hanson, and S. Carey. 1994. Surface water acidification and extinction at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Geology*, **22**: 983-986.
- Dunhan, R.J. 1962. Classification of carbonate rocks according to their depositional texture. In: W.E. Ham (ed.), *Classification of Carbonate Rocks*. American Association of Petroleum Geologists, Memoir, 1, 108-121.
- El Gadi, M.S.M. & Brookfield, M.E. 1999. Open carbonate ramp facies, microfacies and paleoenvironments of the Gramame Formation (Maastrichtian), Pernambuco-Paraíba Basin, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*. **12**: 411-433.
- Ferreira, V. P., Sial A.N., Menor, E. A., 1996. Carbon and Oxygen isotopes in offshore and continental Mesozoic and Tertiary limestones, NE Brasil: the K-T boundary and Tertiary climatic variations. *Acta Geologica Hungarica* **39**: 43-46.
- Folk, R.L. 1959. Practical petrographic classification of limestones: *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **43**: 1-38.
- Hildebrand, A. R., and W. V. Boynton. 1990. Proximal Cretaceous-Tertiary boundary impact deposits in the Caribbean. *Science*, **248**: 843-847.
- Hildebrand, A. R., G.T. Penfield, D.A. Kring, D. Pilkington, A. Camargo, S.B., Jacobsen, and W.V. Boynton. 1991. Chicxulub Crater: A possible Cretaceous-Tertiary boundary impact crater on the Yucatan peninsula. *Geology*, **19**: 867-871.
- Kegel, W., 1955. Geologia do fosfato de Pernambuco. *Divisão de Geologia e Mineralogia, Departamento Nacional da Produção Mineral*. Rio de Janeiro, **157**, p.54.
- Keller, G., 2001. The end-Cretaceous Mass Extinction: Year 2000 Assessment. *J. Planetary and Space Science*, 49,817-830.
- Keller, G. 2003. Biotic effects of impacts and volcanism. *Earth and Planetary Science Letters*, **215**: 249-264.
- Keller, G, Adatte, T., Stinnesbeck, W., Rebolled-Vieyra, M., Fucugauchi, J.U., Kramar, U., Stüben, D. 2004. Chicxulub impact predates the K-T boundary mass extinction. *Proceedings of the National Academy of Science*, **101**(11): 3753-3758.
- Keller, G., Adatte, T., Pardo, A., Bajpai, S., Khosla, A., Samant, B. 2010. Cretaceous Extinctions: Evidence Overlooked. *Science*, **328** (5981): 974-975.
- Koutsoukos, E.A.M. 1998. An extraterrestrial impact in the early Danian: a secondary K/T boundary event? *Terra-Nova*, **10**:68-73.
- Lima, F. H.O. 2002. Estratigrafia Integrada do Maastrichtiano (Formação Gramame) da Bacia de Pernambuco-Paraíba – NE do Brasil: Caracterização Faciológica e Evolução Paleoambiental. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 295 p.
- Lima Filho, M. Barbosa, A. J., Souza, E. M. 2006. Eventos tectônicos e sedimentares nas bacias de Pernambuco e da Paraíba: implicações no quebraamento do gondwana e correlação com a Bacia do Rio Muni. *Geociências, UNESP*, São Paulo, v. **25**: 117-126.
- Mabesoone, J.M & Alheiros, M.M. 1988. Origem da Bacia Sedimentar Costeira Pernambuco/Paraíba. *Revista Brasileira de Geociências*, **18**: 476-482.
- Mabesoone, J. M. & Alheiros, M. M. 1993. Evolution of the Pernambuco-Paraíba-Rio Grande do Norte Basin and the problem of the South Atlantic connection. *Geologie en Mijnbouw, Kluwer Academic Publishers*. **71**:351-362.
- Marshall, D.J. 1988. Cathodoluminescence of Geological Materials. Unwin & Hyman Ltd, Boston, 146 p.
- Menor, E.A. & Amaral, A.J. R. 1979. O comportamento mineralógico da sedimentação fosfática na Bacia Sedimentar Costeira Pernambuco-Paraíba. In: SBG, Simpósio de Geologia do Nordeste, 9, Natal, *Boletim de Resumos*, **7**: 271-282.
- Menor, E. A., Sial, A. N., Ferreira, V. P., Boujo, A., 1999. Carbon- and Oxygen-Isotopic Behavior of Carbonate Rocks of the Phosphatic Gramame Formation, Pernambuco-Paraíba Coastal Basin, Northeastern Brazil. *International Geology Review*. **41**, 593-606.
- Morais, D.M. F., Barbosa, J.A., Vila Nova, F., Neumann, V.H., Lima Filho, M.F. 2005. Evidências de neotectonismo na Bacia da Paraíba (Sub-bacia Olinda), NE do Brasil In:Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos-SNET, 10. Curitiba, *Boletim de Resumos*, 51- 53.

- Nascimento-Silva, M.V, Sial, A.N., Ferreira, V.P., Neumann, V.H.M., Barbosa, A., Pimentel, M.M. and 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*; d.o.i. 10.1016/j.jsames.2011.02.014.
- Neumann, V.H., Barbosa, J.A., Nascimento-Silva, M.V., Sial, A.N., Lima-Filho, M.L., 2009. Sedimentary development and isotope analysis of deposists at the Cretaceous/Paleogene transition in the Paraíba Basin, NE Brazil. *Poland, Geologos (2)*: 103-113.
- Smit, J. 1982. Extinction and evolution of planktonic foraminifera after a major impact at the Cretaceous/Tertiary boundary. Geological Society of America Special Paper 190, p. 329-352.
- Smit, J., 1999. The global stratigraphy of the Cretaceous-Tertiary boundary impact ejecta. *Annual Reviews Earth and Planetary Sciences* **27**: 75–113.
- Speijer, R.P. & Van der Zwaan, G.J. 1994. Extinction and recovery patterns in benthic foraminiferal paleocommunities across the Cretaceous/Paleogene and Paleocene/Eocene boundaries. *Geologica Ultraiectina*, **124**:19-64.
- Pope, K.O. 2002. Impact dust not the cause of the cretaceous-tertiary mass extinction. *Geology*, (30)2: 99-102.
- Sellwood, B.D. 1986. Shallow marine carbonate environments. In: H.G. Reading (ed), *Sedimentary environments and facies*. Blackwell Scientific Publication, Oxford, 615p.
- Souza, E. M. 1998. Levantamento radiométrico das unidades estratigráficas da Bacia Paraíba. Dissertação de Mestrado, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco. 152 p.
- Souza, E.M., Lima Filho, M., Neumann, V.H., Villar, H.P. 2002. Espectrometria gama e estratigrafia do horizonte fosfático (Formação Itamaracá) na Bacia da Paraíba, Paulista – PE. *Estudos Geológicos*, **12**: 13-23.
- Souza, E.M. 2006. Estratigrafia da seqüência clástica inferior (andares Coniaciano-Maastrichtiano Inferior) da Bacia da Paraíba, e suas implicações paleogeográficas. Tese de Doutorado, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, 350p.
- Stinnesbeck, W. 1989. Fauna y microflora en el limitem Cretácico-Terciário en el Estado de Pernambuco, Noreste de Brasil. In: Simposios sobre el Cretácico del América Latina, Parte A: Eventos y registro sedimentario, Buenos Aires, *Boletim de Resumos*, 215-230.
- Stinnesbeck, W. & Keller, G. 1996. Environmental changes across the Cretaceous-Tertiary Boundary in Northeastern Brazil. In: N. MacLeod & G. Keller (eds), *Cretaceous-Tertiary mass extinctions: biotic and environmental changes..* W.W. Norton & Company, New York, 575 pp.
- Tucker, M.E. 1990a. Geological background to carbonate sedimentation. In: M.E. Tucker & V.P. Wright (eds.), *Carbonate Sedimentology*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 482p.
- Wignall, P.B., 2001. Large igneous provinces and mass extinctions. *Earth Science Reviews* **53**: 1–33.
- Westphal, Hildegard, 2006. Limestone-marl alternations as environmental archives and the role of early diagenesis: a critical review. *International Journal of Earth Sciences*, **95** (6): 947-961.
- Wright, V.P. & Burchette, T.P. 1998. Carbonate ramps: an introduction. In: V.P. Wright & T.P. Burchette (eds.), *Carbonate Ramps*, Geological Society Special Publication. London, 149p.

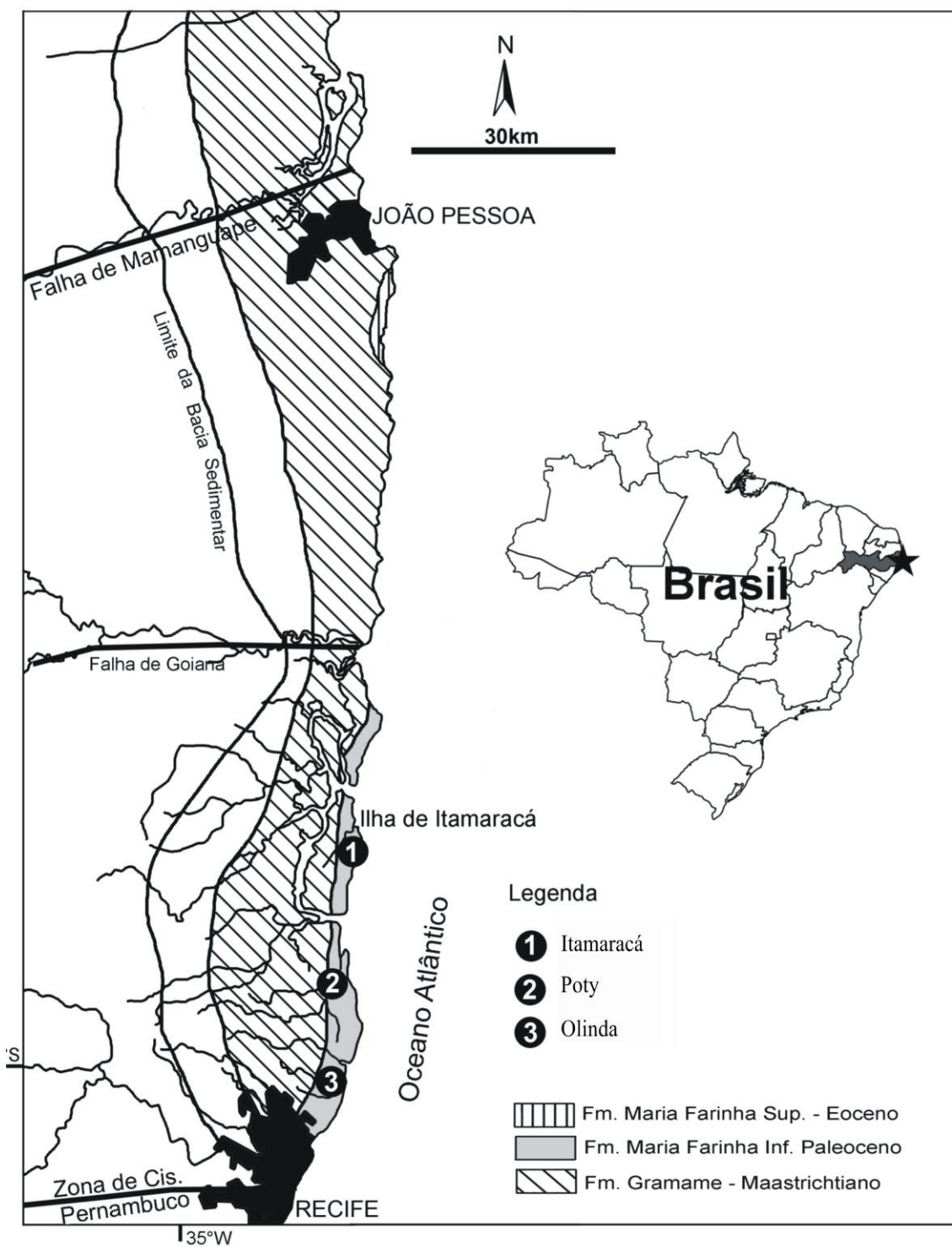


Figura 1- Mapa de localização: Poços de Itamaracá, Poty e Olinda.

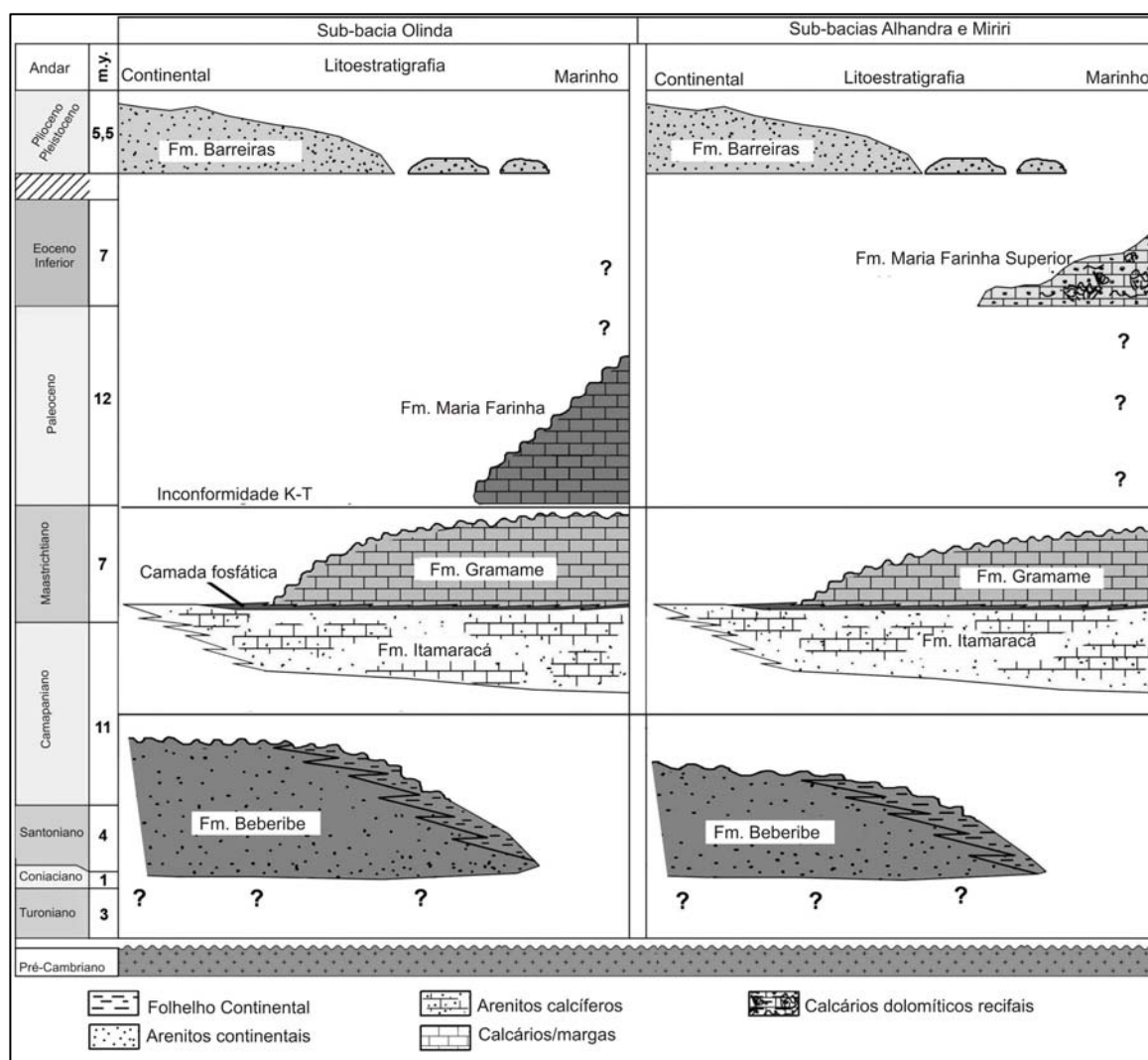


Figura 2 - Estratigrafia da Bacia da Paraíba. Neumann et. al (2009).

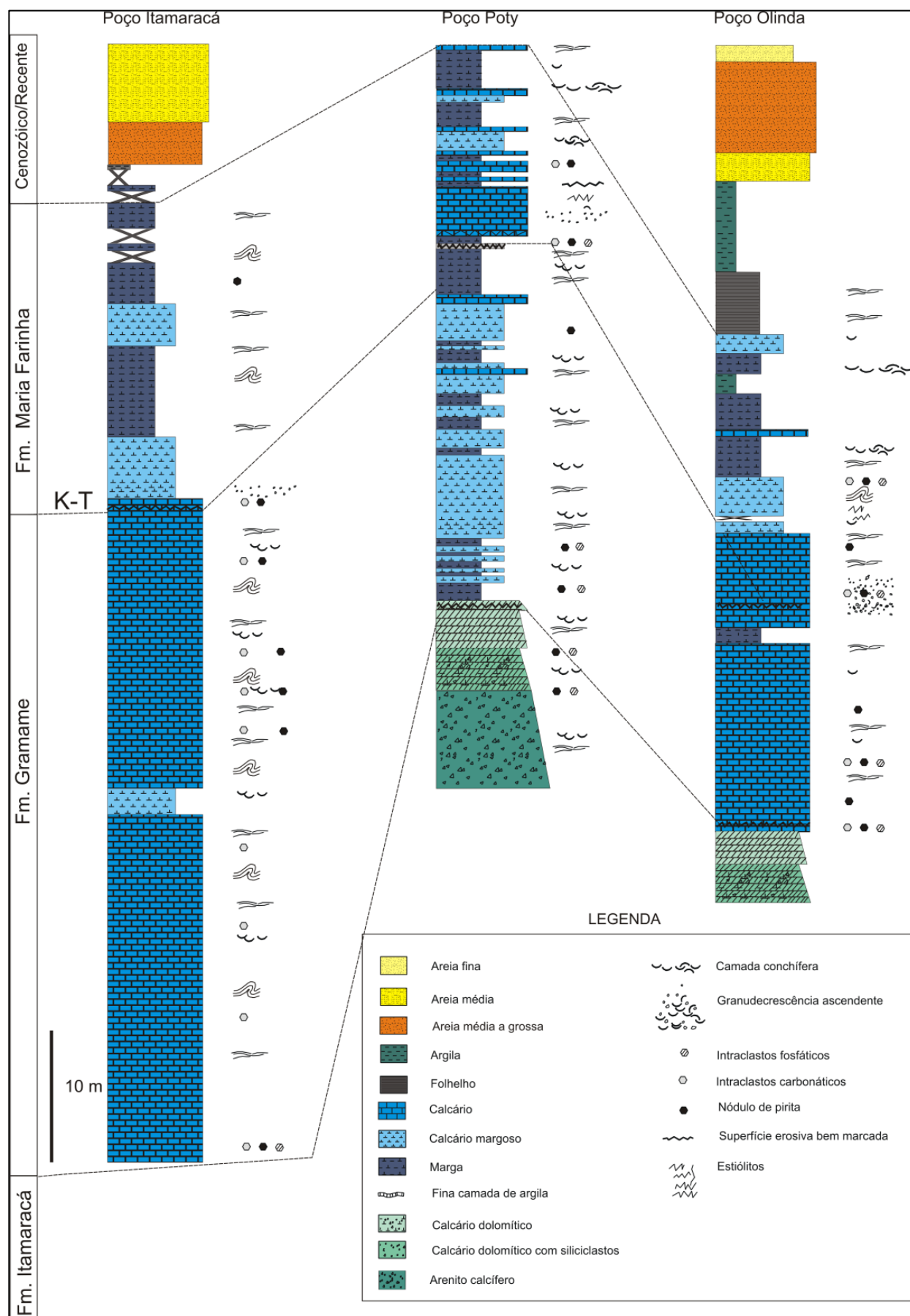
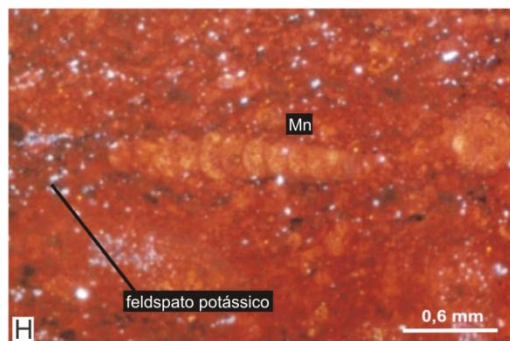
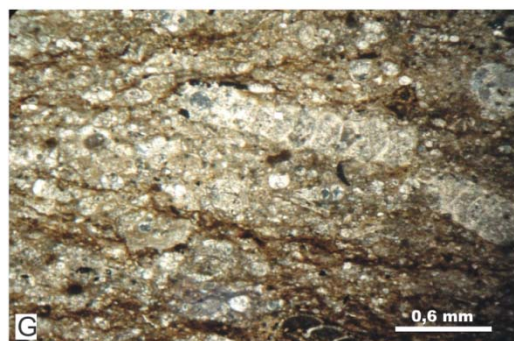
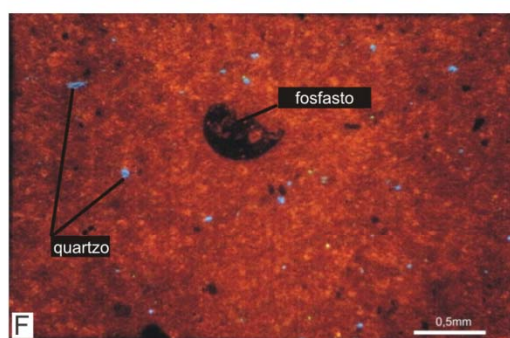
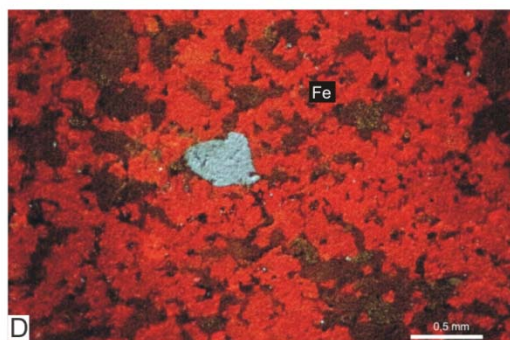
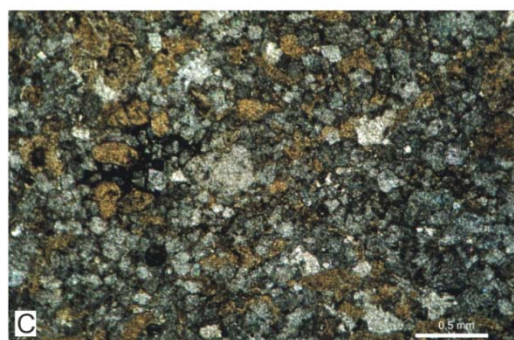
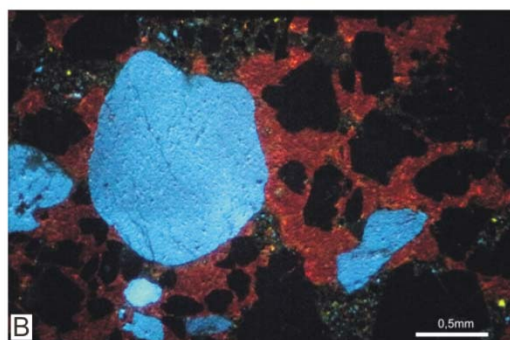


Figura 3 - Correlação estratigráfica e microfácies dos poços Olinda, Poty e Itamaracá.



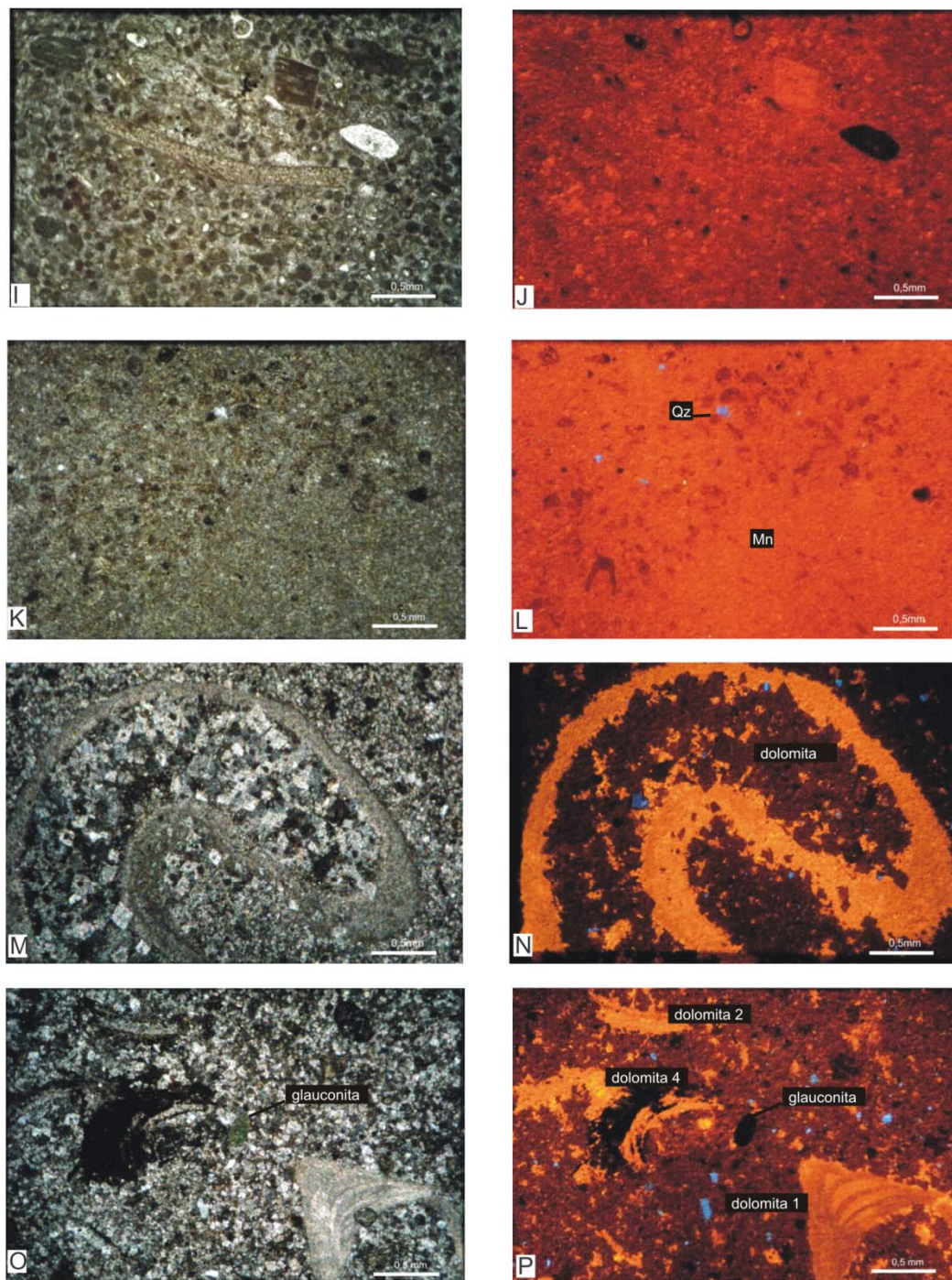


Figura 4 - (A) arenito calcífero, NX, 4x, prof. 52m, poço Poty, Formação Itamaracá; (B) semelhante (CL); (C) calcário dolomítico com siliclastos, NX, 4x, prof. 60m, poço Olinda, Formação Itamaracá; (D) semelhante (CL); (E) mudstone, NX, 4x, prof. 39m, poço Olinda, Formação Gramame; (F) semelhante (CL); (G) packstone, NX, 4x, prof. 76m, poço Itamaracá, Formação Gramame; (H) semelhante (CL); (I) pelbiomicrito, NX, prof. 10m, poço Poty, Formação Maria Frainha; (J) semelhante (CL); (K) mudstone, NX, 4x prof. 34m, poço Itamaracá, Formação Maria Farinha; (L) semelhante (CL); (M) carapaça de microfóssil dolomitizado, NX, 4x, prof. 34,4m, transição K-T poço Itamaracá; (N) semelhante (CL); (O) glauconita autigênica, NX, 4x, prof. 34,4m, transição K-T poço Itamaracá; (P) semelhante (CL) – fases da dolomita.

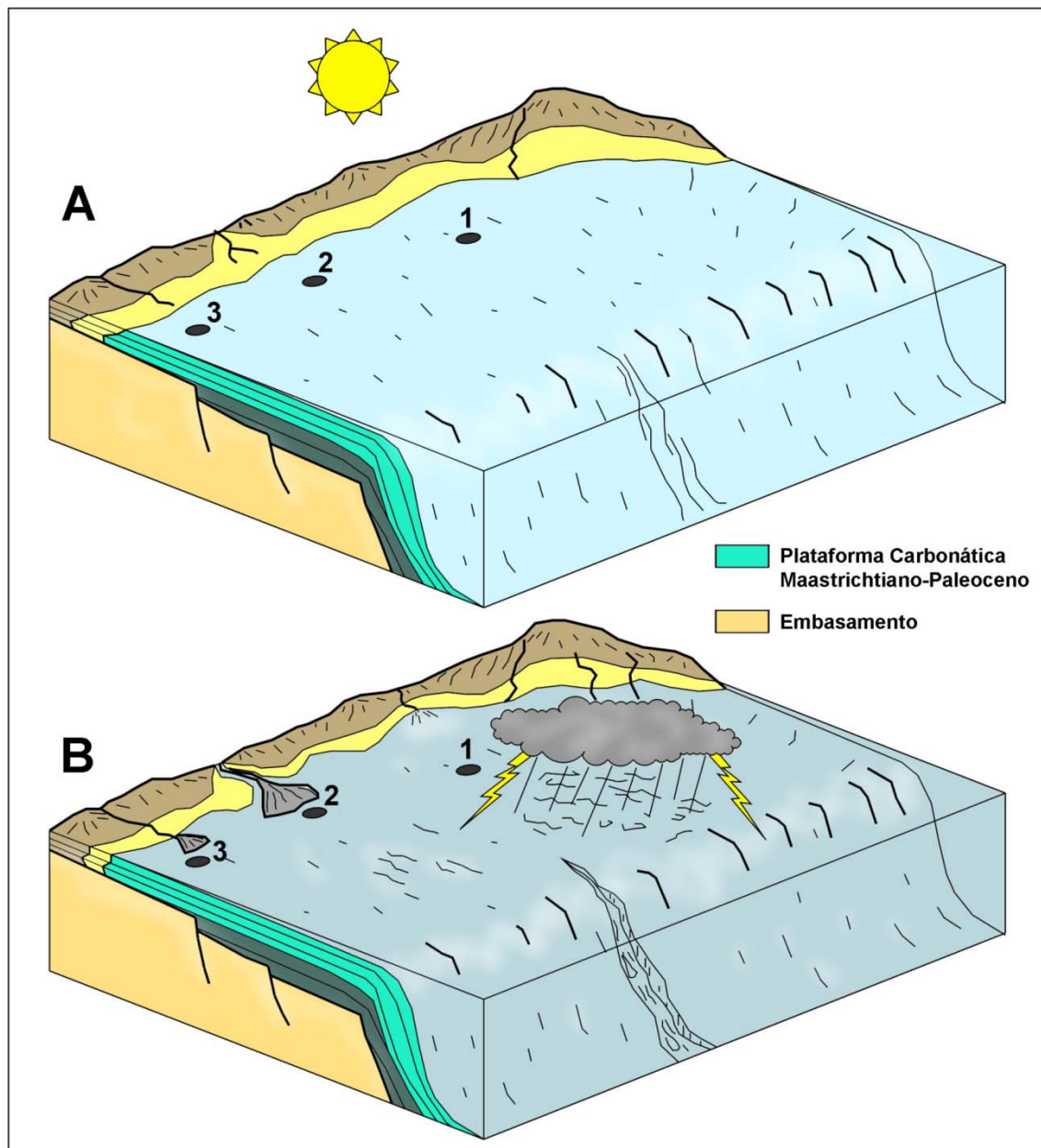


Figura 5 – Modelo climático da deposição carbonática na Bacia da Paraíba (Maastrichtiano-Paleoceno).



