



*Universidade de Brasília*

*Instituto de Geociências*

*Programa de Pós-Graduação em Geologia*

***DETERMINAÇÃO DE MUDANÇAS  
PALEOAMBIENTAIS NO CRETÁCEO DA BACIA  
POTIGUAR (NE-BRASIL) COM BASE EM  
PROXIES GEOQUÍMICOS***

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: GEOQUÍMICA

**TESE de DOUTORADO**

M.Sc. CHRISTIAN GIANFRANCO VALDIVIA RODRÍGUEZ

Engenheiro Químico

Mat: 15/0169060

Orientador: Prof. Dr. Geraldo Resende Boaventura

Coorientador: Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez

Brasília - Distrito Federal

**2020**



*Universidade de Brasília*

*Instituto de Geociências*

*Programa de Pós-Graduação em Geologia*

*M.Sc. CHRISTIAN GIANFRANCO VALDIVIA RODRÍGUEZ*

***DETERMINAÇÃO DE MUDANÇAS PALEOAMBIENTAIS NO  
CRETÁCEO DA BACIA POTIGUAR (NE-BRASIL) COM BASE  
EM PROXIES GEOQUÍMICOS***

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Geologia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do titular de Doutor em Geologia.

**Orientador:** Prof. Dr. Geraldo Resende Boaventura

**Co-orientador:** Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez

**Data da Defesa:** 14/02/2020

**Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Geraldo Resende Boaventura (UnB – Presidente)

Prof. Dr. Antônio Fernando de Souza Queiroz (UFBA)

Prof. Dr. Rodolfo Dino (UERJ)

Prof. Dra. Edi Mendes Guimarães (IG/UnB)

Prof. Dr. Carlos Emanuel de Souza Cruz (IG/UnB – Suplente)

Brasília - Distrito Federal

**2020**



*Universidade de Brasília*  
*Instituto de Geociências*  
*Programa de Pós-Graduação em Geologia*

*M.Sc. CHRISTIAN GIANFRANCO VALDIVIA RODRÍGUEZ*

***DETERMINAÇÃO DE MUDANÇAS PALEOAMBIENTAIS NO  
CRETÁCEO DA BACIA POTIGUAR (NE-BRASIL) COM BASE EM  
PROXIES GEOQUÍMICOS***

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Geologia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do titular de Doutor em Geologia.

**Aprovada em:** 14/02/2020

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Geraldo Resende Boaventura  
(UnB – Presidente)

---

Prof. Dr. Antônio Fernando de Souza Queiroz  
(UFBA – Titular Externo)

---

Prof. Dr. Rodolfo Dino  
(UERJ – Titular Externo)

---

Prof. Dra. Edi Mendes Guimarães  
(UnB – Titular Interno)

Brasília - Distrito Federal

**2020**



***Para Dennin, meu grande  
amigo, sem quem eu não  
teria conseguido chegar  
aqui e continuar sonhando***

...



## AGRADECIMENTOS

Inicialmente à Universidade de Brasília/ Instituto de Geociências, através do Programa de Pós-Graduação em Geologia, pela grande oportunidade e estudos proporcionados, aos professores pela dedicação, empenho e profissionalismo apresentados na condução das disciplinas do programa.

Ao professor e orientador Dr. Geraldo Resende Boaventura, pela paciência, incentivo, disponibilidade e apoio que sempre demonstrou, agradeço por todos os momentos em que compartilhamos experiências profissionais e de vida.

Aos professores e amigos, Dr. Dermeval Aparecido Do Carmo e Dr. Paulo A. Ziani Suarez, pela sua disponibilidade, eterno incentivo, disponibilidade e pelo grande apoio na elaboração deste trabalho.

Aos professores Dr. Martino Giorgioni, Dra. Lucieth Vieira, e Prof. Dra. Jianfang Hu pela ajuda, avaliação e crítica durante o doutorado.

Aos professores da banca pela disposição em avaliar e contribuir neste trabalho.

Ao Laboratório de Materiais e Combustíveis do Instituto de Química e Laboratório de Micropaleontologia do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília, assim como ao Laboratório de Geoquímica Orgânica do Instituto de Geoquímica na Academia Chinesa de Ciências em Guangzhou (China), pela utilização das instalações no auxílio nos procedimentos laboratoriais e suporte durante as análises das amostras.

As diversas instituições que auxiliaram no desenvolvimento desta pesquisa. Agradeço a CAPES (Projeto IODP), CNPq pelo financiamento deste trabalho, por meio do programa de incentivo a qualificação, proporcionando tempo para me dedicar aos estudos.

Aos amigos, Lívia Rodrigues, Caio Gurgel, Evelyn Sanchez Bizan, Amanda Moreira, Guilherme Caixeta e Vitoria Barbosa Rodrigues, pela amizade, dedicação, e colegas que de uma forma direta ou indireta, contribuíram, ou auxiliaram na elaboração do presente estudo, pela paciência, atenção e força que prestaram em momentos difíceis.

De modo especial, aos meus pais, Elias e Grace, irmãos e parentes que foram a base da minha educação e princípios, gratidão pela por toda a dedicação que está diretamente ligada ao meu crescimento pessoal e profissional. A Edgar, pelo carinho, companheirismo, incentivo e apoio incondicional nessa etapa da minha vida. A todos vocês todo a minha gratidão, meu amor e carinho.

Por fim, quero demonstrar o meu agradecimento, a todos aqueles que, de um modo ou de outro, tornaram possível a realização desta tese.



## RESUMO

As primeiras incursões marinhas são registradas na bacia Potiguar, em amostras da Formação Alagamar, representados por tratos de sistemas transgressivos. O ambiente gerado é transicional entre lacustre e marinho, onde há evidências bioestratigráficas e litoestratigráficas, encontradas em depósitos coevos como as bacias de Araripe, Sergipe, Mirandiba, Jatobá e Recôncavo/Tucano.

O estudo geoquímico de amostras de quatro furos de sondagem na bacia, inicialmente indicam uma mistura de no aporte de material detrítico e autigênico (com proporções de  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  entre 0,7083 e 0,7192). Análise de difratometria de raios-X e valores negativos de  $\delta^{18}\text{O}$  indicam uma diagênese leve com presença de material alóctone.

Alternância de temperatura e evaporação prolongada são indicados por alto teor de carbonatos e minerais como gipsita e dolomita, contribuindo na deposição de matéria orgânica. Aporte de matéria orgânica enriquecida em  $^{13}\text{C}$  (excursões positivas de  $\delta^{13}\text{C}$ ), sugerem alta produtividade biogênica, interpretado como um rápido soterramento e posterior acumulação, sendo esse influenciado pelas mudanças na litologia durante a sedimentação, sob condições anóxicas. As trocas na litologia são observados facilmente pelos altos valores de COT e  $\delta^{13}\text{C}$  ao serem correlacionados com biomarcadores.

Dentro do estudo geoquímico orgânico, os biomarcadores têm sido uma ferramenta muito útil, indicando como maior exatidão eventos de incursões marinhas, ambientes de deposição, fonte da matéria orgânica e condições redox e de salinidade.

Uma mistura de querogênio entre Tipo I e Tipo III é encontrada nas amostras, indicada por *n*-alcanos e isoprenóides regulares, sendo estas amostras avaliadas como termicamente imaturas ou com uma maturidade muito baixa. As diferenças na composição de *n*-alcanos indicam uma fonte intermitente de matéria orgânica entre terrestre e aquática, assim como a composição de esteranos regulares, esteranos  $\text{C}_{30}$  e hopanóides ( $\text{C}_{28-35}$ ) evidenciam uma mistura de fonte de algas, fonte microbiana, e plantas superiores.

O ambiente lagunar é interpretado pelo alto teor de TOC (valor máximo de 24.4%), em um sistema de alta energia o que favoreceu o rápido soterramento, em condições anóxicas (verificado pela baixa proporção de P/F) e pelos altos índices de gamacerano. Alta salinidade,



baixa maturidade e fortes condições redox são indicados por proporções elevadas de  $P/nC_{18}$  e  $F/nC_{17}$ , o que favorece ainda mais nas condições de anoxia.

A detecção de altas concentrações de 24-propil-colestanos e presença de dinosteranos indicam frequentes incursões marinhas, verificadas especificamente nas Camadas Ponta de Tubarão, o que certamente levaram no incremento de produtividade primária, excelente preservação e posterior acumulação de matéria orgânica na Formação Alagamar.

**Palavras-chave:** geoquímica orgânica; geoquímica isotópica; biomarcadores; incursão marinha; ambiente lagunar; Formação Alagamar; Bacia Potiguar; Cretáceo Inferior.



## ABSTRACT

The first marine incursions are recorded in the Potiguar basin, in samples from the Alagamar Formation, represented by transgressive tract systems. The generated environment is transitional between lake and marine, where there are biostratigraphic and lithostratigraphic evidences, found in coeval deposits such as Araripe and Parnaíba basins.

The geochemical study of samples from four coreholes in the basin initially indicated a mixture of the amount of detrital and authigenic material (with  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios between 0.7083 and 0.7192). X-ray diffractometry analysis and negative values of  $\delta^{18}\text{O}$  indicate low diagenesis with allogenic material present, where the admixture have no influence over the isotopic composition

Temperature alternation and prolonged evaporation are indicated by high carbonate and mineral content such as gypsum and dolomite, contributing to the deposition of organic matter. Supply of organic matter enriched in  $^{13}\text{C}$  (positive excursions of  $\delta^{13}\text{C}$ ), suggest high biogenic productivity, interpreted as a quick burial and later accumulation, which is influenced by changes in lithology during sedimentation under anoxic conditions. Those changes in the lithology are easily observed by high TOC and  $\delta^{13}\text{C}$  values when correlated with biomarkers.

Within the organic geochemical study, biomarkers have been a very useful tool, indicating with high accuracy a marine incursion events, deposition environments, source of organic matter and redox and salinity conditions.

A mixture of Type I to Type III kerogen is found in the samples, indicated by regular *n*-alkanes and isoprenoids, which are evaluated as thermally immature or with very low maturity. Differences in *n*-alkane composition indicate an intermittent source of terrestrial to aquatic organic matter, as well as the composition of regular steranes,  $\text{C}_{30}$  steranes and hopanoids ( $\text{C}_{28-35}$ ) show a mixture of algal source, microbial source, and land plants.

A lagoonal environment is interpreted by the high TOC content (maximum value of 24.4%) in a high energy system, enhancing a rapid burial under anoxic conditions (verified by the low Pr/Ph ratio) and the high gammacerane indices. High salinity, low maturity and strong redox conditions is indicated by high proportions of Ph/*n*C<sub>18</sub> and Pr/*n*C<sub>17</sub>, further favoring anoxic conditions.





The detection of high concentrations of 24-propyl-cholestanes and the presence of dinosteranes indicate frequent marine incursions, specifically observed in the Ponta de Tubarão beds, which certainly led to the increase of primary productivity, excellent preservation and subsequent accumulation of organic matter in the Alagamar Formation.

**Keywords:** organic geochemistry; isotopic geochemistry; biomarkers; seawater incursion; lagoonal environment; Alagamar Formation; Potiguar basin; Lower Cretaceous.



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1. OBJETIVOS	1
1.1.1. OBJETIVOS GERAIS	1
1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
<b>2. FUNDAMENTO TEORICO</b>	<b>2</b>
2.1. GEOQUIMICA ORGÂNICA	2
2.1.1. Carbono Orgânico Total (COT)	2
2.1.2. Querogênio e Betume	4
2.1.3. Evolução e Maturação da matéria orgânica sedimentada	5
2.1.4. Diagrama de Van Krevelen	7
2.1.5. Fósseis moleculares (biomarcadores)	9
2.2. GEOQUÍMICA ISOTÓPICA	17
2.2.1. FRACIONAMENTO ISOTÓPICO	18
2.2.2. PADRÕES	19
2.2.3. ISÓTOPO ESTÁVEL DE CARBONO ( $\delta^{13}\text{C}$ )	20
2.2.4. ISÓTOPO ESTÁVEL DE OXIGÊNIO ( $\delta^{18}\text{O}$ )	23
2.2.5. ISÓTOPO DE ESTRÔNCIO ( $\delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ )	25
<b>3. AREA DE ESTUDO</b>	<b>28</b>
3.1. BACIA POTIGUAR	28
3.1.1. Localização	28
3.1.2. Arcabouço estrutural e evolução tectono-sedimentar	29
3.1.3. Formação Alagamar	33
<b>4. METODOLOGIA</b>	<b>37</b>
4.1. COLETA E TOMBAMENTO DAS AMOSTRAS	37
4.2. ANÁLISE SEDIMENTAR DE LITOFACEIS	38
4.3. ARGILOMINERAIS	39
4.4. ANÁLISE DE TOC E CARBONATOS	39
4.5. ANÁLISE DE $\delta^{13}\text{C}$ E $\delta^{18}\text{O}$	40
4.6. ANÁLISE $\delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	41
4.7. ANÁLISE DE $\delta^{13}\text{C}$ DA FRAÇÃO ORGÂNICA	42
4.8. PIROLISE ROCK-EVAL	42
4.9. BIOMARCADORES	43
<b>5. ORGANIC GEOCHEMISTRY CHARACTERIZATION AND DEPOSITIONAL INTERPRETATION OF THE LOWER CRETACEOUS ALAGAMAR FORMATION, POTIGUAR BASIN, NE BRAZIL</b>	<b>45</b>
5.1. INTRODUCTION	45
5.2. GEOLOGICAL SETTINGS AND SAMPLE DESCRIPTION	46
5.3. EXPERIMENTAL	48
5.3.1. Total Organic Carbon (TOC)	48
5.3.2. Pyrolysis analysis	49
5.3.3. Biomarker analysis	49
5.4. RESULTS	50
5.4.1. Bulk geochemical data	50
5.4.2. n-alkanes	51
5.4.3. Regular isoprenoids	52



---

5.4.4.	<i>Steranes</i> .....	52
5.4.5.	<i>Hopanes</i> .....	53
5.4.6.	<i>Phenanthrenes</i> .....	54
5.5.	DISCUSSION .....	56
5.5.1.	<i>Maturity assessment</i> .....	56
5.5.2.	<i>Sources of organic matter</i> .....	58
5.5.3.	<i>Paleoenvironmental changes at deposition</i> .....	63
5.5.4.	<i>Incursion events</i> .....	64
5.6.	CONCLUSIONS .....	68
5.7.	ACKNOWLEDGEMENTS .....	68
5.8.	REFERENCES.....	69
<b>6.</b>	<b>PALEOENVIRONMENTAL DEPOSITION SIGNIFICANCE OF THE APTIAN LAGOONAL SEDIMENTARY ROCKS IN THE ALAGAMAR FORMATION, POTIGUAR BASIN (NE-BRAZIL): AN INTERPRETATION OF CARBON, OXYGEN AND STRONTIUM ISOTOPE COMPOSITIONS .....</b>	<b>ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.</b>
6.1.	INTRODUCTION .....	89
6.2.	GEOLOGICAL AND STRATIGRAPHY SETTINGS.....	91
6.3.	METHODOLOGY .....	92
6.3.1.	<i>X-Ray diffraction</i> .....	92
6.3.2.	<i>Total Organic Carbon and carbonate content</i> .....	92
6.3.3.	<i>Stable Isotopes</i> .....	92
6.4.	RESULTS .....	94
6.4.1.	<i>Bulk analysis data</i> .....	94
6.4.2.	<i>Isotopic variations</i> .....	95
6.4.3.	<i>Mineral composition</i> .....	97
6.5.	DISCUSSION.....	97
6.5.1.	<i>Influence of diagenesis and carbonate reworking</i> .....	97
6.5.2.	<i>Bulk data interpretation</i> .....	98
6.5.3.	<i>Oxygen isotope composition</i> .....	99
6.5.4.	<i>Carbon isotope composition</i> .....	103
6.5.5.	<i>Strontium signature</i> .....	105
6.6.	CONCLUSIONS.....	107
6.7.	ACKNOWLEDGEMENTS .....	108
6.8.	REFERENCES .....	108
<b>7.</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>127</b>
<b>8.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>127</b>
<b>9.</b>	<b>ANEXOS .....</b>	<b>141</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fases de maturação da matéria orgânica (adaptado de Tissot & Welte, 1984).	6
Figura 2. Diagrama de "Van Krevelen" original (H/C vs. O/C), publicado em 1950 (Van Krevelen, 1984).	7
Figura 3. Etapas na evolução geotérmica e tipos de querogênio (modificado por Tissot & Welte, 1984; e adaptado de Van Krevelen, 1950)	8
Figura 4. Árvore filogenética com ocorrências de biomarcadores encontrados para alguns grupos taxonômicos. As ramificações e a sua ordem são baseados em SSR rRNA de Canfield & Raiswell, 1999 e Shen <i>et al.</i> , 2001.	10
Figura 5. Cadeia de hidrocarboneto hexadecano, representando aos <i>n</i> -Alcanos.	11
Figura 6. Cadeia de hidrocarboneto ramificado, representando alcanos acíclicos ramificados.	12
Figura 7. Hidrocarbonetos policíclicos alquilados. (a) alquil-ciclo pentanos, (b) alquil-ciclo hexanos.	12
Figura 8. Isoprenoides. (a) pristano (C <sub>19</sub> ) só difere do (b) fitano (C <sub>20</sub> ) e um carbono e das condições redox de diagênese. (c) esqualano (C <sub>30</sub> ). (d) botryococcano (C <sub>34</sub> ). (e) licopeno, o qual é precursor do (f) licopano (C <sub>39</sub> ).	13
Figura 9. Vários tipos de hopanoides, usados como indicadores de fonte de matéria orgânica, tipos de ambiente de deposição e inclusive para datação.	15
Figura 10. Esteróides. (a) esteranos e suas variações no C-24. (b) colestano. (c) 4-metil-esteranos e suas variações. (d) diasteranos. (e) dinosteranos.	16
Figura 11. Valores de $\delta^{13}\text{C}$ de importantes reservatórios de carbono (Hoefs, 2009).	20
Figura 12. Reações químicas envolvidas no sistema inorgânico do equilíbrio isotópico do carbono.	21
Figura 13. Histograma de valores de $\delta^{13}\text{C}$ para plantas C <sub>3</sub> e C <sub>4</sub> (adaptado de Cerling & Harris, 1999).	22
Figura 14. Valores de $\delta^{18}\text{O}$ de importantes reservatórios de oxigênio (Hoefs, 2009).	24
Figura 15. Fracionamento de isótopos de oxigênio entre o carbono inorgânico dissolvido e água (DIC-H <sub>2</sub> O) em função do pH, medido a três diferentes temperaturas (modificado de Beck <i>et al.</i> , 2005)	25
Figura 16. Variação da relação $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dos oceanos durante o Fanerozoico (Peterman <i>et al.</i> , 1970)	27
Figura 17. Localização da Bacia Potiguar na margem equatorial brasileira (Bertani <i>et al.</i> , 1990).	28
Figura 18. Mapa da situação dos principais grábens e falhamentos na bacia Potiguar (Angelim <i>et al.</i> , 2006)	29
Figura 19. Mapa do arcabouço estrutural da Bacia Potiguar com as perfurações feitas por PETROBRAS e usadas no presente estudo (modificado de Bertani <i>et al.</i> , 1991 e PETROBRAS)	30
Figura 20. Estágio inicial de formação do oceano Atlântico Sul durante o Cretáceo (Scotese and Wright, 2018). a) estágio durante o Aptiano (120 Ma). b) estágio durante o Albiano (108 Ma)	31
Figura 21. Carta estratigráfica da Bacia Potiguar (Pessoa Neto <i>et al.</i> , 2007).	32
Figura 22. Coluna estratigráfica apresentando a Formação Alagamar (Aptiano/Albiano inferior) (modificado de Araripe & Feijó, 1994)	34
Figura 23. Palinoestratigrafia do andar Alagoas na Bacia Potiguar. (baseado em Regali & Gonzaga, 1985; Arai <i>et al.</i> , 1989; Dino, 1992; Araripe & Feijó, 1994)	35



- Figura 24. Analisador de carbono orgânico total (L-TOC) junto à unidade de combustão de amostras solidas (SSM-5000A) onde foram analisadas as amostras do presente estudo com o intuito de obter o valor de COT. 40
- Figura 25. Esquema do funcionamento de um Espectrometria de Massa de Razão Isotópica. 41
- Figura 26. Map location of the Potiguar Basin, on the Borborema province where the Alagamar Formation deposited. The four drilling well sites are shown as • (adapted from PETROBRAS) and the four core lithostratigraphies. 48
- Figura 27. Chromatogram showing the distribution of C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub> steranes and its epimers ( $\alpha\alpha\alpha(20S+R)$  and  $\alpha\beta\beta(20S+R)$ ) steranes from Alagamar Formation, CE1 well, sample MP9633. 53
- Figura 28. Hopane and sterane representative gas chromatogram (m/z 191 and 217) for Alagamar Formation sample CE1-M9633. The figure shows the peaks of several hopanes, steranes and gammacerane. 54
- Figura 29. Phenanthrene index (MPI) (Radke, 1988, 1987; Radke et al., 1986, 1984, 1982; Radke and Welte, 1983) indicating a relationship between vitrinite reflectance and the hydrocarbon generation source-rocks and its kerogen type (Tissot and Welte, 1984). 57
- Figura 30. Plot displaying kerogen types based on HI vs. OI content and HI vs. T<sub>max</sub> from Alagamar Formation wells, in a modified van Krevelen diagram (Van Krevelen, 1984). Variations in types boundaries are interpreted from Tyson (1995). 59
- Figura 31. Difference of *n*-alkanes number carbon over the input source (Bray and Evans, 1961; Eglinton and Hamilton, 1963; Scalan and Smith, 1970). It also shows a difference in redox condition observing the height of pristane and phytane of both samples (Pr: pristane; Ph: phytane). (a) Terrigenous input; (b) aquatic input. 60
- Figura 32. Ternary diagram showing the relative abundance and distribution of C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> and C<sub>29</sub> sterane [cholest-5-en-3 $\beta$ -ol to ethylcholest-5-en-3 $\beta$ -ol] in the saturate fraction of rock sediments from Alagamar Formation. All samples were determined by gas chromatography/mass spectrometry (CGMS/MS) (m/z  $\rightarrow$  217) (adapted from Huang and Meinschein (1976) and Moldowan et al. (1985)). The diagram can be used to inferred through the sterane distribution the source–rock depositional environment, distinguish between marine, lacustrine and terrestrial environments, as the genetic input. 61
- Figura 33. Isoprenoid ratios (pristane/regular C<sub>17</sub> vs. phytane/regular C<sub>18</sub>) indicating the nature of organic matter, the depositional environment, redox conditions and maturation the environment and kerogen type (adapted from Peters et al. (1999)). 62
- Figura 34. Variation between gammacerane index and pristane/phytane (salinity stratification vs. redox) (Peters et al., 2005). Generally, the highest salinity, lower the Pr/Ph ratios, because the reduction of oxigen (even euxinic conditions) in depths waters (Sinninghe Damsté et al., 1995). The plot is according interpretation over source-rock depositional environment (Didyk et al., 1978) and environmente salinity classification (Wang et al., 2011). 64
- Figura 35. Depth variation vs C<sub>30</sub> steranes concentrations (24-*n*-propyl-Cholestane, 24-*iso*-propyl-Cholestane and dinosterane). C<sub>30</sub> steranes were detected in Cores RN5, RN9 and CE1 from Alagamar Formation. 66
- Figura 36. Cross-plot of 24-propyl-cholestanes vs biomarker parameters: (a, d) 24-*n*-propyl-cholestanes/24-*iso*-propyl-cholestanes vs Pr/Ph and TOC for Core RN5; (b, e) 24-*n*-propyl-cholestanes/24-*iso*-propyl-cholestanes vs Pr/Ph and TOC for Core RN9; (c, f) 24-*n*-propyl-cholestanes/24-*iso*-propyl-cholestanes vs Pr/Ph and TOC for Core CE1. (•) 24-*n*-propyl-cholestane; (●) 24-*iso*-propyl-cholestane. 67



- Figura 37. Location map of Potiguar basin, where are included the Alagamar Formation studied section sediments. On red are located the four site cores studied in this work. 91
- Figura 38. Sections from Potiguar basin, where is presented the studied core positions within the basin oriented at three different directions. A) Section NW to SE. B) Section S to N. C) Section NE to SW. These sections were adapted from Dino (1992). RN1, RN5, RN9 and CE1 cores are observed in blue where Alagamar formation is set. 93
- Figura 39. Stratigraphic section of the Alagamar Formation showing the total organic carbon (TOC), the carbonate content (IC), along carbon and oxygen isotopes curves for RN1 well. The biostratigraphy follows Do Carmo (1998). Biomarker's sterane proportions data is extracted from Rodriguez (2019), where  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  and  $C_{29}$  represents marine phytoplankton, lacustrine algae and terrestrial plants contribution (Huang and Meinschein, 1976; Waples, 1994). 100
- Figura 40. Stratigraphic section of the Alagamar Formation showing the total organic carbon (TOC), the carbonate content (IC), along carbon and oxygen isotopes curves for RN5 well. The biostratigraphy follows Do Carmo (1998). Biomarker's sterane proportions data is extracted from Rodriguez (2019), where  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  and  $C_{29}$  represents marine phytoplankton, lacustrine algae and terrestrial plants contribution (Huang and Meinschein, 1976; Waples, 1994). Additionally, the presence of 24-n-propyl-cholestanes indicates seawater incursions (Hu et al., 2015; Peters et al., 2005). 101
- Figura 41. Stratigraphic section of the Alagamar Formation showing the total organic carbon (TOC), the carbonate content (IC), along carbon and oxygen isotopes curves for RN9 well. The biostratigraphy follows Do Carmo (1998). Biomarker's sterane proportions data is extracted from Rodriguez (2019), where  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  and  $C_{29}$  represents marine phytoplankton, lacustrine algae and terrestrial plants contribution (Huang and Meinschein, 1976; Waples, 1994). Additionally, the presence of 24-n-propyl-cholestanes indicates seawater incursions (Hu et al., 2015; Peters et al., 2005). 102
- Figura 42. Stratigraphic section of the Alagamar Formation showing the total organic carbon (TOC), the carbonate content (IC), along carbon and oxygen isotopes curves for CE1 well. Also is shown carbon isotopes values from the organic fraction  $>250 \mu\text{m}$  and  $<100 \mu\text{m}$ . The biostratigraphy follows Do Carmo (1998). Biomarkers data is extracted from Rodriguez (2019). Biomarker's sterane proportions data is extracted from Rodriguez (2019), where  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  and  $C_{29}$  represents marine phytoplankton, lacustrine algae and terrestrial plants contribution (Huang and Meinschein, 1976; Waples, 1994). Additionally, the presence of 24-n-propyl-cholestanes indicates seawater incursions (Hu et al., 2015; Peters et al., 2005). 103
- Figura 43. Alagamar formation strontium signature. The samples show a differentiated composition for each core in at different depths and basin's position. For a better comparison between the samples, a Sr ratio for modern ocean and Sr ratio for weathering were drawn in the graphic (Davis et al., 2003). 106



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Carbono Orgânico Total (COT) e sua interpretação como potencial gerador de hidrocarbonetos segundo a sua porcentagem em sedimentos (Crain, 2000).....	3
Tabela 2. Tipos de querogênio e o potencial de geração de hidrocarbonetos (adaptado de Crain, 2000). .....	5
Tabela 3. Razões absolutas de padrões internacionais de alguns isótopos. (Hayes, 1983b) .....	19
Tabela 4. Biozonas da Formação Alagamar. (adaptado de Viviers & Regali, 1987; Dino, 1992).....	36
Tabela 5. Parâmetros principais de biomarcadores e composições isotópicas de carbono da matéria orgânica da Formação Alagamar, bacia de Potiguar (adaptado de Santos Neto & Hayes, 1999) .....	37
Tabela 6. Amostras pertencentes ao poço RN1, RN5, RN9 e CE1 (125 amostras total), com o tombamento e profundidade correspondente. ....	38
Tabela 7. Bulk data and n-alkanes biomarker ratios from Alagamar Formation (Lower Cretaceous) sediments.....	51
Tabela 8. The sterane and hopane biomarker ratios from Alagamar Formation (Lower Cretaceous) sediments.....	55
Tabela 9. Relative proportions of n-alkanes from Alagamar Formations Samples. The values are given as an average value.....	58
Tabela 10. Geochemical bulk of Alagamar Formation studied wells, for total organic carbon (TOC) and carbonate content (IC). ....	94
Tabela 11. Carbon, oxygen and strontium isotope values for calciferous samples of RN1 and RN5 wells from Alagamar Formation. Organic fraction carbon isotope values are shown in a fraction higher than 250 $\mu\text{m}$ . ....	95
Tabela 12. Carbon, oxygen and strontium isotope values for calciferous samples of CE1 and RN9 wells from Alagamar Formation. Organic fraction carbon isotopes are shown divided into two fractions: below 100 $\mu\text{m}$ and more than 250 $\mu\text{m}$ .....	96
Tabela 13. Mineral composition based on XRD analysis from Alagamar Formation, CE1 well. The mineral abbreviations are according to Whitney and Evans (2010), where Qz: Quartz, Cal: Calcite, Dol: Dolomite, Illite: Ilt, Gp: Gypsum, Py: Pyrite, Ab: Albite, Clc: Clinocllore, Mc: Microcline, Kln: Kaolinite, Mnt: Montmorillonite. ....	98



## **1. INTRODUÇÃO**

A Bacia Potiguar, tem registros das primeiras ingressões marinhas na margem continental equatorial do Brasil durante o estágio tectono-sedimentar golfo. A partir dessa região, existem estudos feitos em amostras cedidas pela Petrobrás, de sondagem na plataforma continental para investigações científicas, as quais permitiram um avanço significativo na compreensão das mudanças paleoclimáticas do Cretáceo e suas implicações para a paleoceanografia.

Nesse intuito, reconstruções geológicas e geoquímicas de sistemas deposicionais (e petrolíferos na maior parte) foram realizados na bacia (Bertani et al., 1990; Vasconcelos, 1995; Prinzhofer et al., 2010) obtendo valiosa informação, empregando métodos sofisticados como a cromatografia gasosa e correlacionando com informação isotópica com o propósito de obter interpretações diagenéticas e pós-diagenéticas (fonte de gás, maturidade de  $^{13}\text{C}$ , tipo de mistura da matéria orgânica, direção e distância da migração, biodegradação, etc.) do sistema geológico (Stahl, 1977; Sackett, 1978; Schoell, 1983).

Porém, existe a necessidade de serem analisadas amostras de perfurações mais profundas, a exemplo de amostras depositadas offshore, cujo objetivo primordial é correlacionar o registro paleoclimático obtido com os eventos locais e globais já conhecidos.

### **1.1. OBJETIVOS**

O presente projeto de pesquisa tem os seguintes objetivos:

#### **1.1.1. OBJETIVOS GERAIS**

Dois objetivos principais são indicados:

- Contribuir na avaliação da influência marinha durante o Aptiano com base no estudo de matéria orgânica e de fósseis moleculares (biomarcadores), junto com isótopos de carbono, oxigênio e estrôncio;
- Integrar os dados gerados com as ferramentas geoquímicas com os dados previamente levantados a respeito da litoestratigrafia e bioestratigrafia; para fazer uma comparação e gerar novas informações sobre o Cretáceo Inferior da plataforma continental na bacia Potiguar.





### 1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para ajudar no desenvolvimento dos objetivos gerais, seis objetivos específicos foram buscados:

- ✓ Caracterização de testemunhos em quatro locais da plataforma continental equatorial do Brasil, na área conhecida como bacia Potiguar;
- ✓ Avaliar a quantidade de carbono orgânico e carbonatos presentes nas amostras sedimentares em estudo;
- ✓ Analisar e determinar o conteúdo isotópico ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) das rochas sedimentares e extratos orgânicos;
- ✓ Extrair e analisar os fósseis moleculares contidos nas rochas sedimentares, visando à determinação do paleoambiente e fonte da matéria orgânica;
- ✓ Correlacionar os resultados dos fósseis moleculares levantados neste trabalho, com aqueles de Trindade *et al.* (1992), Mello (1991) e Penteadó (1995), bem como dados de microfósseis levantados por Do Carmo *et al.* (2013) e Dino (1992).

## 2. FUNDAMENTO TEÓRICO

### 2.1. GEOQUÍMICA ORGÂNICA

Os resultados analíticos de geoquímica orgânica constituem uma das etapas mais importantes para o conhecimento de sistemas deposicionais, petrofísica, geofísica e geotectônica, considerando da mesma forma o comportamento de sucessões sedimentares com o objetivo de utilizar e interpretar a história de soterramento, o timing de geração, quantidade de hidrocarbonetos gerados, a composição do petróleo, o tipo de querogênio, a eficiência de expulsão de hidrocarbonetos, bem como a obtenção de informações sobre as propriedades da fração orgânica e sua interação com a fração mineral (Demaison & Huizinga, 1991; Dow, 1977; Gonçalves *et al.*, 1997; Huc, 1990; Jones, 1987; Magoon & Dow, 2000; Menezes *et al.*, 2008; Penteadó & Behar, 2000; Penteadó & Trindade, 2004; Rudkiewicz *et al.*, 2000; Souto Filho *et al.*, 2000; Tissot & Welte, 1984; Waples, 1994).

#### 2.1.1. Carbono Orgânico Total (COT)

O carbono orgânico total está relacionado à quantidade de carbono de origem biogênico no solo ou em uma formação geológica (o qual está diretamente relacionado com a bio-



produtividade primária no ambiente de sedimentação), especificamente de uma rocha geradora (e/ou hospedeira) que pode ser estudado para fins de extração petrolífera, sendo o mínimo aproximado de 2%, que ajuda na redução da área de prospecção e nas estimativas de recursos (EIA, 2013).

A maior parte do carbono orgânico é gerada pela fixação fotossintética de carbono inorgânico a partir de CO<sub>2</sub> atmosférico por plantas terrestres e fitoplâncton marinho e a acumulação de carbono orgânico em sedimentos de superfície marinha é um parâmetro chave no controle de processos de mineralização e na troca de material entre o sedimento e a água do oceano (Antoine *et al.*, 1996; Behrenfeld & Falkowski, 1997; Berger *et al.*, 1989; Sarmiento & Gruber, 2002; Seiter *et al.*, 2004).