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of South American Earth Sciences

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jsames

Cretaceous–Paleogene transition at the Paraíba Basin, Northeastern, Brazil: Carbon-isotope and mercury subsurface stratigraphies

Maria V. Nascimento-Silva^{a,*}, Alcides N. Sial^a, Valderez P. Ferreira^a, Virgínio H. Neumann^b, José A. Barbosa^b, Marcio M. Pimentel^c, Luiz D. de Lacerda^d

^a NEG-LABISE, Department of Geology, Federal Univ. of Pernambuco, Recife, PE, 50670-000, Brazil

^b LAGESE, Department of Geology, Federal Univ. of Pernambuco, Recife, PE, 50670-000, Brazil

^c Institute of Geosciences, Federal Univ. of Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 91509-900, Brazil

^d LABOMAR, Institute of Marine Sciences, Federal Univ. of Ceará, Fortaleza, CE, 60165-081, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 August 2010

Accepted 21 February 2011

Keywords:

Cretaceous–Paleogene transition

C isotopes

O isotopes

Northeastern Brazil

Chemostratigraphy

Mercury stratigraphy

ABSTRACT

The Paraíba Basin in northeastern Brazil contains a complete carbonate sequence that recorded the Cretaceous–Paleogene transition, and is composed of the Itamaracá, Gramame and Maria Farinha formations. In this study, the behavior of C and O isotopes, major and trace element chemistry have been examined in core drill carbonate samples from three drill holes (Poty Quarry, Olinda and Itamaracá).

The deposition of carbonates in this basin was initiated during a marine transgression with temperature and bioproductivity increase in the Early Maastrichtian. $\delta^{18}\text{O}$ values for this interval vary from -3‰ to -5‰ VPDB, and $\delta^{13}\text{C}$, from -1.2‰ to 0.1‰ , reaching a maximum in the Late Maastrichtian, with values around $+2\text{‰}$. Early Danian carbonates have recorded a small positive $\delta^{13}\text{C}$ excursion ($+2\text{‰}$), followed by values around $+1\text{‰}$ right after the Cretaceous–Paleogene transition with increase of SiO_2 and Al_2O_3 associated to terrigenous contribution. Upsection, carbonates recorded a period of marine regression, bioproductivity falls as recorded by the $\delta^{13}\text{C}$ curve ($+1\text{‰}$) and carbonate sediments with higher Mg/Ca ratios were possibly deposited in a shallow-marine environment. Carbon and oxygen isotope pathways in carbonates of the Paraíba Basin from the drill holes at Poty Quarry, Olinda and Itamaracá localities are similar to each other and to that observed in the El Kef type section, Tunisia, and in the Yacoraite Basin, in Argentina. In the Poty drill hole, remarkable negative spikes may have resulted from multiple meteorite impacts that predated the Cretaceous–Paleogene transition. Mercury stratigraphy in the same drill hole displays a prominent positive anomaly in the K-T transition and suggests that important volcanism witnessed the transition scenario.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The Late Cretaceous–Paleocene (K-T) transition, a time of very important worldwide massive faunal extinction, has received much attention in the last three decades. Events that characterize this transition, according to Alvarez et al. (1980), include a meteorite impact the consequence of which was the generation of a sun-blocking dust cloud, cessation of photosynthesis, and disruption of the food chain, causing prolonged ecological modification. This impact affected surface-water productivity that, apparently, was less intense at high than at low latitudes, probably as a function of the distance from the impact site. Alternatively, this diverging

intensity of perturbation could be related to paleolatitude only (Aberhan et al., 2007).

Although this hypothesis, deemed responsible for the dinosaur extinction, has been largely accepted, other studies have suggested that the Earth faced environmental stress right before the transition. Among alternative hypotheses, volcanism in the last 100,000 years before the Cretaceous–Paleogene transition, multiple meteorite impacts, rapid climatic changes, eustatic variation of the sea-level (Keller et al., 2003, 2004) and more than one meteorite impact appear to be attractive explanations. Those events could have caused environmental stress leading to mass extinction of species (Keller, 2001; Keller et al., 2003; Keller, 2005).

Iridium positive anomalies in the Cretaceous–Paleogene transition, a probable result from a meteorite impact, have been detected in almost one hundred sites and seem to be homogeneously distributed worldwide (Claeys et al., 2002). There is also

* Corresponding author.

E-mail address: valberlandiagio@yahoo.com.br (M.V. Nascimento-Silva).

a possibility that higher concentrations of this element derived from non-cosmic sources. According to Sawlowicz (1993), processes leading to iridium enrichment in sedimentary rocks can be extra-terrestrial, volcanic (PGE-enriched condensation), precipitation from seawater (low sedimentation rate, anoxic conditions), microbial (concentration, dissolution, re-precipitation), hydrothermal exhalation, dissolution, transport and precipitation in the K-T transition.

The anomalous enrichment of iridium could be an evidence of impact of a bolide with the Earth, once this element is found to be abundant in meteorites. However, volcanic exhalations from the mantle can be also iridium-enriched as observed in volcanic systems such as Piton de La Fournaise, Indic ocean (Toutain and Meyer, 1989) and in Kilauea, Hawaii (Zoller et al., 1983). The largest volcanic eruptions in the Late Maastrichtian and Early Danian in India could support a hypothesis that volcanism may have played important role in a dramatic change of climatic conditions during the Cretaceous–Paleogene transition (McLean, 1978, 1991; Chatterjee et al., 2003). As already known, the largest Permian–Triassic transition mass extinction coincides with basaltic floods in Siberia (Campbell et al., 1992; Renne et al., 1995; Berner, 2002; Beerling et al., 2007).

According to Palínkaš et al. (1996 in Ogorelec et al., 2007), Hg enrichment above the Cretaceous–Paleogene transition in Dolenja Vas too, suggests subaerial volcanic activity (in Ogorelec et al., 2007) and also that Hg concentration in sedimentary rocks that recorded the Cretaceous–Paleogene transition may be a promising tool in tracing the volcanism role in this transition.

According to Claeys et al. (2002), there are 300–400 localities where the Cretaceous–Paleogene transition has been identified, but only few localities have been studied in South America, Australia, Africa, and in high latitudes. In Brazil, some preliminary studies have been carried out in the Paraíba Basin (Ashrof and Stinnesbeck, 1989; Albertão and Kotsoukos, 1994; Albertão et al., 1994a,b; Ferreira et al., 1996; Menor et al., 1999; Sial et al., 2001; Lima, 2002; Sabino et al., 2005; Barbosa and Neumann, 2005; Koutsoukos, 2006; Barbosa, 2007; Marquillas et al., 2007). This basin is characterized by a complete sequence, recording the Late Cretaceous (Gramame Formation; Maastrichtian) and Early Paleogene (Maria Farinha Formation; Danian; Fig. 2).

In the present study, we examine the behavior of C and O isotopes and bulk chemistry (Si, Al, Mg, Ca, Rb, Sr, and Mn) of core drill carbonate samples of the Paraíba Basin from three drill holes located at the Poty Quarry (52 m), Olinda town (62 m) and Itamaracá island (82 m), all of them located in the Olinda sub-basin of the Paraíba Basin (Fig. 2). Besides we examine the behavior of mercury in samples that stratigraphically encompasses the Cretaceous–Paleogene transition, searching for the record of volcanism coeval to this transition. As the samples studied are all from subsurface, they likely display primary isotope signals, an assumption tested later on this study. The present study further contributes to the knowledge of the chemistry of the Atlantic Ocean during the Cretaceous–Paleogene transition.

2. Previous works

Sections where the Cretaceous–Paleogene transition has been well preserved are found in the El Kef type section (Keller and Lindinger, 1989; Adatte et al., 2002), and Ain Settara and Ellès auxiliary sections, Tunisia (Molina et al., 2009), El Mulato (Alegret et al., 2002) and Bochil, Mexico (Molina et al., 2009), Bidart in France (Molina et al., 2009), in the site 25 of the Deep sea Drilling Project (DSDP), in South Atlantic (Li and Keller, 1998; Keller, 2001), Antarctica Peninsula (McArthur et al., 1998; Hathway et al., 1998), Denmark (McArthur et al., 1998) among others.

In South America, sedimentary sequences that contain registers of the Cretaceous–Paleogene transition are found in the Yacoraite and Neuquén basins, Argentina with tsunamis deposits (Scasso et al., 2005) and (Sial et al., 2001 and Sial et al., 2003), in the Paraíba coastal Basin, northeastern Brazil, scope of the present study (Ashrof and Stinnesbeck, 1989; Albertão et al., 1994a,b; Ferreira et al., 1996; Menor et al., 1999; Sial et al., 2001; Lima, 2002; Barbosa and Neumann, 2004; Sabino et al., 2005; Barbosa and Neumann, 2005; Koutsoukos, 2006; Barbosa, 2007; Marquillas et al., 2007). Sedimentary sequences that potentially contain registers of the K-T boundary are found in Navidad (Topocalma Point) and Magellan basins (Punta Arenas) in Chile (Sial et al., 2001) (Fig. 1).

An important climatic change in the Paraíba Basin during the Cretaceous–Paleogene transition was recognized by Ashrof and Stinnesbeck (1989) on the basis of fossil record of the Gramame and Maria Farinha formations. The climate during the deposition of the Maastrichtian Gramame Formation limestone according to him was tropical to subtropical and changed into subtropical to temperate during the deposition of the Paleocene Maria Farinha Formation.

Albertão et al. (1994a,b) described a sedimentary section at the Poty Quarry, in this basin, where they found 1 cm thick clay layer between Gramame and Maria Farinha formation limestones that exhibits distinctive features similar to clays observed at the Cretaceous–Paleogene transition globally. They have also pointed to other features such as mass extinction, iridium and total C org anomalies, deviations in the patterns of C and O isotopes, and exotic elements (shocked quartz grains and microspherules) typical of the Cretaceous–Paleogene transition. This is, perhaps, the only locality in Brazil that registered this transition, according to Albertão and Kotsoukos (1994).

Neumann et al. (2009) focused on the Cretaceous–Paleogene transition in the Poty Quarry making a detailed stratigraphic section (about 1 m thick) with description of beds. They assumed that this transition at this quarry is characterized by an erosive contact with pyrite nodules that separates mudstone interbedded with claystone of the Maastrichtian Gramame Formation from a conglomeratic carbonate bed of the Danian Maria Farinha Formation. Ferreira et al. (1996) carried out an isotopic study in this basin and Sabino et al. (2005) have examined the behavior of C and O-isotope stratigraphies of carbonate sections at the Poty Quarry in this basin. In addition, Barbosa and Neumann (2005) and Barbosa (2007) examined the C and O isotope behavior of carbonates at this locality as well as at the Itapessoca Quarry, and compared the characteristics of the Cretaceous–Paleogene transition in the Paraíba Basin with paleoenvironmental registers in other sections that recorded this transition elsewhere.

3. Geological setting

The Paraíba Basin occupies an emergent area of about 7600 km² and its submergent area is of about 31,400 km², extending on the continental shelf down to the bathymetric quota of 3000 m (Fig. 1). This basin was once called Pernambuco-Paraíba Basin, limited by the Pernambuco Shear Zone (PESZ) and the Touros High (TH). Mabesoone and Alheiros (1991, 1993) assumed that this basin encompassed the Olinda, Alhandra and Miriri sub-basins, located between the Pernambuco Shear Zone and the Mamanguape High. Barbosa and Lima Filho, 2006 changed the name Pernambuco-Paraíba Basin to Paraíba Basin, encompassing the three above-mentioned sub-basins (Fig. 1).

The deposition of the Paraíba Basin started with the Beberibe Formation during the Santonian–Campanian (Beurlen, 1967a), followed by the Itamaracá Formation (Kegel, 1955), Gramame Formation (Beurlen, 1967b) and Maria Farinha Formation (Beurlen,

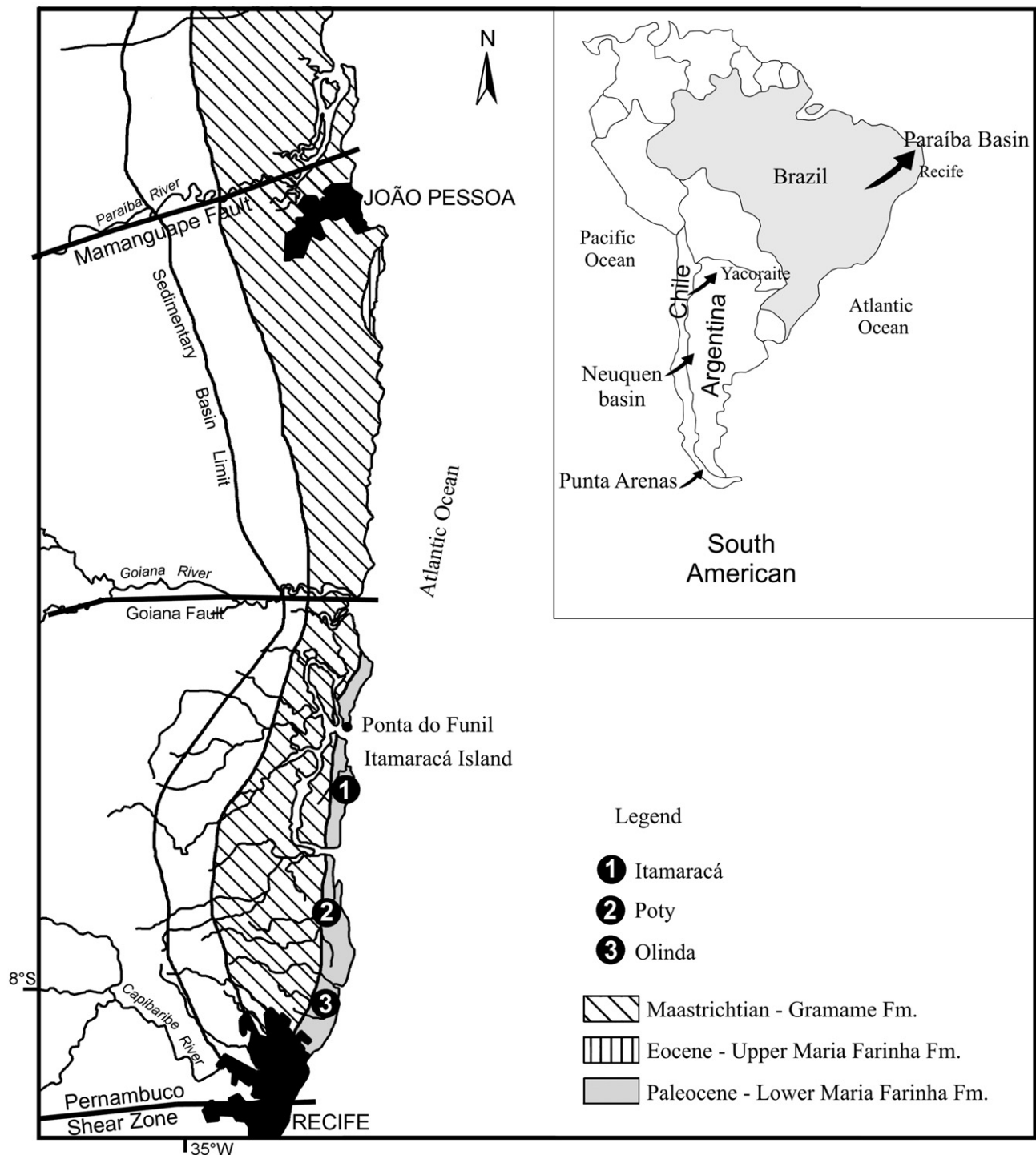


Fig. 1. Situation of the study area in northeastern Brazil and location of three sub-basins of the Paraíba Basin and location of the three studied drill holes: Poty, Olinda and Itamaracá also shown is the location of Yacoraite and Neuquen basins, respectively in Argentina and Chile.

1967a,b) (Fig. 3). These formations were deposited on a carbonate ramp, initially defined as a homoclinal ramp with shallow sedimentary cover (Mabesoone and Alheiros, 1988, 1991, 1993). Barbosa and Lima Filho, 2006 considered, however, this as a distal steepened ramp.

The Paraíba Basin (Fig. 1) is subdivided into three sub-basins: Olinda (southern), Alhandra (mid) and Miriri (northern). The Olinda Sub-basin is bounded in the south by the Pernambuco shear zone, and to the north by the Goiana High. This sub-basin is

semicircular in shape and corresponds to the widest area of the Paraíba Basin. It is the only sub-basin where a continuous Maastrichtian-Danian carbonate succession has been preserved.

3.1. Itamaracá formation (Campanian)

The Itamaracá Formation (Fig. 3) is a transitional unit formed during continental to marine stage, represented by estuarine and coastal lagoon deposits, containing marine and brackish water

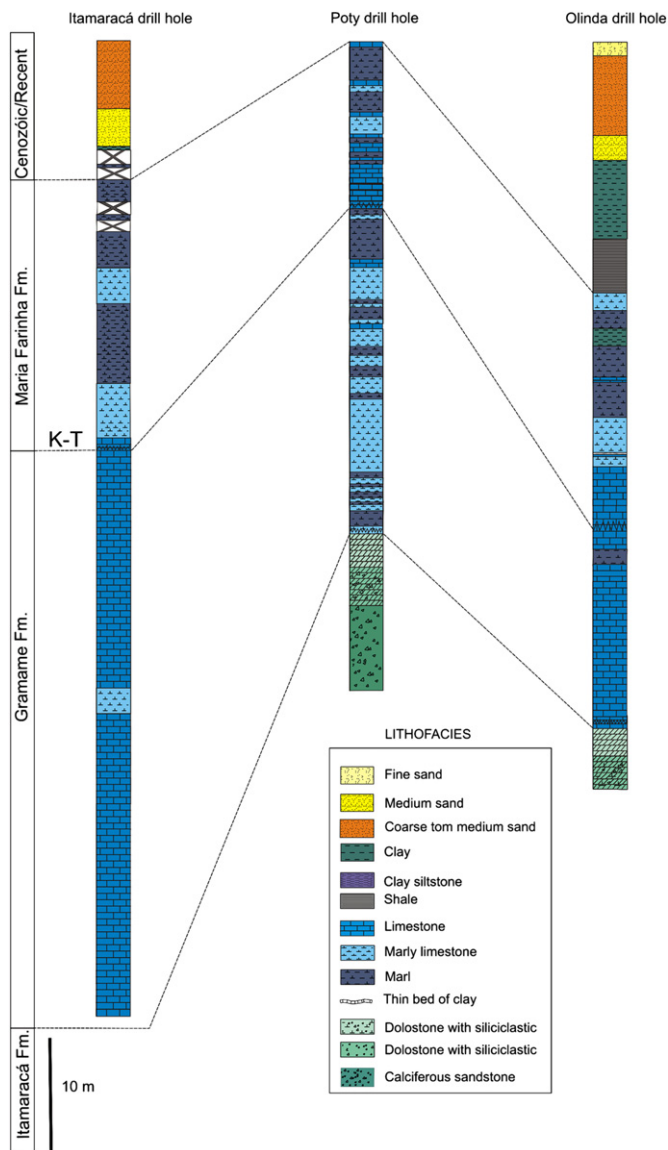


Fig. 2. Stratigraphic correlation between the drill cores of Olinda, Itamaracá and Poty.

fossils. This formation is composed of calciferous sandstones, shales and limestones with very fossiliferous siliciclastics. Phosphate-rich levels can be found towards the top of the formation and some of them have been studied by Menor et al. (1999) in a geochemical survey of the overlying Maastrichtian Gramame Formation using C and O isotopes. Menor et al. (1999) described a phosphatic layer as part of the Gramame Formation on top of the Beberibe Formation (Santonian-Campanian). However, based on biostratigraphic correlations, Souza (1998, 2006), returned to Kegel's denomination (1955), with the Itamaracá Formation interlayered between the Beberibe and Gramame formations.

The Itamaracá Formation is characterized by a maximum flood surface that separates a transgressive tract system from a high stand tract (Souza, 1998; Souza, 2006; Barbosa, 2007).

3.2. Gramame formation (Maastrichtian)

The Gramame Formation (Fig. 3) overlies the Itamaracá Formation and, as typical in the Maastrichtian worldwide, it is composed of limestone-marl alternation (rhythmites; Milankovitch-range to

millennial scale) deposited on 100–150 m deep carbonate platform that as environmental archives directly reflect high-frequency environmental changes (Westphal, 2006). This formation displays characteristics of a high stand tract and in its upper portion it presents traces of a forced regression, just before the transition to the Paleogene, caused by tectonic uplift (Barbosa et al., 2003; Barbosa, 2007).

3.3. Maria Farinha formation (Danian)

The Maria Farinha Formation (Fig. 3) is composed of limestones, marly limestones and thick levels of marls in its lower portion (Fig. 5), while dolomitic limestones, containing fossil reefs and lagunal reefs characterize its upper portion, according to Beurlen (1967a, 1967b). This formation exhibits regressive characteristics of high- to low-energy oscillations (Mabesoone, 1991).

At the contact between the Gramame and Maria Farinha formations, there is an erosional unconformity characterized by a carbonate sequence with intraclasts, displaying conglomeratic aspect (e.g. Ponta do Funil locality, Fig. 4) associated to the Cretaceous–Paleogene transition (Albertão, 1993; Albertão and Martins, 1996; Stinnesbeck et al., 2001; Barbosa and Lima Filho, 2006).

4. Methods and analytical techniques

Only least altered portions of carbonate samples were micro-drilled with a 1 mm drill bit. CO₂ was extracted from these samples on a high vacuum line after reaction with phosphoric acid at 25 °C, and cryogenically cleaned, according to the method described by Craig (1957). Released CO₂ gas was analyzed for O and C isotopes in a double inlet, triple collector mass spectrometer (VG Isotech SIRA II), using the BSC reference gas (Borborema skarn calcite) that was calibrated against NBS-18, NBS-19 and NBS-20, and has the $\delta^{18}\text{O}$ value of -11.3‰ VPDB and $\delta^{13}\text{C} = 8.6\text{‰}$ VPDB. The external precision based on multiple standard measurements of NBS-19 was better than 0.1‰ for carbon and oxygen. Isotope analyses are expressed in the δ -notation in parts per thousand in relation to the international VPDB standard. Selected samples were also analyzed for major and trace elements at the LABISE, by X-ray fluorescence, using fused beads and an automatic RIX-3000 (RIGAKU) unit. Fused beads were prepared using Li fluoride and Li tetraborate and uncertainties were better than 5% for Sr and Fe and 10% for Mn.

For determination of the Sr isotopic ratios, powdered samples were leached in 0.5 M acetic acid and centrifuged to separate the soluble from the insoluble fractions. Strontium was eluted from solutions by ion exchange chromatography using Sr-Spec resin. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values were determined in static mode using a Finnigan MAT 262 seven-collector mass spectrometer at the University of Brasília, Brazil. The isotopic ratios were normalized to $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ value of 0.1194 and the 2σ uncertainty on Sr-isotope measurements was less than 0.00009. Repeated analyses of NBS 987 standard indicated the value of 0.71024 ± 0.00007 (2σ) for the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio.

For determination of total mercury concentrations, homogenized 0.5–1.0 g samples, dried at 60 °C to constant weight, were digested with an acid mixture (50% *acqua regia* solution), and heated at 70 °C for 1 h, in a thermal-kinetic reactor “cold finger”. Glass and plastic ware were decontaminated by immersion for 2 days in 10% (v/v) Extran solution (MERCK), followed by immersion for 3 days in diluted HNO₃ (10% v/v) and final rinsing with Milli-Q water. All chemical reagents used were of at least analytical grade. Cold Vapor Atomic Absorption Spectro photometry, using a Bacharach Coleman (50D model) equipment, was used for Hg determination, after Hg²⁺ reduction with SnCl₂. All samples were analyzed in duplicates, showing reproducibility within 9.5%. A

Beurlen, 1967					Mabesoone et al., 1993			Barbosa, 2007						
Pernambuco-Paraíba Basin					Pernambuco-Paraíba Basin: Olinda, Alhandra and Miriri Sub-basins			Paraíba Basin						
								Olinda Sub-basin			Alhandra and Miriri Sub-basins			
P a r a í b a	Age	StratIgraphy	Lithofacies		Lithology	Paraíba Group	Period/Age		StratIgraphy	Period	Age	StratIgraphy		
	Eocene (?) Paleocene	Maria Farinha Formation	Regression marine carbonate sequence		Fine and coarse limestone, carbonate mudstone		Tertiary	Eocene Paleocene	Maria Farinha Formation (35m)	Tertiary	Eocene	?	Upper Maria Farinha Formation	
											Paleocene	Maria Farinha Formation	?	
	Maastrichtian	Gramame Formation	Parallel Stratification	Carbonate	Marl		Cretaceous	Maastrichtian	Gramame Formation (40m)	Cretaceous	Maastrichtian	Gramame Formation	Gramame Formation	
				Coastal	Carbonate sandstone and calcarenite						Campanian	Itamaracá Formation	Itamaracá Formation	
				Phosphatic	Phosphatic calcarenite						?	?	?	
	Campanian-Santonian	Beberibe Formation	Parallel Stratification	Fluvial	Medium sandstone and conglomerate		Campanian-Santonian	Beberibe Formation (±300m)	Coniacian-Santonian-Campanian		Beberibe Formation	Beberibe Formation		
				Estuarine	White sandstone and rounded									
				Lagoon	Silt		?				?			
	Precambrian	Crystalline Basement					Precambrian	Crystalline Basement			Precambrian	Crystalline Basement		

Fig. 3. Stratigraphic schemes for the Paraíba Basin, proposed by Beurlen (1967a,b), Mabesoone and Silva (1991) and Barbosa (2007).

certified reference material (NRC PACS-2, Canada) was simultaneously analyzed to evaluate mercury determination accuracy. Such analysis showed a precision of 4%, as indicated by the relative standard deviation of three replicates, and presented a mercury recovery of $103 \pm 4\%$. The mercury detection limit estimated as 3 times the standard deviation of reagent blanks, was 1.26 ng.g^{-1} . In all cases, blank signals were lower than 0.5% of sample analysis. Concentration values were not corrected for the recoveries found in the certified material.

One hundred sixty five carbonate samples from the drill core at the Poty Quarry collected at centimeter intervals; thirty six samples from the Olinda and thirty three from Itamaracá drill cores, collected respectively at 1.5 and 2.0 m intervals have been analyzed for C and O isotopes.

Twenty five samples from the Poty Quarry drill hole selected from among those analyzed for C and O isotopes; eighteen samples from the Olinda drill hole and eighteen, from the Itamaracá drill hole were analyzed for major and trace chemistry. These analyses

were performed on fused disks in a Rigaku RIX 3000 XRF unit, with rhodium tube.

Forty thin sections of carbonate samples have been described under a petrographic microscope and micro-facies have been examined in the light of Folk's (Folk, 1959) and Dunham's (1962) classifications. Cathodoluminescence (CL) observations supplemented petrographic observations made with transmitted and/or polarized light. This method is very important for the diagnosis of authigenic material, especially silica and feldspar, is frequently done more easily with CL (Marshall, 1988).

5. Petrography

5.1. Calciferous sandstone, dolostone and dolostone with siliciclastic facies

Sedimentary micro-facies in the Itamaracá Formation are represented by a phosphate horizon deposited over dolostone

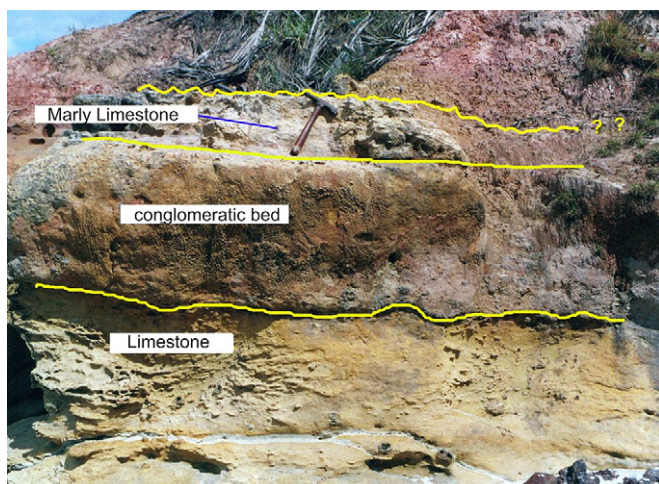


Fig. 4. (a) Cretaceous-Paleogene transition at Ponta do Funil locality in the Paraíba Basin; (b) conglomeratic layer in detail in the same locality. See Fig. 1 for location.



Fig. 5. Limestone-marly intercalation (rhythmites), Maria Farinha Formation, at the Poty Quarry, Olinda sub-basin.

(doloparites), dolostone with siliciclasts (deep brown quartz from metamorphic country rocks; authigenic, dull to non-luminescent quartz; brilliant, light blue microcline in cathodoluminescence examination, Fig. 6A), calciferous sandstones (Fig. 6B and C). In phosphate-enriched layers, there is a large concentration of phosphatized micro-fossils and bioclasts with dolomite crystals. Calciferous sandstones, deposited below dolostone, are composed of poor-sorted, subangular to subrounded well-packed grains with concave-convex saturated contacts, testimony of dissolution (Fig. 6B and C). The constituent minerals are potassic feldspar, plagioclase and quartz (Fig. 6B). No microfossil has been identified in this facies.

The sedimentary deposition of the Itamaracá Formation happened in a transitional environment where a prevailing continental situation was replaced by a predominantly marine one.

5.2. Wackstone and packstone facies

In the Gramame Formation, micro-facies are represented by biomicrites (wackestone, packstone), containing micro-fossils

(ostracodes, foraminifers, calci-spherulides) filled with spatic calcite or pyrite, detrital calcite, algal mats and bioclasts (Fig. 6D and E) disposed in micritic matrix, with little clay minerals (Fig. 6F). Under CL examination, presence of shining blue micro-crystalline K-feldspar, mixed with carbonate matrix, has been registered and according to Marshall (1988) these are detrital feldspars (it is known that non-luminescent feldspars are authigenic according Boggs and Krinsley, 2006). Recrystallization, neomorphism or cement overgrowth as an indication of diagenesis have not been observed.

5.3. Wackstone, packstone and mudstones facies

The Maria Farinha Formation is composed of limestones, marly limestones and marls, deposited in a low-stand tract with terrigenous influence (Fig. 6G), as observed in their petrography and geochemistry.