Uma rocha geradora é um sedimento de grão fino rico em matéria orgânica que poderia gerar petróleo bruto ou gás natural após a alteração térmica do querogênio na crosta terrestre. O óleo ou o gás poderiam então migrar da rocha fonte para sedimentos mais porosos e permeáveis, onde, em última instância, o petróleo ou o gás poderiam se acumular para fazer um reservatório comercial de petróleo ou gás (Crain, 2000).

Para uma rocha ser considerada uma rocha geradora deve ter sido exposta a temperaturas próximas de 100°C, denominando-se rocha geradora potencial (rocha imatura). Se a geração e a expulsão de petróleo ou de gás tiverem ocorrido, ela é denominada rocha geradora real (rocha madura) (Tab. 1).

**Tabela 1.** Carbono Orgânico Total (COT) e sua interpretação como potencial gerador de hidrocarbonetos segundo a sua porcentagem em sedimentos (Crain, 2000).

Potencial de Geração de Hidrocarbonetos	COT em Folhelhos (% em peso)	COT em carbonatos (% em peso)
Pobre	0,0 – 0,5	0,0 – 0,2
Razoável	0,5 – 1,0	0,2 – 0,5
Bom	1,0 – 2,0	0,5 – 1,0
Muito bom	2,0 – 5,0	1,0 – 2,0
Excelente	> 5,0	> 2,0

O carbono orgânico total (COT) é usado para avaliar a qualidade e origem da matéria orgânica contida nas rochas, inclusive avaliar a produtividade de reservatórios não convencionais (reservatórios que são tanto fontes quanto produtivos), e este é medido utilizando técnicas modernas de laboratório. Correlacionando valores de COT com dados de densidade podemos obter dados valiosos para reservatórios específicos, assim como a densidade de querogênio, volume de querogênio, qualidade de poços de gás etc. (Crain, 2000).



### 2.1.2. Querogênio e Betume

A matéria orgânica que pode ser encontrada em sedimentos é classificada como uma mistura de querogênio e betume. O querogênio é formado pela parte insolúvel da matéria orgânica (possui alto peso molecular) proveniente de rochas sedimentares que sofreram transformações químicas e biológicas por ações geológicas, constituído a partir da matéria em decomposição dos seres vivos (Tucker, 1988).

Denomina-se de betume a parte solúvel da matéria orgânica (solúvel em solventes orgânicos), e pode ser encontrado na rocha geradora assim como na rocha hospedeira onde pode ser achado e extraído (Tissot & Welte, 1984).

Em condições de alta temperatura e pressão, o querogênio começa a ter labilidade e tem como consequência um rearranjo na sua estrutura (*cracking*), eliminando passo a passo grupos funcionais e núcleos cíclicos, liberando assim moléculas de hidrocarbonetos menores (alifáticos e/o aromáticos), considerando-se o início da formação de petróleo (Tab. 2).

O querogênio é classificado em querogênio reativo e querogênio inerte. O querogênio reativo transforma-se em petróleo a altas temperaturas, e esse na sua vez se classifica em lábil –gerando petróleo cru entre 100 e 150°C–, e o refratário –produzindo diretamente gás natural entre 150 e 200°C. O querogênio inerte transforma-se até estruturas de grafite e não gera petróleo.

No querogênio pode ser encontrada uma grande variedade de fósseis moleculares, onde pode ser avaliada pela sua abundância e importância relativa (Chosson *et al.*, 1991). Essa matéria orgânica (querogênio e betume) pode ser medida quantitativamente através do teor de carbono orgânico total (COT) e junto com outros proxies pode-se ter uma ideia do potencial gerador e/ou grau de maturidade da matéria orgânica. Para sedimentos superficiais marinhos, o teor médio de COT é de 0,5% no oceano profundo e 2,0% ao longo das margens orientais (Seiter *et al.*, 2004). (Tab. 1).



**Tabela 2.** Tipos de querogênio e o potencial de geração de hidrocarbonetos (adaptado de Crain, 2000).

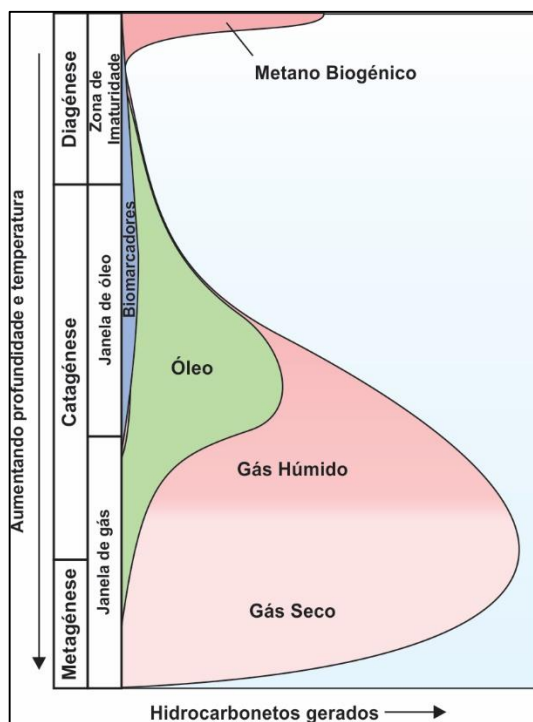
Ambiente de Deposição	Origem	Forma do querogênio (Grupo de macerais)	Tipo de Querogênio	Potencial Gerador
Lacustre	Algas (plâncton)	Alginita	I	Óleo
Aquático	Restos de algas e/ou plâncton sem estrutura	Fluorescente/Amorfo	I/II	Óleo
		Exinita	II	Óleo/Condensado
	Resinita			
	Liptinita			
	Suberinita			
	Esporinita			
Esporos e pólen, cutícula de folhas e plantas herbáceas	Cutinita			
Terrestre	Fragmentos de plantas fibrosas e lenhosas e matéria húmica coloidal sem estrutura	Sem fluorescência/amorfo	III	Gás >> óleo Só gás
		Vitrinita		
	Restos oxidados de M.O. sem estrutura	Inertinita	IV	Grafite

### 2.1.3. Evolução e Maturação da matéria orgânica sedimentada

A maturidade térmica descreve a extensão das reações movidas pelo calor que convertem a matéria orgânica sedimentar em petróleo e, finalmente, em gás e grafite (Peters et al., 2005). A matéria orgânica, segundo o grau de maturação, é classificada como imatura, madura e senil.

Na gênese e durante evolução do querogênio e do óleo (maturação térmica), a matéria orgânica passa por três estágios evolutivos (Van Krevelen, 1984) (Fig. 1):

- A. Diagênese, estágio da atividade microbiológica ocorrendo a baixa profundidade e levando do material bio-orgânico ao querogênio. Durante essa fase a maior parte dos grupos funcionais são eliminados e as ligações heteroatômicas são quebradas e principalmente água e dióxido de carbono são liberados. As rochas de origem nessa fase são chamadas de imaturas.



**Figura 1.** Fases de maturação da matéria orgânica (adaptado de Tissot & Welte, 1984).

- B. Catagéneze, estágio das conversões geoquímicas durante a deposição dos sedimentos. Nessa fase, enquanto ocorre um aumento da profundidade verifica-se um aumento gradual da temperatura, conseqüentemente, a degradação térmica do querogênio que é responsável pela geração de petróleo e gás. A partir da macromolécula de querogênio são eliminadas principalmente cadeias laterais de hidrocarbonetos e estruturas alicíclicas.
- C. Metagéneze, estágio de reações geotérmicas em grande profundidade e temperaturas relativamente altas. Nessa fase, ocorrem principalmente o rearranjo de anéis aromáticos e folhas de aglomerados. Somente são formados gases secos, principalmente metano. Todos os tipos de querogênio se desenvolvem, parcial ou totalmente ao longo desses estágios.

Para estimar e avaliar a maturidade da matéria orgânica, métodos geoquímicos são usados como parâmetros de maturidade térmica, tais como pirólise Rock-Eval, distribuição de tipos de compostos orgânicos, refletância de Vitrinita ( $R_0$ ), índice de alteração térmica (IAT) que é relacionado a palinomorfos, além de vários índices de biomarcadores como índice de fenantrenos (MPI), terpanos e hopanos, assim como parâmetros de preferência de carbono (CPI) (Peters et al., 2005), e parâmetros mineralógicos.

A refletância da Vitrinita ( $R_0$ ) é usada como indicador do nível de maturidade da matéria orgânica. Os valores de  $R_0$  entre 0,60 – 0,78 indica que a matéria orgânica é propensa a liberar

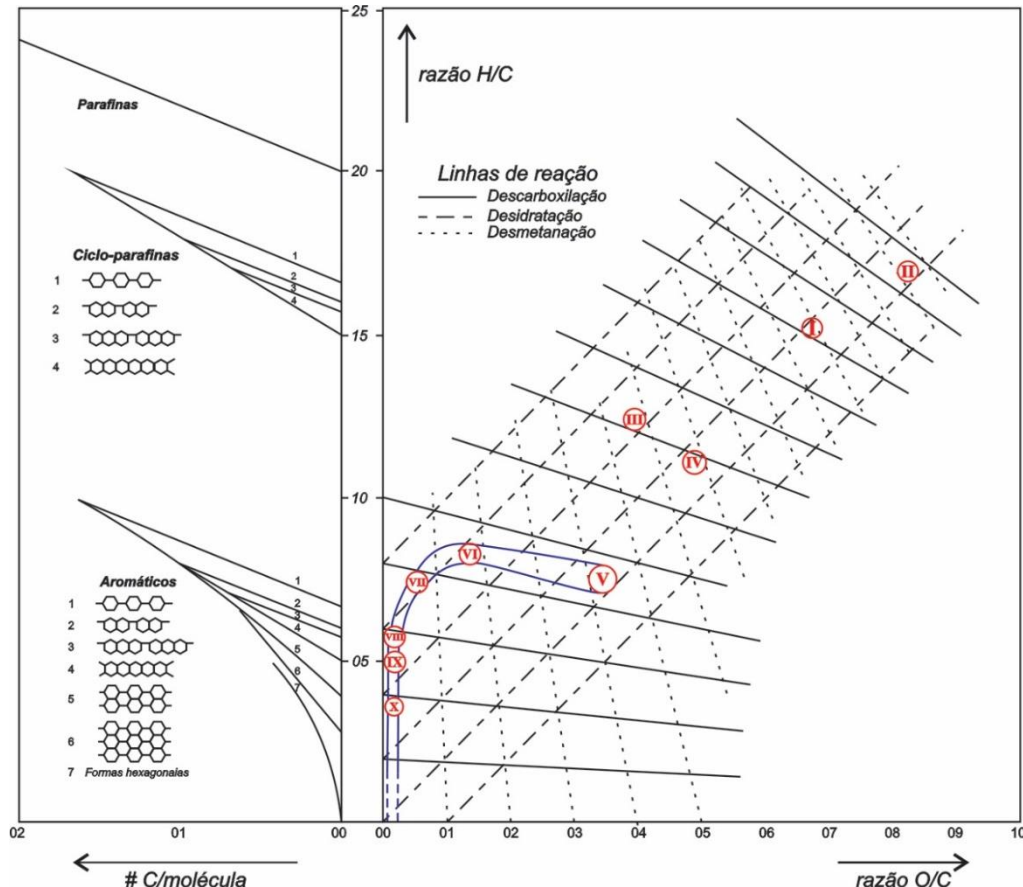


óleo; valores maiores de 0,78 indicam propensão ao gás. Valores altos podem sugerir poços só de gás (Crain, 2000).

Em vez de traçar as razões elementares de H-O-C, é comum traçar índices determinados por uma técnica conhecida como pirólise Rock-Eval. Nessa técnica de pirólise são determinados o Índice de Hidrogênio (HI), que representa os miligramas de hidrocarbonetos pirolisáveis, dividido pelo carbono orgânico total (COT), e o Índice de Oxigênio (OI), que são miligramas de dióxido de carbono orgânico pirolisável dividido pelo carbono orgânico total (COT).

#### 2.1.4. Diagrama de Van Krevelen

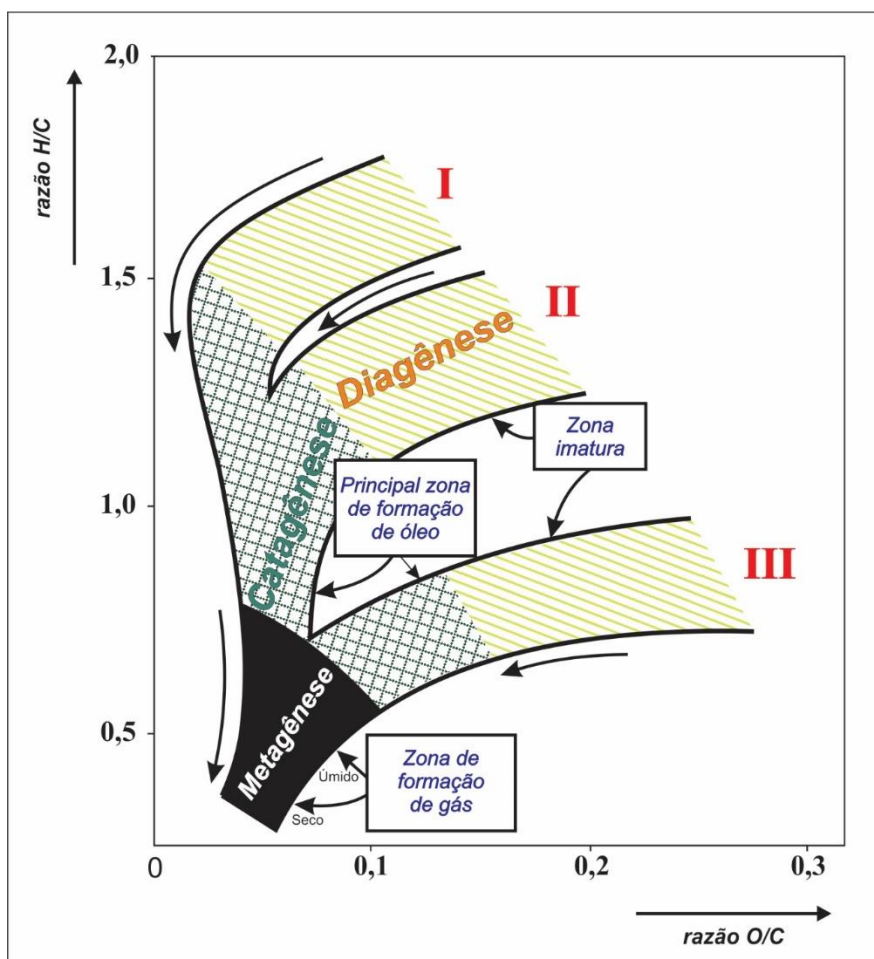
Uma vez medidos os índices das abundâncias relativas de carbono, oxigênio e hidrogênio com a pirólise Rock-Eval, podem ser construídos os diagramas de Van Krevelen, o qual é a forma mais utilizada para classificar e quantificar a matéria orgânica nos sedimentos plotados na razão H/C e O/C (Van Krevelen, 1950) (Fig. 2).



**Figura 2.** Diagrama de "Van Krevelen" original (H/C vs. O/C), publicado em 1950 (Van Krevelen, 1984). I: madeira; II: celulose; III: lignina; IV: exina; V-X: gênese de grupos de macerais.



O diagrama original de Van Krevelen possui três vantagens: (1) usa como coordenadas relações atômicas, ou seja, números de dimensão significativa; (2) processos de simples como desidratação, descarboxilação e desmetanação são reproduzidos por linhas retas; (3) o diagrama dá uma impressão imediata do tipo de estrutura química do material estudado, por comparação com os hidrocarbonetos modelo no lado esquerdo do diagrama. O diagrama também visualiza de forma clara as pistas de desenvolvimento bioquímico e geotérmico característico dos materiais analisados (Van Krevelen, 1984). Atualmente é amplamente utilizado para análises de geoquímica orgânica (Fig. 3).



**Figura 3.** Etapas na evolução geotérmica e tipos de querogênio (modificado por Tissot & Welte, 1984; e adaptado de Van Krevelen, 1950). I-III: Tipos de querogênio.

Os dados cruzados das relações elementares H/C e O/C ou dos índices de HI e OI são utilizados para discriminar quatro zonas no diagrama de Van Krevelen, que são referidos como



querogênio Tipos I, II, III e IV, os quais dependem dos materiais originais biológicos (Van Krevelen, 1984; Crain, 2000).

- O querogênio Tipo I é de natureza principalmente alifática, sendo derivado notadamente de lipídeos algálicos. Esse tipo de querogênio possui um altíssimo potencial de geração de gás e petróleo.
- O querogênio Tipo II é predominantemente de natureza alicíclica (naftênica) e é formado principalmente por matéria orgânica marinha (plâncton) em meio redutor. O potencial de geração de óleo também é alto, embora inferior ao do tipo I.
- O querogênio Tipo III é de natureza principalmente aromática, formado a partir de plantas superiores terrestres. Esse tipo de querogênio é semelhante aos carvões húmicos. O potencial de geração de óleo é baixo, principalmente são formados gases de hidrocarbonetos secos.
- O querogênio Tipo IV é pobre em hidrogênio e rico em oxigênio, e essencialmente inerte. Essa matéria orgânica é derivada principalmente de corpos de carvão e fungos. O querogênio Tipo IV nem sempre é distinguido, mas é agrupado e as vezes confundido com o Tipo III.

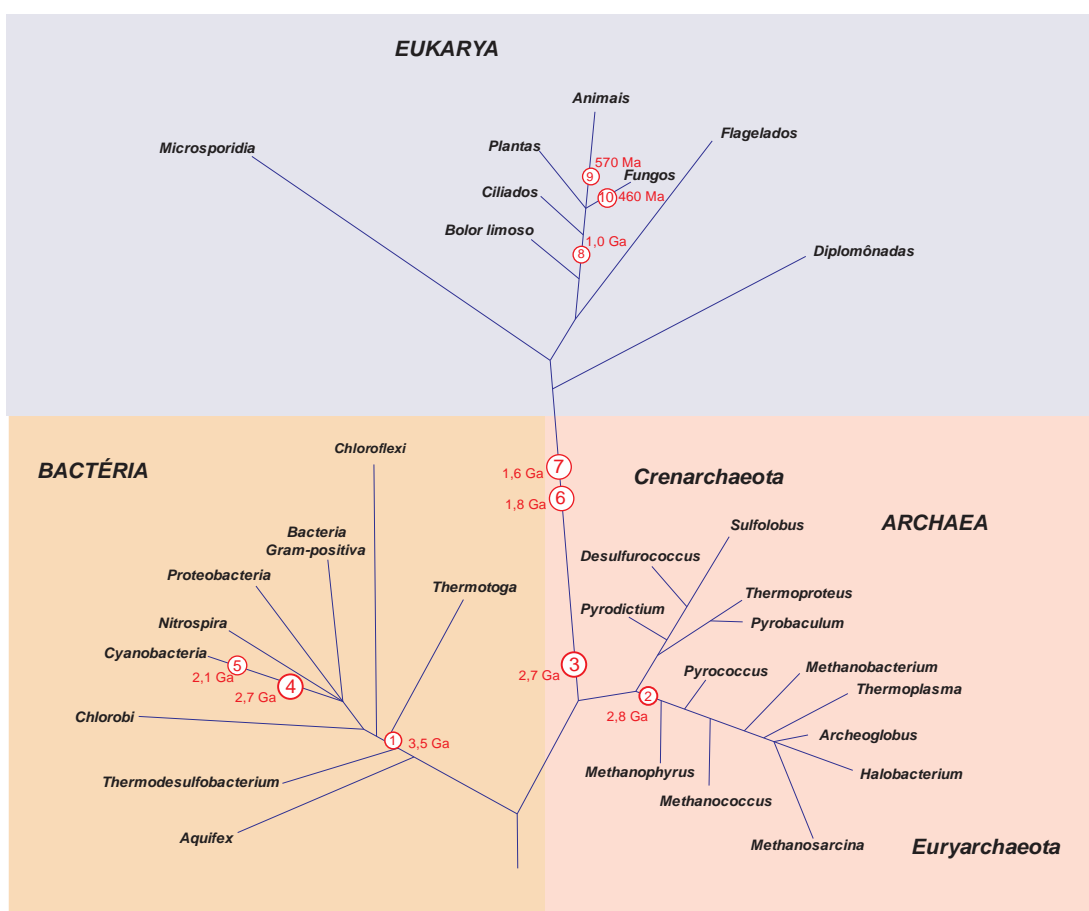
#### **2.1.5. Fósseis moleculares (biomarcadores)**

Diferentes tipos de moléculas encontradas nos sedimentos cumprem a função de indicadores biológicos (biomarcadores, fósseis moleculares, fósseis químicos, marcadores moleculares, indicadores ou traçadores orgânicos), e esses são compostos orgânicos específicos que são úteis na avaliação das fontes genéticas de matéria orgânica lipídica ou betuminosa, o que fornece informação valiosa sobre os diferentes ambientes deposicionais e o paleoambiente, tanto como processos biogênicos e geoquímicos (Eglinton *et al.*, 1964; Eglinton & Calvin, 1967; Simoneit, 2004; Treibs, 1936). Por exemplo, indicadores de salinidade e/ou concentrações significativas de enxofre constituem os isoprenóides (i-C<sub>25</sub>), o gamacerano (i<sub>g</sub>-C<sub>30</sub>), esqualano (i<sub>e</sub>-C<sub>30</sub>) e licopeno (i-C<sub>40</sub>); para ambientes de influência marinha temos os esteranos (C<sub>30</sub>); e para ambientes com variações importantes na oxido-redução é observada a razão pristano/fitano (indicadores obtidos principalmente produto de organismos fotossintéticos).





A importância dessas moléculas químicas está nas estruturas químicas que possuem e que podem ser relacionadas aos seus compostos químicos precursores na biota contemporânea ou extinta (Fig. 4). Geralmente lipídios, pigmentos e biomembranas são melhor preservados no transcurso dos tempos geológicos mantendo uma estabilidade térmica e nível de maturidade ótimo, com o objetivo de ter uma caracterização mais detalhada das suas estruturas e/ou misturas, o que permite um indício das espécies de origem (alta especificidade taxonômica e potencial de preservação).



1. Evidência de isótopos de enxofre, bactérias mesotermófilas redutoras de sulfato (Shen *et al.*, 2001).
2. Evidência circunstancial de isótopos de carbono na atividade de metanogênicos em uma excursão global de querogênio para valores muito leves (Hayes, 1983a, 1994).
3. Os biomarcadores de esterano sinérgicos mais antigos, provavelmente da biota de Eukarya (Brocks, 1999).
4. 2-metilhopanos de cadeia lateral, indícios de cianobactérias oxigênicas (Brocks *et al.*, 2003).
5. Fósseis antigos com diagnose morfológica de cianobactérias (Hofmann, 1976).
6. Fósseis eucarióticos, provavelmente os mais velhos conhecidos (Hofmann & Chen, 1981).
7. Ocorrência de biomarcadores eucarióticos sinérgicos mais antigos (Summons *et al.*, 1988).
8. Fósseis eucarióticos que pertencem ao filo Rhodophyta (Butterfield *et al.*, 1990; Butterfield, 2001).
9. Metazoários embrionários fosfatizados (Xiao *et al.*, 1998).
10. Fósseis antigos com morfologia que indica existência de fungos (Redecker *et al.*, 2000).

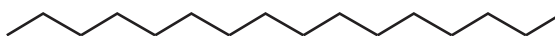
**Figura 4.** Árvore filogenética com ocorrências de biomarcadores encontrados para alguns grupos taxonômicos. As ramificações e a sua ordem são baseados em SSR rRNA de Canfield & Raiswell, 1999 e Shen *et al.*, 2001.



Os fósseis moleculares não podem ser sintetizados por processos não biológicos e cada precursor geralmente é alterado por processos diagenéticos e catagênicos a uma série sequencial de produtos derivados (Brocks & Summons, 2005; Simoneit, 2004; Simoneit *et al.*, 1998).

#### 2.1.5.1. ALCANOS

A maior parte dos *n*-alcanos (Fig. 5) na maioria dos betumes do Fanerozoico são derivados de membranas de bactérias e algas (fosfolipídios e esfingolipídios), assim como biopolímeros polimetilênicos biosintetizadas por microalgas (Tegelaar *et al.*, 1989) e ceras introduzidas por detritos de plantas vasculares (Hedberg, 1968). Os *n*-alcanos com mais de 27 átomos de carbono são frequentemente derivados de ceras de plantas.



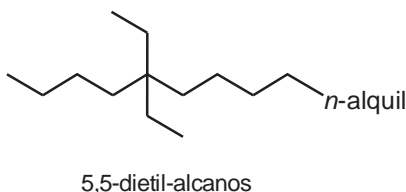
Hexadecano (*n*-C<sub>16</sub>)

**Figura 5.** Cadeia de hidrocarboneto hexadecano, representando aos *n*-alcanos.

Nos carvões e óleos de fontes predominantemente terrígenas, alcanos de alto peso molecular são provavelmente produtos de alteração diagenética de ceras cuticulares e macromoléculas alifáticas derivadas de plantas, tais como cutano (Nip *et al.*, 1986a, 1986b; McKinney *et al.*, 1996) e suberano (Tegelaar *et al.*, 1995).

Algenanos são macromoléculas altamente alifáticas, insolúveis, não hidrolisáveis e que servem como componente estrutural na parede celular de vários animais marinhos (Derenne *et al.*, 1992; Gelin *et al.*, 1996) e algas verdes de água doce (Blokker *et al.*, 1998). Os algenanos tornam-se uma importante fonte de hidrocarbonetos de petróleo bruto e, portanto, para a compreensão da ocorrência de petróleo (Tegelaar *et al.*, 1989).

Os alcanos acíclicos ramificados (Fig. 6) com um ou mais ramificações são componentes notoriamente abundantes em betumes do Arqueano, Proterozoico e Neopaleozoico, com maiores ocorrências de monometilalcanos de baixo peso molecular (C<sub>14</sub> - C<sub>19</sub>) (Hoering, 1981; Summons & Walter, 1990). Cianobactérias são os organismos predominantes, geralmente bem conhecidas pela abundância e por possuírem padrões distintivos de alcanos de cadeia curta (C<sub>15</sub> - C<sub>20</sub>), sendo ainda considerados uma das principais fontes desses hidrocarbonetos (Köster *et al.*, 1999; Dembitsky *et al.*, 2001). Alcanos ramificados com uma distribuição única de que variam de C<sub>23</sub> a C<sub>31+</sub> foram relatados e sua origem atribuída a uma espécie de *Botryococcus braunii* (Audino *et al.*, 2001).

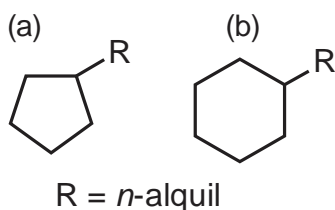


**Figura 6.** Cadeia de hidrocarboneto ramificado, representando alcanos acíclicos ramificados.

Embora os precursores para os alquil-ciclo pentanos (Fig. 7a) sejam desconhecidos, a distribuição de cadeias homólogas de alto peso molecular na faixa de C<sub>41</sub> a C<sub>46</sub> pode ser usada como ferramenta para obter informações sobre o meio deposicional (Carlson *et al.*, 1993; Hsieh & Philp, 2001).

Uma predominância de número de carbono ímpar parece indicar petróleo de fontes marinhas, enquanto os hidrocarbonetos de petróleo sem preferência ou com predominância baixa e fraca podem ter uma origem de água doce. Uma forte predominância de número de carbono par de C<sub>41</sub> a C<sub>46</sub> alquil-ciclo-pentanos pode ser um indicador útil para óleos provenientes de sedimentos de lagoas salinas (Brocks & Summons, 2005).

Os metil-*n*-alquil-ciclo-hexanos (Fig. 7b) podem ter como potenciais precursores os ciclo-hexilo de ácidos graxos provenientes de algumas bactérias termófilas e não aterófilas (De Rosa *et al.*, 1971; Suzuki *et al.*, 1981). Entratanto, as distribuições limitadas no número de carbono sugerem que existem menos fontes exóticas. Compostos de ciclo-hexano também foram relatados em produtos de pirólise de ácidos graxos, polialdeídos alifáticos e algas (Fowler *et al.*, 1986; Gelin *et al.*, 1994; Rubinstein & Strausz, 1979) e identificados em produtos de pirólise de esteiras microbianas (Kenig, 2000) sugerindo que podem resultar de alterações químicas ou térmicas de precursores acíclicos.



**Figura 7.** Hidrocarbonetos policíclicos alquilados. (a) alquil-ciclo pentanos, (b) alquil-ciclo hexanos.

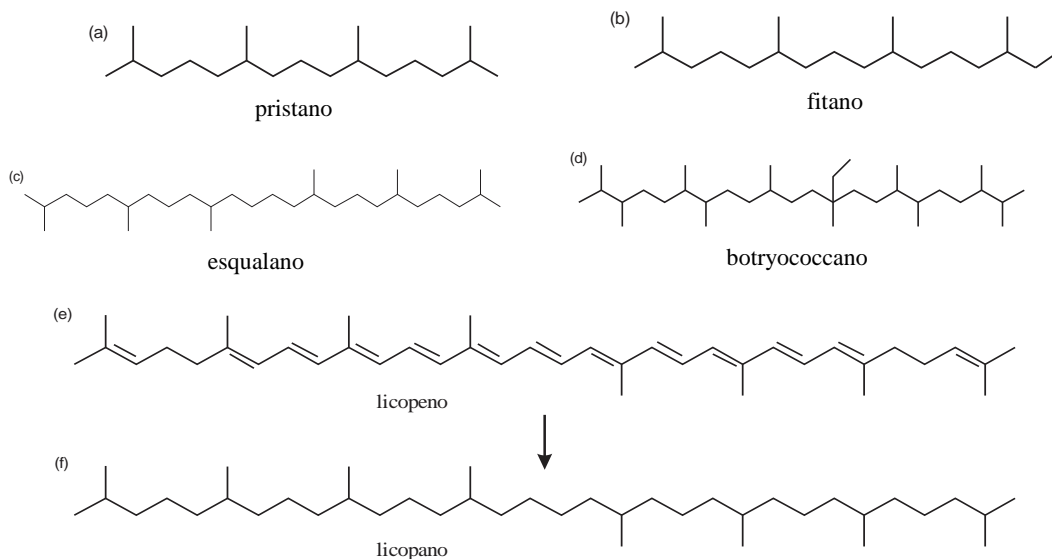


### 2.1.5.2. ISOPRENÓIDES

Quimicamente podem ser classificados como hidrocarbonetos construídos a partir de unidades repetidas de isopreno C<sub>5</sub>, encontrados em sedimentos antigos e no petróleo. Os isoprenóides comumente são associados ao núcleo de lipídeos de Archaea (Kate, 1993; Koga *et al.*, 1993) e importante fonte de fitano e pristano sedimentar (Fig. 8a, Fig. 8b), especialmente em amostras coletada em ambientes extremos.

Esqualano (Fig. 8c) é um isoprenóide irregularmente ramificado, muito comum em betumes e óleos e, sendo o esqualeno seu precursor lógico, esse ocorre na maioria dos organismos Archaea como principal fonte predominante (McKirdy *et al.*, 1986; ten Haven *et al.*, 1988). Botryococcano (Fig. 8d) e compostos relacionados são derivados de botryococenos, C<sub>30</sub>-C<sub>37</sub> biosintetizados pela alga verde *Botryococcus braunii* (Metzger e Largeau, 1999).

O licopano (Fig. 8e, Fig. 8f) é frequentemente detectado em sedimentos lacustres e marinhos (Freeman *et al.*, 1990, 1994; Wakeham *et al.*, 1993) e em matéria orgânica de colunas de água anóxicas (Wakeham *et al.*, 1993).



**Figura 8.** Isoprenoides. (a) pristano (C<sub>19</sub>) só difere do (b) fitano (C<sub>20</sub>) e um carbono e das condições redox de diagenese. (c) esqualano (C<sub>30</sub>). (d) botryococcano (C<sub>34</sub>). (e) licopeno, o qual é precursor do (f) licopano (C<sub>39</sub>).

### 2.1.5.3. HOPANOIDES E TRITERPENOS PENTACÍCLICOS

Os hopanoides são componentes onipresentes na matéria orgânica sedimentar e no petróleo de todas as eras geológicas, sendo considerados "os produtos naturais mais abundantes na Terra". Estes podem ser encontrados em grupos selecionados de bactérias, as quais são



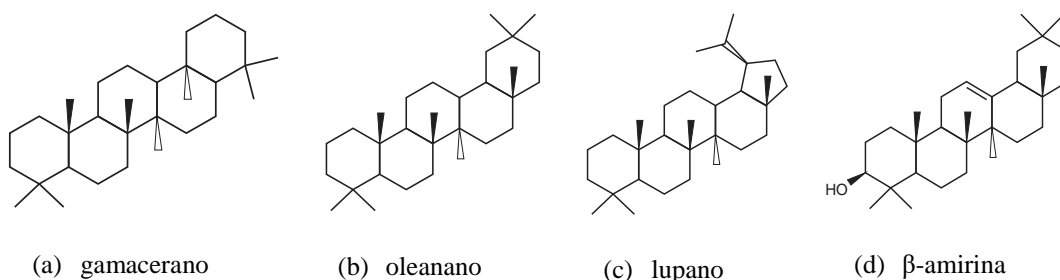
aeróbicas (Rohmer et al., 1984; Farrimond et al., 1998). Os grupos funcionais dos hopanoides em bactérias são os bacterio-hopano-polióis anfifílicos, onde uma fração derivada de uma pentose é ligada ao C-30 do esqueleto do hopano pentacíclico (Ourisson & Albrecht, 1992), embora também seja possível a síntese em organismos anaeróbios com uma estereoquímica incomum (Thiel *et al.*, 2003).