Micro-facies are represented by biomicrites (wackestone, packstone), fossiliferous micrites (mudstone), with micro-fossils (foraminifers, ostracodes, calci-spheres) filled with spatic calcite or pyrite (Fig. 6I and H), bioclasts, intraclasts and micro-crystalline

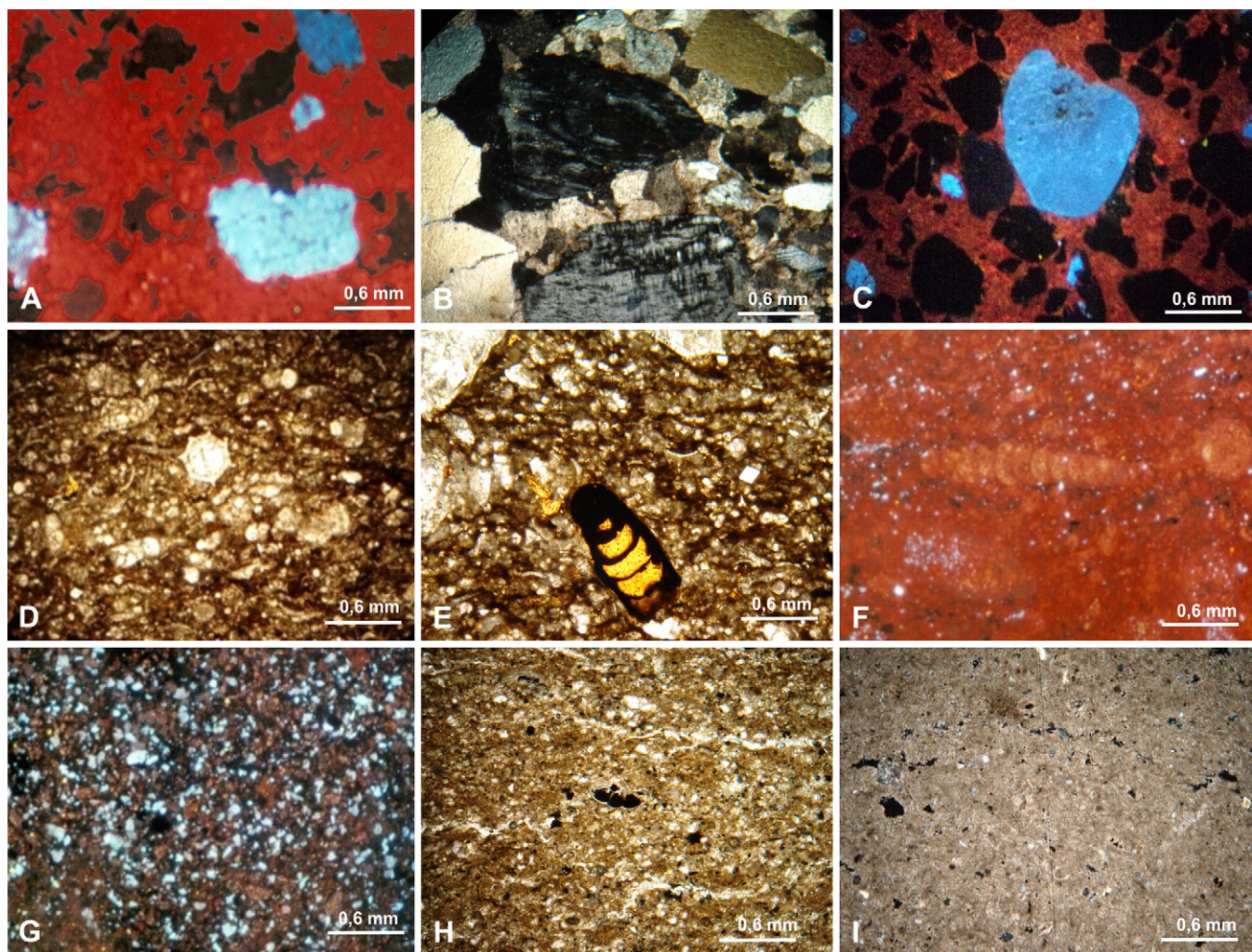


Fig. 6. (A) Dolomitic limestones with siliciclastic of the Itamaracá Formation, Olinda drill hole 4x CL depth of 62 m; (B) Calciferous sandstones of the Itamaracá Formation, Poty drill hole, NX; depth of 52.5 m; (C) same; CL; (D) Biomicrites with fossils filled with spatic calcite, Gramame Formation, Itamaracá drill hole, 4x, parallel light, depth of 76.8 m; (E) Biomicrites with fossils filled with pyrite, Gramame Formation, Poty drill hole, 4x, parallel light, depth of 42 m; (F) Biomicrite packed with micro-fossils filled with high-Mn spatic calcite, and micro-crystalline feldspar mixed with a micritic matrix, Gramame Formation, Itamaracá drill hole, 4x CL, depth of 76.8 m; (G) Micrite with micro-crystalline quartz and K-feldspar; Maria Farinha Formation, Itamaracá drill hole, 4x, CL, depth of 22 m; (H) Biomicrite with micro-fossils filled with pyrite, Maria Farinha Formation, Poty drill hole, 5x, N II, depth of 4.45 m; (I) Biomicrite with fossils filled with spatic calcite, Maria Farinha Formation, Poty Quarry drill hole, 4x, CL, NX, depth of 9 m.

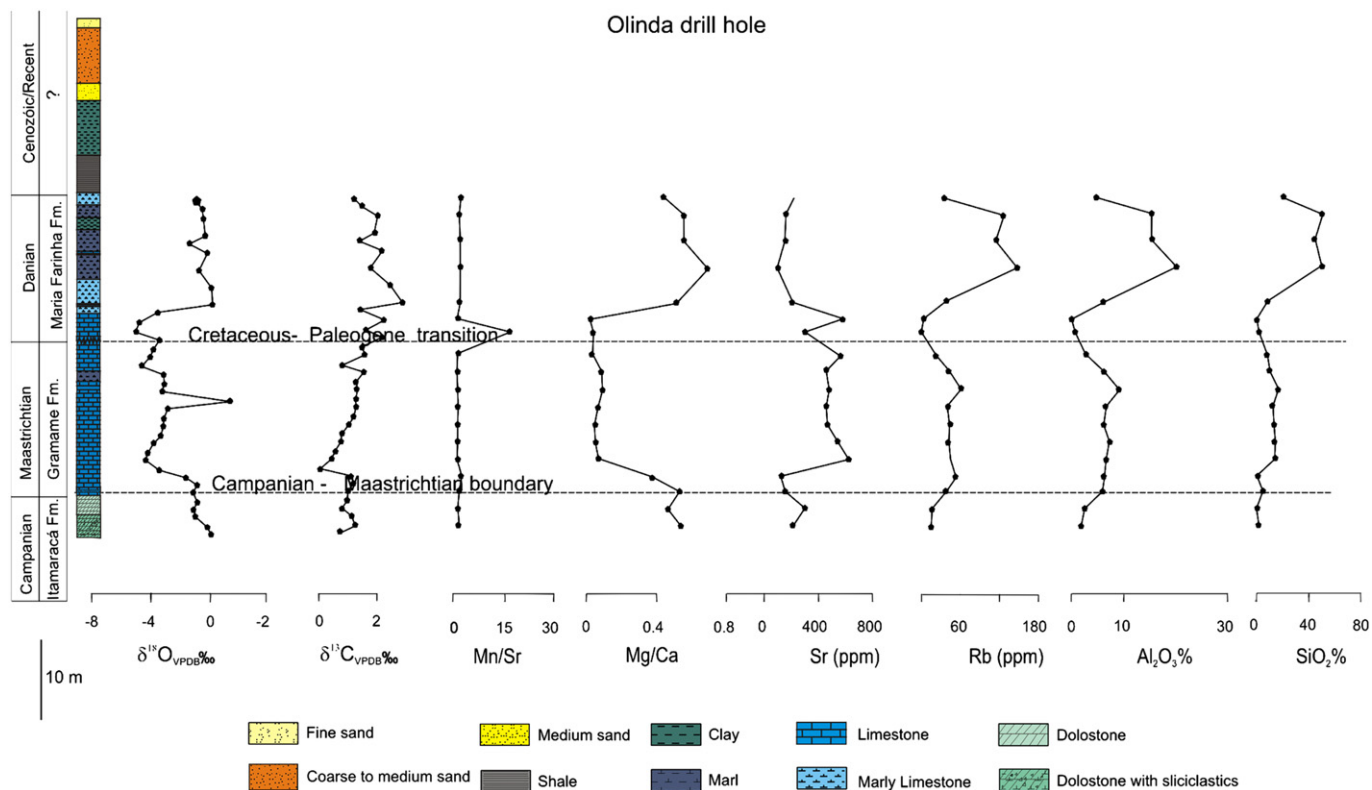


Fig. 7. Isotope and chemical stratigraphic profiles at the Olinda drill hole.

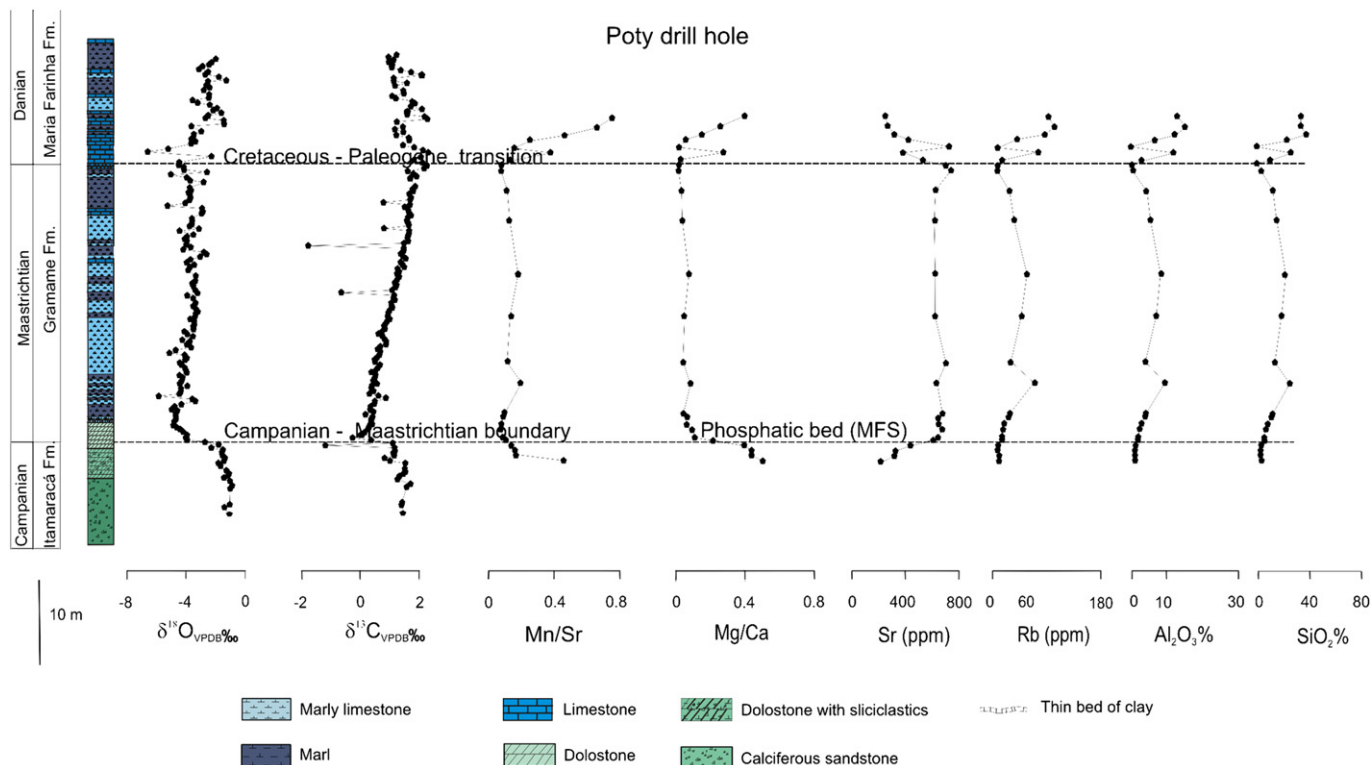


Fig. 8. Isotope and chemical stratigraphic profiles for the Poty drill hole.

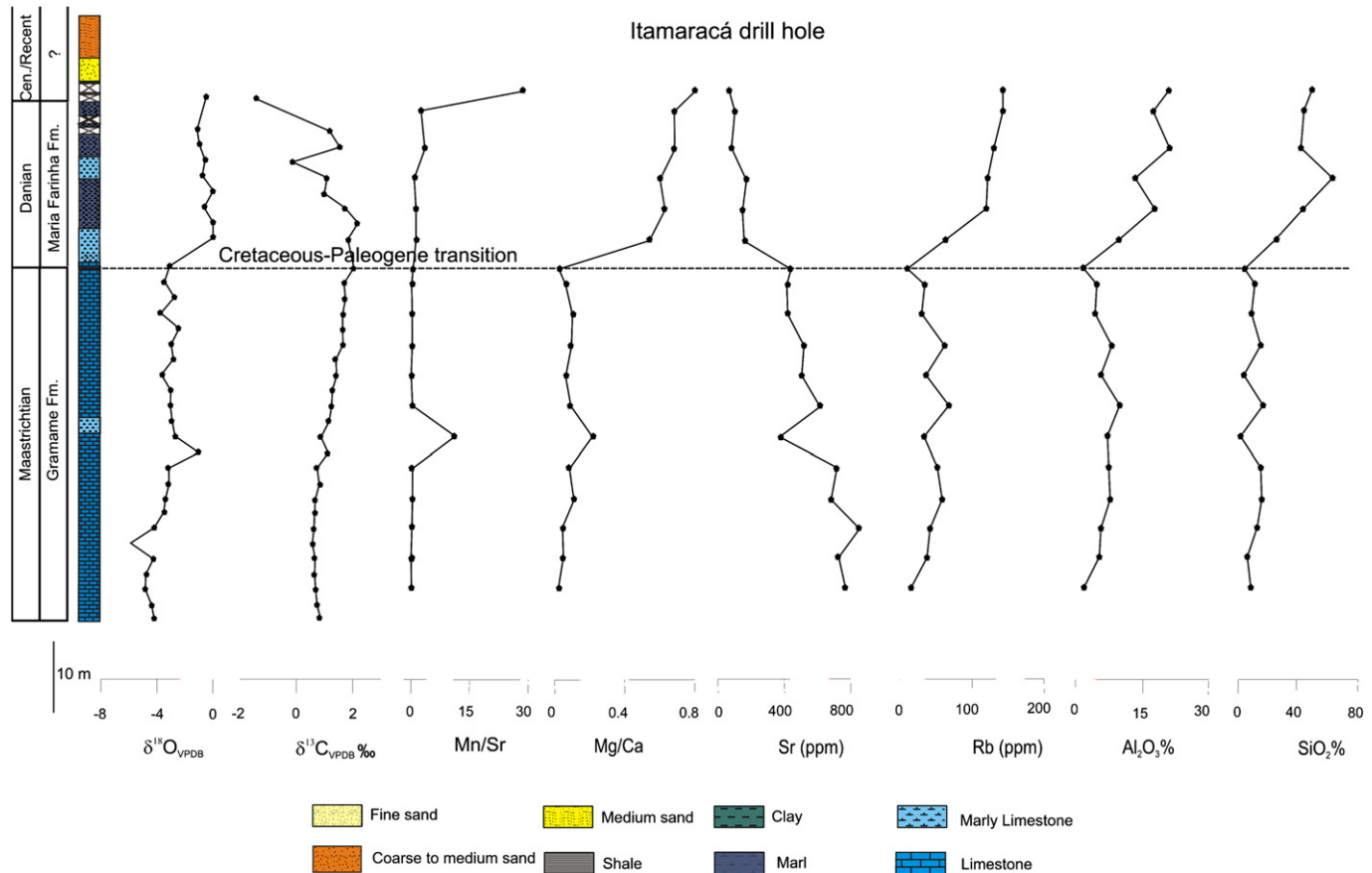


Fig. 9. Isotope and chemical stratigraphic profiles for the Itamaracá drill hole.

quartz disposed in a micritic matrix, suggesting a regression with contribution of siliciclastic sediments (Fig. 6G). This larger concentration of siliciclastic material is the main feature in the distinction of this formation from the Gramame Formation.

Detrital quartz in the Maria Farinha Formation present bluish-purple color under CL, micro-crystalline K-feldspar are mixed a micritic matrix. Carbonate samples from this formation in the Poty drill hole display little diagenetic alteration, with minor recrystallized calcite and subordinate dolomitization. In the Olinda and Itamaracá drill holes, carbonate are even more preserved, and very little alteration has been observed.

6. Geochemistry

6.1. C and O isotopes

Carbon and oxygen isotopes stratigraphic profiles from the drill holes at the Poty, Itamaracá and Olinda are shown in Fig. 10. The $\delta^{18}\text{O}$ values vary from -0.9 to -1.5‰ VPDB for the Campanian Itamaracá Formation, tending to lower values at the final of this period (-2.7‰ VPDB) leading to assume that, perhaps, a relatively cooler climate prevailed. The Campanian–Maastrichtian transition is marked by a negative excursion which suggests temperature increase, with values of -4 to -4.8‰ VPDB (Fig. 11).

$\delta^{13}\text{C}$ values vary from $+1$ to 1.5‰ , suggest good organic productivity. In the Campanian–Maastrichtian transition, values fell down to -1.2‰ (Poty drill hole), but they are about constant at the Olinda drill hole (Fig. 10).

During the Maastrichtian, carbonates of the Gramame Formation registered $\delta^{18}\text{O}$ values close to -1 and -4‰ VPDB with

a positive tendency (values closer to 0‰) and gradual fall of the temperature during this interval. In the Cretaceous–Paleogene transition, $\delta^{18}\text{O}$ values fell down to 6.6‰ VPDB, suggesting warm up of the climate (Fig. 10), followed by a sudden fall of temperature (values down to 0.1‰ VPDB). Values from $+0.14$ to -2‰ VPDB follow this transition, with a tendency to values close to 0‰ VPDB. In the beginning of the Maastrichtian, there was an important decrease in $\delta^{13}\text{C}$ values ($+0.03$ e 0.15‰). During the Maastrichtian, one observes a positive trend (Fig. 8) reaching values up to $+2.3\text{‰}$ that were kept during the Cretaceous–Paleogene transition. There is a perturbation in the $\delta^{13}\text{C}$ values, at the late Maastrichtian, with alternance of values between $+0.8$ and $+2.9\text{‰}$. These values are associated to an erosional surface represented by a 1-m thick layer within which the Cretaceous–Paleogene transition has been recorded.

The C- and O-isotope stratigraphies, side by side with chemo-stratigraphic profiles (Mg/Ca, Mn/Sr, Si, Al, Sr, Rb) for the Olinda, Poty and Itamaracá drill holes are shown in Figs. 7–9.

6.2. Strontium isotopes

No absolute age dating is available for sedimentary rocks in the Paraíba Basin. An attempt has been made here to obtain an indirect age estimate through Sr-isotope ratios of pure carbonates, a method suggested by DePaolo and Ingram (1985).

This way, based on major and trace chemistry (SiO_2 , Al_2O_3 , Sr, Rb, Mg/Ca, Mn/Sr) and cathodoluminescence examination, six apparently pure carbonate samples from the Gramame Formation were selected for $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ analysis and results were compared to the statistical LOWESS fit to the marine $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ record Version 3

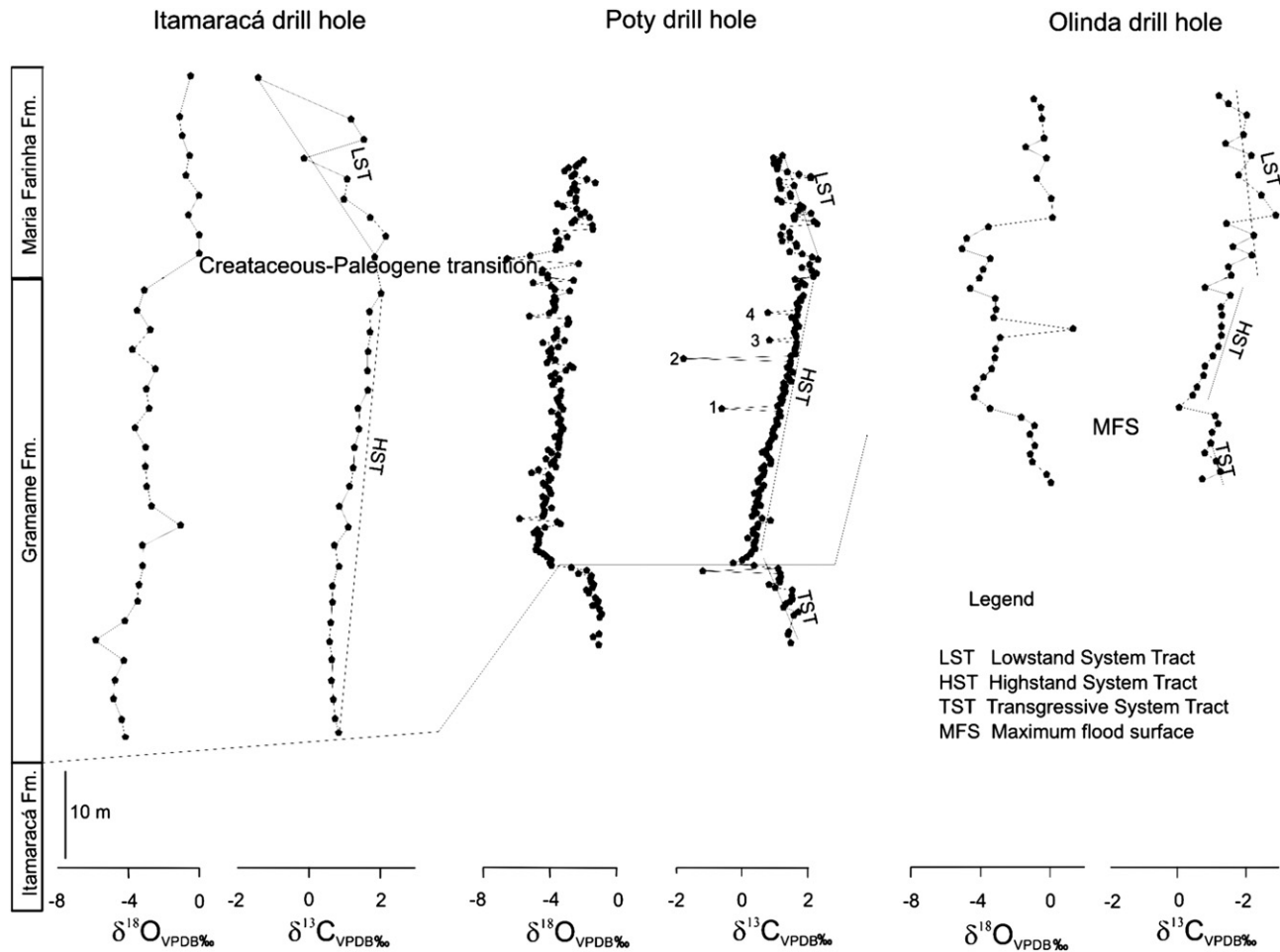


Fig. 10. Correlation among the C- and O-isotope stratigraphic profiles for the three drill holes (Olinda, Poty and Itamaracá).

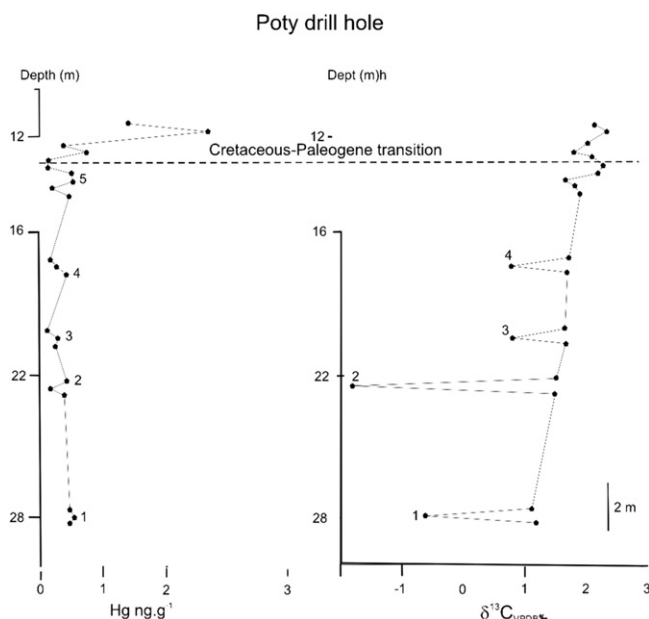


Fig. 11. $\delta^{13}\text{C}$ versus mercury stratigraphy in the Poty drill hole, showing prominent mercury anomaly in the Cretaceous-Paleogene transition.

(2001) for age estimate. Five samples yielded values between 0.7080 and 0.7082, slightly above the range for the Late Campanian–Maastrichtian LOWESS curve (0.7076–0.7078). This small $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ enrichment is likely due to presence of clay minerals in tiny amounts or, perhaps, to inaccuracy of the LOWESS curve in this age interval.

It seems that the use of the LOWESS curve is limited by the factor that it requires extremely pure carbonates to be analyzed, entirely devoid of late diagenesis, alteration or recrystallization, conditions difficult to control even in a very accurate analysis and well-trained eyes.

6.3. Major and trace chemistry

6.3.1. Silica and alumina

In samples right above the Campanian–Maastrichtian transition, one observes a substantial increase of SiO_2 (up to 24.9%) and Al_2O_3 (up to 9.65%) values (Figs. 7–9; Table 2), related to a maximum flood surface that marks the upper limit of a transgressive system tract (Souza, 2006).

Presence of siliciclasts responsible for the increase of SiO_2 and Al_2O_3 is evident in cathodoluminescence analyses with microcrystalline feldspar grains disposed in a carbonate matrix, composed of rhombohedral crystals of dolomite with high Fe content (Fig. 6A).

In the Maastrichtian Gramame Formation, SiO_2 reaches values up to 10% and Al_2O_3 , up to 5%, pointing to a decrease of continental contribution to the basin, with deposition of thick carbonate layers,

Table 1

Geochemical composition of the Itamaracá, Gramame and Maria Farinha Formation limestones from the Olinda drill hole.

Formation	Depth (m)	Mn/Sr	Mg/Ca	Sr (ppm)	Rb (ppm)	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %
Maria Farinha	21.90	1.2	0.44	226	35	20.18	4.7
	24.00	0.73	0.55	159	127	50.16	15.3
	27.00	0.92	0.55	152	114	44.19	15.5
	30.30	1.13	0.68	96	147	50.41	20.2
Gramame	34.50	0.81	0.51	200	39	8.75	6.04
	36.60	0.12	0.02	581	2	0.1	0.01
	38.70	16.4	0.04	307	2	1.74	0.88
	40.80	0.14	0.04	555	21	7.47	2.72
	42.90	0.27	0.08	457	42	9.69	6.21
	45.00	0.29	0.09	475	61	16.68	8.98
	47.10	0.27	0.07	456	41	11.91	6.55
	49.20	0.25	0.05	467	43	13.5	6.09
	51.30	0.2	0.05	542	42	13.59	7.23
	53.40	0.15	0.06	624	45	14.11	6.62
	55.50	1.01	0.37	123	52	0.57	6.11
Itamaracá	57.30	0.62	0.53	162	38	4.86	5.89
	59.40	0.34	0.47	294	16	0.97	2.47
	61.50	0.39	0.54	217	14	1.73	1.79

mainly in a section at the Itamaracá island (Fig. 9), located at a more restrict environment, more distal area, at greater depth (high stand tract). The limestone-marl intercalation (rhythmite) that characterizes this formation and indicates short-term climatic fluctuation is reflected in the carbon and oxygen isotope stratigraphic curves. The carbon-isotope curve also exhibits a gradual increase trend.

Under cathodoluminescence (CL), one observes that carbonates of the Gramame Formation are composed of brown reddish carbonate matrix (calcite with high Fe content), mixed with luminescent light blue micro-crystals (K-feldspar), with low concentration of clay minerals (non-luminescent stains) and micro-fossils (gastropods) filled by calcite with high-Mn content (Fig. 6F).

In the Cretaceous–Paleogene transition, one observes a significant decrease of SiO₂ and Al₂O₃ with values, respectively, up to 0.1% and 0.01% (Table 1). This situation was observed mainly in the drill hole of Olinda, located in the border of the Paraíba Basin. In the Poty and Itamaracá drill holes, these changes were less pronounced.

Table 2

Geochemical composition of the Itamaracá, Gramame and Maria Farinha formation limestones from the Poty drill hole.

Formation	Depth (m)	Mn/Sr	Mg/Ca	Sr (ppm)	Rb (ppm)	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %
Maria Farinha	7.50	0.756	0.39	254	93	33.3	13.08
	8.70	0.657	0.251	265	103	33.3	15.19
	9.60	0.461	0.145	319	87	37.57	12.34
	10.20	0.253	0.049	427	41	22.98	6.79
	11.10	0.157	0.004	726	9	0.34	0.18
Gramame	11.70	0.378	0.269	386	77	26.78	11.99
	12.60	0.131	0.02	533	16	10.3	3.11
	13.20	0.08	0.008	698	9	0.96	0.45
	13.80	0.078	0.006	743	9	2.36	0.79
	15.60	0.107	0.024	634	27	12.04	4.25
	19.20	0.126	0.03	620	35	15.09	5.31
	25.80	0.182	0.067	625	58	22.47	8.67
	30.60	0.134	0.04	621	49	19.05	7.35
	36.00	0.112	0.032	705	31	13.61	4.38
	38.40	0.19	0.074	636	71	24.9	9.65
	42.00	0.096	0.037	669	30	12.22	4.47
	42.30	0.092	0.051	651	26	10.86	3.98
	43.20	0.078	0.054	651	19	8.67	3.15
	43.80	0.071	0.084	675	18	7.25	2.65
Itamaracá	44.70	0.082	0.101	645	16	6.13	2.27
	45.00	0.098	0.206	609	15	5.98	2.27
	45.60	0.13	0.389	439	10	3.5	1.58
	46.20	0.157	0.43	324	9	3.11	1.27
	46.80	0.167	0.43	318	12	3.12	1.29
	47.40	0.459	0.497	222	11	3.59	1.21

Above the Cretaceous–Paleogene transition, there was a substantial increase of SiO₂ and Al₂O₃ (respectively 60.5% and 21.43%). This increase corresponds to a low-stand system tract, recorded in the three drillings holes under consideration (Figs. 7–9). In the Maria Farinha Formation, one observes the intercalation of layers composed of carbonates with K-feldspar, micro-crystalline quartz, clay minerals, with layers composed of micritic carbonate with micro-fossils (Fig. 6G–I).

6.3.2. Mg/Ca ratio

Zhuravlev and Wood (2009) associated the deposition of low-Mg calcite with warming cycles, and aragonite with cooling cycles. These authors stated that replacement of low-Mg calcite by aragonite can be episodically reached in mass extinction intervals. The extinction of the Cretaceous–Paleogene transition has selectively and disproportionately withdrawn low-Mg calcite from the biota, favoring aragonite and high-Mg calcite, coinciding with the beginning of the Cenozoic cooling. This way, aragonite + high-Mg calcite produces rocks with Mg/Ca >1, while low-Mg calcite is found in rocks characterized by Mg/Ca <1 (Hardie, 1996; Stanley and Hardie, 1999).

Mg/Ca ratios in Itamaracá Formation carbonates are high (around 0.5) and decrease in the Campanian–Maastrichtian transition with values between 0.02 and 0.09 during the Maastrichtian (Gramame Formation) (Tables 1 and 3). After the Cretaceous–Paleogene transition, in the beginning of the Danian, Mg/Ca ratios increase up to 0.8 in samples from the drill hole of Itamaracá (Fig. 9; Table 3), and with averages, respectively, of 0.4 and 0.6 in samples from the Poty and Olinda drill holes (Figs. 7 and 8; Tables 1 and 2).

In the three studied drill holes, the high-Mg/Ca ratios in samples stratigraphically above the Cretaceous–Paleogene transition (Maria Farinha Formation) correspond to lowering of $\delta^{18}\text{O}$ values (Figs. 7–9) as expected in the warming–cooling cycles model (Hardie, 1996; Stanley and Hardie, 1999; Zhuravlev and Wood, 2009).

The Mg/Ca ratio also depends upon the presence of either siliciclasts or dolomite or both. In samples from the Itamaracá Formation, there is a larger occurrence of dolomite and a higher Mg/Ca ratio has been observed. In samples from the Gramame Formation, limestones are composed of micritic matrix and fossils filled with spatic calcite with limited dolomitization and low-Mg/Ca ratios.