A detecção de hopanoides em uma determinada amostra sedimentar (ou coluna de água) não pode ser atribuída de forma confiável a qualquer fonte específica sem informações adicionais, enquanto que a presença de substituintes alquila no esqueleto do hopanoide parece indicar tipos fisiológicos específicos. Por exemplo, bactérias metanotróficas e bactérias acéticas biosintetizam uma gama de 3 $\beta$ -hopanoides (Summons & Jahnke, 1992; Zundel & Rohmer, 1985a, 1985b, 1985c)

A substituição da hidroxila no C-31 desses compostos parece auxiliar na perda oxidativa deste carbono ou de C-30, resultando em uma predominância de produtos de C<sub>30</sub>-hopano e C<sub>30</sub>-norhopano, onde os organismos metanótopos são prevalentes ou mesmo dominantes (Rohmer et al., 1992; Burhan et al., 2002).

O triterpenoide pentacíclico gamacerano (Fig. 9a) ocorre em quantidades ínfimas em quase todos os betumes e óleos, mas muitas vezes é abundante em sedimentos que foram depositados sob uma coluna de água estratificada, condição frequente em condições lacustres e hipersalinas (Sinninghe Damsté *et al.*, 1995). O precursor do gamacerano é o tetrahimanol, o qual provem de várias fontes e foi isolado a partir de samambaias, fungos, bactérias roxas não sulfurosas fototróficas *Rhodo-pseudomonas palustris* e muito provavelmente de ciliados bacterívoros (ten Haven *et al.*, 1989).

Os triterpenoides derivados de plantas são muito abundantes em sedimentos do mesozoico tardio (por exemplo oleananos (Fig. 9b), lupanos (Fig. 9c) e taraxastanos), e a relação entre esses compostos triterpenóides e precursores, como  $\beta$ -amirina (Fig. 9d), encontrada em angiospermas são considerados biomarcadores excelentes para plantas (Brocks & Summons, 2005).



**Figura 9.** Vários tipos de hopanoides, usados como indicadores de fonte de matéria orgânica, tipos de ambiente de deposição e inclusive para datação.

Hopanos foram encontrados em rochas arqueanas, apresentando evidência fundamental do início da fotossíntese oxigenada e dos microrganismos eucariotas, entretanto, a sinergia desses biomarcadores ainda é controversa pelo fato dos resultados geralmente ficarem abaixo do limite de detecção no respectivo femtograma obtidos por CG/MS nos modos de varredura completa e monitoramento de reação metaestável (MRM) (French *et al.*, 2015).

#### 2.1.5.4. ESTERÓIDES

O esqueleto básico dos esteróides é o ciclo-pentano-perhidro-fenantreno ou esterano, unido a uma cadeia lateral com que pode ter grupos funcionais, formando a variada gama de esteróides e esteróis. Os esteróis, como o colesterol, são lipídios essenciais em todos os organismos eucarióticos, constituindo componentes importantes em membranas onde controlam a permeabilidade e a rigidez dessa membrana.

Muitos esteróides são encontrados entre os eucariotas, mas um certo número é considerado para indicadores de certos grupos taxonômicos (Volkman, 2003). Apesar que muitos compostos perderem duplas ligações e grupos funcionais durante a diagênese e catagênese, ainda é possível em rochas sedimentares maduras distinguir esteróides fósseis com diferentes substituintes de alquilo, pois, a estéreo-especificidade biológica de esteróis, particularmente em C-5, C-14, C-17 e C-20, geralmente é perdida (Brocks & Summons, 2005).

Esteranos (Fig. 10a), diasteranos e esteróides aromáticos com 26 a 30 átomos de carbono são abundantes na maioria dos óleos e betumes do Cenozoico ao Paleoproterozoico (Summons & Walter, 1990) até possivelmente o Arqueano.

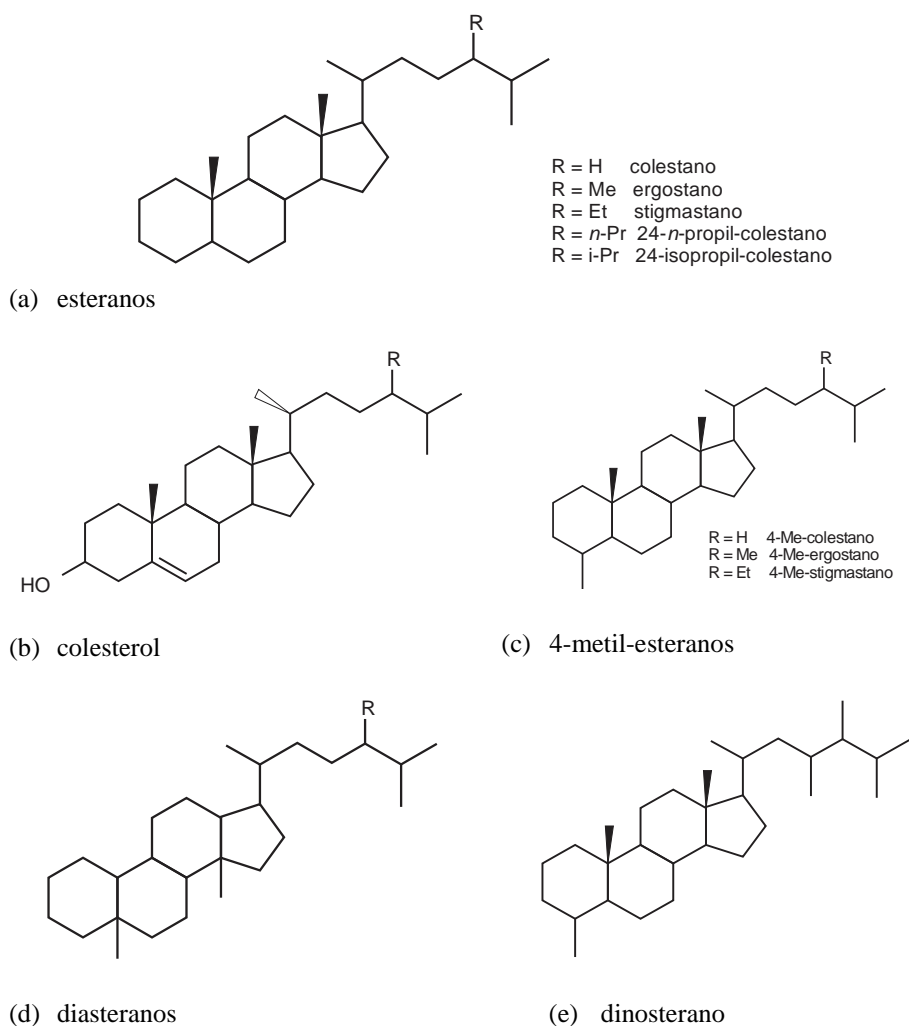
Diasteranos (Fig. 10d) refere-se a hidrocarbonetos com a estrutura distintiva, pois não possuem precursores biológicos diretos (Ourisson, 1994) e formados por rearranjo diagenético



(provavelmente é catalisado por minerais de argila (Van Kaam-Peters *et al.*, 1998)) de esteróis ou esteranos (Sieskind *et al.*, 1979).

Os esteróides monoaromáticos e triaromáticos formam-se por alterações diagenética de esteróides insaturados e poli-insaturados, ou pela desidrogenação de esteróis durante a catagênese (Leeuw & Baas, 1986; Moldowan & Fago, 1986)

Por outro lado, a presença dos 4-desmetil-esteranos (C<sub>30</sub>), entre eles o 24-*n*-propil-colestano (Fig. 10a), que é considerado um dos indicadores mais específicos para ambientes de condição e/ou fonte marinha (Moldowan *et al.*, 1985, 1990; Hu *et al.*, 2015). Os esteróis com esqueleto de 24-isopropil-colestano são apenas abundantes em *Demospongiae* existentes, portanto, o 24-isopropil-colestano em rochas sedimentares é geralmente atribuído à contribuição marinha (McCaffrey *et al.*, 1994).



**Figura 10.** Esteróides. (a) esteranos e suas variações no C-24. (b) colestano. (c) 4-metil-esteranos e suas variações. (d) diasteranos. (e) dinosterano.



A fonte mais importante para os 4-metil-esteranos (Fig. 10c) encontrados em sedimentos parecem ser dinoflagelados. Esses organismos contêm concentrações relativamente elevadas de esteróis com os esqueletos de 4-metil-colestanos, 4-metil-ergostano e 4-metil-estigmastano (Robinson et al., 1984; Piretti et al., 1997; Volkman et al., 1999) e múltiplas outras fontes potenciais conhecidas são encontradas em rochas sedimentares (Volkman, 2003).

Outro grupo diferente de 4-metil-esteranos são os dinosteranos (4,23,24-trimetil-colestanos) (Fig. 17e). Dinosteranos são considerados biomarcadores muito sólidos para dinoflagelados (Robinson *et al.*, 1984; Summons *et al.*, 1987). Com o seu precursor biológico, o dinosterol, esses ocorrem raramente em óleos e betumes do Precambriano e do Paleozoico. No entanto, eles se tornam abundantes no Mesozoico para o Cenozoico.

Os dados completos da sequência de DNA de várias linhagens de cianobactérias não indicam que possuam os genes necessários para a biossíntese completa de esteróis. A mesma crítica pode ser aplicada para esteróis supostamente biosintetizados por micobactérias (Volkman, 2003).

A biossíntese de esterol em bactérias provavelmente se limita a um pequeno número de espécies, contudo, a transformação de esteranos em betumes e os óleos podem ser atribuídas de forma confiável à atividade de organismos eucarióticos (Brocks & Summons, 2005), apesar de existirem pesquisas que indicam o contrário (Cavalier-Smith, 2002).

## 2.2. GEOQUÍMICA ISOTÓPICA

Os isótopos de um elemento têm as mesmas propriedades químicas, mas diferentes propriedades físicas pela diferença nas massas. Enquanto, o comportamento de isótopos de qualquer elemento químico é examinado de perto, o trajeto de uma reação química e de um processo físico, podem mostrar diferenças nas proporções isotópicas variam e nessa variação que o fracionamento isotópico ocorre. Essas oscilações podem ser medidas para quase todos os elementos químicos pela extrema precisão das modernas técnicas de medição, mesmo que essas oscilações sejam extremamente pequenas (Allègre, 2008).

Os isótopos podem ser divididos em duas espécies fundamentais, estáveis e instáveis (radioativas). A estabilidade dos núclídeos obedece a regra de simetria (relação nêutron/próton deve ser aproximadamente igual à unidade), e a regra de Oddo-Harkins, que afirma que núclídeos pares de números atômicos são mais abundantes do que aqueles com números ímpares. Os processos de decaimento radioativo são reações nucleares espontâneas e podem ser





caracterizados pelas radiações emitidas  $\alpha$ ,  $\beta$ , e/ou  $\gamma$ , e podem envolver captura de elétrons (Hoefs, 2009).

### 2.2.1. FRACIONAMENTO ISOTÓPICO

O particionamento de isótopos entre duas substâncias ou duas fases da mesma substância com diferentes razões de isótopos é chamado de fracionamento de isótopos, e esse fracionamento é muito pequeno correspondente a alguns décimos ou centésimos de 1%, e é apenas bem marcado para os elementos leves (cuja massa atômica é inferior a 40). Geralmente o fracionamento é expressado em unidades de  $\delta$  (‰), segundo a seguinte equação:

$$\delta = \left( \frac{\delta_{amostra} - \delta_{padrão}}{\delta_{padrão}} \right) \cdot 1000$$

Se  $\delta$  for positivo, a amostra é mais rica no isótopo pesado do que o padrão. Se  $\delta$  for negativo, a amostra é mais pobre no isótopo pesado do que o padrão. Os termos "rico" e "pobre" são entendidos como relativos ao isótopo no numerador da relação isotópica na fórmula acima que por convenção é sempre o isótopo pesado. Assim, fala-se do índice  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ , D/H,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ , etc. O padrão é escolhido por conveniência e pode ser naturalmente abundante, como água do mar para  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  e D/H, para carbonato  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ , ou mesmo um químico comercial (Craig, 1965).

#### 2.2.1.1. Equilíbrio isotópico (troca de isótopos)

Consiste na distribuição desigual dos isótopos estáveis nos reagentes e/ou produtos quando atingem o equilíbrio isotópico. O termo troca de isótopos é usado para todas as situações e esse inclui processos com mecanismos físicoquímicos muito diferentes onde não ocorrem reações químicas, mas em que a distribuição do isótopo muda entre diferentes substâncias químicas, diferentes fases ou entre moléculas individuais.

Os valores de fracionamento de isótopos tendem a zero a temperaturas muito altas devido à maneira complexa pela qual a excitação térmica da vibração dos átomos contribui para um efeito isotópico (Stern *et al.*, 1968). O fracionamento Rayleigh é um exemplo de fracionamento isotópico entre duas espécies que estão em equilíbrio uma com a outra, e no caso da água (fase líquida e vapor) o fracionamento aumenta com o decréscimo da temperatura (Dansgaard, 1964).



### 2.2.1.2. Efeito cinético isotópico

Este efeito está associado a processos incompletos e unidirecionais como a evaporação, reações de dissociação, reações biologicamente mediadas e difusão, sendo esse último processo de especial importância para fins geológicos. Também ocorre um efeito isotópico cinético, quando a taxa de uma reação química é sensível à massa atômica em uma posição particular em uma das espécies que reagem (Bigeleisen & Wolfsberg, 2007; Melander & Saunders, 1980).

O fracionamento tem outros fatores que o determinam minimamente, as mudanças de pressão podem influenciar os fracionamentos de isótopos com a pressão, a qual é importante para as reações de troca de isótopos envolvendo água. A composição isotópica de um mineral depende da natureza das ligações químicas dentro do mineral e, em menor grau, sobre a massa atômica dos respectivos elementos; os enlaces a íons com alto potencial iônico e pequeno tamanho estão associados a altas frequências de vibração e tendem a incorporar preferencialmente o isótopo pesado, e os efeitos de crystalinidade são secundários, pois é sabido que o isótopo mais pesado é mais concentrado nas estruturas mais bem embaladas ou bem ordenadas (Hoefs, 2009).

### 2.2.2. PADRÕES

A precisão na qual com que padrão “absoluto” a abundância de isótopos pode ser medida é substancialmente menor do que a precisão com que as diferenças “relativas” nas abundâncias de isótopos entre duas amostras podem ser determinadas. No entanto, a determinação dos índices isotópicos absolutos é muito importante, pois esses números constituem a base para o cálculo das diferenças relativas (Tab. 3).

**Tabela 3.** Razões absolutas de padrões internacionais de alguns isótopos. (Hayes, 1983b)

<b>Padrão</b>	<b>Razão</b>	<b>Valor aceito (com 95% de intervalo de confiança) [<math>\times 10^6</math>]</b>	<b>Fonte</b>
<b>SMOW</b> (Standard Mean Ocean Water)	D/H	155.76 $\pm$ 0.10	(Hagemann <i>et al.</i> , 1970) (Baertschi, 1976) (Nier, 1950; Hayes, 1983b)
	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	2005.20 $\pm$ 0.43	
	$^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$	373 $\pm$ 15	
<b>PDB</b> (Pee Dee Belemnite)	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	11237.2 $\pm$ 2.9	(Craig, 1957)
	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	2067.1 $\pm$ 2.1	
	$^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$	379 $\pm$ 15	
<b>Nitrogênio no Ar</b>	$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	3676.5 $\pm$ 8.1	(Junk & Svec, 1958)
<b>CDT</b> (Canyon Diablo Troilite)	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	45004.5 $\pm$ 9.3	(Jensen & Nakai, 1962)

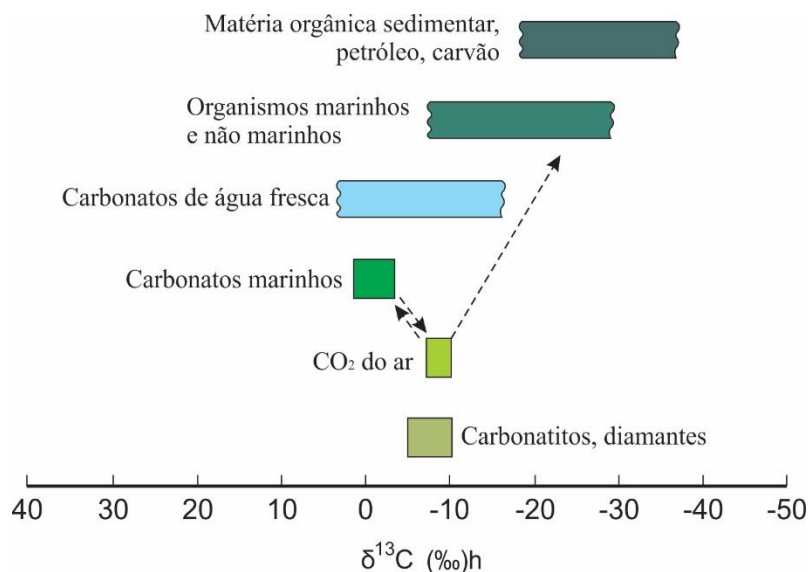


Um padrão ideal usado em todo o mundo como base para escalas quaisquer deve satisfazer os seguintes requisitos: a) ser homogêneo na composição; b) estar disponível em quantidades relativamente grandes; c) ser fácil de manusear para preparação química e medição isotópica e; d) possuir uma relação isotópica próxima dentro do intervalo natural de variação.

### 2.2.3. ISÓTOPO ESTÁVEL DE CARBONO ( $\delta^{13}\text{C}$ )

O carbono é um não metal tetravalente que forma ligações covalentes. Do carbono são conhecidos dois isótopos estáveis:  $^{12}\text{C}$  (98,93%) e  $^{13}\text{C}$  (1,07%) (Rosman & Taylor, 1998); e um isótopo radioativo:  $^{14}\text{C}$ , o qual decai com uma metade de vida de cerca de 5730 anos. O carbono é um dos poucos elementos conhecidos desde a antiguidade e é o pilar básico da química orgânica, estando presente na Terra, no estado simples (carvão e diamante), em compostos inorgânicos oxidados ( $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ ) e compostos orgânicos na biosfera (biomassa, petróleo e gás natural) (Fig. 11). O espectro de compostos de carbono envolvidos nas configurações termo-geológicas pode ser avaliado com base em fracionamentos de isótopos de carbono (Hoefs, 2009).

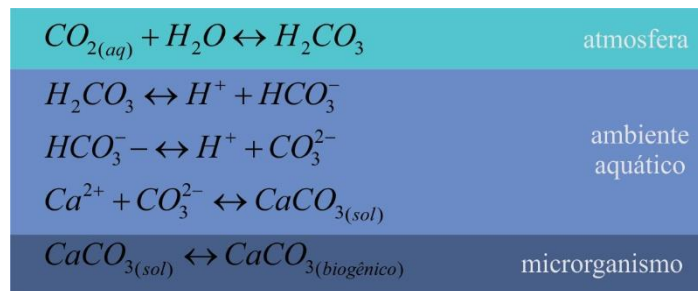
A importância da geoquímica do carbono é universalmente reconhecida, e com a vinda da instrumentação por medição de concentrações de isótopos estáveis e radiativos tornou-se uma importante e interessante área de estudo o qual resultou em várias revelações na evolução do homem, e no conhecimento do meio ambiente (Sackett, 1989). O padrão internacional usado para avaliações e medições é o V-PDB.



**Figura 11.** Valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de importantes reservatórios de carbono (Hoefs, 2009).



Mecanismos diferentes no seu fracionamento dependem da interação dos reservatórios existentes (matéria orgânica e carbonatos sedimentares). Dependem também de um sistema de equilíbrio isotópico entre o CO<sub>2</sub> atmosférico - bicarbonato dissolvido - carbonato sólido (Fig. 12), que levam paulatinamente a um enriquecimento de <sup>13</sup>C em carbonatos; além dos efeitos isotópicos cinéticos durante a fotossíntese que concentram o isótopo leve <sup>12</sup>C no material orgânico sintetizado.



**Figura 12.** Reações químicas envolvidas no sistema inorgânico do equilíbrio isotópico do carbono. O intercâmbio isotópico de carbono acontece entre atmosfera-ambiente aquático e ambiente aquático-microrganismo.

O ânion carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) reage com diferentes cátions bivalentes formando minerais sólidos, como a calcita e aragonita (polimorfos de CaCO<sub>3</sub>), magnesita (MgCO<sub>3</sub>), dolomita (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) e siderita (FeCO<sub>3</sub>).

Os fracionamentos de isótopos de carbono em condições de equilíbrio são importantes não apenas a baixa temperatura, mas também a altas temperaturas dentro do sistema carbonato, CO<sub>2</sub>, grafite e CH<sub>4</sub>. O fracionamento não só depende da temperatura, mas também depende do pH (DIC – CO<sub>2(g)</sub>) (Vogel *et al.*, 1970).

Na literatura podemos encontrar diferentes valores para diferentes sistemas de carbono inorgânico, como o sistema CaCO<sub>3</sub> – HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Emrich *et al.*, 1970; Rubinson & Clayton, 1969; Turner, 1982); para o sistema calcita – aragonita com 0,9 a 2,7‰ a 25°C (Romanek *et al.*, 1992; Rubinson & Clayton, 1969); assim como do útil sistema geotermômetro calcita – grafite (Scheele & Hoefs, 1992; Valley & O’Neil, 1981).

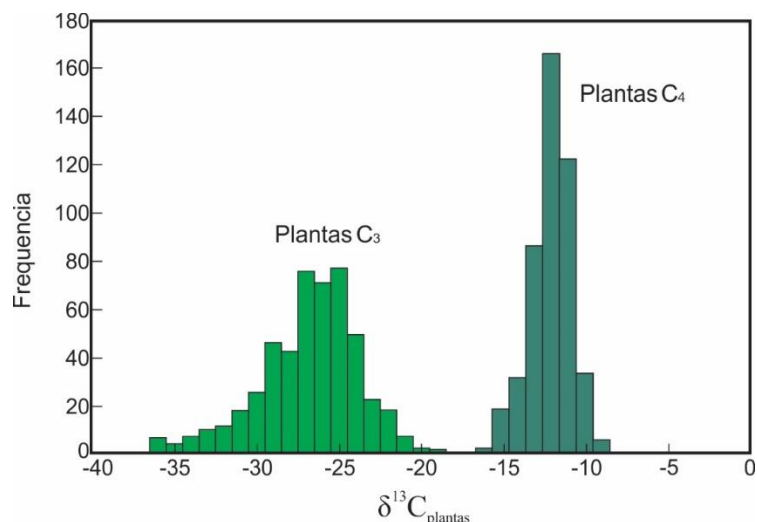
Na fotossíntese, vários estudos foram feitos para a caracterização do seu fracionamento, especificamente entre plantas C<sub>3</sub> e C<sub>4</sub> (O’Leary, 1981; Farquhar *et al.*, 1989; Freeman, 2001; Hayes, 2001).

Durante a fixação biológica de carbono podem ser discriminadas duas etapas importantes: (i) a absorção e a difusão intracelular de CO<sub>2</sub> e (ii) a biossíntese de componentes celulares (Park & Epstein, 1960), o que pode simplificar-se da seguinte forma:  $CO_{2(ex)} \leftrightarrow CO_{2(int)} \rightarrow biomolécul$ ,



sugerindo que a primeira etapa (fixação de  $\text{CO}_2$ ) depende da pressão parcial de  $\text{CO}_2$  no sistema e a segunda etapa é praticamente irreversível (fixação enzimática) a qual determina o fracionamento no sistema todo variando desde  $-17$  até  $-40\text{‰}$  (O'Leary, 1981).

A diferença entre plantas  $\text{C}_3$  e  $\text{C}_4$  está dada pelo tipo de biomolécula gerada durante a rota anabólica ou fotossintética após da incorporação de  $\text{CO}_2$ . Plantas  $\text{C}_3$  formam fosfoglicerato (3 carbonos) e plantas  $\text{C}_4$  formam oxalacetato (4 carbonos) (Fig. 13). Como as células mesófilas são permeáveis e as células de feixe vascular (plantas  $\text{C}_4$ ) são menos permeáveis, plantas  $\text{C}_3$  e  $\text{C}_4$  apresentam depleção de  $^{13}\text{C}$  de  $-18\text{‰}$  e  $-4\text{‰}$ , respectivamente, em relação ao  $\text{CO}_2$  atmosférico.



**Figura 13.** Histograma de valores de  $\delta^{13}\text{C}$  para plantas  $\text{C}_3$  e  $\text{C}_4$  (adaptado de Cerling & Harris, 1999).

Ainda mais complexo é o fracionamento de  $\delta^{13}\text{C}$  em plantas aquáticas, e os fatores que o controlam incluem temperatura, concentração de  $\text{CO}_2$  dissolvido na água, intensidade da luz, disponibilidade de nutrientes,  $\text{pH}$  e fatores fisiológicos intrínsecos ao fitoplâncton como o tamanho de célula e a taxa de crescimento (Laws et al., 1995, 1997; Bidigare et al., 1997; Popp et al., 1998)

A identificação de qualquer mecanismo geral onde os fatores termodinâmicos controlem o equilíbrio químico dentro de uma estrutura orgânica é muito complexa, e a evidência experimental sugere que os efeitos cinéticos são dominantes na maioria dos sistemas biológicos (Monson & Hayes, 1982).



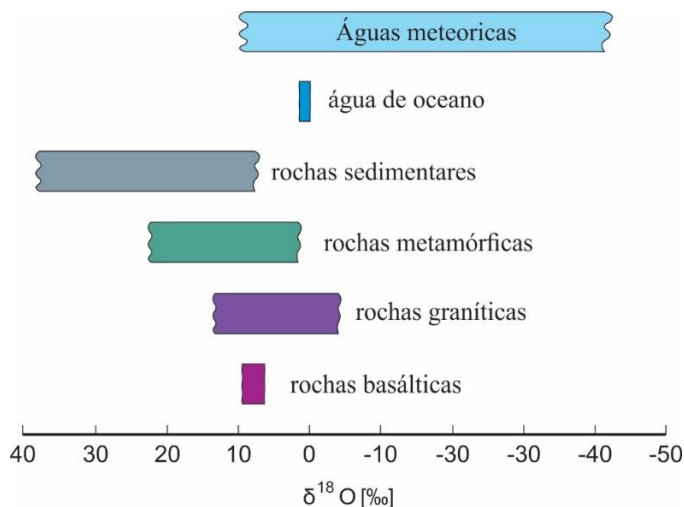
Incertezas na composição, formação, ciclos, destinação etc., do carbono orgânico dissolvido (COD) ainda é um enigma para os cientistas. De longe, é o maior reservatório de matéria orgânica no mar (0,0004 g COD/L de água do mar), com carbono orgânico particulado (COP) e biomassa viva. O COD é cerca de 20 vezes a quantidade de carbono inorgânico normalmente fixada pela fotossíntese marinha (Williams *et al.*, 1969). COD e COP são regulados pelos produtores primários, o COD tem uma residência longa e a COP tem uma curta residência no oceano (Sackett, 1989).

As composições isotópicas de carbono podem ser usadas para uma grande variedade de áreas de pesquisa, entre elas para estudos de cadeia alimentar (apoiado pela dicotomia entre plantas C<sub>3</sub> e C<sub>4</sub>), gases carbonosos naturais (atividades com CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>), estudos de poluição (contaminantes antropogênicos carbonosos, isotopicamente leves como o petróleo e mais pesados como carbono em tecidos orgânicos), paleoindicadores, ambientes deposicionais (baseado em  $\delta^{13}\text{C}$  de plantas terrestres e marinhas), clima, temperatura, e outros (Sackett, 1989).

#### 2.2.4. ISÓTOPO ESTÁVEL DE OXIGÊNIO ( $\delta^{18}\text{O}$ )

O oxigênio é um elemento não metálico altamente reativo que forma facilmente compostos com a maioria dos elementos. Também é um forte agente oxidante e possui a segunda eletronegatividade mais alta dos elementos, só superado pelo flúor. Pela sua massa, o oxigênio é o terceiro elemento mais abundante do universo. Na natureza é encontrado nos três estados da matéria, a maioria dos quais são termodinamicamente estáveis em grandes intervalos de temperatura (Fig. 14). Esses fatos tornam o oxigênio um dos elementos mais interessantes na geoquímica de isótopos, possuindo três isótopos estáveis (Rosman & Taylor, 1998):  $^{16}\text{O}$  (99,7575%),  $^{17}\text{O}$  (0,038%) e  $^{18}\text{O}$  (0,205%).

Nas análises isotópicas, o CO<sub>2</sub> é o gás geralmente utilizado para análises de espectrometria de massas devido à maior abundância e à maior diferença de massa que na razão  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  é normalmente determinada, e pode variar em amostras naturais em cerca de 10%. Mais recentemente, CO e O<sub>2</sub> também foram usados na conversão de alta temperatura de material orgânico e em técnicas de preparação de sondas laser (Sackett, 1989).



**Figura 14.** Valores de  $\delta^{18}\text{O}$  de importantes reservatórios de oxigênio (Hoefs, 2009).

O procedimento padrão para a análise isotópica de carbonatos é a reação com ácido fosfórico 100% a 25°C (McCrea, 1950), na seguinte equação de reação:



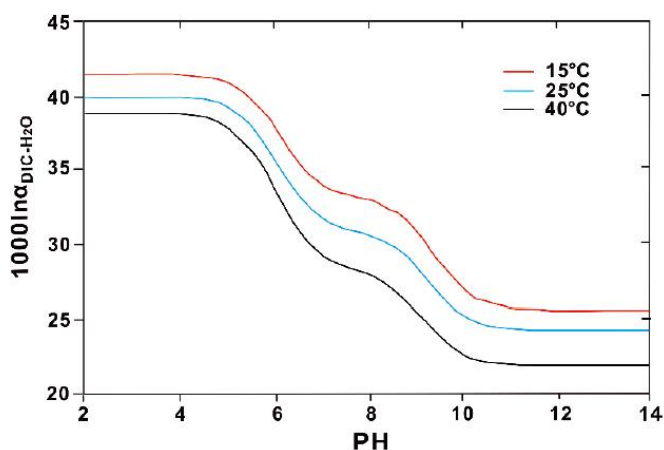
A reação anterior (onde, Me = cátion bivalente) mostra que apenas 2/3 do oxigênio do carbonato presente no  $\text{CO}_2$  são liberados e, portanto, uma variação significativa de 10‰ é observada, embora esse valor também dependa do cátion, da reação, da temperatura e do procedimento de preparação. O chamado fator de fracionamento de ácido deve ser precisamente conhecido para obter a proporção de isótopo de oxigênio do carbonato (Sharma & Clayton, 1965). O padrão mais comumente utilizado é o SMOW (Standard Mean Ocean Water), mas também é utilizado o PDB (Pee Dee Belemnite).

O oxigênio possui inúmeras possibilidades de fracionamento de isótopos de oxigênio na natureza, e o mais importante é o fracionamento entre água líquida - vapor de água (Horita & Wesolowski, 1994), que constituem um sistema essencial no entendimento do fracionamento de isótopos em diferentes tipos de água.

A adição de sais à água também afeta os fracionamentos de isótopos de oxigênio. A presença de sais iônicos em solução altera a estrutura local da água – “primeira esfera” – em torno de íons dissolvidos, diminuindo ou aumentando o fracionamento após a adição de sais diferentes (Taube, 1954) e obedecem também ao conceito de "formação de estrutura" e "destruição de estrutura" cristalina do sistema sal-água (as ligações cátion- $\text{H}_2\text{O}$  são mais fracas que as ligações  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{H}_2\text{O}$ ) (O'Neil & Truesdell, 1991).



No sistema  $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}_{\text{liq}}$ , o fracionamento ( $1000 \cdot \ln \alpha$ ) entre o  $\text{CO}_2$  dissolvido e a  $\text{H}_2\text{O}_{\text{liq}}$  a  $25^\circ\text{C}$  é 41,6. Logo esse valor cai para 24,7 onde isso obedece a um pH alto quando  $\text{CO}_3^{2-}$  é a espécie dominante (Beck *et al.*, 2005; Zeebe, 2007) (Fig. 15).



**Figura 15.** Fracionamento de isótopos de oxigênio entre o carbono inorgânico dissolvido e água (DIC- $\text{H}_2\text{O}$ ) em função do pH, medido a três diferentes temperaturas (modificado de Beck *et al.*, 2005)

A composição de isótopos de oxigênio de uma rocha depende do conteúdo de  $^{18}\text{O}$  dos minerais constituintes e das proporções minerais e não do equilíbrio. Essa ordem de diminuição do teor de  $^{18}\text{O}$  foi explicada em termos de tipo de ligação e resistência na estrutura cristalina. Cálculos semi-empíricos acerca do tipo de ligação foram desenvolvidos assumindo que o oxigênio em uma ligação química possui comportamento isotópico semelhante, independentemente do mineral em que a ligação está localizada (Garlick, 1966)

Foi determinado empiricamente os efeitos das substituições de cátions em minerais complexos, como anfibólios e granadas, abrangendo uma grande faixa em composições químicas, sendo geralmente inferiores a 1‰ em  $T > 500^\circ\text{C}$ . Contudo, eles aumentam consideravelmente a temperaturas mais baixas (Kohn & Valley, 1998a, 1998b).

### 2.2.5. ISÓTOPO DE ESTRÔNCIO ( $\delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ )

O estrôncio é um elemento abundante na natureza, comumente encontrado na forma de sulfatos e/ou carbonatos, e a temperatura ambiente encontra-se no estado sólido. O estrôncio tem quatro isótopos naturais estáveis:  $^{84}\text{Sr}$  (0,56%),  $^{86}\text{Sr}$  (9,86%),  $^{87}\text{Sr}$  (7,0%) e  $^{88}\text{Sr}$  (82,58%), entretanto somente o isótopo  $^{87}\text{Sr}$  é radioativo, produto da desintegração do  $^{87}\text{Rb}$ . Portanto, o  $^{87}\text{Sr}$  pode ter duas origens: (i) formado durante a síntese nuclear primordial (junto com os





outros três isótopos estáveis) e (ii) formado pelo decaimento do rubídio. A geoquímica do estrôncio surgiu como ferramenta poderosa em estudos do ciclo hidrológico e na diagênese de sedimentos carbonáticos

A razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  é o parâmetro tipicamente utilizado na datação radiométrica como traçador geológico (encontrando-se valores entre 0,7 e 4,0 em diferentes minerais e rochas e 0.70917 para qualquer que seja o oceano considerado); e em diversas pesquisas geológicas (Allègre, 2008).