In the Maria Farinha Formation, there is no dolomite, however there was a significant continental contribution, with siliciclastics,

Table 3

Geochemical composition of the Gramame and Maria Farinha formation limestones from the Itamaracá drill hole.

Formation	Depth (m)	Mn/Sr	Mg/Ca	Sr (ppm)	Rb (ppm)	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %
Maria Farinha	10.50	28.6	0.81	66	143	50.06	20.94
	13.50	1.99	0.5	109	142	44.52	17.78
	18.60	3.63	0.51	81	129	43.01	21.43
	22.80	0.82	0.27	171	121	63.49	13.63
	27.00	1.35	0.21	143	119	44.46	17.86
Gramame	31.20	1.3	0.03	167	62	26.41	10.05
	35.10	0.32	0.06	429	9	4.92	1.87
	37.20	0.28	0.12	416	34	11.82	5.05
	41.40	0.26	0.07	414	29	9.51	4.67
	45.60	0.27	0.08	515	61	15.97	8.54
	49.80	0.25	0.12	497	35	4.7	5.78
	54.00	0.24	0.14	613	67	17.8	10.18
	58.20	11.04	0.08	379	33	2.78	7.29
	62.40	0.17	0.09	703	51	15.82	7.77
	66.60	0.17	0.04	674	59	17.19	8.05
	70.50	0.13	0.04	841	41	13.7	5.94
	74.70	0.14	0.25	722	37	7.28	5.69
	78.90	0.08	0.53	760	14	9.47	2.05

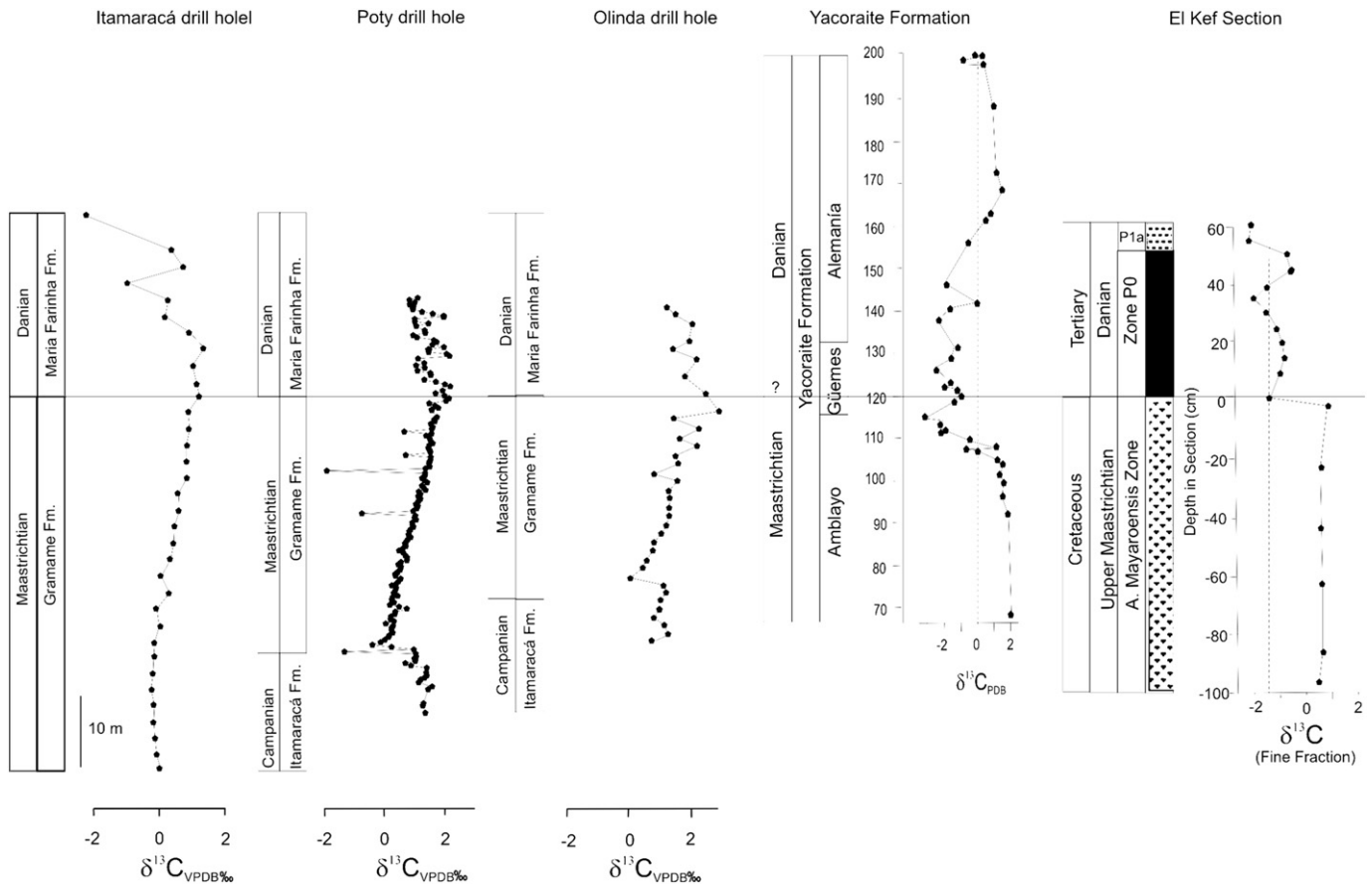


Fig. 12. Comparison among the C-isotope stratigraphic profiles in this study (Olinda, Poty and Itamaracá) and Yacoraite in Argentina (Marquillas et al., 2007) and El Kef in Tunisia (Keller et al., 1989).

mainly observed in the Itamaracá drill hole, with Mg/Ca ratios of up to 0.8. In the Olinda and Poty drill holes, there are intercalations of marls and limestone marly layers suggesting deposition in a shallow-marine environment (Fig. 2).

6.3.3. Mn/Sr

According to Jacobsen and Kaufman (1999), carbonate samples with Mn/Sr ratios <2, with low Rb/Sr ratios ($<5 \times 10^{-3}$), and high Sr concentrations (150–2500 ppm) likely preserved the original isotopic signal. This way, the Mn/Sr ratio is regarded as a good indicator of degree of diagenetic alteration and often used to discriminate samples with large degree of diagenetic alteration from those whose $\delta^{13}\text{C}$ composition is from the period of deposition.

In the sixty-one samples from the three drill holes chemically analyzed in this study, Mn/Sr ratios are below 2 at about 94% (Figs. 7–9) and this suggest we are dealing with samples with little to none diagenetic alteration and with near-primary isotopic values.

6.4. Mercury stratigraphy

An alternative hypothesis to the meteorite impact as the main cause of dramatic environmental changes during the Cretaceous–Paleogene transition points to intense volcanism the Earth may have undergone during this time leading to a global cataclysm that marked this transition (Hoffman et al., 2000).

Volcanic eruptions are the main source of mercury injection in the environment, besides mercury of anthropogenic origin (Lacerda and Marins, 2006; Marins et al., 2004; Kot et al., 1999). Volcanic

emissions are important source of mercury to the atmosphere and are able to cause global and regional changes in the cycle of the mercury (Ferrara et al., 2000).

Mercury stratigraphy has been used with success to demonstrate volcanic origin of mercury and of CO_2 of carbonates deposited right after glaciations (cap dolostones) during the Neoproterozoic *Snowball Earth* events (Sial et al., 2010).

Aiming at the use of mercury as a tracer in the investigation of volcanism concomitant to the Cretaceous–Paleogene transition, twenty two carbonate samples were analyzed. These samples were stratigraphically collected at the Poty drill hole, from the Gramame Formation and the K–T transition. As Campanian to Danian carbonate samples were collected from drill holes, likely they have not undergone any anthropogenic contamination. In this stratigraphic profile, one observes mercury increase in the K–T transition as well as some Hg spikes in Maastrichtian samples. There is a correspondence between the four negative spikes observed in the $\delta^{13}\text{C}$ stratigraphy curve (labelled 1 through 4 in Fig. 11) and four small increases in Hg contents (labelled 1 through 4 in the same Figure).

Late Maastrichtian carbonates display mercury contents from 0.12 to 0.17 ng g^{-1} , with peaks around 0.5 ng g^{-1} associated to changes in the carbon cycle and in the temperature. In the K–T transition, mercury contents reach up to 2.64 ng g^{-1} , where coincidentally one has a temperature rise with $\delta^{18}\text{O}$ around -2‰ VPDB, followed by values around -7.5‰ VPDB. This mercury enrichment may have resulted from important volcanism that the K–T transition may have witnessed (e.g. from nearby or even Deccan basaltic volcanism in India).

If meteorite multi-impact that predated the Cretaceous–Paleogene transition was responsible for abrupt changes in the carbon cycle reflected in the $\delta^{13}\text{C}$ curve and generating the four above-mentioned negative spikes, then it was also responsible for the observed small modifications in the Hg stratigraphic curve.

Sial and Long (1981) attempted to date Tertiary olivine- to alkaline basalts in the states Rio Grande do Norte and Paraíba, through the K–Ar method, and found ages ranging from 13 to 80 Ma. As this basaltic volcanism was centered in an area geographically close to the Paraíba Basin and active during a time interval which brackets the Cretaceous–Paleogene transition, it may have been the source for the high mercury concentration observed in this transition in this basin. Alternatively, mercury enrichment may have resulted from volcanism within the basin since there is seismic evidence favoring the presence of volcanic rocks offshore within the Paraíba Basin (Almeida et al., 1996).

Mercury as a volatile element, has likely spread into the atmosphere during the intense volcanism of the Deccan in India and was deposited on all over the surface of the Earth, inclusive the Paraíba Basin during the Cretaceous–Paleogene transition.

7. Discussion

Carbon and oxygen isotopes are important sensors for climatic changes, and investigations using these isotopes can contribute to a better understanding of the Cretaceous–Paleogene transition in the Southern Hemisphere. They can help reconstructing the carbon cycle, by means of variation trends of $\delta^{13}\text{C}$ of the seawater (Kaufman and Knoll, 1995; Jacobsen and Kaufman, 1999). Positive oscillations are related to increase of organic carbon in relation to inorganic carbon (e.g. life explosion and appearance of new species), while negative oscillations are, perhaps, associated to glacial events, as a consequence of substantial mortality increase and dissolution rate of organic carbon. Environmental and climatic changes can be determined at local, regional or global level associating chemical variations in a particular rock with environmental and climatic changes during the time of deposition of this rock.

Negative $\delta^{13}\text{C}$ excursions (around -5‰) associated to mass extinction events have been observed in the Precambrian–Cambrian, Permian–Triassic and Cretaceous–Paleogene K–T transitions (Margaritz, 1989). Abramovich and Keller (2003) have utilized $\delta^{18}\text{O}$ values to relate temperature change and decrease in productivity of planktonic foraminifer, in South Atlantic, as well as changes in $\delta^{13}\text{C}$ values relate it to photosynthesis activity. Keller (2001) studied the relationship between oxygen and carbon level changes and marine productivity in the site DSDP 525.

According to Keller (2001) climatic changes have been well documented in Maastrichtian marine sedimentary rocks, where oxygen isotopes show that the climate was relatively cold during all the Late Cretaceous, with a global warming just previous to the Cretaceous–Paleogene transition. Changes in the seawater salinity and strong eustatic level variation, leading to changes in marine bioproductivity, were also observed.

Oxygen isotope studies (Hsu and Wissert, 1980) suggest that during the Late Maastrichtian, temperatures in the South Atlantic Ocean were in the $18\text{--}25\text{ }^{\circ}\text{C}$ range, with a cooling immediately before the Cretaceous–Paleogene transition. A gradual temperature decrease to values as low as $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ during the Late Maastrichtian was observed by Huber et al. (1995) studying oxygen isotopes in planktonic foraminifera from the Deep Sea Drilling Project in the southern Atlantic Ocean.

The carbon and oxygen isotope patterns in this study are somehow similar to that reported by Keller et al. (1995) in the El Kef section in Tunisia, locality regarded as the stratotype section for the Cretaceous–Paleogene transition (Fig. 12). The carbon-isotope

pathway reported by Marquillas et al. (2007) for the Yacoraite Basin at about 70 km southeast of Salta, Argentina keeps some similarity with that obtained for the Itamaracá drill hole, with the best preserved limestones among those studied here.

In a typical $\delta^{13}\text{C}$ stratigraphic profile for the Cretaceous–Paleogene transition (El Kef section, Tunisia) one observes a negative excursion from $+1$ to -2.0 (Keller and Lindinger, 1989, 1995), and from -1 to -2 in the Yacoraite Basin, Argentina; Marquillas et al., (2007) as shown in Fig. 12. At the Paraíba Basin, however, the variation of $\delta^{13}\text{C}$ by the Cretaceous–Paleogene transition is less prominent in the three examined drill holes, varying from $+2$ to $+1$ and back to values around $+2$ upsection after this transition.

Above the Cretaceous–Paleogene transition, a small carbon positive excursion with values around $+2.9\text{‰}$ followed by a decrease to values around $+1.5\text{‰}$, suggests some bioproductivity increase. In summary, carbon-isotope stratigraphy reveals cycles of bioproductivity coeval with temperature fluctuation in the Paraíba Basin (Fig. 10).

8. Conclusions

The behavior of oxygen isotopes in the Paraíba Basin shows that the climate was relatively cold in Late Campanian, warming in the beginning of the Maastrichtian and facing gradual decrease during the rest of this stage. Strong fluctuation of $\delta^{18}\text{O}$ towards the Late Maastrichtian has been recorded, perhaps associated to climatic instability caused by multiple meteorite impacts that may have preceded the Cretaceous–Paleogene transition.

The behavior of $\delta^{13}\text{C}$ reveals that there was a decrease in marine bioproductivity after the Campanian–Maastrichtian transition with gradual increase along this stage with some negative excursions (fall of bioproductivity) coinciding with fluctuations of oxygen isotopes. Oxygen isotope data are compatible with slight increase of temperature during the Cretaceous–Paleogene transition, and a slight temperature decrease right after this transition.

Major and trace chemistry reveals cycles of enrichment and impoverishment in elements (e.g. Si, Al) associated to the contribution of terrigenous sediments. During the Maastrichtian, in high stand, silica and alumina contents remained about constant (10% for SiO_2 and 5% for Al_2O_3) attesting to a decrease in the terrigenous sediment supply, allowing to the deposition of thick carbonate layers, mainly at Itamaracá (Fig. 9) located in more open-marine environment (more distal area, greater depth). The increase of terrigenous sediment supply corresponds to periods when the basin has been flooded or to regressive periods. The decrease, in turn, was associated to periods of stability of carbonate deposition.

Stratigraphic correlations between these three drill cores show marls–limestone intercalations in the Gramame and Maria Farinha Formations, as well as the influx of terrigenous sediments in the Maria Farinha Formation, in agreement with previous studies in this basin (Fig. 2).

Likewise silica and alumina, fluctuations of the Mg/Ca ratios accompany variations of the continental contribution to the system (Figs. 7–9), the higher the continental contribution, higher the Mg/Ca ratios. High values of the Mg/Ca ratio after the Cretaceous–Paleogene transition correspond to deposition of aragonite + high Mg–calcite and cooling recorded by $\delta^{18}\text{O}$ values (Figs. 7–9), as foreseen in a model of warming–cooling cycles (Hardie, 1996; Stanley and Hardie, 1999; Zhuravlev and Wood, 2009).

Cathodoluminescence images further support conclusions drawn from bulk chemistry, showing that higher concentrations of SiO_2 and Al_2O_3 are associated to beds with concentration of micro-crystalline quartz and K-feldspar (Fig. 6G). Furthermore, the CL examination has failed to spot significant diagenetic process in the studied carbonate sequences, reinforcing the primary nature of the isotope signals.

In the Paraíba Basin, mercury shows a stratigraphic variation synpathetic with $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ stratigraphies around the Cretaceous–Paleogene transition. The subtle increase of mercury content exactly in this transition seems to be compatible with coeval volcanism. This contention seems to support that large concomitant volcanism has been responsible, at least in part, for the drastic climatic environmental changes in the Cretaceous–Paleogene transition, observed worldwide.

Acknowledgments

We would like to thank Gilsa Maria Santana and Vilma Sobral Bezerra for assistance with stable isotope analyses in the LABISE. MVNS is grateful to the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) for a scholarship during graduate studies at the Federal University of Pernambuco. We want to thank two anonymous reviewers whose comments and suggestions helped improving the original manuscript. This study was supported by the Paraíba Drilling Project/UFPE/CNPq/Princeton University and by grants to ANS (CNPq 470399/2008 and FACEPE APQ 0727–1.07/08). This is the contribution n. 255 of the NEG-LABISE. Drilling was supported by the US National Science Foundation (NSF) and OISE Grant No. EAR-0207407 to Gerta Keller, Princeton University.

References

- Abramovich, S., Keller, G., 2003. Planktonic foraminiferal response to the latest Maastrichtian abrupt warm event: a case study from south Atlantic DSDP Site 525A. *Marine Micropaleontology* 48, 225–249.
- Adatte, A., Keller, G., Stinnesbeck, W., 2002. Late Cretaceous to early Paleocene climate and sea-level fluctuations: the Tunisian record. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 178, 165–196.
- Aberhan, M., Weidemeyer, S., Kiessling, W., Scasso, R.A., Medina, F., 2007. Faunal evidence for reduced productivity and uncoordinated recovery in Southern Hemisphere Cretaceous–Paleogene boundary sections. *Geology* 35 (3), 227–230.
- 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, Departamento de Geologia da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, 255 p., Dissertação de Mestrado.
- Albertão, G.A., Martins Jr., P.P., Koutsoukos, E.A.M., Attrep Jr., M., 1994a. High-resolution Stratigraphy across the Cretaceous–Tertiary Boundary in Pernambuco, Eastern Brazil, 14th International Sedimentological Congress, 1994, Recife, PE. 14th International Sedimentological Congress, Recife, pp. S3–2/3.
- Albertão, G.A., Koutsoukos, E.A.M., Regali, M.S.P., Attrep Jr., M., Martins, P., 1994b. The Cretaceous–Tertiary boundary in southern low-latitude regions: preliminary study in Pernambuco, northeastern Brazil. *Terra Nova* 6, 366–375.
- Albertão, G.A., Martins Jr., P.P., 1996. A possible tsunami deposit at the cretaceous–tertiary boundary in Pernambuco, northeastern Brazil. *Sedimentary Geology* 104, 189–201.
- Alegret, L., Arenillas, I., Arz, J.A., Liesa, C., Meléndez, A., Molina, E., Soria, A.R., Thomas, E., 2002. The Cretaceous/tertiary boundary: sedimentology and micropaleontology at El Mulato section, NE Mexico. *Terra Nova* 14, 330–336.
- Almeida, F.F.M., Carneiro, C.D.R., Mizusaki, A.M.P., 1996. Correlação do magmatismo das bacias da margem continental brasileira com o das áreas emersas adjacentes. *Revista Brasileira de Geociências* 26, 125–138.
- Alvarez, L.W., Alvarez, W., Asaro, F., Michael, H.V., 1980. Extraterrestrial cause for the Cretaceous–Tertiary extinction. *Science* 208, 1095–1108.
- Ashrof, A.R., Stinnesbeck, W., 1989. Pollen und sporen und der Kreide–Tertiärgrenze in Staate Pernambuco NE Brasilien. *Palaeontographica Abt. B.* 208 (1–3), 133–149.
- Barbosa, J. A., 2007. A deposição carbonática na faixa costeira Recife–Natal: aspectos estratigráficos, geoquímicos e paleontológicos. Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, 270p., Tese de Doutorado.
- Barbosa, J.A., Lima Filho, M.F., 2006. Aspectos estruturais e estratigráficos da faixa costeira Recife–Natal: observações em dados de poços. *Boletim de Geociências da Petrobras* 14, 287–306.
- Barbosa, J.A., Sial, A.N., Ferreira, V.P., Neumann, V.H., 2005. Isótopos de Carbono e Oxigênio através do Maastrichtiano e Paleoceno da bacia da Paraíba, NE do Brasil X Congresso Brasileiro de Geoquímica e II Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul, Porto de Galinhas, Pernambuco.
- Barbosa, J.A., Neumann, V.H., 2004. The Poty quarry conglomeratic bed: the record of a tsunami triggered by an impact? In: 67th Meeting of the Meteoritical Society, Rio de Janeiro, 39 Meteoritics and Planetary Sciences 33.
- Barbosa, J.A., Souza, E.M., Lima Filho, M.F., Neumann, V.H., 2003. A estratigrafia da Bacia Paraíba: uma reconsideração. *Estudos Geológicos* 13, 89–108.
- Berner, A.R., 2002. Examination of hypotheses for the Permo–Triassic boundary extinction by carbon cycle modeling. *PNAS* 99 (7), 4172–4177.
- Beerling, D.J., Harfoot, M., Lomax, B., Pyle, J., 2007. The stability of the stratospheric ozone layer during the end-Permian eruption of the Siberian Traps. *Philosophical Transactions of the Royal Society A* A365, 1843–1866.
- Beurlen, K., 1967a. Estratigrafia da faixa sedimentar costeira Recife–João Pessoa. São Paulo. *Boletim de Geologia* 16, 43–53.
- Beurlen, K., 1967b. Paleontologia da faixa sedimentar costeira Recife–João Pessoa. São Paulo. *Boletim de Geologia* 16, 73–79.
- Boggs, S., Krinsley, D., 2006. Application of Cathodoluminescence Imaging to the Study of Sedimentary Rocks New York. 165 p.
- Campbell, I.H., Czamanske, G.K., Fedorenko, V.A., Hill, R.I., Stepanov, V., 1992. Synchronism of the Siberian traps and the Permian–Triassic boundary. *Science* 258, 1760–1763.
- Claeys, P., Kiessling, W., Alvarez, W., 2002. Distribution of Chicxulub ejecta at the cretaceous–tertiary boundary. Boulder, Colorado, Geological Society of America Special Paper. In: Koerber, C., MacLeod, K.G. (Eds.), *Catastrophic Events and Mass Extinctions: Impacts and Beyond*, 356, pp. 55–68.
- Chatterjee, S., Guven, N., Yoshinobu, A., Donofrio, R., 2003. The Shiva Crater: Implications for Deccan Volcanism, India–Seychelles Rifting, Dinosaur Extinction, and Petroleum Entrapment at the K–T Boundary Seattle Annual Meeting. Session no. 60–8. *Planetary Geology/Remote Sensing/Geographic Information System*, November.
- Craig, H., 1957. Isotopic standards of carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 12, 133–149.
- DePaolo, D.J., Ingram, B.L., 1985. High resolution stratigraphy with strontium isotopes. *Science* 227, 938–941.
- Ferrara, F., Mazzolai, B., Lanzillotta, E., Nucaro, E., Pirrone, N., 2000. Volcanoes as emission sources of atmospheric mercury in the Mediterranean basin. *The Science of the Total Environment* 259, 115–121.
- Ferreira, V.P., Sial, A.N., Menor, E.A., 1996. Carbon and Oxygen isotopes in offshore and continental Mesozoic and Tertiary limestones, NE Brasil: the K–T boundary and Tertiary climatic variations. *Acta Geologica Hungarica* 39, 43–46.
- Hardie, L.A., 1996. Secular variations in seawater chemistry: an explanation for the coupled secular variation in the mineralogies of marine limestones and potash evaporates over past 600 m. *y. Geology* 24, 279–283.
- Hathway, B., MacDonald, D.I.M., Riding, J.B., Cantrill, D.J., 1998. Table Nunatak: a key outcrop of upper cretaceous shallowmarine strata in the southern Larsen basin, Antarctic Peninsula. *Geological Magazine* 135, 519–535.
- Hoffman, C., Feraud, G., Courtillot, V., 2000. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of mineral separates and whole rocks from the Western Ghats lava pile: further constraints on duration and age of Deccan traps. *Earth Planetary Science Letters* 180, 13–27.
- Hsu, K.J., Wissert, H.J., 1980. *South Atlantic Paleogeography*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, pp. 230–34.
- Huber, B.T., Hodell, D., Hamilton, C.P., 1995. Late Cretaceous climate of the southern high latitudes: stable isotopic evidence for minimal equator-to pole thermal gradient. *Middle–Geological Society of America Bulletin* 107, 1164–1191.
- Jacobsen, S.B., Kaufman, A.J., 1999. The Sr, C and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater. *Chemical Geology* 161, 37–57.
- Kaufman, A.J., Knoll, A.H., 1995. Neoproterozoic variations in the C isotopic composition of seawater: stratigraphic and biogeochemical implications. *Precambrian Research* 73, 27–49.
- Kegel, W., 1955. Geologia do fosfato de Pernambuco. Div. Geol. Min. Departamento Nacional da Produção Mineral. *Boletim* 157, 54.
- Keller, G., 2005. Impacts, volcanism and mass extinction: random coincidence or cause and effect? *Australian Journal of Earth Science* 52, 725–757.
- Keller, G., 2001. The end-cretaceous mass extinction in the marine realm: year 2000 assessment. *Planetary and Space Science* 49, 817–830.
- Keller, G., Lindinger, M., 1989. Stable isotope, TOC and CaCO_3 records across the Cretaceous/Tertiary boundary at El Kef, Tunisia. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 73, 243–265.
- Keller, G., Li, L., MacLeod, N., 1995. The Cretaceous/Tertiary boundary stratotype section at El Kef, Tunisia: how catastrophic was the mass extinction? *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 119, 221–254.
- Keller, G., Adatte, T., Stinnesbeck, W., Stüben, D., Berner, Z., Kramar, U., Harting, M., 2004. More evidence that the impact predates the K–T mass extinction. *Meteoritics & Planetary Science* 39, 1127–1144.
- Keller, G., Adatte, T., Stinnesbeck, W., Stüben, D., Berner, Z., Kramar, U., Harting, M., 2003. Multiple impacts across the Cretaceous–Tertiary boundary. *Earth-Science Reviews* 62, 327–363.
- Koutsoukos, E.A.M., 2006. The Cretaceous–Paleogene boundary at the poty section, NE Brazil: foraminiferal record and sequence of events – A review. *Anuário do Instituto de Geociências* 29–1, 95–107.
- Kot, F.S., Green-Ruiz, C., Páez-Osuna, F., Shumilin, E.N., Rodríguez-Meza, D., 1999. Distribution of mercury in sediments from La Paz lagoon, Peninsula of Baja California, Mexico. *Bulletin Environmental Contamination Toxicology* 63, 45–51.
- Lacerda, L.D., Marins, R.V., 2006. Geoquímica de sedimentos e o monitoramento de metais na Plataforma Continental do Nordeste Oriental do Brasil. *Geochimica Brasiliensis* 20, 123–135.
- Li, L., Keller, G., 1998. Maastrichtian climate, productivity and faunal turnovers in planktic foraminifera in South Atlantic DSDP sites 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. 295 p., Tese de Doutorado.
- Mabesoone, J.M., 1991. Sedimentos do Grupo Paraíba: Revisão geológica da faixa sedimentar costeira de Pernambuco, Paraíba, e parte do Rio Grande do Norte. Recife. Série B. Estudos e Pesquisa 10, 63–71.
- Mabesoone, J.M., Alheiros, M.M., 1993. Evolution of the Pernambuco-Paraíba-Rio Grande do Norte Basin and the problem of the South Atlantic connection. *Geologie en Mijnbouw*, 71. Kluwer Academic Publishers. 351–362.
- Mabesoone, J.M., Alheiros, M.M., 1991. Base Estrutural - Faixa sedimentar costeira de Pernambuco, Paraíba e parte do Rio Grande do Norte. In: Mabesoone, J.M. (Ed.), Revisão geológica da faixa sedimentar costeira de Pernambuco, Paraíba e parte do Rio Grande do Norte, vol. 10. Estudos Geológicos, Série B, pp. 33–43.
- Mabesoone, J.M., Silva, J.C., 1991. Aspectos geomorfológicos - faixa sedimentar costeira de Pernambuco, Paraíba e parte do Rio Grande do Norte. In: Mabesoone, J.M. (Ed.), Revisão geológica da faixa sedimentar costeira de Pernambuco, Paraíba e parte do Rio Grande do Norte, vol. 10. Estudos Geológicos, Série B, pp. 117–132.
- Mabesoone, J.M., Alheiros, M.M., 1988. Origem da bacia sedimentar costeira Pernambuco-Paraíba, vol. 18. Revista Brasileira de Geociências, São Paulo. 476–482.
- Marins, R.V., Filho, Paula, F.J., Maia, S.R.R., Lacerda, L.D., Marques, W.S., 2004. Distribuição de mercúrio total como indicador de poluição urbana e industrial na costa brasileira. *Química Nova* 27 (5), 763–770.
- Margartiz, M., 1989. $\delta^{13}\text{C}$ mínima follow extinction events: a clue to faunal radiation. *Geology* 17, 337–340.
- Marquillas, R., Sabino, I., Sial, A.N., del Papa, C., Ferreira, V.P., Matthews, S., 2007. Carbon and oxygen isotopes of Maastrichtian-Danian shallow marine carbonates: Yacoraite formation, northwestern Argentina. *Journal of South American Earth Sciences* 23, 304–320.
- Marshall, D.J., 1988. Catodoluminescence of Geological Materials. Unwin & Hyman Ltd, Boston. 146 p.
- McArthur, J.M., Thirlwall, M.F., Engkildec, M., Zinsmeister, W.J., Howarth, R.J., 1998. Strontium isotope profiles across K-T boundary sequences in Denmark and Antarctica. *Earth and Planetary Science Letters* 160, 179–192.
- McLean, D.M., 1978. A terminal Mesozoic "greenhouse": lessons from the past. *Science* 201, 401–406.
- McLean, D.M., 1991. Impact Winter in the global K/T extinctions: no Definitive Evidences (chapter 60). In: Levine, J.S. (Ed.), *Global Biomass Burning: Atmospheric, Climatic, and Biospheric Implications*. MIT Press, pp. 493–508. 569 p.
- Menor, E.A., Sial, A.N., Ferreira, V.P., Boujo, A., 1999. Carbon- and oxygen-isotopic behavior of carbonate rocks of the phosphatic Gramame formation, Pernambuco-Paraíba coastal basin, northeastern Brazil. *International Geology Review* 41, 593–606.
- Molina, E., Alegret, L., Arenillas, I., Arz, J.A., Gallala, N., Grajales-Nishimura, J.M., Murillo-Muñetón, G., Zaghbib-Turki, D., 2009. The Global boundary stratotype section and point for the base of the Danian stage (Paleocene, Paleogene, "Tertiary", Cenozoic): auxiliary sections and correlation. episodes. *Journal of International Geoscience* 32, 84–94.
- Neumann, V.H., Barbosa, J.A., Nascimento-Silva, M.V., Sial, A.N., Lima-Filho, M.L., 2009. Sedimentary development and isotope analysis of deposits at the Cretaceous/Paleogene transition in the Paraíba basin, NE Brazil. *Poland. Geologos* 2, 103–113.
- Ogorelec, B., Dolenec, T., Drobne, K., 2007. Cretaceous-Tertiary boundary problem on shallow carbonate platform: carbon and oxygen excursions, biota and microfacies at the K/T boundary sections Dolenja Vas and Sopada in SW Slovenia, Adria CP. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 255 (Issues 1–2), 64–76.
- Renne, P.R., Black, Michael T., Zichao, Z., Richards, M.A., Basu, A.R., 1995. Synchrony and causal relations between Permian-Triassic boundary crises and Siberian flood volcanism. *Science* 269, 1413–1416.
- Sabino, I., Sial, A.N., Ferreira, V.P., Marquillas, R.A., de Papa, C., 2005. Características estratigráficas e isotópicas del limite K-T em las Cuencas de Pernambuco-Paraíba (Brasil) y Salta (Argentina). Porto de Galinhas X Congresso Brasileiro de Geoquímica e II Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul (CD-ROM).
- Sawlowicz, Z., 1993. Iridium and other platinum-group elements as geochemical markers in sedimentary environments. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 104, 253–270.
- Scasso, R., Concheyro, A., Kiessling, W., Aberhan, M., Hecht, L., Medina, F., Tagle, R., 2005. A tsunami deposit at the Cretaceous/Paleogene boundary in the Neuquén basin of Argentina. *Cretaceous Research* 26, 283–297.
- Sial, A.N., Guacher, C., Silva Filho, M.A., Ferreira, V.P., Pimentel, M.M., Lacerda, L.D., Silva Filho, E., Cezário, W., 2010. C-, Sr-isotope and Hg chemostratigraphy of Neoproterozoic cap carbonates of the Sergipano Belt, northeastern Brazil. *Pre-cambrian Research* 182, 351–372.
- Sial, A.N., Ferreira, V.P., Toselli, A.J., Parada, M.A., Agenolaza, F.G., Pimentel, M.M., Alonso, R.N., 2001. Carbon and oxygen isotope compositions of some upper Cretaceous – Paleocene sequences in Argentina and Chile. *International Geology Review* 43, 893–909.
- Sial, A.N., Long, L., Pessoa, D.A.R., Kawashita, K., 1981. Potassium–argon ages and strontium isotope geochemistry of mesozoic and tertiary basaltic rocks, Northeastern Brazil. *Academia Brasileira de Ciências* 53, 115–121.
- Sial, A.N., Alonso, R.N., Toselli, A.J., Acenolaza, F.G., Parada, M.A., Rossi De Toselli, J., 2003. C Isotope Minimum in the Late Cretaceous - Paleocene Yacoraite Carbonate Sequence, NW Argentina, IV South American Symposium on Isotope Geology, Short Papers, pp. 345–8.
- Souza, E.M., 2006. Estratigrafia da sequência clástica inferior (andares Coniaciano-Maastrichtiano Inferior) da Bacia da Paraíba, e suas implicações paleogeográficas, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, 350p., Tese de Doutorado.
- Souza, E.M., 1998. Levantamento radiométrico das unidades estratigráficas da Bacia Paraíba, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, 152 p. Dissertação de Mestrado.
- Stanley, S.M., Hardie, L.A., 1999. Hypercalcification: paleontology links plate tectonics and geochemistry to sedimentology. *GSA Today* 9, 1–7.
- Stinnesbeck, W., Schulte, P., Lindenmaier, F., Adatte, T., Affolter, M., Schilli, L., Keller, G., Stueben, D., Berner, Z., Kramar, U., Burns, S., Lopez-Oliva, J.G., 2001. Late Maastrichtian age of spherule deposits in the northeastern Mexico: implications for Chicxulub scenario. *Canadian Journal Earth Science* 38, 229–238.
- Toutain, J., Meyer, G., 1989. Iridium-bearing sublimates at the hot-spot volcano (Piton de la Fournaise, Indian Ocean). *Geophysical Research Letters* 16, 1391–1394.
- Westphal, Hildegard, 2006. Limestone-marl alternations as environmental archives and the role of early diagenesis: a critical review. *International Journal of Earth Sciences* 95, 947–961.
- Zoller, W.H., Parrington, J.R., Phelan Kotra, J.M., 1983. Iridium enrichment in airborne particles from Kilauea Volcano. *Science* 222, 1118–1121.
- Zhuravlev, A.Y., Wood, R., 2009. Controls on carbonate skeletal mineralogy: global CO_2 evolution and mass extinctions. *Geology* 37, 1123–1126.