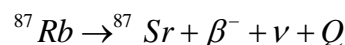
A distribuição do estrôncio nas rochas é controlada pelo fato que  $\text{Sr}^{2+}$  pode substituir  $\text{Ca}^{2+}$  em minerais contendo cálcio, além que o feldspato de potássio pode capturar  $\text{Sr}^{2+}$  em vez de íons  $\text{K}^{+}$  (Faure & Powell, 1972).

A utilidade especial do estrôncio, em comparação com outros sistemas elementares e isotópicos, reside (i) na variação na sua concentração e composição isotópica em rochas e águas sedimentares podem fornecer pistas importantes para parâmetros como mineralogia, salinidade em fluidos, fonte do fluido e da interação fluido-rocha; e (ii) do particionamento do elemento vinculado e o comportamento da mistura isotópica desse elemento (Banner, 1995).

#### 2.2.5.1. Razão rubídio/estrôncio

O rubídio é concentrado no fluido residual durante a cristalização fracionada do magma e que eventualmente entra nos minerais de potássio. O estrôncio, por outro lado, é removido da fase líquida e é concentrado principalmente no plagioclásio cálcico formado anteriormente. Como consequência, a razão Rb/Sr de rochas ígneas diferenciadas tende a aumentar com o aumento do grau de diferenciação (Nockolds & Allen, 1953).

O  $^{87}\text{Rb}$  decai para  $^{87}\text{Sr}$  estável por emissão beta, da seguinte forma:



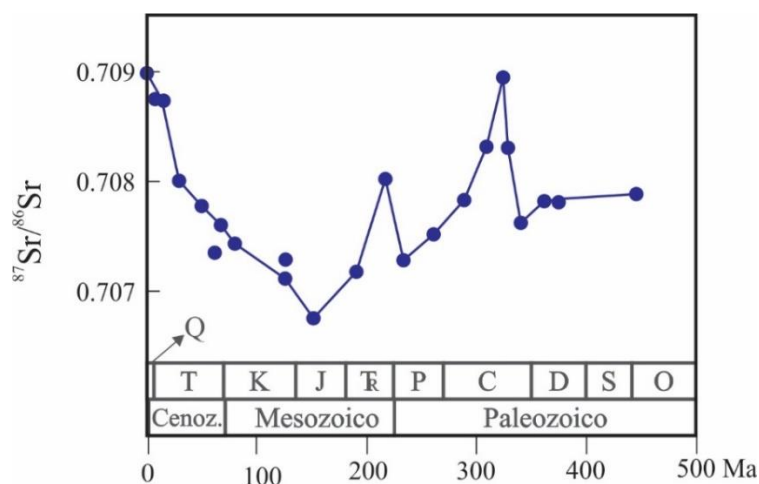
Onde,  $\beta$  = partícula beta com uma carga eletrônica de -1,  $\nu$  = neutrino,  $Q$  = energia de decaimento, medida em unidades de milhões de elétrons (Mev). O valor de  $Q$  para o decaimento de  $^{87}\text{Rb}$  é 0,275 Mev, que é excepcionalmente baixo para processos de decaimento  $\beta$  (Faure & Powell, 1972).



#### 2.2.5.2. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em Sedimentos marinhos e oceanos

A maior parte do estrôncio que entra nos oceanos é derivado de calcários marinhos, os quais podem passar por diagênese e intemperismo químico nos continentes (Odum, 1957; Lowenstam, 1964; Turekian, 1964).

O tempo de residência do estrôncio nos oceanos é de  $1,9 \times 10^7$  anos, o qual foi lentamente retirado dos oceanos principalmente por coprecipitação de íons  $\text{Sr}^{2+}$  com carbonato de cálcio. A concentração de estrôncio no carbonato de cálcio depende da mineralogia da fase de precipitação, a razão molar de  $\text{Sr}^{2+}$  para  $\text{Ca}^{2+}$  na água, da temperatura e de uma variedade de outros fatores como a composição e concentração de sais dissolvidos e efeitos biológicos (Goldberg, 1965). Entre outros estudos, a grande variedade de resultados sugere que a composição isotópica do estrôncio nos oceanos é constante (Fig. 16).



**Figura 16.** Variação da relação  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  dos oceanos durante o Fanerozoico (Peterman *et al.*, 1970)

Enquanto o estrôncio nos oceanos parece ser isotopicamente homogêneo, o estrôncio de sedimentos marinhos profundos não carbonáticos tem uma composição isotópica variável e não se equilibra com o estrôncio na água (Biscaye & Dasch, 1971; Dasch, 1969; Dasch *et al.*, 1966), como foi reportado em relação do desequilíbrio de isótopos semelhante entre estrôncio em sedimento de água doce (Hart & Tilton, 1966).

Muito pouco se sabe sobre a composição isotópica do estrôncio em rochas evaporíticas, e é provável que os evaporitos ricos em cálcio, tais como anidrita ou dolomita, contenham estrôncio cuja composição isotópica é quase idêntica à da salmoura a partir da qual foram depositados (Polevaya *et al.*, 1958).



### 3. AREA DE ESTUDO

#### 3.1. BACIA POTIGUAR

Em meados do século XIX as primeiras referências que citavam ocorrências fossilíferas em esses sedimentos dessa bacia foram reportados por Burlamaqui (1855) e White (1887), mas foram Oliveira and Leonardos (1943) que deram a denominação de Grupo Apodi as camadas de “arenito, calcários e argila”, apresentadas por Sopper (1913).

Logo, o início da exploração petrolífera da bacia começou em 1952 em terra (com a primeira descoberta no campo de Mossoró em 1979) e 1972 no mar (com a primeira descoberta no campo de Ubarana em 1973). Essa bacia já foi considerada como uma das maiores produtoras de petróleo *onshore* (em terra) do Brasil (Bertani et al., 1990).

##### 3.1.1. Localização

A bacia Potiguar é uma bacia sedimentar do tipo rifte, localizada no extremo leste da margem equatorial brasileira no intervalo do Cretáceo (Fig. 17), compreendendo um segmento emerso e outro submerso, possuindo uma área total aproximada de 48.000 km<sup>2</sup> sendo que 21.500 km<sup>2</sup> (45%) encontram-se emersos e 26.500 km<sup>2</sup> (55%) submersos. (Pessoa Neto et al., 2007).

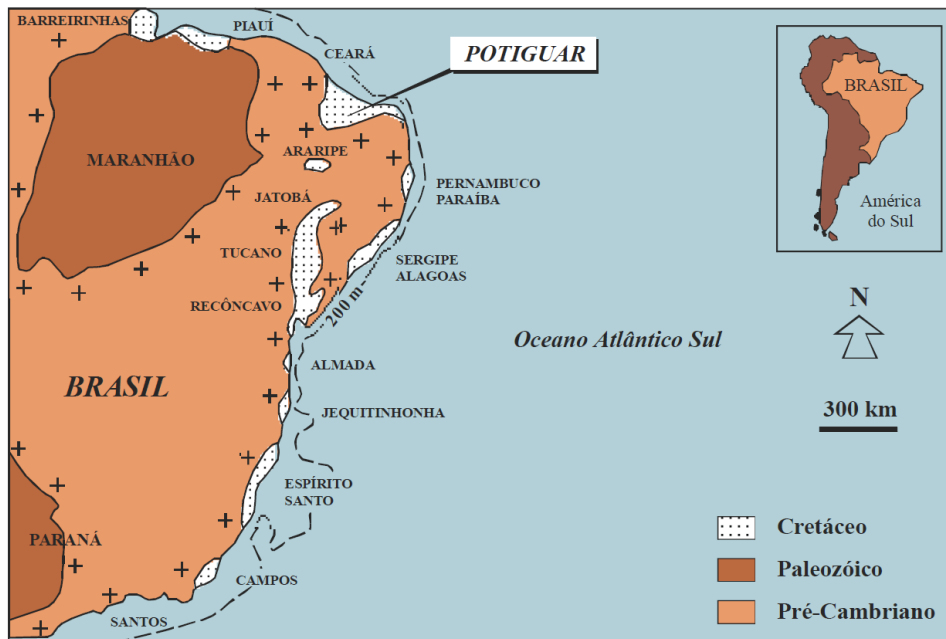
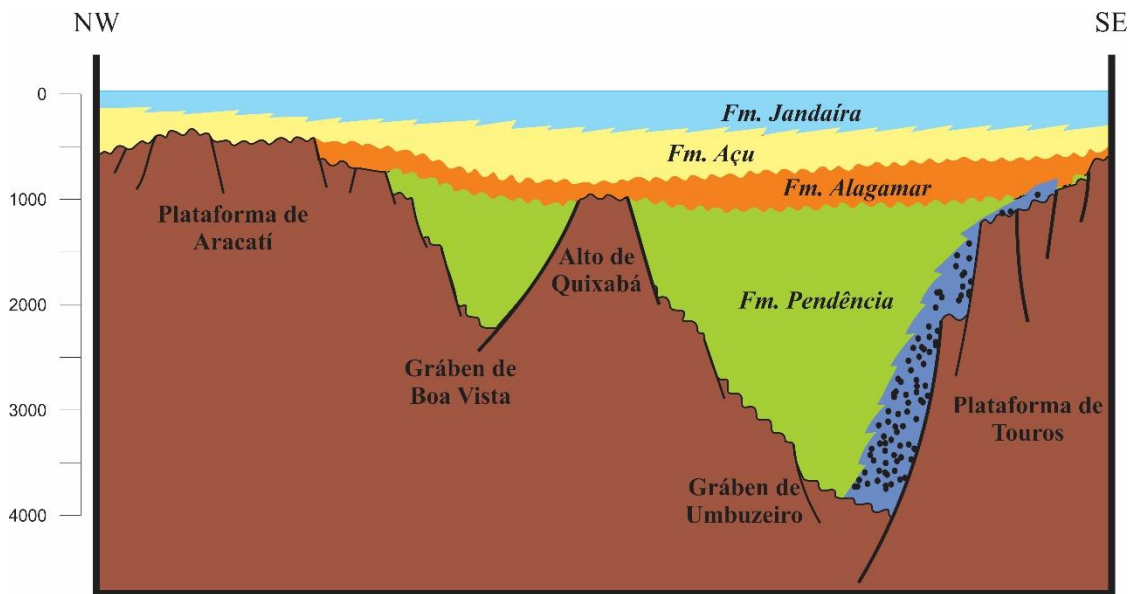


Figura 17. Localização da Bacia Potiguar na margem equatorial brasileira (Bertani et al., 1990).



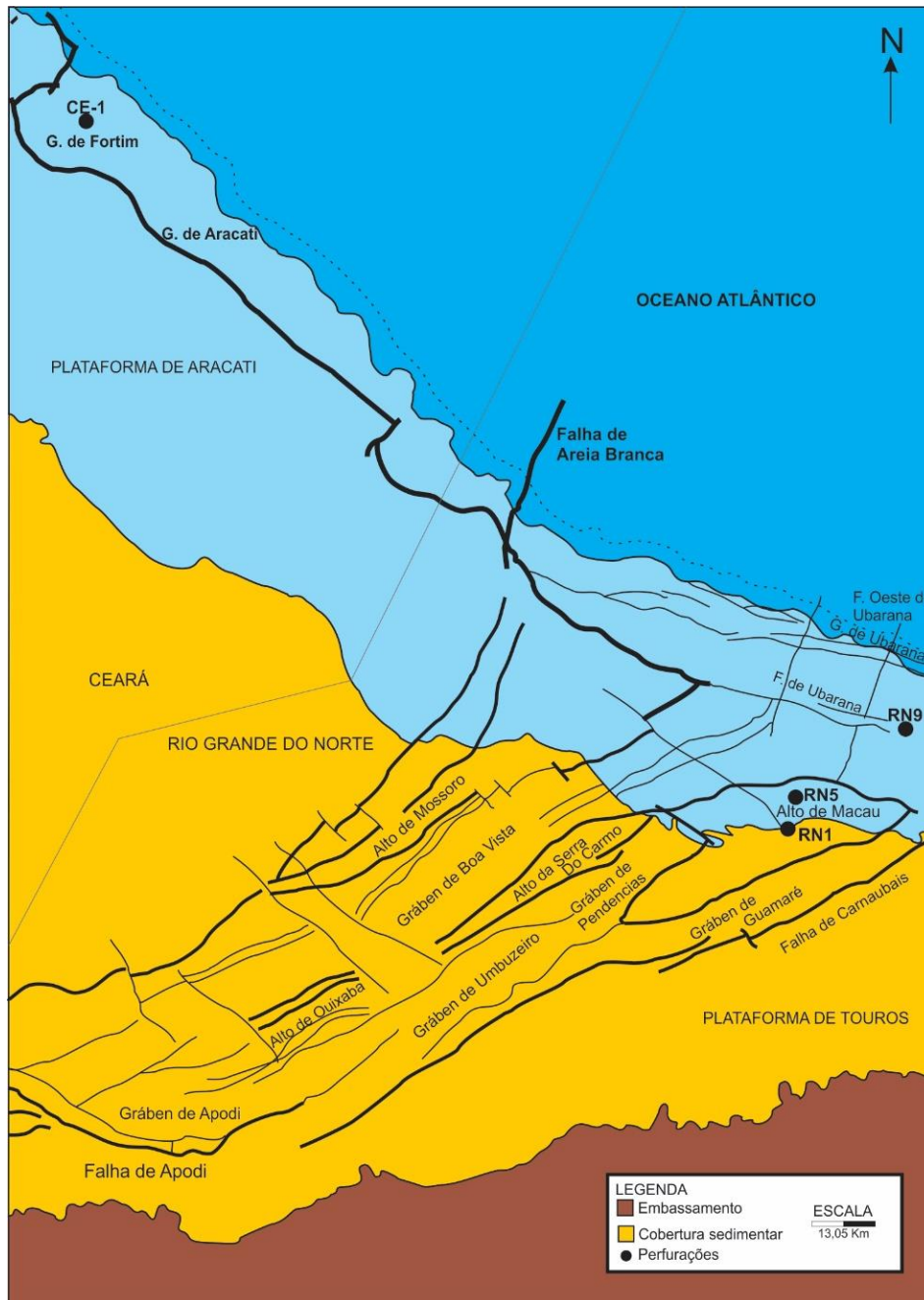
### 3.1.2. Arcabouço estrutural e evolução tectono-sedimentar

O início da evolução tectônica da bacia Potiguar aconteceu no Eocretáceo, produto de uma reativação tectônica e anteriores falhamentos os quais direcionaram para a formação de grábens sob regime de esforços predominantemente extensionais e transtensionais. (Almeida *et al.*, 1977) (Fig. 18).



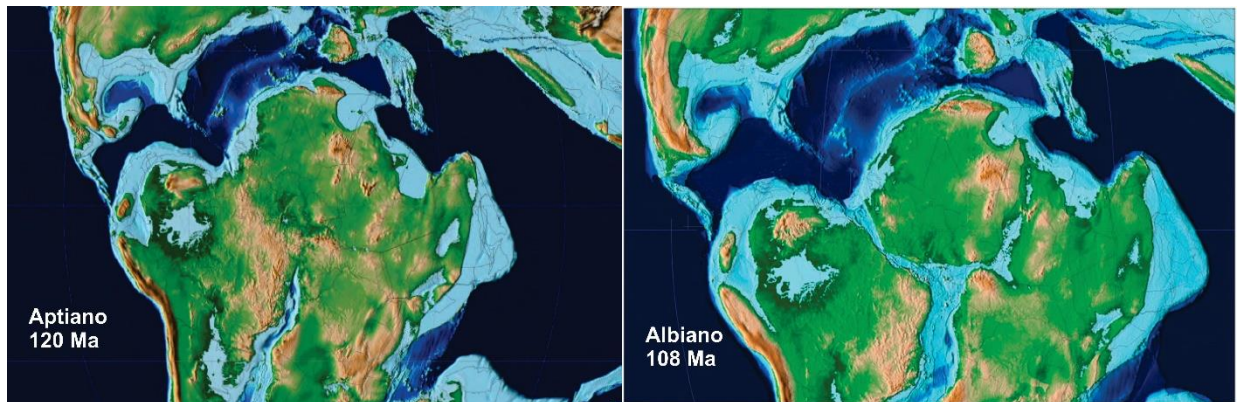
**Figura 18.** Perfil esquemático da parte emersa da Bacia Potiguar (Bertani *et al.*, 1990).

A estrutura de rifte desenvolveu-se naqueles falhamentos, o hque precedeu a abertura do oceano Atlântico. Um falhamento encontra-se na direção NW-SE e o outro na direção NE-SW, completando-se pelo norte, originalmente, pela margem sudoeste de África antes da separação continental. As principais falhas da bacia são as falhas de Areia Branca, Carnaubais e Ubarana, que estão associadas ao Alto de Touros (leste da bacia), Alto de Mossoró (leste da falha de Areia Branca), o Alto de Macau (bloco alto da falha de Ubarana), o Alto de Fortaleza (extremo oeste da bacia); além do Gráben de Umbuzeiro e o bloco baixo da Falha de Ubarana (camadas de maior espessura de sedimentos encontrados). A bacia toda descansa sobre um embasamento pertencente ao Pré-cambriano (Souza, 1982) (Fig. 18 e 19).