CAPÍTULO VI – ARTIGO 3**Carbon Isotopes, Rare-earth Elements and Mercury Behavior of Maastrichtian-Danian Carbonate Succession of the Paraíba Basin, Northeastern Brazil**

Maria Valberlândia Nascimento Silva^{1*}, Alcides Nóbrega Sial¹, Virgínio Henrique Neumann², Valderez Pinto Ferreira¹, José Antonio Barbosa² and Luiz Drude de Lacerda³

¹NEG-LABISE, Dept. Geology, Federal Univ. Pernambuco, Recife, 50670-000, Brazil

²LAGESE, Dept. Geology, Federal Univ. Pernambuco, Recife, 50670-000, Brazil

³LABOMAR, Institute of Marine Sciences, Federal Univ. Ceará, Fortaleza, 60165-081, Brazil

ABSTRACT

The Paraíba Basin, northeastern Brazil, is divided into three sub-basins: Olinda, Alhandra and Miriri, encompassing the formations: Beberibe (Coniacian–Santonian), Itamaracá (Campanian), Gramame and Maria Farinha (Maastrichtian to Danian). In the Olinda sub-basin, the K-T transition (KTB) has been recorded by carbonates of the Gramame and Maria Farinha formations. This study focuses the behavior of C and O isotopes, major and rare-earth elements and mercury in carbonates from three drill holes in the Olinda sub-basin. The climate was fairly cold during the marine transgression in which carbonates of the Itamaracá Formation have been deposited. Temperature and bioproductivity increase has been registered in the early Maastrichtian (Gramame Formation) with gradual fall during the rest of this period. A positive $\delta^{13}\text{C}$ (+2‰) excursion near the KTB is followed by fall to values around +1‰ right after this transition. In one drill hole, several negative $\delta^{13}\text{C}$ anomalies predate the KTB, possibly related to multiple impacts/volcanic activity that preceded this transition. In two of the three drill holes, total mercury increases right after the KTB and, in two of them, mercury spikes (four of them in one case) precede this transition, which could indicate a register of volcanic activity/meteorite impacts predating the transition. Rare earth element patterns support a marine origin for carbonates in the Campanian-Maastrichtian transition and KTB in the Olinda sub-basin. In one drill hole, absent to weakly positive Ce anomalies (-0.1 and 0.002) around the KTB coincide with fall in $\delta^{13}\text{C}$ values followed by their increase (from 2.3 to 1.8 and back to 2.3‰) and increment of mercury values (from 0.4 to 2.7 ng.g⁻¹). Presence of pyrite nodules associated to weakly negative Eu anomaly point to slightly reducing conditions around the KTB.

Keywords: K-T transition, rare-earth elements, Ce anomaly, C-isotope stratigraphy, mercury

* **Corresponding author:** valberlandiageo@yahoo.com.br

1. Introduction

The mass extinction recorded in the Cretaceous-Paleogene transition (KTB) is generally regarded as a consequence of single (Alvarez et al., 1980; Claeys et al., 2002; Schulte et al., 2010) or multiple meteorite impacts or to intense volcanic eruptions (McLean, 1978; Courtillot, 1999; Hoffman et al., 2000; Keller et al., 2005; Archibald et al., 2010) at the KTB time.

Alvarez et al. (1980) hypothesis assumes that a single meteorite impact led to sunlight blocking dust cloud that killed much of the plants, reduced global temperature, and has been called an “impact winter”. Their hypothesis found support on anomalous amounts of iridium (3000 ppt), element abundant in meteorites but rare on the earth crust, in a 1-centimeter-thick clay layer in a sequence of pelagic limestones at Gubbio (Italy). Since their work was published, an increasing number of observations seem to support an impact of extraterrestrial object at exactly the KTB: (a) iridium anomaly detected in almost one hundred sites, homogeneously distributed worldwide (Clayes et al., 2002), (b) presence of glass microspherules (Smit, 1999; Smit and Klaver, 1981) and shocked quartz in sedimentary rocks that registered the KTB (Bohor, 1990; Bohor et al. 1984) and (c) discovery of the large Chicxulub crater in the Yucatan Peninsula, Mexico, perhaps the site for the large bolide impact assumed by Alvarez et al. (1980).

Glass microspherules could be a consequence of the Chicxulub crater meteorite impact that, according to Stinnesbeck et al. (2001), predated the KTB in 200 to 300 thousand years. The occurrence of the Chicxulub impact crater associated to three other ones (i. Boltysh crater in Ukraine, dated of 65.2 ± 0.6 Ma; Kelley and Gurov, 2002; ii. Silverpit crater in the North Sea dated of 65 Ma; Stewart and Allen, 2002; and iii. Shiva crater, India, ~ 65 Ma; Chatterjee and Rudra, 1996), however, have led to the assumption of multiple meteorite impacts predating the KTB (Keller, 2005; Keller et al., 2003). Strong climatic changes, consequence of multiple meteorite impacts, could be the cause of environmental stress leading to massive extinction of species (Keller, 2001, 2005; Keller et al., 2003).

The hypotheses of one or multiple meteorite impact as the main cause of mass extinction during the KTB, however, have never reached a consensus. It is known that the largest mass extinction (Permian-Triassic transition) coincides with time of basaltic flows in Siberia (Campbell et al., 1992; Renne et al., 1995; Berner, 2002; Beerling et al., 2007). Likewise, it is possible that the perturbation in carbon cycle and iridium

anomaly in the KTB resulted from volcanism of the magnitude of the Deccan traps of the west-central India (McLean, 1978; 1991; Chatterjee et al., 2003) whose gigantic eruptions formed multiple layers of solidified flood basalt (2 km thick) between 60 and 68 million years ago (Sheth, 2005). The release of volcanic gases, particularly sulfur dioxide, during the formation of the traps may have contributed to contemporary climate change and acted as major stressor on biodiversity at that time, with an average fall in temperature of 2°C in this period (Royer et al., 2004). The series of eruptions (around 66 Ma) near Mumbai lasted less than 30,000 years in total and, perhaps, can be blamed as dinosaur-killing eruptions. Therefore, the discovery of rapid and voluminous Deccan eruptions at KTB time suggests that iridium and other PGE contributions may have been far greater than originally assumed and could account for, at least, some of the KTB iridium anomalies.

In summary, single or multiple meteorite impacts or volcanism during the KTB contributed to greenhouse effect and global warming, acting on an already fragile ecosystem, composed of a scenario of volcanic eruptions, sea-level and climatic changes.

The register of the KTB in the Paraíba Basin, northeastern Brazil, main focus of the present study, is found in a complete carbonate succession represented by the Maastrichtian Gramame and Danian Maria Farinha formations. We examine here the behavior of C and O isotopes, major and rare-earth elements (REE) of sedimentary carbonates from three drill holes in the Olinda sub-basin, where the KTB is well preserved (Fig. 1): Poty Quarry (52m), Olinda town (62m) and Itamaracá island (82m). We also analyze the mercury behavior in carbonates that bracket the KTB in these drill holes in an attempt to trace the volcanism that may have witnessed this transition.

2. Location and geological setting

The Paraíba Basin occupies an onshore area of about 7,600 km² and its offshore area is of about 31,400 km², extending on the continental shelf down to the bathymetric quota of 3,000 meters (Fig. 1). This basin was once called Pernambuco-Paraíba Basin, limited by the Pernambuco shear zone and the Touros High. Mabesoone and Alheiros (1991, 1993) assumed that this basin encompassed the Olinda, Alhandra and Miriri sub-basins, located between the Pernambuco shear zone and the Mamanguape High.

Barbosa (2004) and Barbosa et al. (2006) changed the name Pernambuco-Paraíba Basin to Paraíba Basin, encompassing the three above-mentioned sub-basins (Fig. 2).

The deposition of the Paraíba Basin started with the Beberibe Formation during the Santonian-Campanian (Beurlen, 1967a), followed by the Itamaracá Formation (Kegel, 1955), Gramame Formation (Beurlen, 1967b) and Maria Farinha Formation (Beurlen, 1967a; 1967b) (Fig. 2). These formations were deposited on a carbonate ramp, initially defined as a homoclinal ramp with shallow sedimentary cover (Mabesoone and Alheiros, 1988, 1991, 1993). Barbosa et al. (2006) considered, however, this ramp as a distal steepened ramp.

2.1 Itamaracá Formation

The Itamaracá Formation (Fig.3) is a transitional unit formed during continental to marine stage, represented by estuarine and coastal lagoon deposits, containing marine and brackish water fossils. This formation is composed of calciferous sandstones, shales and limestones very fossiliferous. Phosphate-rich levels can be found towards the top of the formation and some of them have been studied by Menor (1975) and by Menor et al. (1999) in a geochemical survey of the overlying Maastrichtian Gramame Formation using C and O isotopes. Menor et al. (1999) described a phosphatic layer as part of the Gramame Formation on top of the Beberibe Formation (Santonian-Campanian). However, based on biostratigraphic correlations, Souza (1998, 2006) returned to Kegel's denomination (1955), with the Itamaracá Formation between the Beberibe and Gramame formations.

The phosphatic portion of the Itamaracá Formation corresponds to a maximum flood surface that separates a transgressive system tract from a high stand system tract (Souza et al., 1998; Souza, 2006; Barbosa, 2004, 2007).

2.2. Gramame Formation

The Gramame Formation (Fig. 3) overlies the Itamaracá Formation and, as typical in the Maastrichtian worldwide, it is composed of limestone-marl alternation (rhythmites; Milankovitch-range to millennial scale) deposited on 100-150 m deep carbonate platform (Muniz, 1993) that is environmental archives that directly reflect high-frequency environmental changes (Westphal, 2006). This formation displays

characteristics of a high stand system tract, with major aggradational behavior, and in its upper portion it presents traces of a forced regression, just before the transition to the Paleogene, when the regressive system tract was full-established, caused or enhanced by tectonic uplift (Barbosa et al., 2003; Barbosa, 2004, 2007).

In the Gramame Formation, microfacies are represented by biomicrites and biosparites (wackestone, packstone), with abundant microfossils (ostracodes, foraminifers, calci-spherulides) often filled with spatic calcite or pyrite, and bioclasts disposed in micritic matrix, with little clay minerals (Nascimento-Silva et al., 2011).

2.3. Maria Farinha Formation

The Maria Farinha Formation is composed of limestone, marly limestone and thick levels of marl in its lower portion (Fig.3) while dolomitic limestone, containing fossil reefs and lagunal reefs characterize its upper portion, according to Beurlen (1967a, 1967b). This formation exhibits regressive characteristics of high- to low-energy oscillations (Mabesoone, 1991).

At the contact between the Gramame and Maria Farinha formations (the KTB), in the Olinda Sub-basin, there is an erosional unconformity characterized by a carbonate bed with reworked carbonate clasts and bioclasts, showing conglomeratic aspect (Albertão, 1993; Albertão and Martins Jr., 1996; Stinnesbeck and Keller, 1996; Barbosa, 2004; Barbosa et al., 2006). This conglomeratic bed is marked with abundant pyrite nodules (Neumann et al., 2009).

Microfacies are represented by biomicrites and biosparites (wackestone, packstone), and micrites (mudstone), very rich in fossils (foraminifers, ostracodes, calci-spheres), especially marine invertebrates, filled with spatic calcite or pyrite nodules, reworked carbonate clasts and microcrystalline quartz and feldspars disposed in a micritic matrix, which corroborates a regression event. This increase in siliciclastic material in the Maria Farinha Formation is the main feature in the distinction of this formation from the Gramame Formation (Nascimento-Silva et al., 2011).

3. Geochemistry

A previous geochemical study of carbonate deposits of the Paraíba Basin encompassed carbon and oxygen isotopes, major and trace chemistry, using samples from the Poty Quarry, Olinda and Itamaracá Island drill holes (Nascimento-Silva et al., 2011). In that study, one hundred sixty five samples from the drill core at the Poty Quarry collected at centimeter intervals; thirty six samples from the Olinda and thirty three from Itamaracá drill cores, collected respectively at 1.5 and 2.0 meter intervals have been analyzed for C and O isotopes. Twenty five samples from the Poty Quarry drill hole selected from among those analyzed for C and O isotopes; eighteen samples from the Olinda drill hole and eighteen, from the Itamaracá drill hole were analyzed for major and trace chemistry (Tables 1, 2 and 3).

In the present study, the geochemical database above is expanded to include rare-earth element (REE) analyses in carbonates from the Poty Quarry drill hole and total mercury from the three drill holes and discussed along the new dataset.

3.1 Analytical techniques

Rare-earth elements were analyzed in ten carbonate samples in the GEOLAB Laboratory of the GEOSOL, Belo Horizonte, Brazil. Analyses were performed with an ARL ICP 3500 with a grid of 1200 slots per mm, Czern-Turner mounting, 1 m focal distance, 1890 to 8000 Å scan, linear dispersion of 8 Å/mm, high frequency generator of 27 MHz and power of 1200 W, plasma torch of quartz, argon flux of 12 l/min, including pre-concentration by ion-exchange resin columns. Samples were dissolved by tri-acid attack: HF-HClO₄-HCl in teflon crucible, followed by dry wash to eliminate fluorine, and taken into HCl solution. Residues were separated and fused with lithium metaborate and glass formed dissolved in HCl and added to the initial solution, which was dry washed and taken into HCl solution. In this process, the pre-concentration is done using HCl-equilibrated cation resin. Standards used are spectroscopically pure synthetic oxides (Johnson Matthey), dissolved in HCl solution.

All of the 10 analyzed samples are from the Poty Quarry drill hole, five of which are dolomitic limestones from the Campanian-Maastrichtian transition and the other five ones, limestones from limestone-marl intercalation from around the KTB.

For determination of total Hg concentrations, homogenized 0.25–0.5 g samples of sediments, dried at 60 °C to constant weight, were digested with an acid mixture (50% aqua regia solution), and heated at 70 °C for 1 h, in a thermal-kinetic reactor “cold finger”. Glass and plastic ware were decontaminated by immersion for 2 days in 10% (v/v) Extran solution (MERCK), followed by immersion for 3 days in diluted HNO₃ (10% v/v) and final rinsing with Milli-Q water. All chemical reagents used were of at least analytical grade. Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrophotometry (Millennium PSA2 AFS equipment), was used for Hg determination, after Hg²⁺ reduction with SnCl₂. All samples were analyzed in duplicates, showing reproducibility within 9.5%. A certified reference material (NRC PACS-2, Canada) was simultaneously analyzed to evaluate Hg determination accuracy. Such analysis showed a precision of 4%, as indicated by the relative standard deviation of three replicates, and presented Hg recovery of 103±4%. The Hg detection limit estimated as three times the standard deviation of reagent blanks, was 0.1 ng g⁻¹. In all cases, blank signals were lower than 0.5% of sample analysis. Concentration values were not corrected for the recoveries found in the certified material.

For analyzing mercury concentration, 23 limestone to marly limestone samples from the Poty Quarry, 10 from the Itamaracá and 10 from the Olinda drill holes, were analyzed.

3.2 Carbon and Oxygen isotopes

Carbon and oxygen isotopes stratigraphic profiles from the drill holes at the Poty, Itamaracá and Olinda are shown in Figure 4. The $\delta^{18}\text{O}$ values vary from -0.9 to -1.5‰VPDB for the Campanian Itamaracá Formation, tending to lower values at the final of this period (-2.7‰ VPDB) leading to assume that, perhaps, a relatively cooler climate prevailed. The Campanian- Maastrichtian transition is marked by a negative excursion which suggests temperature increase, with values of -4 to -4.8‰VPDB (Fig. 4).

$\delta^{13}\text{C}$ values vary from +1 to +1.5‰ and suggest some organic productivity. In the Campanian- Maastrichtian transition, values fell down to -1.2‰ (Poty drill hole), but they are about constant at the Olinda drill hole (Fig. 4).

During the Maastrichtian, carbonates of the Gramame Formation registered $\delta^{18}\text{O}$ values close to -1 and -4‰ VPDB with a positive tendency (values closer to 0‰) and gradual temperature fall during this interval. In the Cretaceous-Paleogene transition, $\delta^{18}\text{O}$ values fell down to 6.6‰ VPDB, suggesting warm up of the climate (Fig. 4), followed by a sudden fall of temperature ($\delta^{18}\text{O}$ values down to 0.1‰ VPDB). Values from +0.14 to -2‰ VPDB follow this transition, with a tendency to values close to 0‰ VPDB. In the beginning of the Maastrichtian, there was an important decrease in $\delta^{13}\text{C}$ values (+0.03 e 0.15‰). During the Maastrichtian, one observes a positive trend (Fig. 4) reaching values up to +2.3‰ that were kept during the Cretaceous-Paleogene transition. There is a perturbation in the $\delta^{13}\text{C}$ values, at the late Maastrichtian, with alternance of values between +0.8 and +2.9‰. These values are probably associated to a sea level fall which led to an erosional event recorded in a conglomeratic bed main composed of reworked carbonate clasts and fossils fragments representing a one-meter thick layer within which the KTB has been recorded.

3.3 Silica and Alumina

In samples right above the Campanian-Maastrichtian transition, which marks the position of the maximum flooding surface, and the upper limit of the transgression system tract, one observes a substantial increase of SiO_2 (up to 24.9%) and Al_2O_3 (up to 9.65%) values, related to the establishment of the high stand system tract (Souza, 2006) (Tables 1, 2 and 3).

In the Maastrichtian Gramame Formation, SiO_2 reaches values up to 10% and Al_2O_3 , up to 5%, pointing to a decrease of continental contribution to the basin, with deposition of thick carbonate layers, mainly in a section at the Itamaracá island, located in more open-marine environment, more distal area, at greater depth (high stand system tract). The limestone-marl intercalation that characterizes this formation and indicates short-term climatic fluctuation is reflected in the carbon and oxygen isotope stratigraphic curves. A gradual upward increase of $\delta^{13}\text{C}$ values is observed in the $\delta^{13}\text{C}$ stratigraphic curve.

In the KTB, one observes a significant decrease of the SiO_2 and Al_2O_3 values, respectively, up to 0.1% and 0.01%. This situation is mainly observed in the drill hole

of Olinda, located near the south flank of the Paraíba Basin. In the Poty and Itamaracá drill holes, these changes were less pronounced.

Above the KTB, there is a substantial increase of SiO_2 and Al_2O_3 (respectively 60.5 % and 21.43%). This increase corresponds to the pronounced regressive event, related to a low stand system tract establishment, recorded in the three drill holes under consideration.

3.4 Mercury Behavior

Volcanic eruptions are the main source of mercury injection in the environment, besides mercury of anthropogenic origin (Lacerda and Marins, 2006; Marins et al.; 2004; Kot et al., 1999). Volcanic emissions are important source of mercury to the atmosphere and are able to cause global and regional changes in the cycle of the mercury (Ferrara et al., 2000).

Mercury stratigraphy has been used with success to demonstrate volcanic origin of mercury and of CO_2 of carbonates deposited right after glaciations (cap dolostones) during the Neoproterozoic *Snowball Earth* events (Sial et al., 2010). Being volcanism one of the main causes of dramatic environmental changes during the KTB leading to global cataclysm that marked this transition, mercury can be used as a tracer of volcanism concomitant to this transition.

With this in mind, mercury has been analyzed in a total of forty two carbonate samples from the three drill holes under consideration. These samples were stratigraphically collected at the Poty (Gramame and Maria Farinha formations) and Itamaracá and Olinda (restricted to the KTB) drill holes. As carbonate samples were collected from drill holes, likely they have not undergone any anthropogenic contamination.

The collected samples are from interbedded limestone, marly limestone and marl. In all three drill holes, mercury enrichment is observed in more marly layers, suggesting that the enrichment is related to presence of clays (Tables 1, 2 and 3). According to Roos-Barracough et al. (2002), the association of higher contents of mercury in carbonates finely interbedded with terrigenous sediments suggests that higher mercury atmospheric deposition, originated from volcanism, resulted in higher leaching from land surface accumulating along argillaceous carbonates, similarly to the processes described in the Swiss Jura Mountains for quaternary sediments.

At the Itamaracá drill hole, mercury values around 2.6 ng.g^{-1} are observed just before the KTB followed by fall to values around 0.84 ng.g^{-1} and an enrichment to 4.38 ng.g^{-1} right above the KTB (Fig.5).

At the Poty drill hole, one observes mercury increase in the KTB as well as some positive mercury spikes in Maastrichtian carbonate samples. There is a correspondence between four negative spikes in the $\delta^{13}\text{C}$ stratigraphic curve and four small increases in mercury contents (Fig. 6) before the KTB. Late Maastrichtian carbonates display mercury contents from 0.12 to 0.17 ng.g^{-1} with peaks around 0.5 ng.g^{-1} , associated to changes in the carbon cycle and in temperature. In the KTB, mercury contents reach 2.64 ng.g^{-1} , where coincidentally one has a temperature rise with $\delta^{18}\text{O}$ around -2‰ VPDB, followed by values around -7.5‰ VPDB (Fig. 6). This mercury enrichment may have resulted from important volcanism coeval to the KTB (e.g. from nearby regions or the giant Deccan basaltic volcanism in India).

If multiple meteorite impacts predated the KTB as proposed by some researchers and were responsible for abrupt changes in the carbon cycle reflected in the $\delta^{13}\text{C}$ curve generating the four above-mentioned negative spikes, then they were also responsible for the observed small spikes in the mercury stratigraphic curve (Fig. 6).

In samples from the Olinda drill hole, one observes mercury values between 9 and 12 ng.g^{-1} before the KTB, falling to 2.3 ng.g^{-1} in the KTB with enrichment to 4.5 ng.g^{-1} right after this transition, suggesting a possibility of volcanism preceding to coeval to the KTB (Fig.7).

Sial et al. (2010) analyzed mercury in carbonates from Punta Rocallosa, Chile, apparently deposited concomitantly to volcanic activities, and in some carbonates from the Yacoraite Formation (Argentina) collected from about the KTB. Samples deposited during volcanic activities exhibited values from 23 to 73 ng.g^{-1} , and those from about the KTB have shown values between 1.5 and 6 ng.g^{-1} . Those authors proposed a mercury background $<3 \text{ ng.g}^{-1}$ in sedimentary and igneous carbonates, except when they were deposited concomitantly to volcanism with rise of atmospheric mercury as at Punta Rocallosa, supposedly, deposited near the KTB.

Likewise the KTB of the Yacoraite Basin, carbonates from the Paraíba Basin present some mercury values $>3 \text{ ng.g}^{-1}$. The highest mercury values in carbonate samples from this Basin (12 ng.g^{-1} ; Fig. 7) could be associated to coeval volcanism.

Sial et al. (1981) attempted to date Tertiary olivine- to alkaline basalts in the states Rio Grande do Norte and Paraíba, through the K-Ar method, and found ages ranging from 13 to 80 Ma. As this basaltic volcanism was centered in an area geographically close to the Paraíba Basin and active during a time interval which brackets the KTB, it may have been the source for the high mercury concentration observed in this transition in this basin. Alternatively, mercury enrichment may have resulted from volcanism within the basin. Seismic evidence favors the presence of volcanic rocks offshore within the Paraíba Basin (Almeida et al., 1996).

3.5 Rare-earth element (REE) geochemistry

Carbonate rocks keep characteristics of the water from which they have been deposited, including trace elements. The rare-earth element behavior in limestones can indicate the environment these rocks have been formed, as depth, salinity, oxygenation levels, inflow of aerial or river-transported continental material, as well as hydrothermal contribution (Elderfield and Greaves, 1982; Holser, 1997; Nothdurft et al., 2004; Frimmel, 2009, 2010).

Particularly, Ce and Eu anomalies have been of great use for paleoenvironmental reconstruction. Ce negative anomaly in sedimentary rocks, especially carbonates, has been often used as an indication of marine origin, while its absence points to influence of continental waters (Fleet, 1984; Wilde et al., 1996; Holser, 1997; Jiendong et al., 1999; Frimmel, 2009; Frimmel, 2010).

A large number of observations suggest that Ce removal from seawater is more frequent in open sea than in estuarine environment or shelf water. Martin et al. (1976), studying the Gironde estuary verified that the Ce/La ratio remains constant indicating that Ce is not removed in solution in estuarine environments. Water samples from the Barents Sea analyzed by Hogdahl et al. 1968 exhibit no Ce anomaly and nearshore waters from the east coast of the United States are 10-100 times richer in Ce than water samples from the adjacent Atlantic Ocean. Deep-sea cherts also display negative Ce anomalies, but cherts formed in extensive shelves lack such an anomaly. This suggests that Ce is depleted in open-ocean waters but not in shallow-sea waters (Shimizu and Masuda, 1977).

Altogether these considerations lead to the assumption that positive Ce anomalies in marine carbonate sedimentary rocks can indicate presence of estuarine or coastal marine environments exposed to influence of continental waters.

Ce anomalies can be also related to ion state changes of this element as a function of the oxidation state observed by Elderfield and Greaves (1982). This fact results from the diverging behavior of the REE at different depths. At depths less than 100m, one observes Eu negative anomaly without Ce anomaly and heavy REE enrichment in relation to the light REE; at depths greater than 100m, negative Ce and Eu anomalies. Regarding the oxidation state, Ce fractionation is tied to its easier removal in presence of oxygen. In the oceans, Ce^{3+} is oxidized to insoluble Ce^{4+} that precipitates as CeO_2 , causing depletion of this element in the seawater in relation to other REE's (Goldberg, 1961).

This way, Ce anomaly can be used as indicator of eustatic variations of the sea level. Positive Ce anomalies indicate oxidized conditions, associated to regressive conditions marked by sea level fall, while negative anomalies are related to transgression periods, when sea-level rise leads to deeper water and anoxic conditions. Therefore, Ce anomalies can be used as a chemical parameter in the characterization of paleo-oceanographic conditions related to relative sea-level changes (Wilde et al., 1996).

An overview of factors controlling Ce anomalies in water and marine sedimentary rocks reveals that absence of Ce negative anomaly in carbonates does not occur with diagenetic influence, including dolomitization (Banner et al. 1988) but it does occur when rocks are formed in water without Ce depletion, indicating estuarine or coastal environments subjected to continental water influence (Fleet, 1984). Frimmel (2009) observed systematic differences in REE+Y patterns between dolomitized and non-dolomitized samples but without clear relationship between degree of dolomitization and REE abundance. Moreover, Banner et al. (1988) found that dolomitization of Mississippian limestones did not significantly affect their REE signatures.

3.5.1 Campanian-Maastrichtian Transition (CMT)

The Campanian-Maastrichtian transition (CMT) in this basin is marked by a transgression event, with decrease of the continental influence, and by the register of a maximum flood, with deposition of a phosphatic bed forming a condensed section in some regions of the basin (Barbosa, 2007).

Rare-earth elements have been analyzed in five dolomitic limestones samples within an interval less of 2 meters bracketing the CMT in this basin at the Poty Quarry drill hole. These samples display NASC-normalized REE patterns 2-3 times enriched in relation to NASC values (Fig. 8) with a negative Ce anomaly and almost no significant fractionation between LREE and HREE.

Negative Ce anomaly in ocean waters is found in periods of climatic warming and transgressive conditions (Wilde et al., 1996) being also associated to preferential incorporation of Ce^{4+} in authigenic minerals such as Mn nodules and phosphorites (Piper, 1974; McLennan et al. 1979). In the studied carbonates, it became clear that higher concentrations of P_2O_5 (5.3 a 5.6%) imply higher concentrations of REE and more pronounced negative Ce anomaly (around -0.34) and reflect transgressive conditions and an oxidizing marine environment (Table 2).

In summary, the studied CMT carbonates in this basin with negative Ce anomaly have been formed in oxidizing marine environment, during a transgression event with minor or no influence of continental water.

3.5.2 Cretaceous-Paleogene Transition (KTB)

The carbonate deposition during the KTB in the Paraíba Basin is marked by the end of a high-stand system tract, giving way to a regressive stage.

Sea-level fall allows to anoxic conditions, generating positive Ce anomalies (Wilde et al. 1996). Four of the five studied carbonate samples (marl to limestone) immediately above the KTB in the Poty Quarry drill hole display NASC-normalized patterns with discrete fractionation, LREE slightly higher than HREE and patterns are 0.1-1 times NASC values (Fig. 9). These patterns display barely negative to absent Ce anomalies, with values around -0.1 and just one marl sample shows a value of 0.002 (Table 2). Values of Ce anomaly close to zero (> -0.10) reflect weakly anoxic conditions of the seawater (Wright et al., 1987).

The absence of negative Ce anomalies in samples from the KTB in Blake Nose, Agost and Caravaca was interpreted as an indication of significantly low water-rock diagenetic system and thus similar patterns to those of the precursor materials. In Blake Nose, this absence indicates no contribution from the seawater to the REE patterns, preserving the characteristics of precursor materials (spherules) (Martínez-Ruiz et al., 2006).

Holser (1997) correlated the behavior of Ce during conditions of anoxia and extinction events and observed weak positive Ce anomaly associated to Ir and $\delta^{13}\text{C}$ anomalies (Liu et al., 1988). In the studied samples from the Poty Quarry drill hole, absent to weakly positive Ce anomalies (-0.1 e 0.002) coincide with a fall, followed by increase in $\delta^{13}\text{C}$ values (from 2.3 to 1.8 and back to 2.3‰) and an increase in mercury values (from 0.4 to 2.7 ng.g⁻¹; Table 2).

The Eu behavior also points to an environment with weakly anoxic conditions. NASC-normalized patterns exhibit discrete fractionation with weak enrichment in LREE in relation to HREE and a discrete Eu depletion (Fig.9). Usually negative Eu anomaly is observed in reducing environments where Eu^{3+} is reduced to Eu^{2+} (Michard et al., 1983).

In the Agost section in Spain, where one has register of the KTB, positive Eu anomalies have been observed in the sedimentary rocks that recorded this boundary (Martínez-Ruiz et al. 1999). These authors suggested that observed positive Eu anomaly resulted from highly-reducing nature of the depositional environment, probably developed in an ocean with minimal oxygenation and syn-diagenesis conditions. This statement could be corroborated by high U concentrations and pyrite formation during the diagenesis.

The basal portion of the KTB in the Paraíba Basin, marked by the conglomeratic bed, is characterized by a stratigraphic level with pyrite nodules (Neumann et al., 2009), a proxy for reducing environment. Pyrite has been found in large quantity in the Agost section, probably related to large amounts of organic matter deposited in the bottom of the ocean, following an extinction event (Martínez-Ruiz et al., 1999).

In the Paraíba Basin, NASC-normalized REE patterns exhibit a discrete fractionation with weak enrichment in LREE in relation to the HREE ones in the KTB (Fig. 9). There is a clear influence of terrigenous material in the total REE concentrations in marl

samples that show higher REE abundances than pure limestones. This is also reflected in the weak tendency of LREE enrichment in these rocks.

Turner and Whitfield (1979) suggest that LREE are incorporated preferentially to the HREE in biogenic material. Spirn (1965 in Fleet, 1984) suggests that LREE are preferentially incorporated in *Globigerina* in relation to HREE, while other biogenic materials present REE concentrations 10 -100 times lower than *Globigerina*. In thin sections of carbonates from the three drill holes in the Paraíba Basin, one observes marked presence of calcisphere, foraminifera and also globigerinoid foraminifers composing the biomicrites and biosparites. This perhaps contributed to a slight LREE enrichment in these NASC-normalized REE patterns.

4. Conclusions

Marine carbonates have carbon isotope signatures influenced by the depositional environment. Open marine environment can exhibit isotopic composition different from that of a restricted marine one, as well as a coastal environment with the influence of continental water (Frimmel, 2010). This author studied different Neoproterozoic carbonate formations and concluded that carbon isotopes cannot be used by themselves as markers for global correlation, due to the fact that they record peculiarities of the depositional environment. Positive $\delta^{13}\text{C}$ excursions can result from increase of bioproductivity and/or increase in the evaporation in shallow marine, coastal or temporarily restricted environments. Phanerozoic carbonates usually exhibit primary carbon isotope signals but likewise Neoproterozoic ones, tests to demonstrate their immunity to late diagenetic alterations are always recommended.

In the site where the Itamaracá drill hole is located in the Paraíba Basin, this basin has received little continental influence showing conditions of an open-marine environment. The sites where Poty and Olinda drill holes are located, have received relatively a much expressive inflow of continental sediments (Fig. 3 and Tables 1, 2 and 3). Therefore, no drill hole has been perforated in restrict environment implying high evaporation, something clear from the behavior of the REE (e.g. Ce) in the Poty Quarry drill hole, which is actually a near shore environment, with episodic mixing of continental water and sediments.

In thin sections, limestones from the three drill holes show no sign of late diagenesis. Mn/Sr ratios are lower than 2 in about 94% of the analyzed samples, confirming little to no post-depositional diagenetic alteration, implying near-primary

isotopic values. Barbosa (2007) also stated that little diagenetic damage was produced in most of the succession, with local dolomitization along the Gramame and Maria Farinha formations. The only exception is the Itamaracá Formation, which presents a more expressive porosity and was affected by dolomitization.

Holser (1997) has associated absence, weakly negative or positive Ce anomalies, anoxia and carbon-isotope excursions to extinction events, including the KTB mass extinction. Carbonates that recorded the KTB in the Paraíba Basin have weak to absent negative Ce anomaly, carbon isotope excursions and register anoxic event (presence of pyrite nodules and discrete negative Eu anomaly).

Based on the behavior of REE for carbonates around the KTB in the Paraíba Basin, we assume that $\delta^{13}\text{C}$ pathways determined can be used as a global correlation parameter.

Mercury as a volatile element has likely spread into the atmosphere during the intense volcanism of the Deccan in India and was deposited on all over the surface of the Earth. In samples from the Poty and Itamaracá drill holes total mercury increases right after the KTB. Besides, in those from the Olinda and Poty drill holes, mercury spikes (four of them in one case) precede this transition, as a register of volcanic activity/meteorite impacts predating the transition. Mercury shows a stratigraphic variation synpathetic with $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ stratigraphies around the KTB. The subtle increase of mercury content exactly around this transition seems to be compatible with coeval volcanism. This contention seems to support that large concomitant volcanism has been responsible, at least in part, for the drastic climatic environmental changes in the KTB, observed worldwide.

Absent to weakly positive Ce anomalies (-0.1 e 0.002) coincide with fall followed by increase in $\delta^{13}\text{C}$ values (from 2.3 to 1.8 and back to 2.3‰) and increase in mercury values (from 0.4 to 2.7 ng.g⁻¹).

Acknowledgments. We thank Gilsa M. Santana and Vilma S. Bezerra for assistance with stable isotope analyses in the LABISE. MVNS is grateful to the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) for a scholarship during graduate studies at the Federal University of Pernambuco. This study was supported by the Paraíba K-T Drilling Project/UFPE/CNPq/NSF and OISE Grant No. EAR-0207407 to Gerta Keller, Princeton University. With the support of LAGESE, and by grants to ANS (CNPq 470399/2008 and FACEPE APQ 0727-1.07/08). This is the contribution n. 258 of the NEG-LABISE.

REFERENCES

- Almeida, F. F.M., Carneiro, C. D. R., Mizusaki, A. M. P., 1996. Correlação do magmatismo das bacias da margem continental brasileira com o das áreas emersas adjacentes. *Revista Brasileira de Geociências*, 26 (3), 125-138.
- Alvarez, L.W., Alvarez, W., Asaro, F., Michael, H.V., 1980. Extraterrestrial cause for the Cretaceous-Tertiary extinction. *Science*, 208 (4448), 1095-1108.
- Archibald, J. D. and 28 additional authors, 2010. Cretaceous extinctions: Multiple causes. *Science*, 328: 973-976.
- Banner, J.L., Hanson, G.N., Meyers, W.J., 1988. Rare earth element and Nd isotopic variations in regionally extensive dolomites from the Burlington-Keokuk Formation (Mississippian): implications for REE mobility during carbonate diagenesis. *Journal of Sedimentary Petrology*, 58, 415-432.
- Barbosa, J. A., 2007. A deposição carbonática na faixa costeira Recife-Natal: aspectos estratigráficos, geoquímicos e paleontológicos: Doctoral Dissertation, Federal University of Pernambuco. 270p.
- Barbosa, J.A. and Lima Filho, M.F., 2006. Aspectos estruturais e estratigráficos da faixa costeira Recife-Natal: observações em dados de poços. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 14 (1), 287-306.
- Barbosa, J. A., Souza, E. M., Lima Filho, M. F., Neumann, V. H., 2003. A estratigrafia da Bacia Paraíba: uma reconsideração. *Estudos Geológicos*, 13, 89-108.
- Berner, A. R., 2002. Examination of hypotheses for the Permo-Triassic boundary extinction by carbon cycle modeling. *Proceedings of the National Academy of Science* 99 (7), 4172-4177.
- Beerling, D. J., Harfoot, M., Lomax, B., and Pyle, J., 2007. The stability of the stratospheric ozone layer during the end-Permian eruption of the Siberian Traps. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 365, 1843-1866.
- Beurlen K., 1967a. Estratigrafia da faixa sedimentar costeira Recife-João Pessoa. *São Paulo, Boletim de Geologia*, 16, 43-53.
- Beurlen K., 1967b. Paleontologia da faixa sedimentar costeira Recife-João Pessoa. *São Paulo, Boletim de Geologia*, 16, 73-79.
- Bohor, B. F. 1990. Shocked quartz and more: impact signatures in Cretaceous/Tertiary boundary clays. *Geological Society of America Special Paper*, 247, 335-342.
- Bohor, B. F., P. J. Modreski, and E. E. Foord. 1984. Shocked quartz in the Cretaceous-Tertiary boundary clays: evidence for a global distribution. *Science*, 224, 705-709.

- Campbell, I. H. Czamanske, G. K. Fedorenko, V. A. Hill, R. I. Stepanov, V., 1992. Synchronism of the Siberian Traps and the Permian-Triassic Boundary, *Science*, 258 (5089), 1760 -1763.
- Claeys, P., Kiessling, W., and Alvarez, W., 2002, Distribution of Chicxulub ejecta at the Cretaceous-Tertiary boundary. In: Koeberl, C., and MacLeod, K.G., (eds) *Catastrophic Events and Mass Extinctions: Impacts and Beyond*. Boulder, Colorado, Geological Society of America Special Paper, 356, 55-68.
- Chatterjee, S. Guven, N. Yoshinobu, A. Donofrio, R., 2003. The Shiva Crater: implications for Deccan volcanism, Índia-Seycheles rifting, dinosaur extinction, and petroleum entrapment at the K-T boundary. *Seattle Annual Meeting, Geological Society of America*, 35 (6), 168.
- Chatterjee, S., and D. K. Rudra. 1996. KT events in India: impact, volcanism and dinosaur extinction. *Memoirs of the Queensland Museum*, 39, 489-532.
- Courtillot, V., 1999. *Evolutionary Catastrophes: The Science of Mass Extinction*: Cambridge Univ. Press, Cambridge, 174 pp.
- Craig, H., 1957. Isotopic standards of carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 12 (1-2), 133– 149.
- Elderfield, H. and Graves, M. 1982. The rare earth elements in seawater. *Nature*, 296 (18), 214-219.
- Ferrara, F., Mazzolai, B., Lanzillotta, E., Nucaro, E., Pirrone, N., 2000. Volcanoes as emission sources of atmospheric Mercury in the Mediterranean basin. *The Science of the Total Environment*, 259 (1-3), 115 -121.
- Fleet, A. J., 1984. Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements. In: Henderson, P., ed. *Developments in Geochemistry. Rare Earth Elements Geochemistry*. London, UK: British Museum, p. 343-373.
- Frimmel, E. H. 2010. On the reliability of stable carbon isotopes for Neoproterozoic chemostratigraphic correlation. *Precambrian Research*, 182 (4), 239-253.
- Frimmel, E. H., 2009. Trace element distribution in Neoproterozoic carbonates as palaeoenvironmental indicator. *Chemical Geology*, 258 (3-4), 338-353.
- Hoffman, C., Feraud, G., Courtillot, V., 2000. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of mineral separates and whole rocks from the Western Ghats lava pile: further constraints on duration and age of Deccan traps. *Earth and Planetary Science Letters*, 180 (1-2), 13–27.
- Holser, W., 1997. Evaluation of the application of rare-earth elements to paleoceanography. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, 132 (1-4), 309-323.

- Jiedong, Y., Weiguo, S., Zongzhe, W., Yaosong, X. and Xiancong, T., 1999. Variations in Sr and C isotopes and Ce anomalies in successions from China: evidence for the oxygenation of Neoproterozoic seawater? *Precambrian Research*, 93 (2-3), 215-233.
- Kegel, W., 1955. Geologia do fosfato de Pernambuco. *Divisão de Geologia e Mineralogia, Departamento Nacional da Produção Mineral*. Rio de Janeiro, 157, p.54.
- Keller, G., 2005. Impacts, volcanism and mass extinction: random coincidence or cause and effect? *Australian Journal of Earth Science*, 52 (4-5), 725-757.
- Keller, G., 2001. The end-cretaceous mass extinction in the marine realm: year 2000 assessment. *Planetary and Space Science*, 49 (8), 817-830.
- Keller, G. Stinnesbeck, W. Adatte, T. Stüben, D., 2003. *Multiple impacts across the Cretaceous-Tertiary boundary: Earth-Science Reviews*, 62 (3-4), 327-363.
- Kelley, P. S. and Gurov, E., 2002. Boltysh, another end Cretaceous impact. *Meteoritics & Planetary Science*, 37, 1031-1043.
- Kot, F. S., Green-Ruiz, C., Páez-Osuna, F., Shumilin, E. N., Rodríguez-Meza, D., 1999. Distribution of Mercury in Sediments from La Paz Lagoon, Peninsula of Baja California, Mexico. *Bulletin Environmental Contamination Toxicology*, 63 (1), 45-51.
- Lacerda, L. D. and Marins, R. V., 2006. Geoquímica de sedimentos e o monitoramento de metais na Plataforma Continental do Nordeste Oriental do Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, 20 (1), 123-135.
- Marins, R. V., Paula Filho, F. J., Maia, S. R. R., Lacerda, L. D., Marques, W. S., 2004. Distribuição de mercúrio total como indicador de poluição urbana e industrial na costa brasileira. *Química Nova*, 27 (5), 763-770.
- Martinez-Ruiz, F., Ortega-Huertas, M., Rivas, P., 2006. Rare earth element composition as evidence of the precursor material of Cretaceous–Tertiary boundary sediments at distal sections. *Chemical Geology*, 232 (1-2), 1-11.
- Martinez-Ruiz, F.; Ortega-Huertas, M.; Palomo, I., 1999. Positive Eu anomaly development during diagenesis of the K/T boundary ejecta layer in the Agost section (SE Spain): implications for trace-element remobilization. *Terra Nova*, 11, 290-296
- McLean, D. M., 1978. A terminal Mesozoic "greenhouse": lessons from the past. *Science*, 201 (4354), 401-406.
- McLean, D. M., 1991. Impact Winter in the Global K/T Extinctions: No Definitive Evidences. In: Levine, J.S. (ed) *Global Biomass Burning: Atmospheric, Climatic, and Biospheric Implications*, 569 pp., MIT Press, chapter 6 0, p. 493-508.
- McLennan, S. C., 1989. Rare Earth in Sedimentary Rocks: Influence of Provenance and Sedimentary Processes. In: Lipin, B. R. and McKay, G. A., Series Editor: Ribbe, P. H., *Reviews in Mineralogy*, v. 21, Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Element, p. 169-225.

- Menor, E. A., Sial, A. N., Ferreira, V. P., Boujo, A., 1999. Carbon- and Oxygen-Isotopic Behavior of Carbonate Rocks of the Phosphatic Gramame Formation, Pernambuco-Paraíba Coastal Basin, Northeastern Brazil. *International Geology Review*, 41(7), 593-606.
- Michard A., Albarède F., Michard G., Minster J.F., Charlou J.L. 1983. Rare earth elements and uranium in high temperature solutions from the East Pacific Rise hydrothermal vent fields (13°N). *Nature*, 303 (5920), 795-797.
- Nascimento-Silva, M.V, Sial, A.N., Ferreira, V.P., Neumann, V.H.M., Barbosa, A., Pimentel, M.M. and 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*; d.o.i. 10.1016/j.jsames.2011.02.014.
- Neumann, V.H., Barbosa, J.A., Nascimento-Silva, M.V., Sial, A.N., Lima-Filho, M.L. 2009. Sedimentary development and isotope analysis of deposits at the Cretaceous/Paleogene transition in the Paraíba Basin, NE Brazil. *Geologos*, 15 (2), 103-113.
- Nothdurft L. D., Webb G.E., Kamber B.S. 2004. Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin, Western Australia: Confirmation of a seawater REE proxy in ancient limestones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(2), 263-283.
- Ogorelec, B., Dolenc, T., Drobne, K. 2007. Cretaceous-Tertiary boundary problem on shallow carbonate platform: Carbon and oxygen excursions, biota and microfacies at the K/T boundary sections Dolenja Vas and Sopada in SW Slovenia, Adria CP. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 255(1-2), 64-76.
- Piper D.Z. 1974. Rare earth elements in the sedimentary cycle: summary. *Chemical Geology*, 14 (4), 285-304.
- Renne, P. R., Black, Michael T., Zichao, Z., Richards, M. A., Basu, A. R., 1995. Synchrony and causal relations between Permian-Triassic boundary crises and Siberian flood Volcanism. *Science*, 269 (5229), 1413-1416.
- Roos-Barracough, F., Martinez-Cortizas, A., Garcia-Rodeja, E., Shotyk, W., 2002. A 14500 year record of the accumulation of atmospheric mercury in peat: volcanic signals, anthropogenic influences and a correlation to bromine accumulation. *Earth Planetary Science Letters*, 202 (2), 435-451.
- Royer, D. L., Berner, R. A., Montañez, I. P., Tabor, N. J., Beerling, D. J., 2004, "CO₂ as a primary driver of Phanerozoic climate". *Geological Society of America Today*, 14, p. 4-10.
- Sawlowicz, Z., 1993. Iridium and other platinum-group elements as geochemical markers in sedimentary environments. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 104 (1-4), 253-270.

- Sheth, H. C., 2005b. Were the Deccan flood basalts derived in part from ancient oceanic crust within the Indian continental lithosphere? *Gondwana Research*, 8, 109-127.
- Sial, A. N., Gaucher, C., Silva Filho, M. A., Ferreira, V. P., Pimentel, M. M. Lacerda, L. D. Silva Filho, E., Cezário, W. 2010. C-, Sr-isotope and Hg chemostratigraphy of Neoproterozoic cap carbonates of the Sergipano Belt, Northeastern Brazil. *Precambrian Research*, 182 (4), 351-372.
- Sial, A. N., Long, L., Pessoa, D.A.R e Kawashita, K., 1981. Potassium-Argon Ages and Strontium Isotope Geochemistry of Mesozoic and Tertiary Basaltic Rocks, Northeastern Brazil. *Academia Brasileira de Ciências*, 53 (1), 115-121.
- Smit, J. 1999. The global stratigraphy of the Cretaceous-Tertiary boundary impact ejecta. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 27, 75-113.
- Smit, J., and G. Klaver. 1981. Sanidine spherules at the Cretaceous- Tertiary boundary indicate a large impact event. *Nature*, 292, 47-49.
- Souza, E.M., 2006. Estratigrafia da sequência clástica inferior (andares Coniaciano-Maastrichtiano Inferior) da Bacia da Paraíba, e suas implicações paleogeográficas. Doctoral Dissertation. Federal University of Pernambuco, 375p.
- Stinnesbeck, W. Schulte, P., Lindenmaier, F, Adatte, T., Affolter, M., Schilli, L., Keller, G., Stueben, D., Berner, Z., Kramar, U., Burns, S., Lopez-Oliva, J. G., 2001. Late Maastrichtian age of spherule deposits in the northeastern Mexico: Implications for Chicxulub scenario. *Canadian Journal Earth Science*, 38 (2), 229-238.
- Stewart, S. A. and Allen, J. P., 2002. A 20-km-diameter multi-ringed impact structure in the North Sea. *Nature*, 418, 520-523.
- Toutain, J. and Meyer, G., 1989. Iridium-bearing sublimates at the hot-spot volcano (Piton de la Fournaise, Indian Ocean). *Geophysical Research Letters*, 16 (12), 1391-1394.
- Westphal, Hildegard, 2006. Limestone-marl alternations as environmental archives and the role of early diagenesis: a critical review. *International Journal of Earth Sciences*, 95 (6), 947-961.
- Wilde, P., Quinby-Hunt, M. S., Erdtmann, B., 1996. The whole-rock cerium anomaly: a potential indicator of eustatic sea-level changes in shales of the anoxic facies. *Sedimentary Geology*, 101 (1-2), 43-53.
- Wright, J., Schrader, H., Holser, W. T. 1987. Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite. *Geochimica et Chosmochimica Acta* , 51, 637-634.
- Zoller, W.H.; Parrington, J. R.; Phelan Kotra, J. M. 1983. Iridium enrichment in airborne particles from Kilauea Volcano. *Science*, 222, 1118-1121.

FIGURE CAPTIONS

Figure 1. Situation of the study area in northeastern Brazil, location of the three sub-basins of the Paraíba Basin and location of the three studied drill holes: Poty Quarry, Olinda and Itamaracá (modified from Nascimento Silva et al., 2011).

Figure 2. Stratigraphic schemes for the Paraíba Basin, proposed by Beurlen (1967), Mabesoone et al. (1993) and Barbosa (2007). Modified from Nascimento Silva et al. (2011).

Figure 3. Stratigraphic correlation between the drill cores of Olinda, Itamaracá and Poty Quarry. Modified from Nascimento Silva et al. (2011).

Figure 4. Correlation among the C- and O-isotope stratigraphic profiles for the three drill holes (Olinda, Poty Quarry and Itamaracá). Modified at Nascimento Silva et al. (2011).

Figure 5. $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, Al_2O_3 versus mercury stratigraphy in the Itamaracá drill hole, showing prominent mercury anomaly in the KTB.

Figure 6. $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, Al_2O_3 versus mercury stratigraphy in the Poty Quarry drill hole, showing prominent mercury anomaly in the KTB.

Figure 7. $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, Al_2O_3 versus mercury stratigraphy in the Olinda drill hole, showing prominent mercury anomaly in the KTB.

Figure 8. NASC-normalized REE patterns (normalizing NASC values are from Haskin et al., 1968) for the Campanian – Maastrichtian transition from the Poty Quarry drill hole.

Figure 9. NASC-normalized REE patterns (normalizing NASC values are from Haskin et al., 1968), KTB from the Poty Quarry drill hole.

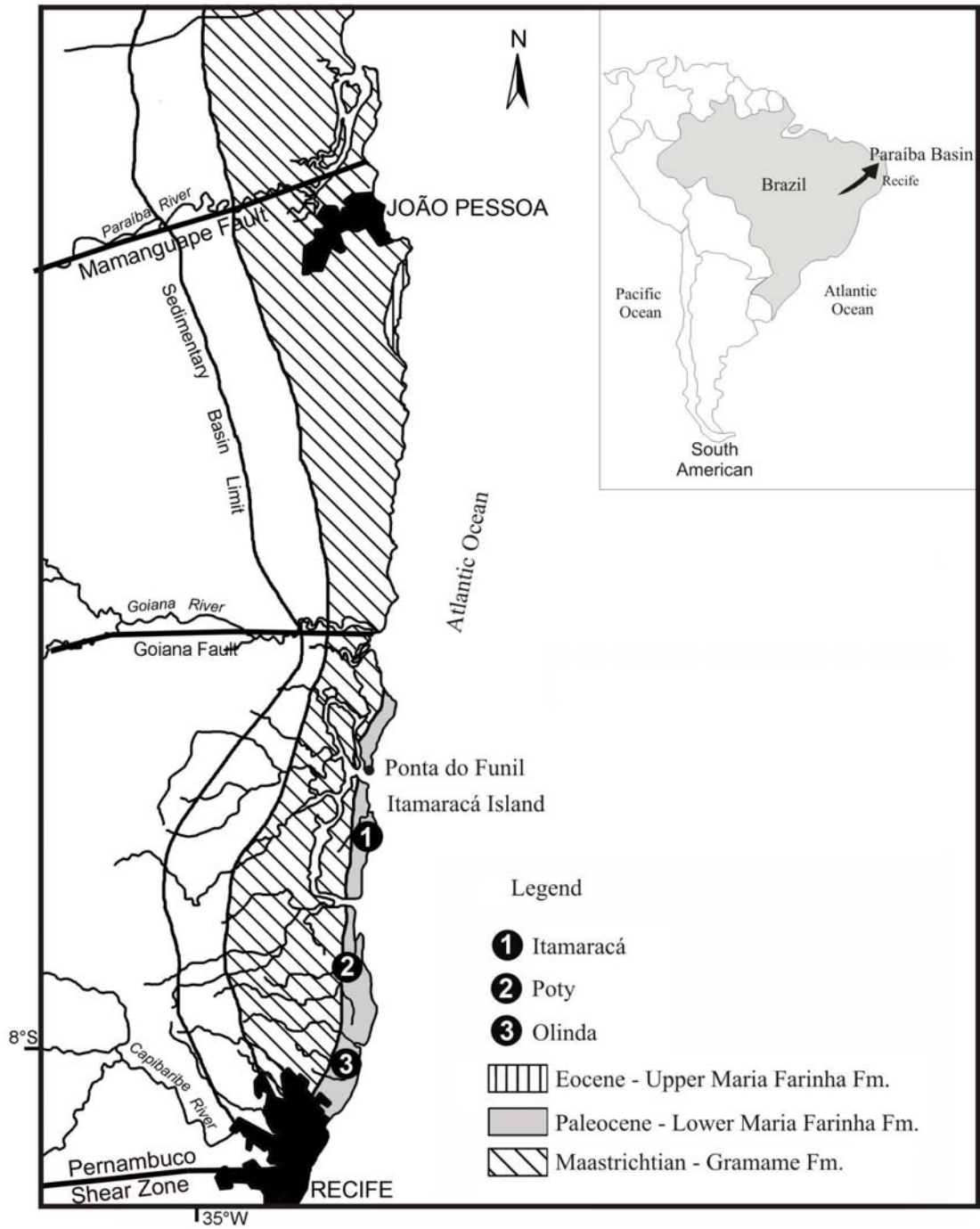
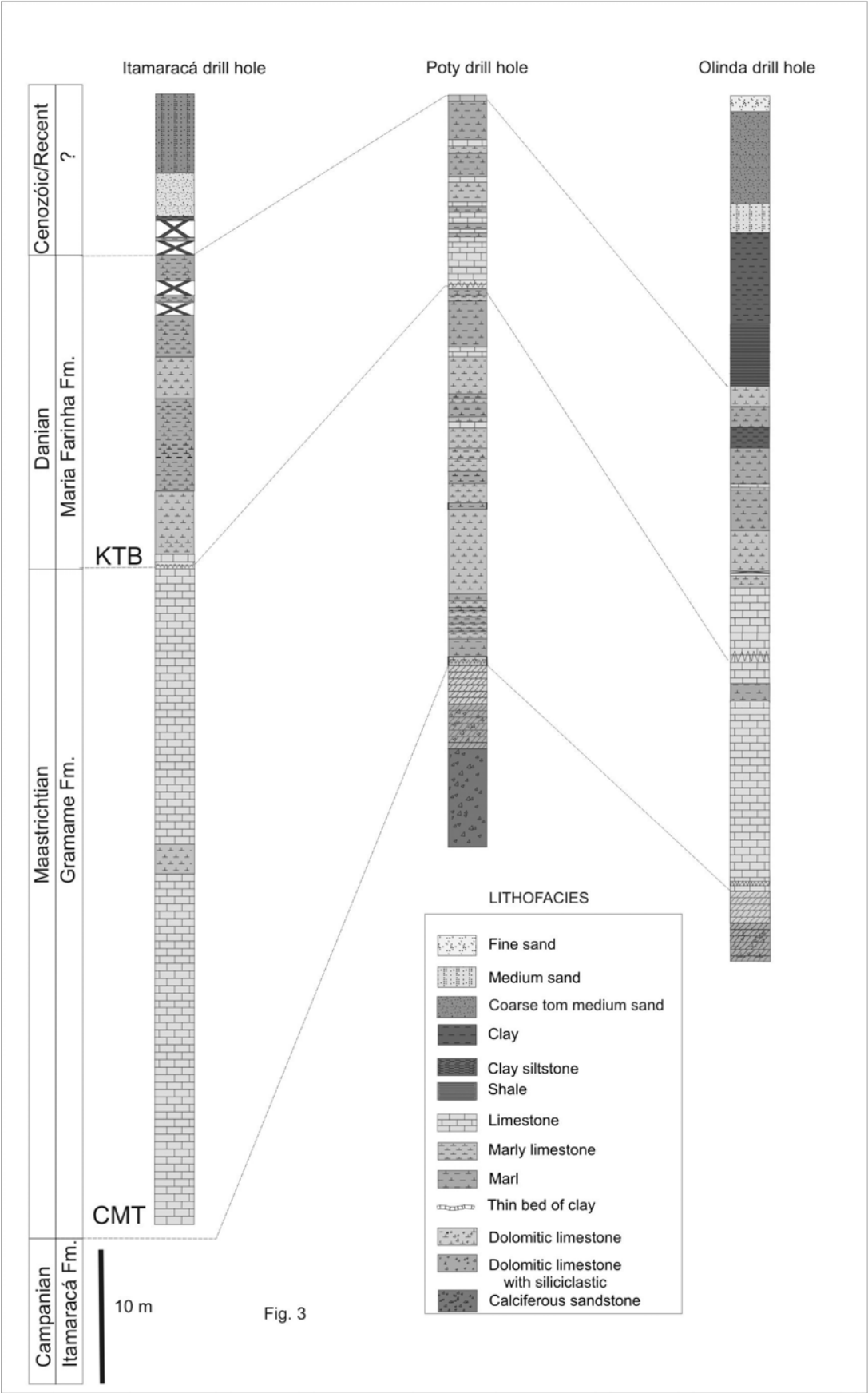


Fig. 1

Beurlen, 1967					Mabesoone et al., 1993			Modified from Barbosa, 2007					
Pernambuco-Paraíba Basin					Pernambuco-Paraíba Basin: Olinda, Alhandra and Miriri Sub-basins			Paraíba Basin					
								Olinda Sub-basin			Alhandra and Miriri Sub-basins		
Paraíba	Age	Stratigraphy	Lithofacies		Lithology	Paraíba Group	Period/Age		Stratigraphy	Period	Age	Stratigraphy	
	Eocene (?) Paleocene	Maria Farinha Formation	Regression marine carbonate sequence		Fine and coarse limestone, carbonate mudstone		Tertiary	Eocene Paleocene	Maria Farinha Formation (35m)	Tertiary	Eocene	?	Upper Maria Farinha Formation
													Paleocene
	KTB Unconformity												
	Maastrichtian	Gramame Formation	Parallel Stratification	Carbonate	Marl		Cretaceous	Maastrichtian	Gramame Formation (40m)	Cretaceous	Maastrichtian	Gramame Formation	Gramame Formation
				Coastal	Carbonate sandstone and calcarenite						Neo-Campanian	Itamaracá Formation	Itamaracá Formation
				Phosphatic	Phosphatic calcarenite						Meso-Campanian Unconformity		
	Campanian-Santonian	Beberibe Formation	Parallel Stratification	Fluvial	Medium sandstone and conglomerate		Campanian-Santonian	Beberibe Formation (±300m)	?		Coniacian-Santonian-Campanian	Beberibe Formation	Beberibe Formation
				Estuarine	White sandstone and rounded						?		
				Lagoon	Silt								
	Precambrian	Crystalline Basement				Precambrian	Crystalline Basement		Precambrian	Crystalline Basement			

Fig. 2



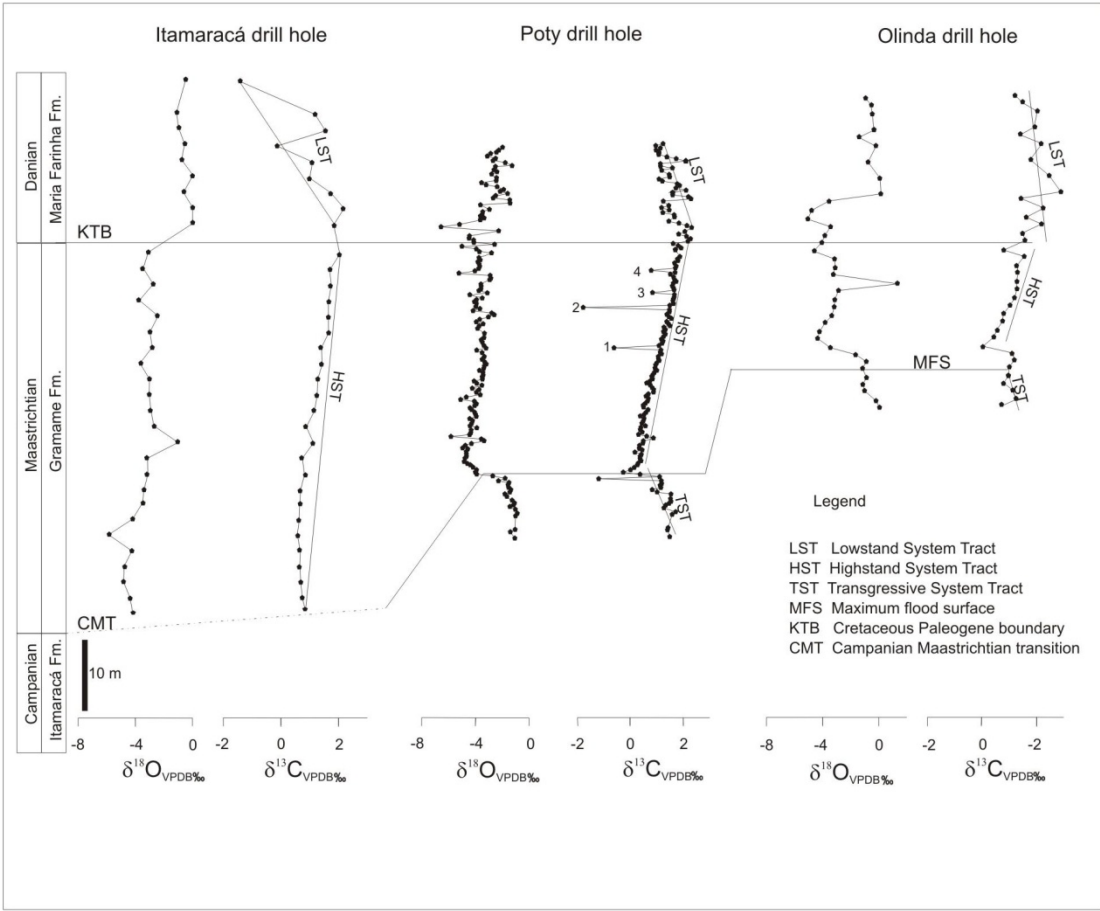


Fig. 4

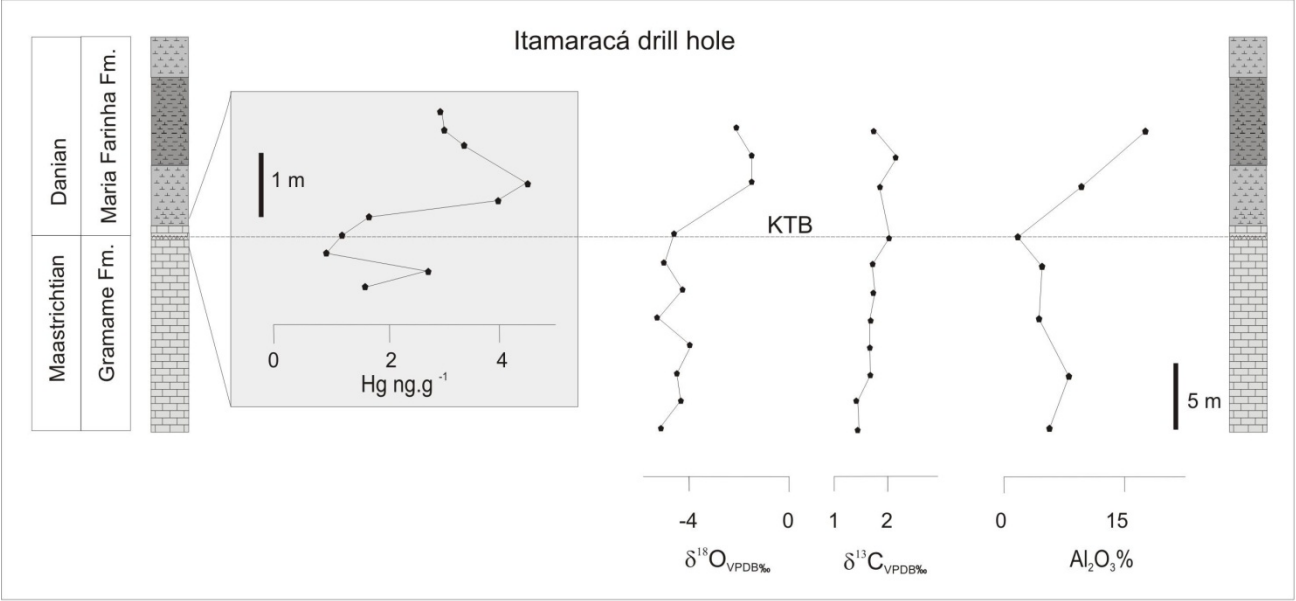


Fig. 5

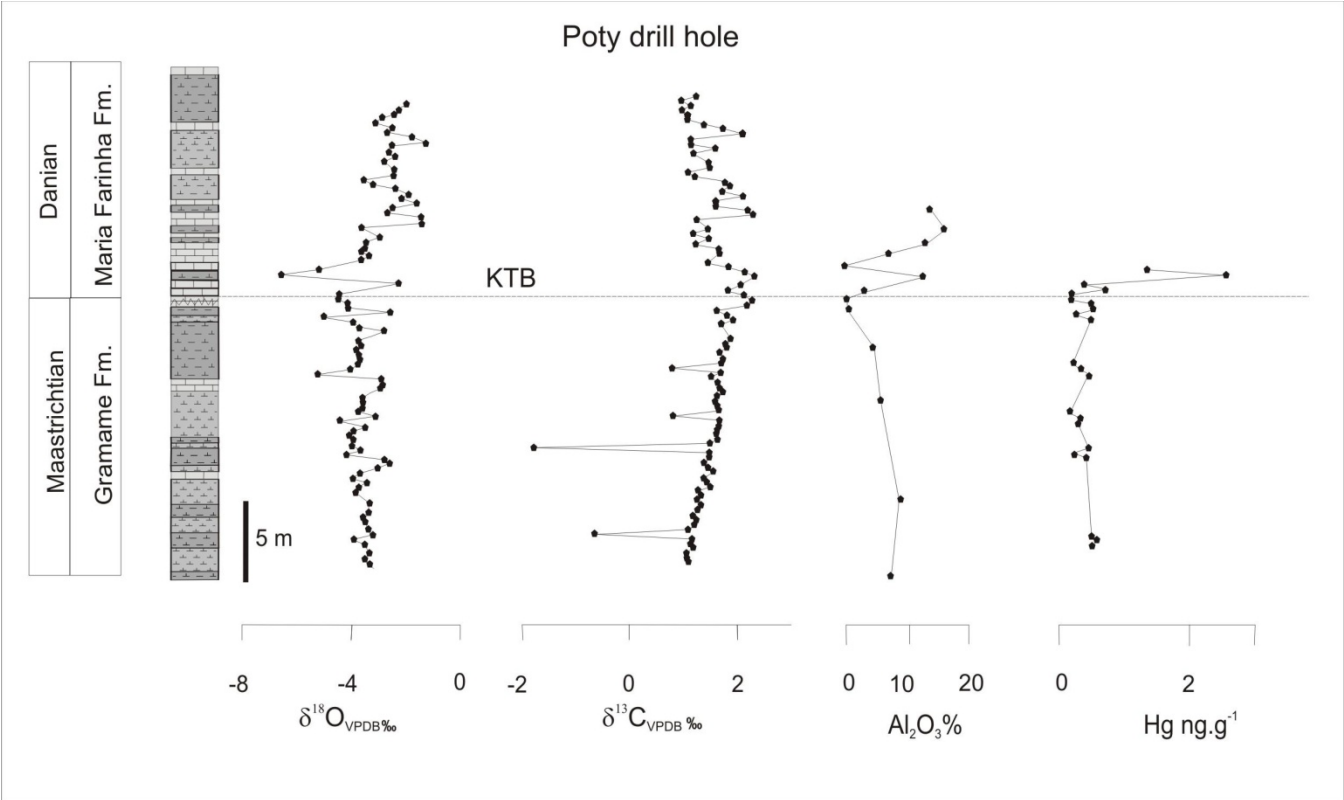


Fig. 6

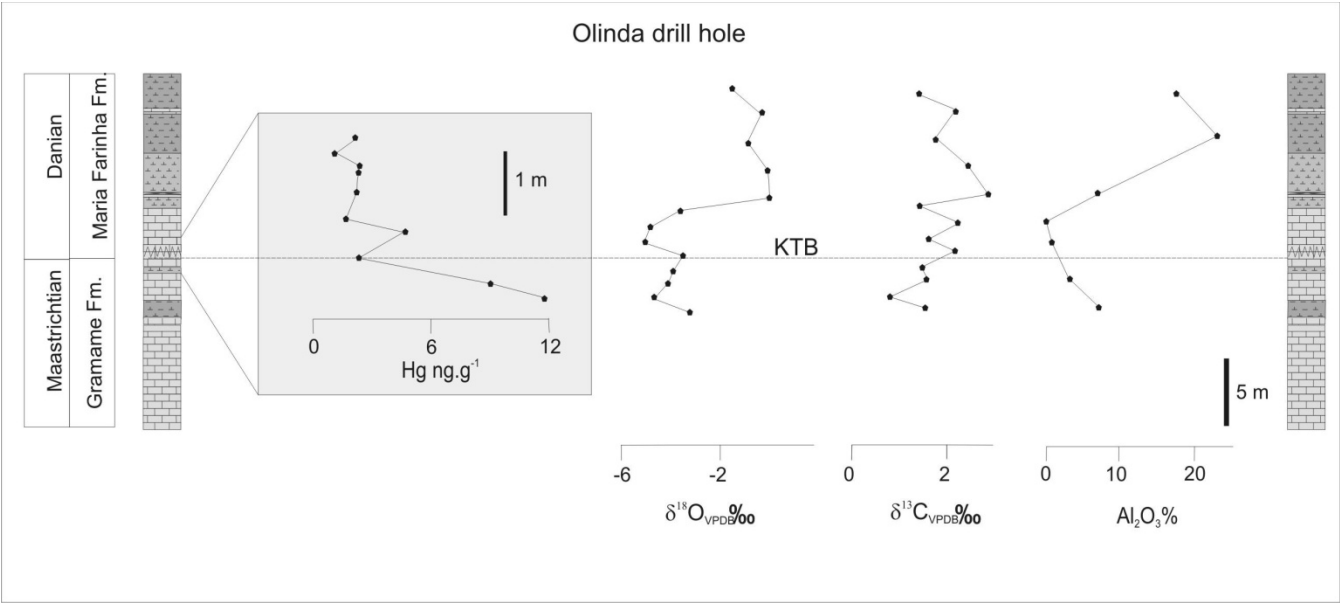


Fig.7

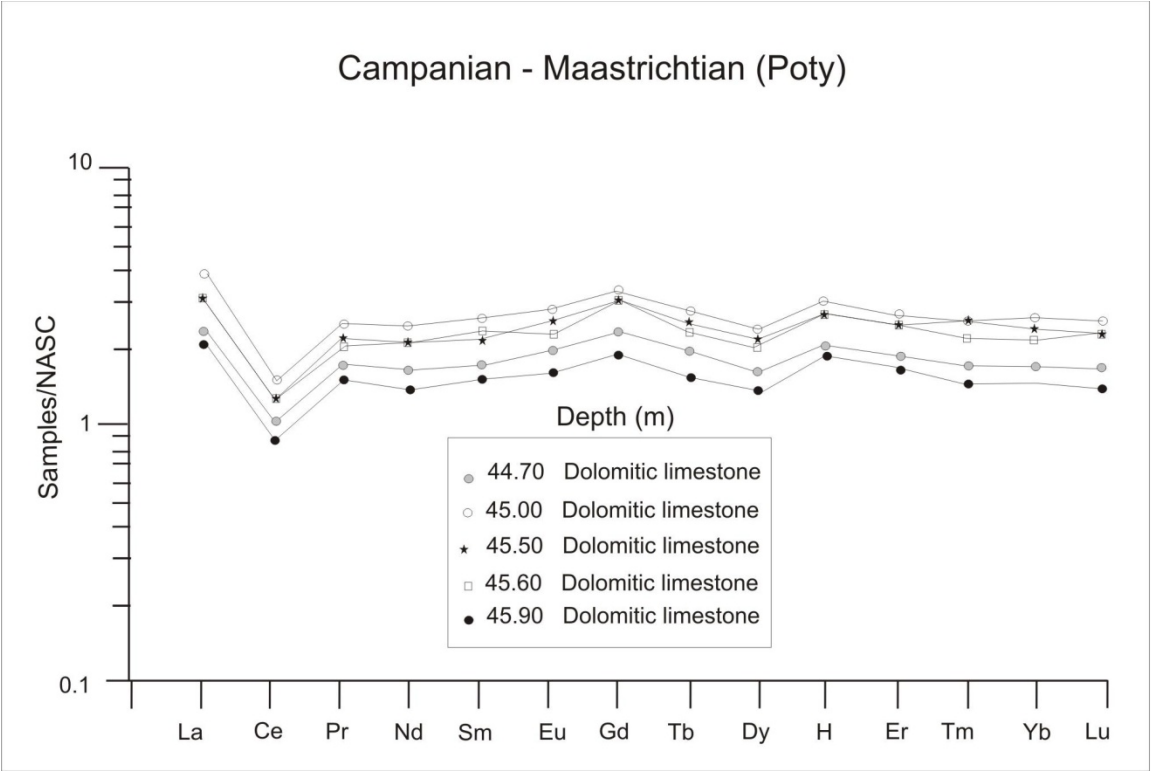


Fig. 8

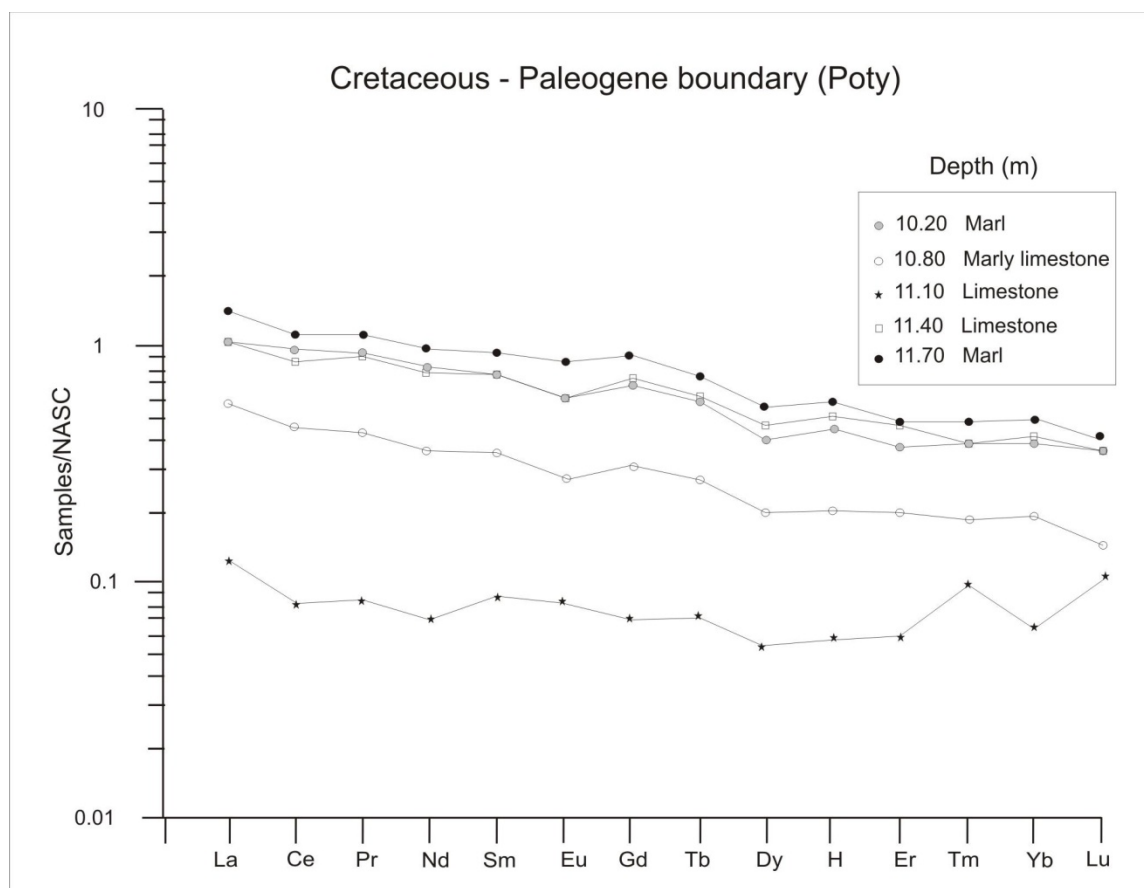


Fig. 9

Table 1. Geochemical composition for samples from the Itamaracá drill hole.

(A) Geochemical composition of the Gramame and Maria Farinha formations.									
Formation	Depth (m)	$\delta^{13}\text{OVPDB}\%$	$\delta^{13}\text{C VPDB}\%$	Mn/Sr	Mg/Ca	Sr (ppm)	Rb (ppm)	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %
Maria Farinha	10.50	-0.94	1.21	1.55	0.81	66	143	50.06	20.94
	13.50	0.04	2.04	1.09	0.81	109	142	44.52	17.78
	18.60	0.05	1.41	1.74	0.51	81	129	43.01	21.43
	22.80	0.06	1.78	1.85	0.27	171	121	63.49	13.63
	27.00	-3.07	2.89	2.06	0.21	143	119	44.46	17.86
	31.20	-3.46	2.27	1.7	0.03	167	62	26.41	10.05
	35.10	-3.74	2.18	1.67	0.06	429	9	4.92	1.87
Gramame	37.20	-2.97	1.6	1.67	0.12	416	34	11.82	5.05
	41.40	-3.65	1.56	1.45	0.07	414	29	9.51	4.67
	45.60	-3.03	1.32	1.26	0.08	515	61	15.97	8.54
	49.80	-2.67	1.27	0.91	0.12	497	35	4.7	5.78
	54.00	-3.18	1.03	0.75	0.14	613	67	17.8	10.18
	58.20	-3.41	0.77	0.69	0.08	379	33	2.78	7.29
	62.40	-4.16	0.43	0.63	0.09	703	51	15.82	7.77
	66.60	-4.25	1.13	0.65	0.04	674	59	17.19	8.05
	70.50	-4.8	0.99	0.74	0.04	841	41	13.7	5.94
	74.70	-0.94	0.78	1.55	0.25	722	37	7.28	5.69
	78.90	0.04	1.26	1.09	0.53	760	14	9.47	2.05

(B) Mercury concentrations around the KTB.

Depth (m)	Hg ngg ⁻¹	Lithology
32.40	2.91	Marly limestone
32.70	2.97	Marly limestone
33.00	3.35	Marly limestone
33.60	4.38	Marly limestone
33.90	3.85	Marly limestone
34.20	1.59	Limestone
34.50	1.06	Limestone
34.80	0.84	Limestone
35.10	2.60	Limestone
35.40	1.50	Limestone

Table 2. Geochemical composition for samples from the Poty drill hole.

(A) Geochemical composition of the Itamaracá, Gramame and Maria Farinha formations

Formation	Depth (m)	$\delta^{13}\text{OVPDB}\%$	$\delta^{13}\text{C VPDB}\%$	Mn/Sr	Mg/Ca	Sr (ppm)	Rb (ppm)	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %
Maria Farinha	7.5	-1.42	2.16	0.756	0.39	254	93	33.3	13.08
	8.7	-2.96	1.46	0.657	0.251	265	103	33.3	15.19
	9.6	-3.61	1.22	0.461	0.145	319	87	37.57	12.34
	10.2	-3.66	1.67	0.253	0.049	427	41	22.98	6.79
	11.1	-6.56	1.84	0.157	0.004	726	9	0.34	0.18
	11.7	-2.17	2.33	0.378	0.269	386	77	26.78	11.99
Gramame	12.6	-4.49	1.82	0.131	0.02	533	16	10.3	3.11
	13.2	-4.1	2.27	0.08	0.008	698	9	0.96	0.45
	13.8	-5.03	1.64	0.078	0.006	743	9	2.36	0.79
	15.6	-3.65	1.86	0.107	0.024	634	27	12.04	4.25
	19.2	-3.54	1.61	0.126	0.03	620	35	15.09	5.31
	25.8	-3.36	1.26	0.182	0.067	625	58	22.47	8.67
	30.6	-3.68	0.93	0.134	0.04	621	49	19.05	7.35
	36	-4.33	0.49	0.112	0.032	705	31	13.61	4.38
	38.4	-3.86	0.55	0.19	0.074	636	71	24.9	9.65
	42	-4.66	0.17	0.096	0.037	669	30	12.22	4.47
	42.3	-4.66	0.39	0.092	0.051	651	26	10.86	3.98
	43.2	-4.58	0.41	0.078	0.054	651	19	8.67	3.15
	43.8	-4.1	0.27	0.071	0.084	675	18	7.25	2.65
	44.7	-3.93	-0.27	0.082	0.101	645	16	6.13	2.27
Itamaracá	45	-2.68	0.36	0.098	0.206	609	15	5.98	2.27
	45.6	-2.32	-1.21	0.13	0.389	439	10	3.5	1.58
	46.2	-1.54	1.17	0.157	0.43	324	9	3.11	1.27
	46.8	-1.41	1.16	0.167	0.43	318	12	3.12	1.29
	47.4	-1.84	0.99	0.459	0.497	222	11	3.59	1.21

(B) Mercury concentrations of the Gramame and Maria Farinha formations.

Depth (m)	Hg ngg ⁻¹	Lithology
11.4	1.37	Marl
11.7	2.64	Marl
12.3	0.39	Limestone
12.6	0.73	Limestone
12.9	0.14	Limestone
13.2	0.13	Limestone
13.5	0.5	Marl
13.8	0.53	Marl
14.1	0.18	Marly limestone
14.4	0.46	Marl
17.1	0.16	Marl
17.4	0.27	Marl

17.7	0.42	Marl
20.1	0.12	Marly limestone
20.4	0.28	Marly limestone
20.7	0.25	Marly limestone
22.2	0.43	Marl
22.5	0.17	Marl
22.8	0.38	Marl
27.6	0.48	Marl
27.9	0.56	Marl
28.2	0.46	Marl

Ce_{anom} calculation according to Wright et al. (1987).

(C) REE concentrations around the KTB and Campanian-Maastrichtian (ppm) and Ce_{anom} values.

Depth (m)	Y	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	Ho	La	Lu
10.20	13.4	70.5	2.31	1.26	0.72	3.54	0.46	33.2	0.17
10.80	6.5	32.4	1.13	0.67	0.33	1.59	0.21	18.3	0.07
11.10	2.6	5.9	0.31	0.2	0.1	0.36	0.06	4	<0.05
11.40	15.4	62.4	2.67	1.54	0.74	3.72	0.52	38.8	0.18
11.70	18.4	79.7	3.15	1.61	1.06	4.68	0.6	44.5	0.19
44.70	103	74.8	9.25	6.18	2.35	11.6	2.13	74.9	0.8
45.00	148	108	13.5	9.11	3.4	16.9	3.08	118	1.2
45.30	128	90.2	12	8.06	2.9	14.9	2.76	96.8	1.06
45.60	142	92.6	12.5	8.3	3.03	15.3	2.81	100	1.06
45.90	90	64.3	7.94	5.42	1.91	9.81	1.87	64.4	0.65
Depth (m)	Nd	Pr	Sm	Tb	Th	Tm	Yb	Ce _{anom}	Lithology
10.20	26.7	7.48	4.3	0.49	9.2	0.19	1.2	0.002	Marl
10.80	11.7	3.33	2	0.23	4.5	0.09	0.6	-0.05	Marly limestone
11.10	2.3	0.66	0.5	0.06	0.6	<0.05	0.2	-0.12	Limestone
11.40	25	7.13	4.3	0.52	8.3	0.19	1.3	-0.09	Limestone
11.70	31.3	8.77	5.4	0.63	14.9	0.24	1.5	-0.06	Marl
44.70	53.6	13.2	9.6	1.63	5.7	0.82	5.2	-0.31	Dolomitic limestone
45.00	77.6	19.3	14.3	2.35	7	1.21	7.8	-0.34	Dolomitic limestone
45.30	67.1	16.4	12.3	1.99	5.6	1.12	6.7	-0.34	Dolomitic limestone
45.60	66.9	17	12	2.05	5.7	1.2	7.2	-0.33	Dolomitic limestone
45.90	45.4	11.3	8.3	1.32	4.2	0.72	4.5	-0.31	Dolomitic limestone

Table 3. Geochemical composition for sample from the Olinda drill hole.

(A) Geochemical composition of the Itamaracá, Gramame and Maria Farinha formations.									
Formation	Depth (m)	$\delta^{13}\text{OVPDB}\%$	$\delta^{13}\text{C VPDB}\%$	Mn/Sr	Mg/Ca	Sr (ppm)	Rb (ppm)	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %
Maria Farinha	21.90	-0.98	1.21	1.2	0.44	226	35	20.18	4.7
	24.00	-0.46	2.04	0.73	0.55	159	127	50.16	15.3
	27.00	-1.44	1.41	0.92	0.55	152	114	44.19	15.5
	30.30	-0.78	1.78	1.13	0.68	96	147	50.41	20.2
	34.50	0.14	2.89	0.81	0.51	200	39	8.75	6.04
Gramame	36.60	-4.8	2.27	0.12	0.02	581	2	0.1	0.01
	38.70	-3.43	2.18	16.4	0.04	307	2	1.74	0.88
	40.80	-4.06	1.6	0.14	0.04	555	21	7.47	2.72
	42.90	-3.16	1.56	0.27	0.08	457	42	9.69	6.21
	45.00	-3.27	1.32	0.29	0.09	475	61	16.68	8.98
	47.10	-2.83	1.27	0.27	0.07	456	41	11.91	6.55
	49.20	-3.17	1.03	0.25	0.05	467	43	13.5	6.09
	51.30	-3.86	0.77	0.2	0.05	542	42	13.59	7.23
	53.40	-4.36	0.43	0.15	0.06	624	45	14.11	6.62
	55.50	-1.66	1.13	1.01	0.37	123	52	0.57	6.11
	57.30	-1.24	0.99	0.62	0.53	162	38	4.86	5.89
Itamaracá	59.40	-1.17	0.78	0.34	0.47	294	16	0.97	2.47
	61.50	-0.19	1.26	0.39	0.54	217	14	1.73	1.79

(B) Mercury concentrations around the KTB.

Depth (m)	Hg ngg-1	Lithology
36.30	2.1	Marly limestone
36.60	1.2	Marly limestone
36.90	2.3	Marly limestone
37.20	2.2	Limestone
37.50	2.2	Limestone
38.10	1.7	Limestone
38.40	4.5	Limestone
39.00	2.3	Limestone
39.60	8.9	Limestone
39.90	11.5	Limestone

CAPÍTULO VII

7. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo e expostos nos capítulos IV, V e VI permitem-nos fazer algumas considerações sobre os eventos que ocorreram na passagem Campaniano-Maastrichtiano e Maastrichtiano-Daniano (transição K-T) na Bacia da Paraíba.

1. A passagem Campaniano-Maastrichtiano é marcada por uma excursão negativa de $\delta^{18}\text{O}$ sugerindo um aumento da temperatura, com valores entre -4 e -4,8‰VPDB.
2. Durante o Maastrichtiano, os carbonatos da Formação Gramame registraram valores de $\delta^{18}\text{O}$ próximos a -1 e -4‰ VPDB com uma tendência a valores mais positivos (próximos a 0‰) e queda gradual da temperatura. No entanto, pequenas variações climáticas ficaram registradas nos sedimentos (intercalações calcário-marga) sugerindo ciclicidade climática ao longo do Maastrichtiano (Formação Gramame).
3. Na transição K-T os valores de $\delta^{18}\text{O}$ ficaram em torno de -6,6‰VPDB, sugerindo um aquecimento, seguido de uma queda brusca de temperatura (valores de até 0,1‰VPDB). Após essa passagem, os valores de $\delta^{18}\text{O}$ variaram de +0,14 a -2‰VPDB sugerindo pequenas variações na temperatura.
4. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ para a transição K-T nesta bacia exibiu queda de +2 para +1‰, o que difere do observado em outras localidades onde o K-T foi registrado (El Kef; Tunísia, Yacoraite; Argentina), onde excursões negativas de -4‰ são observadas. Isto sugere que a camada que registrou o K-T na Bacia da Paraíba pode ter sido erodida ou não foi depositada.

5. Após a transição K-T se observa uma pequena excursão positiva de $\delta^{13}\text{C}$ com valores em torno de +2,9‰VPDB, seguida de queda para valores próximos a +1,5‰VPDB, sugerindo um aumento da bioprodutividade.
6. Os resultados de SiO_2 e Al_2O_3 refletiram os ciclos de entrada de sedimentos continentais na bacia. Durante o Maastrichtiano (trato de sistema de mar alto) os valores de SiO_2 e Al_2O_3 se mostraram constantes em torno de 10% e 5% respectivamente, visto que houve uma diminuição da contribuição continental na bacia, com a deposição de espessos pacotes de carbonatos, principalmente no perfil de Itamaracá, localizado em ambiente marinho aberto.
7. O aumento de terrígenos é referente a períodos em que a bacia sofreu inundação (SIM – passagem Campaniano-Maastrichtiano) ou períodos regressivos (TSMB - Daniano). A diminuição pode estar associada a períodos de estabilidade na deposição dos carbonatos. Os resultados da catodoluminescência se apresentaram compatíveis com as análises químicas de elementos maiores.
8. A exemplo dos valores encontrados para SiO_2 e Al_2O_3 , os padrões encontrados para Mg/Ca acompanham as variações de contribuição continental no sistema. Quanto maior a contribuição continental maior a razão Mg/Ca. Os valores altos de Mg/Ca (0,5 a 0,7), após a transição K-T corresponderam também com os valores de deposição de aragonita+calcita com alto teor Mg e o resfriamento registrado nos valores de $\delta^{18}\text{O}$ como no modelo dos ciclos de aquecimento e resfriamento de Hardie (1996).
9. Em 94% das amostras analisadas a razão Mn/Sr foi menor que 2, confirmando que houve pouca alteração diagenética e que os sinais isotópicos podem ser considerados primários.

10. Nos resultados sedimentológicos se observou que as margas foram depositadas nos períodos mais úmidos, onde o aporte de sedimentos terrígenos à bacia é maior. Os calcários foram depositados em períodos mais secos com águas mais calmas e ausência de terrígenos. Nas porções mais margosas estão presentes feldspato potássico e finas camadas de argilominerais.
11. Nos resultados de ETR observou-se ausência a fraca anomalia positiva de Ce (-0,1 e 0,002) próxima a transição K-T coincidindo com queda nos valores de $\delta^{13}\text{C}$ (2,3 para 1,8‰) seguida do aumento destes para 2,3‰, e aumento na concentração de mercúrio (de 0,4 para 2.7 ng.g⁻¹).
12. Os carbonatos da transição K-T na Bacia da Paraíba apresentaram ausência de anomalia negativa de Ce, discreta anomalia negativa de Eu, mudanças no ciclo do carbono e anoxia com a presença de pirita fambroidal o que de acordo com Holser (1997) está relacionado a eventos de extinção, incluindo o K-T.
13. Nas análises de Hg, os resultados obtidos foram bastante contundentes com a proposta de contribuição de vulcanismo no evento K-T. Com base nesses resultados observou-se que a concentração de mercúrio nos sedimentos, as variações síncronas de Hg com $\delta^{13}\text{C}$ e variação de temperatura, apontam fortes indícios da contribuição de vulcanismo para as alterações que ocorreram no limite K-T, na Bacia da Paraíba. O que corrobora estudos que propõem que as erupções vulcânicas associada a múltiplos impactos, mudanças climáticas e do nível do mar teriam resultado no evento K-T.

CAPÍTULO VIII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aberhan, M. Weidemeyer, S. Kiessling, W. Scasso, R.A. Medina, F. 2007. Faunal evidence for reduced productivity and uncoordinated recovery in Southern Hemisphere Cretaceous-Paleogene boundary sections. *Geology*, 35, 3, 227-230.
- Abramovich, S. and Keller, G., 2003. Planktonic foraminiferal response to the latest Maastrichtian abrupt warm event: a case study from South Atlantic DSDP Site 525A. *Marine Micropalaeontology*, 48, 225–249.
- Adatte, A., Keller, G., Stinnesbeck, W., 2002. Late Cretaceous to early Paleocene climate and sea-level fluctuations: the Tunisian record. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 178, 165-196.
- 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. Dissertação de Mestrado, Departamento de Geologia da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, 255 p.
- Albertão, G. A., Martins Jr., P. P., Koutsoukos, E. A. M. 1994a. O limite Cretáceo-Terciário na Bacia Pernambuco-Paraíba: características que definem um marco estratigráfico relacionado com um evento catastrófico de proporções globais. *Acta Geológica Leopoldensia*, 39, 203-219.
- Albertão, G. A., Koutsoukos, E. A. M., Regali, M. P. S., Attrep, Jr. M., Martins Jr, P. P. 1994b. The Cretaceous-Tertiary boundary in southern low-latitude regions: preliminary study in Pernambuco, north-eastern Brazil. *Terra Nova*, 6: 366-375.
- Albertão, G.A. Martins Jr., P. P. 1996. A possible tsunami deposit at the Cretaceous-Tertiary boundary in Pernambuco, Northeastern Brazil. *Sedimentary Geology*, 104, 189-201.
- Alegret, L., Arenillas, I. Arz, J. A., Liesa, C., Meléndez, A., Molina, E., Soria, A. R., Thomas, E., 2002. The Cretaceous / Tertiary boundary: sedimentology and micropalaeontology at El Mulato section, NE Mexico. *Terra Nova*, 14, 330–336.
- Almeida, F. F. M.; Hasui, Y.; Brito Neves, B. B. & Fuck, R. 1977. Províncias estruturais brasileiras. In: SIMP. GEOL. NORDESTE, 8, Campina Grande, 1977. Campina Grande, Soc. Bras. Geol., Bol. 6, p. 363 – 391.

- Almeida, F. F.M., Carneiro, C. D. R., Mizusaki, A. M. P., 1996. Correlação do magmatismo das bacias da margem continental brasileira com o das áreas emersas adjacentes. *Revista Brasileira de Geociências*, 26, 125-138.
- Alvarez, L.W., Alvarez, W., Asaro, F., Michael, H.V., 1980. Extraterrestrial cause for the Cretaceous-Tertiary extinction. *Science*, 208, 1095-1108.
- Alvarez, L.W. 1983. Experimental evidence that an asteroid impact led to the extinction of many species 65 million years ago. *Proceedings of the National Academy of Science*, 80, 627-642.
- Alvarez, W., P. Claeys, and S.W. Kieffer. 1995. Emplacement of Cretaceous-Tertiary boundary shocked quartz from Chicxulub Crater. *Science*, 269: 930-935.
- Archibald, J. D. and 28 additional authors, 2010. Cretaceous extinctions: Multiple causes. *Science*, 328, 973-976.
- Ashrof, A. R., and Stinnesbeck, W., 1989, Pollen und sporen and der Kreide-Tertiärgrenze in Staate Pernambuco NE Bresilien: *Paleont-gr. Abt. B*, 208 (1-3) 133-149.
- Banner, J.L., Hanson, G.N., Meyers, W.J., 1988. Rare earth element and Nd isotopic variations in regionally extensive dolomites from the Burlington-Keokuk Formation (Mississippian): implications for REE mobility during carbonate diagenesis. *Journal of Sedimentary Petrology*, 58, 415-432.
- Barbosa, J.A., 2004. Evolução da Bacia da Paraíba durante o Maastrichtiano-Paleoceno: formações Gramame e Maria Farinha, NE do Brasil. Dissertação de Mestrado, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, 230p.
- Barbosa, J. A., 2007. A deposição carbonática na faixa costeira Recife-Natal: aspectos estratigráficos, geoquímicos e paleontológicos. Tese de Doutorado, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, 270p.
- Barbosa, J. A. and Neumann, V. H., 2004. The Poty quarry conglomeratic bed: the record of a tsunami triggered by an impact? In: 67th Meeting of the Meteoritical Society, Rio de Janeiro. *Meteoritics and Planetary Sciences*, 39, 33-33.
- Barbosa, J. A., Souza, E. M., Lima Filho, M. F., Neumann, V. H., 2003. A estratigrafia da Bacia Paraíba: uma reconsideração. *Estudos Geológicos*, 13, 89-108.
- Barbosa J.A., Sial, A.N Ferreira, V.P, Neumann, V.H., 2005. Isótopos de Carbono e Oxigênio através do Maastrichtiano e Paleoceno da bacia da Paraíba, NE do

- Brasil. X Congresso Brasileiro de Geoquímica e II Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul, Porto de Galinhas, Pernambuco.
- Barbosa, J.A., Keller, G., Adatte, T., Neumann, V.H., Lima Filho, M. 2006a. Maastrichtian-Paleocene deposition in Paraíba Basin. *Anuário do Instituto de Geociências*, 29, 480-481.
- Barbosa, J.A., Viana, M.S.S., Neumann, V.H., 2006b. Paleoambientes e icnofácies da seqüência carbonática (Cretáceo e Paleogeno) da Bacia da Paraíba, NE do Brasil. *Revista Brasileira de Geociências*, 36, 73-90.
- Barbosa, J.A. and Lima Filho, M.F., 2006c. Aspectos estruturais e estratigráficos da faixa costeira Recife-Natal: observações em dados de poços. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 14, 287-306.
- 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. *Estudos Geológicos*, 17, 3-30.
- Berner, A. R., 2002. Examination of hypotheses for the Permo–Triassic boundary extinction by carbon cycle modeling. *Proceedings of the National Academy of Science*, 99 (7), 4172-4177.
- Beerling, D. J., Harfoot, M., Lomax, B., and Pyle, J., 2007. The stability of the stratospheric ozone layer during the end-Permian eruption of the Siberian Traps. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 365, 1843-1866.
- Beurlen K., 1967a. Estratigrafia da faixa sedimentar costeira Recife-João Pessoa. São Paulo, *Boletim de Geologia*, 16, 43-53.
- Beurlen K., 1967b. Paleontologia da faixa sedimentar costeira Recife-João Pessoa. São Paulo, *Boletim de Geologia*, 16, 73-79.
- Boggs, S. and Krinsley, D. 2006. Application of Cathodoluminescence Imaging to the Study of Sedimentary Rocks. New York. 165 p.
- Bohor, B. F. 1990. Shocked quartz and more: impact signatures in Cretaceous/Tertiary boundary clays. *Geological Society of America Special Paper*, 247, 335-342.
- Bohor, B. F., P. J. Modreski, and E. E. Foord. 1984. Shocked quartz in the Cretaceous-Tertiary boundary clays: evidence for a global distribution. *Science*, 224, 705-709.
- Burchette, T. P. & Wright, W. 1992. Carbonate ramp depositional systems. *Sedimentary Geology*, 79, 3-57.

- Campbell, I. H. Czamanske, G. K. Fedorenko, V. A. Hill, R. I. Stepanov, V., 1992. Synchronism of the Siberian Traps and the Permian-Triassic Boundary, *Science*, 258, 1760 -1763.
- Claeys, P., Kiessling, W., and Alvarez, W., 2002, Distribution of Chicxulub ejecta at the Cretaceous-Tertiary boundary. In: Koeberl, C., and MacLeod, K.G., (eds) *Catastrophic Events and Mass Extinctions: Impacts and Beyond*. Boulder, Colorado, Geological Society of America Special Paper, 356, 55-68.
- Chatterjee, S. Guven, N. Yoshinobu, A. Donofrio, R., 2003. The Shiva Crater: implications for Deccan volcanism, Índia-Seycheles rifting, dinosaur extinction, and petroleum entrapment at the K-T boundary. *Seattle Annual Meeting, Geological Society of America*, 35, 168.
- Chatterjee, S., and D. K. Rudra. 1996. KT events in India: impact, volcanism and dinosaur extinction. *Memoirs of the Queensland Museum*, 39, 489-532.
- Córdoba, V. C., Jardim de Sá, E.F., Sousa, D. C., Antunes, A. F. 2007. Bacia de Pernambuco-Paraíba. *Boletim de Geociências da Petrobras*, 15, 391-403.
- Courtillot, V., & Fluteau, F. 2010. Cretaceous Extinctions: The Volcanic Hypothesis, *Science Cretaceous Extinctions: The Volcanic Hypothesis*. *Science*, 328, 973-974.
- Courtillot, V., 1999. *Evolutionary Catastrophes: The Science of Mass Extinction*: Cambridge Univ. Press, Cambridge, 174 pp.
- Craig, H., 1957. Isotopic standards of carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 12, 133– 149.
- DePaolo, D.J. and Ingram, B.L.,1985. High resolution stratigraphy with strontium isotopes. *Science*, 227, 938-941.
- d'Hondt, S., M.E.Q. Pilon, H. Sigurdsson, A.K. Hanson, and S. Carey. 1994. Surface water acidification and extinction at the Cretaceous-Tertiary boundary. *Geology*, 22, 983-986.
- Dunham, R.J. 1962. Classification of carbonate rocks according to their depositional texture. In: W.E. Ham (ed.), *Classification of Carbonate Rocks*. American Association of Petroleum Geologists, Memoir, 1, 108-121.
- Elderfield, H. and Graves, M. 1982. The rare earth elements in seawater. *Nature*, 296, 214-219.

- El Gadi, M.S.M. & Brookfield, M.E. 1999. Open carbonate ramp facies, microfacies and paleoenvironments of the Gramame Formation (Maastrichtian), Pernambuco-Paraíba Basin, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 12, 411-433.
- Ferrara, F., Mazzolai, B., Lanzillotta, E., Nucaro, E., Pirrone, N., 2000. Volcanoes as emission sources of atmospheric Mercury in the Mediterranean basin. *The Science of the Total Environment*, 259 (1-3), 115 -121.
- Ferreira, V. P., Sial A.N., Menor, E. A., 1996. Carbon and Oxygen isotopes in offshore and continental Mesozoic and Tertiary limestones, NE Brasil: the K-T boundary and Tertiary climatic variations. *Acta Geologica Hungarica*, 39, 43-46.
- Fleet, A. J., 1984. Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements. In: Henderson, P., ed. *Developments in Geochemistry. Rare Earth Elements Geochemistry*. London, UK: British Museum, p. 343-373.
- Folk, R.L. 1959. Practical petrographic classification of limestones: *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 43, 1-38.
- Frimmel, E. H. 2010. On the reliability of stable carbon isotopes for Neoproterozoic chemostratigraphic correlation. *Precambrian Research*, 182, 239-253.
- Frimmel, E. H., 2009. Trace element distribution in Neoproterozoic carbonates as palaeoenvironmental indicator. *Chemical Geology*, 258, 338-353.
- Hardie, L. A., 1996. Secular variations in seawater chemistry: An explanation for the coupled secular variation in the mineralogies of marine limestones and potash evaporates over past 600 m. y. *Geology*, 24, 279-283.
- Hathway, B., MacDonald, D. I. M., Riding, J. B., Cantril, D. J., 1998. Table Nunatak: a key outcrop of Upper Cretaceous shallowmarine strata in the southern Larsen Basin, Antarctic Peninsula. *Geological Magazine*, 135, 519-535
- Hildebrand, A. R., and W. V. Boynton. 1990. Proximal Cretaceous-Tertiary boundary impact deposits in the Caribbean. *Science*, 248, 843-847.
- Hildebrand, A. R., G.T. Penfield, D.A. Kring, D. Pilkington, A. Camargo, S.B., Jacobsen, and W.V. Boynton. 1991. Chicxulub Crater: A possible Cretaceous-Tertiary boundary impact crater on the Yucatan peninsula. *Geology*, 19, 867-871.
- Hoffman, C., Feraud, G., Courtillot, V., 2000. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of mineral separates and whole rocks from the Western Ghats lava pile: further constraints on duration and age of Deccan traps. *Earth and Planetary Science Letters*, 180, 13-27.

- Holser, W., 1997. Evaluation of the application of rare-earth elements to paleoceanography. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, 132, 309-323.
- Hsu, K. J., and Wissert, H. J., 1980, South Atlantic paleoceanography: Cambridge, UK, Cambridge University Press, p. 230–234.
- Huber, B. T., Hodell, D., and Hamilton, C. P., 1995, Middle–Late Cretaceous climate of the southern high latitudes: Stable isotopic evidence for minimal equator-to pole thermal gradient: *Geological Society of America Bulletin*, 107, 1164–1191.
- Jacobsen, S.B., and Kaufman, A.J., 1999. The Sr, C and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater. *Chemical Geology*, 161, 37-57.
- Jiedong, Y., Weiguo, S., Zongzhe, W., Yaosong, X. and Xiancong, T., 1999. Variations in Sr and C isotopes and Ce anomalies in successions from China: evidence for the oxygenation of Neoproterozoic seawater? *Precambrian Research*, 93, 215-233.
- Jacobsen, S.B., and Kaufman, A.J., 1999. The Sr, C and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater. *Chemical Geology*, 161, 37-57.
- Kaufman, A.J., & Knoll, A.H. 1995. Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: stratigraphic and biogeochemical implications. *Precambrian Research*, 73, 27-49.
- Keller, G., 2001. The end-Cretaceous Mass Extinction: Year 2000 Assessment. *J. Planetary and Space Science*, 49,817-830.
- Keller, G. 2003. Biotic effects of impacts and volcanism. *Earth and Planetary Science Letters*, 215, 249-264.
- Keller, G., 2005. Impacts, volcanism and mass extinction: random coincidence or cause and effect? *Australian Journal of Earth Science*, 52, 725-757.
- Keller, G. and Lindinger, M., 1989. Stable isotope, TOC and CaCO₃ records across the Cretaceous/Tertiary boundary at El Kef, Tunisia. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 73, 243-265.
- Keller, G., Li, L., MacLeod, N., 1995. The Cretaceous/Tertiary boundary stratotype section at El Kef, Tunisia: how catastrophic was the mass extinction? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 119, 221-254.
- Keller, G. Stinnesbeck, W. Adatte, T. Stüben, D., 2003. *Multiple impacts across the Cretaceous-Tertiary boundary: Earth-Science Reviews*, 62, 327-363.

- Keller, G., Adatte, T., Stinnesbeck, W., Stüben, D., Berner, Z., Kramar, U., Harting, M., 2004a. More evidence that the impact predates the K-T mass extinction. *Meteoritics & Planetary Science*, 39, 1127-1144.
- Keller, G., Adatte, T., Stinnesbeck, W., Rebolledo-Vieyra, M., Fucugauchi, J.U., Kramar, U., Stüben, D. 2004a. Chicxulub impact predates the K-T boundary mass extinction. *Proceedings of the National Academy of Science*, 101, 3753-3758.
- Keller, G., Adatte, T., Pardo, A., Bajpai, S., Khosla, A., Samant, B. 2010. Cretaceous Extinctions: Evidence Overlooked. *Science*, 328, 974-975.
- Kelley, P. S. and Gurov, E., 2002. Boltysh, another end Cretaceous impact. *Meteoritics & Planetary Science*, 37, 1031-1043.
- Kot, F. S., Green-Ruiz, C., Pérez-Osuna, F., Shumilin, E. N., Rodríguez-Meza, D., 1999. Distribution of Mercury in Sediments from La Paz Lagoon, Peninsula of Baja California, Mexico. *Bulletin Environmental Contamination Toxicology*, 63, 45-51.
- 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., 2006. The Cretaceous-Paleogene Boundary at the Poty Section, NE Brazil: Foraminiferal Record and Sequence of Events – A Review. *Anuário do Instituto de Geociências*, 29-1, 95-107.
- Lacerda, L. D. and Marins, R. V., 2006. Geoquímica de sedimentos e o monitoramento de metais na Plataforma Continental do Nordeste Oriental do Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, 20, 123-135.
- Li, L. & Keller, G., 1998. Maastrichtian climate, productivity and faunal turnovers in planktic foraminifera in South Atlantic DSDP sites 525A and 21. *Marine Micropalaeontology*, 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 Paleoambiental. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 295 p.
- Lima Filho, M. Barbosa, A. J., Souza, E. M. 2006. Eventos tectônicos e sedimentares nas bacias de Pernambuco e da Paraíba: implicações no quebraamento do Gondwana e correlação com a Bacia do Rio Muni. *Geociências, UNESP*, São Paulo, 25, 117-126.

- Mabesoone, J.M. & Alheiros, M.M. 1988. Origem da Bacia Sedimentar Costeira Pernambuco/Paraíba. *Revista Brasileira de Geociências*, 18, 476-482.
- Mabesoone, J. M., 1991. Sedimentos do Grupo Paraíba: Revisão geológica da faixa sedimentar costeira de Pernambuco, Paraíba, e parte do Rio Grande do Norte. Recife. *Série B: Estudos e Pesquisa*. 10, 63-71.
- Mabesoone, J.M. & Alheiros, M.M., 1991. Base Estrutural - Faixa sedimentar costeira de Pernambuco, Paraíba e parte do Rio Grande do Norte. In: Mabesoone, J.M. (coord.), Revisão geológica da faixa sedimentar costeira de Pernambuco, Paraíba e parte do Rio Grande do norte. *Estudos Geológicos, Série B*. 10, 33-43.
- Mabesoone, J. M. & Silva, J.C., 1991. Aspectos geomorfológicos - faixa sedimentar costeira de Pernambuco, Paraíba e parte do Rio Grande do Norte. In: J.M. Mabesoone, (coord.), Revisão geológica da faixa sedimentar costeira de Pernambuco, Paraíba e parte do Rio Grande do norte. *Estudos Geológicos, Série B*. 10, 117-132.
- Mabesoone, J. M. & Alheiros, M. M. 1993. Evolution of the Pernambuco-Paraíba-Rio Grande do Norte Basin and the problem of the South Atlantic connection. *Geologie en Mijnbouw, Kluwer Academic Publishers*. 71, 351-362.
- Marins, R. V., Paula Filho, F. J., Maia, S. R. R., Lacerda, L. D., Marques, W. S., 2004. Distribuição de mercúrio total como indicador de poluição urbana e industrial na costa brasileira. *Química Nova*, 27, 763-770.
- Margaritz, M., 1989. $\delta^{13}\text{C}$ minima follow extinction events: A clue to faunal radiation. *Geology*, 17, 337-340.
- Marquillas, R., Sabino, I., Sial, A.N., del Papa, C., Ferreira, V.P., Matthews, S., 2007. Carbon and oxygen isotopes of Maastrichtian-Danian shallow marine carbonates: Yacoraite Formation, northwestern Argentina. *Journal of South American Earth Sciences*, 23, 304-320.
- Marshall, D.J. 1988. Catodoluminescence of Geological Materials. Unwin & Hyman Ltd, Boston, 146 p.
- Martinez-Ruiz, F., Ortega-Huertas, M., Rivas, P., 2006. Rare earth element composition as evidence of the precursor material of Cretaceous-Tertiary boundary sediments at distal sections. *Chemical Geology*, 232, 1-11.
- Martinez-Ruiz, F.; Ortega-Huertas, M.; Palomo, I., 1999. Positive Eu anomaly development during diagenesis of the K/T boundary ejecta layer in the Agost

- section (SE Spain): implications for trace-element remobilization. *Terra Nova*, 11, 290-296.
- McArthur, J.M., Thirlwall, M.F., Engkildec, M., Zinsmeister W.J., Howarth, R.J. 1998. Strontium isotope profiles across K-T boundary sequences in Denmark and Antarctica. *Earth and Planetary Science Letters*, 160, 179-192.
- McLean, D. M., 1978. A terminal Mesozoic "greenhouse": lessons from the past. *Science*, 201, 401-406.
- McLean, D. M., 1991. Impact Winter in the Global K/T Extinctions: No Definitive Evidences. In: Levine, J.S. (ed) *Global Biomass Burning: Atmospheric, Climatic, and Biospheric Implications*, 569 pp., MIT Press, chapter 6 0, p. 493-508.
- McLennan, S. C., 1989. Rare Earth in Sedimentary Rocks: Influence of Provenance and Sedimentary Processes. In: Lipin, B. R. and McKay, G. A., Series Editor: Ribbe, P. H., *Reviews in Mineralogy*, v. 21, Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Element, p. 169-225.
- Menor, E.A. & Amaral, A.J. R. 1979. O comportamento mineralógico da sedimentação fosfática na Bacia Sedimentar Costeira Pernambuco-Paraíba. In: SBG, Simpósio de Geologia do Nordeste, 9, Natal, *Boletim de Resumos*, 7, 271-282.
- Menor, E. A., Sial, A. N., Ferreira, V. P., Boujo, A., 1999. Carbon- and Oxygen-Isotopic Behavior of Carbonate Rocks of the Phosphatic Gramame Formation, Pernambuco-Paraíba Coastal Basin, Northeastern Brazil. *International Geology Review*, 41, 593-606.
- Michard A., Albarède F., Michard G., Minster J.F., Charlou J.L. 1983. Rare earth elements and uranium in high temperature solutions from the East Pacific Rise hydrothermal vent fields (13°N). *Nature*, 303, 795-797.
- Molina, E., Alegret, L., Arenillas, I., Arz, J. A., Gallala, N., Grajales-Nishimura, J. M., Murillo-Muñetón, G. and Zaghib-Turki, D. 2009. The Global Boundary Stratotype Section and Point for the base of the Danian Stage (Paleocene, Paleogene, "Tertiary", Cenozoic): auxiliary sections and correlation. *Episodes. Journal of International Geoscience*, 32, 84-94.
- Morais, D.M. F., Barbosa, J.A., Vila Nova, F., Neumann, V.H., Lima Filho, M.F. 2005. Evidências de neotectonismo na Bacia da Paraíba (Sub-bacia Olinda), NE do Brasil In: Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos-SNET, 10. Curitiba, *Boletim de Resumos*, 51- 53.
- Muniz, G. C. B. 1993. *Novos moluscos da Formação Gramame, Cretáceo Superior dos*

Estados da Paraíba e de Pernambuco, Nordeste do Brasil. Departamento de Geologia, Universidade Federal de Pernambuco. Publicação Especial 1, 202 p.

Nascimento-Silva, M.V, Sial, A.N., Ferreira, V.P., Neumann, V.H.M., Barbosa, A., Pimentel, M.M. and 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*, d.o.i. 10.1016/j.jsames.2011.02.014.

Neumann, V.H., Barbosa, J.A., Nascimento-Silva, M.V., Sial, A.N., Lima-Filho, M.L., 2009. Sedimentary development and isotope analysis of deposists at the Cretaceous/Paleogene transition in the Paraíba Basin, NE Brazil. *Poland, Geologos*, 2, 103-113.

Nothdurft L. D., Webb G.E., Kamber B.S. 2004. Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin, Western Australia: Confirmation of a seawater REE proxy in ancient limestones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 263-283.

Ogorelec, B., Dolenec, T., Drobne, K. 2007. Cretaceous-Tertiary boundary problem on shallow carbonate platform: Carbon and oxygen excursions, biota and microfacies at the K/T boundary sections Dolenja Vas and Sopada in SW Slovenia, Adria CP. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 255, 64-76.

Piper D.Z. 1974. Rare earth elements in the sedimentary cycle: summary. *Chemical Geology*, 14, 285-304.

Pope, K.O. 2002. Impact dust not the cause of the cretaceous-tertiary mass extinction. *Geology*, 2, 99-102.

Renne, P. R., Black, Michael T., Zichao, Z., Richards, M. A., Basu, A. R., 1995. Synchrony and causal relations between Permian-Triassic boundary crises and Siberian flood Volcanism. *Science*, 269,1413-1416.

Rodríguez – Tovar F., Martínez-Ruiz F., Bernasconi S. M. 2004. Carbon isotope evidence for the timing ofthe Cretaceous Palaeogene macrobenthic colonisation at the Agost section (southeast Spain). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 203, 65 – 72

Roos-Barracclough, F., Martinez-Cortizas, A., Garcia-Rodeja, E., Shotyk, W., 2002. A 14500 year record of the accumulation of atmospheric mercury in peat: volcanic

- signals, anthropogenic influences and a correlation to bromine accumulation. *Earth Planetary Science Letters*, 202, 435–451.
- Royer, D. L., Berner, R. A., Montañez, I. P., Tabor, N. J., Beerling, D. J., 2004, "CO₂ as a primary driver of Phanerozoic climate". *Geological Society of America Today*, 14, p. 4-10.
- Saltzman, M.R. 2002. Carbon isotope ($\delta^{13}\text{C}$) stratigraphy across the Silurian-Devonian transition in North América: evidence for a perturbation of the global carbon cycle. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 187, 83-100.
- Sawlowicz, Z., 1993. Iridium and other platinum-group elements as geochemical markers in sedimentary environments. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 104, 253-270.
- Scasso, R., Concheyro, A., Kiessling, W., Aberhan, M., Hecht, L., Medina, F., Tagle, R., 2005. A tsunami deposit at the Cretaceous/Paleogene boundary in the Neuquén Basin of Argentina. *Cretaceous Research*, 26, 283-297.
- Sheth, H. C., 2005b. Were the Deccan flood basalts derived in part from ancient oceanic crust within the Indian continental lithosphere? *Gondwana Research*, 8, 109-127.
- Sial, A. N., Gaucher, C., Silva Filho, M. A., Ferreira, V. P., Pimentel, M. M. Lacerda, L. D. Silva Filho, E., Cezário, W. 2010. C-, Sr-isotope and Hg chemostratigraphy of Neoproterozoic cap carbonates of the Sergipano Belt, Northeastern Brazil. *Precambrian Research*, 182, 351-372.
- Sial, A. N., Long, L., Pessoa, D.A.R e Kawashita, K., 1981. Potassium-Argon Ages and Strontium Isotope Geochemistry of Mesozoic and Tertiary Basaltic Rocks, Northeastern Brazil. *Academia Brasileira de Ciências*, 53, 115-121.
- Smit, J. 1982. Extinction and evolution of planktonic foraminifera after a major impact at the Cretaceous/Tertiary boundary. *Geological Society of America Special Paper*, 190, p. 329-352.
- Smit, J., 1999. The global stratigraphy of the Cretaceous-Tertiary boundary impact ejecta. *Annual Reviews Earth and Planetary Sciences*, 27, 75–113.
- Speijer, R.P. & Van der Zwaan, G.J. 1994. Extinction and recovery patterns in benthic foraminiferal paleocommunities across the Cretaceous/Paleogene and Paleocene/Eocene boundaries. *Geologica Ultraiectina*, 124, 19-64.

- Sellwood, B.D. 1986. Shallow marine carbonate environments. In: H.G. Reading (ed), *Sedimentary environments and facies*. Blackwell Scientific Publication, Oxford, 615p.
- Souza, E. M. 1998. Levantamento radiométrico das unidades estratigráficas da Bacia Paraíba. Dissertação de Mestrado, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco. 152 p.
- Souza, E.M., Lima Filho, M., Neumann, V.H., Villar, H.P. 2002. Espectrometria gama e estratigrafia do horizonte fosfático (Formação Itamaracá) na Bacia da Paraíba, Paulista – PE. *Estudos Geológicos*, 12, 13-23.
- Souza, E.M. 2006. Estratigrafia da seqüência clástica inferior (andares Coniaciano-Maastrichtiano Inferior) da Bacia da Paraíba, e suas implicações paleogeográficas. Tese de Doutorado, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, 350p.
- Stanley, S. M. and Hardie, L. A., 1999. Hypercalcification: Paleontology links plate tectonics and geochemistry to sedimentology. *GSA Today*, 9, 1-7.
- Stinnesbeck, W. Schulte, P., Lindenmaier, F, Adatte, T., Affolter, M., Schilli, L., Keller, G., Stueben, D., Berner, Z., Kramar, U., Burns, S., Lopez-Oliva, J. G., 2001. Late Maastrichtian age of spherule deposits in the northeastern Mexico: Implications for Chicxulub scenario. *Canadian Journal Earth Science*, 38, 229-238.
- Stinnesbeck, W. & Keller, G. 1996. Environmental changes across the Cretaceous-Tertiary Boundary in Northeastern Brazil. In: N. MacLeod & G. Keller (eds), *Cretaceous-Tertiary mass extinctions: biotic and environmental changes*. W.W. Norton & Company, New York, 575 pp.
- Stinnesbeck, W. 1989. Fauna y microflora en el limitem Cretácico-Terciário en el Estado de Pernambuco, Noreste de Brasil. In: Simposios sobre el Cretácico del América Latina, Parte A: Eventos y registro sedimentario, Buenos Aires, *Boletim de Resumos*, 215-230.
- Stewart, S. A. and Allen, J. P., 2002. A 20-km-diameter multi-ringed impact structure in the North Sea. *Nature*, 418, 520-523.
- Toutain, J. and Meyer, G., 1989. Iridium-bearing sublimates at the hot-spot volcano (Piton de la Fournaise, Indian Ocean). *Geophysical Research Letters*, 16, 1391-1394.

- Tucker, M.E. 1990a. Geological background to carbonate sedimentation. In: M.E. Tucker & V.P. Wright (eds.), *Carbonate Sedimentology*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 482p.
- Wignall, P.B., 2001. Large igneous provinces and mass extinctions. *Earth Science Reviews*, 53, 1–33.
- Westphal, Hildegard, 2006. Limestone-marl alternations as environmental archives and the role of early diagenesis: a critical review. *International Journal of Earth Sciences*, 95, 947-961.
- Wilde, P., Quinby-Hunt, M. S., Erdtmann, B., 1996. The whole-rock cerium anomaly: a potential indicator of eustatic sea-level changes in shales of the anoxic facies. *Sedimentary Geology*, 101, 43-53.
- Wright, V.P. & Burchette, T.P. 1998. Carbonate ramps: an introduction. In: V.P. Wright & T.P. Burchette (eds.), *Carbonate Ramps*, Geological Society Special Publication. London, 149p.
- Zhuravlev, A. Y. and Wood, R., 2009. Controls on carbonate skeletal mineralogy: Global CO₂ evolution and mass extinctions. *Geology*, 37, 1123-1126.
- Zoller, W.H.; Parrington, J. R.; Phelan Kotra, J. M. 1983. Iridium enrichment in airborne particles from Kilauea Volcano. *Science*, 222, 1118-1121.