**Figura 19.** Mapa do arcabouço estrutural da Bacia Potiguar com as perfurações feitas por Petrobrás e usadas no presente estudo (modificado de Bertani *et al.*, 1991 e Petrobrás)

A Bacia Potiguar, desde antes do processo de separação das placas sul-americana e africana (Fig. 20), apresenta registros (estágios) de evolução tectono-sedimentar de três supersequências: uma Supersequência Rife, depositada no Cretáceo Inferior; uma Supersequência Pós-rife, depositada durante o Aptiano-Albiano; e uma Supersequência Drifte, depositada entre o Albiano e o Recente (Fig. 21). (Bertani *et al.*, 1991; Do Carmo, 1998; Do Carmo & Sanguinetti, 1999; Pessoa Neto *et al.*, 2007)



**Figura 20.** Estágio inicial de formação do oceano Atlântico Sul durante o Cretáceo (Scotese and Wright, 2018). a) estágio durante o Aptiano (120 Ma). b) estágio durante o Albiano (108 Ma)

- Supersequência Rifte: Fase inicial de ruptura crustal (Berriasiano/Eo-Aptiano), onde aparecem as falhas que formam grábens que acolhem depósitos flúvio-deltaicos e lacustres de rápida subsidência, sedimentando folhelhos ricos em matéria orgânica e turbiditos (agindo como reservatórios) (Formação Pendência e Formação Pescada). (Bertani et al., 1990; Pessoa Neto et al., 2007)
- Supersequência Pós-rifte: Continuando com o preenchimento dos grábens num processo progressivamente mais tranquilo, o estágio golfo é iniciado (Eo-aptiano/Eo-albiano), caracterizado por relativa estabilidade tectônica onde há deposição flúvio-deltaica-lacustre-lagunar de arenitos, carbonatos e folhelhos ricos em matéria orgânica (Formação Alagamar), o qual apresenta registros de ingresso marinha. (Bertani et al., 1990; Pessoa Neto et al., 2007)

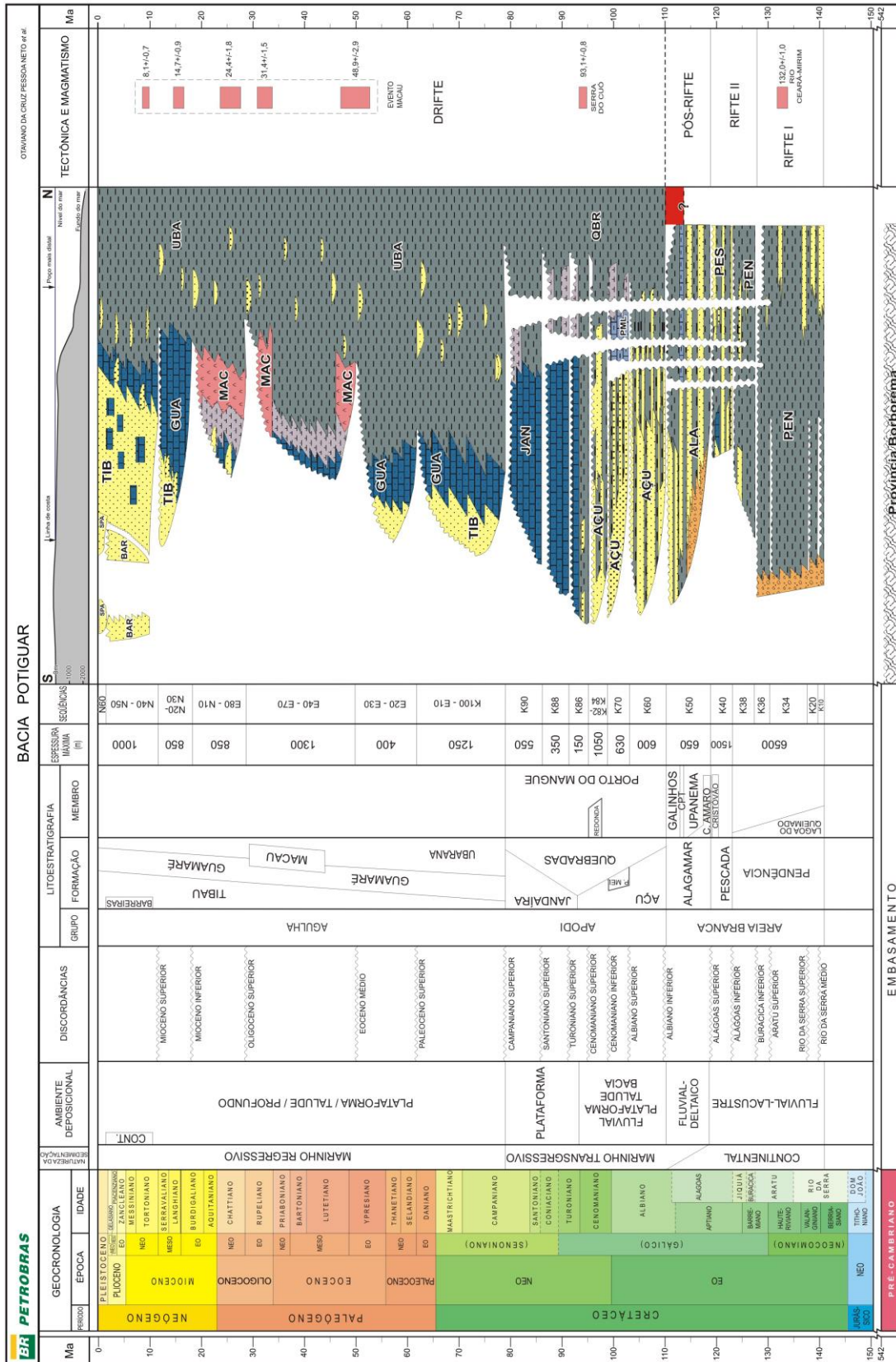


Figura 21. Carta estratigráfica da Bacia Potiguar (Pessoa Neto *et al.*, 2007).



- Supersequência Drifte: Este estágio se caracteriza por uma combinação de tectônica (falhamentos pré-existentes), barreiras topográficas e clima árido, o que levou para condições de deposição de carbonatos e rochas siliciclásticas juntamente com evaporitos em ambientes de hipersalinidade marinha, superficial e continental (Mello & Maxwell, 1991). Depósitos flúvio-marinhos transgressivo do Albiano/Campaniano inferior (Formação Açú, Formação Ponta do Mel, Formação Quebradas, Formação Jandaíra e Formação Ubarana), recoberto por uma deposição clástica/carbonática regressiva do Campaniano Superior/Holoceno (Formação Ubarana, Formação Tibau e Formação Guamaré). (Araripe & Feijó, 1994; Bertani *et al.*, 1991; Pessoa Neto *et al.*, 2007).

### 3.1.3. Formação Alagamar

O nome da Formação Alagamar provém da Ilha do Alagamar, e foi proposto por Souza (1982) para designar a seção areno-carbonática sotoposta em discordância à Formação Açú. Vale salientar que essa formação anteriormente estava incluída na Formação Açú (Araújo *et al.*, 1978), mas apresentava características litológicas diferentes das originalmente atribuídas à Formação Açú.

A Formação Alagamar pode ser correlacionada com a Formação Muribeca na Bacia de Sergipe, com a Fm. Romualdo na Bacia de Araripe e com a Fm. Marizal nas bacias de Mirandiba, Jatobá e Recôncavo/Tucano (Sampaio and Schaller, 1968; Arai, 2006).

#### 3.1.3.1. LITOESTRATIGRAFIA E AMBIENTE DEPOSICIONAL

A Formação Alagamar está incluída dentro do Grupo Areia Branca (denominação proposta por Araripe & Feijó, 1994), a qual está constituída pelas formações Pendencia, Pescada e Alagamar. Esta unidade foi subdividida no Membro Upanema, Camadas Ponta do Tubarão, Membro Galinhos (Fig. 22); e essa formação é marcada pela passagem gradativa de sistemas deposicionais continentais para marinhos (Pessoa Neto *et al.*, 2007), com influência de subsidência térmica na fase pós-rifte.

##### 3.1.3.1.1. Membro Upanema

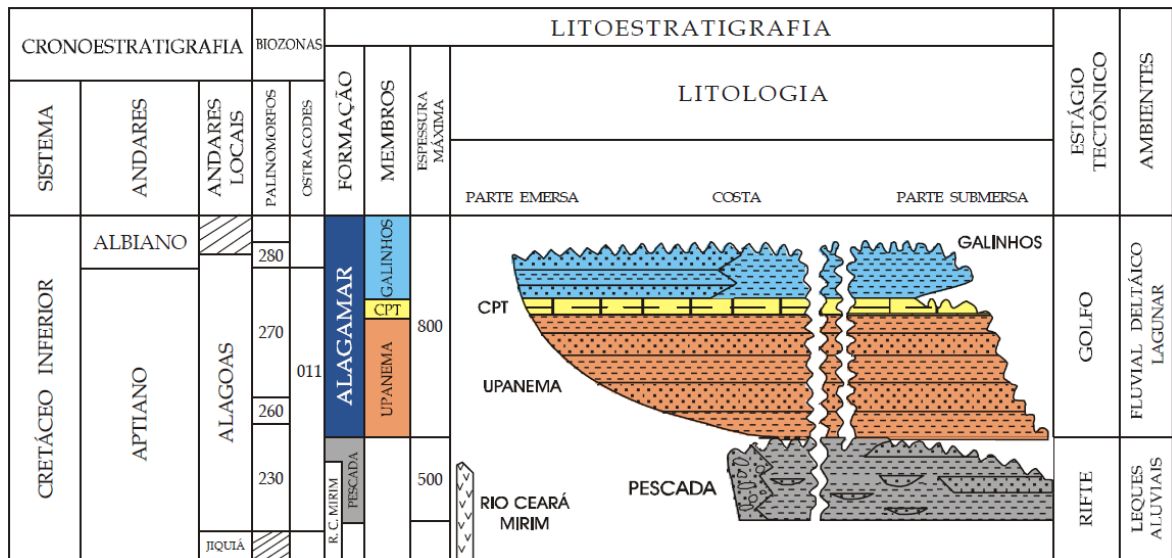
Membro basal na sequencia pós-rifte, esse membro é constituído por depósitos sedimentares transgressivos (arenito fino e grosso, cinzento, e folhelho cinza-esverdeado), marcado pelo afogamento gradativo de sistemas flúvio-deltáicos até a deposição dos folhelhos



transicionais do Membro Galinhos. Ocorre principalmente na área norte da bacia (Araripe & Feijó, 1994; Pessoa Neto *et al.*, 2007; Souza, 1982).

### 3.1.3.1.2. Camadas Ponta de Tubarão

Constituído por pelitos/calclutitos-calcarenitos ostracoidais e folhelhos escuros euxínicos (Souza, 1982; Araripe and Feijó, 1994; Pessoa Neto *et al.*, 2007). Esse intervalo ocorre amplamente na bacia e segundo dados de biomarcadores e isótopos estáveis são interpretadas como o início da ingressão marinha na bacia (Santos Neto *et al.*, 1990; Trindade *et al.*, 1992; Mello *et al.*, 1993; Pentead, 1995; Vasconcelos, 1995).



**Figura 22.** Carta estratigráfica apresentando a Formação Alagamar (Aptiano/Albiano inferior) (modificado de Araripe & Feijó, 1994)

### 3.1.3.1.3. Membro Galinhos

Representam sistemas deltaicos com influência marinha (sistema transicional - nerítico), constituído principalmente por pelitos/calclutitos e folhelhos cinza-escuros, mas também tem uma interpretação de sistema flúvio-deltáico que apresentam fácies deltáicas e pró-deltas (Moreira, 1987). Os sedimentos ocorrem no norte da bacia, enquanto apenas é possível diferenciá-los no sul da bacia. (Araripe & Feijó, 1994; Pessoa Neto *et al.*, 2007; Souza, 1982).

O início da deposição dos sedimentos da Formação Alagamar aconteceu sobre uma superfície de discordância erosiva, rochas ígneas e metamórficas sobre um embasamento Pré-cambriano, e logo sobre rochas sedimentares da Formação Pendência. Registros de reflexão sísmica detectam discordância angular com mergulhos de direção S/SE na Formação Pendência



e os da Formação Alagamar são sub-horizontais, pois existem semelhanças litológicas entre o Membro Upanema da Formação Alagamar, que dificulta sua identificação por critérios litológicos (Dino, 1992).

A interpretação do ambiente deposicional da Formação Alagamar vai desde ambiente continental (Viviers and Regali, 1987; Dino, 1992) até paleoambiente de influência marinha (Regali and Gonzaga, 1985; Regali, 1986; Castro et al., 1988; Mello et al., 1993; Arai et al., 1994; Do Carmo et al., 1999; Santos Neto and Hayes, 1999; Spigolon et al., 2002).

### 3.1.3.2. BIOESTRATIGRAFIA

O fato de ter uma incongruência com outros andares internacionais, que foi causado pela ausência de fósseis marinhos no Eocretáceo do Brasil, dificultava uma correlação bioestratigráfica, apurando-se pesquisas nessa área. A idade da Formação Alagamar foi associada ao andar neo-Alagoas, no intervalo Aptiano-Albiano com aproximadamente 6 Ma (Beurlen, 1982; Regali & Viana, 1989), segundo datações bioestratigráficas com palinórfos e ostracodes (Araripe & Feijó, 1994; Regali & Gonzaga, 1982; Schaller, 1968).

Estudos palinoestratigráficos aportaram com o tempo a caracterização do andar Alagoas na bacia Potiguar, mediante uma superzona *Exesipollenites tumulus* (P-200), que a sua vez está composta por cinco biozonas: *Transitoripollis crisopolensis* (P-230), *Foveotriletes* sp. (P-250), *Inaperturopollenites turbatus variverrucata* (P-270) e *Caytonipollenites?* sp. 1 (P-280) (Regali & Gonzaga, 1985) (Fig. 23). Na fauna de ostracodes, está composta pela biozona *Harbinia* 201/2018, código 011 referente ao Andar Alagoas (Schaller, 1969).

CRONO ESTRAT.		CÓDIGO	SUPERZONA	CÓDIGO	ZONA	ESPÉCIES
Andar Local	Andar Internacional					
Alagoas	I	Albiano	P-200 <i>Exesipollenites tumulus</i>	P-280	<i>Caytonipollenites?</i> sp. 1	
	S	Aptiano		P-270	<i>Sergipea variverrucata</i>	
				P-260	<i>Inaperturopollenites turbatus</i>	
				P-250	<i>Foveotriletes</i> sp.	
	I			P-230	<i>Transitoripollis crisopolensis</i>	

**Figura 23.** Palinoestratigrafia do andar Alagoas na Bacia Potiguar. (baseado em Regali & Gonzaga, 1985; Arai et al., 1989; Dino, 1992; Araripe & Feijó, 1994)



Na Tabela 4 são observadas as biozonas que definem a Formação Alagamar, segundo os dados bioestratigráficos de Viviers & Regali (1987), Dino (1992) e Araripe & Feijó (1994).

**Tabela 4.** Biozonas da Formação Alagamar. (adaptado de Viviers & Regali, 1987; Dino, 1992)

Biozona	Cronoestratigrafia	Litoestratigrafia
P-230	Aptiano Inferior (topo)	Porção inferior do Membro Upanema
P-270	Aptiano Superior	Porção média e superior do Membro Upanema, camadas Ponta do Tubarão (CPT) e porção inferior e média do Membro Galinhos
P-280	Albiano inferior	Porção superior do Membro Galinhos

### 3.1.3.3. GEOQUÍMICA

Análises de biomarcadores praticados anteriormente em rochas sedimentares (óleos e extratos orgânicos) da Formação Alagamar diferem nas suas características geoquímicas, o que proporciona uma interpretação mais acertada da composição da matéria orgânica até agora preservada nos sedimentos, dando como resultado dois ambientes distintos: continental de água doce-salobra-hipersalina e transicional (marinho hipersalino) (Mello *et al.*, 1993, 1988a, 1988b; Mello & Maxwell, 1991; Penteadó, 1995; Rodrigues, 1983; Santos & Rodrigues, 1986; Santos Neto, 1996; Santos Neto *et al.*, 1990; Santos Neto & Hayes, 1999; Spigolon, 2003; Trindade & Brassell, 1992; Vasconcelos, 1995).

Na Formação Alagamar são reconhecidos dos tipos de origem de matéria orgânica: fonte de ambiente lacustre e fonte de ambiente evaporítico (marinho), sem esquecer a mistura entre eles. A fonte de ambiente lacustre foi associada aos folhelhos do Membro Upanema (porção inferior da Formação Alagamar), onde os dados geoquímicos indicam um ambiente deposicional lacustre de água doce à salobra, embora sejam evidenciadas condições de hipersalinidade pela abundância relativa de  $\beta$ -caroteno (licopano), isoprenóides (i-C<sub>25</sub> e i-C<sub>30</sub>) e gamacerano, além de razões hopanos/esteranos e pristano/fitano mais baixas. Diasteranos em pequenas proporções sugerem um baixo influxo de siliciclásticos (Mello *et al.*, 1993; Mello & Maxwell, 1991; Santos Neto & Hayes, 1999; Spigolon, 2003; Trindade *et al.*, 1992)

Enquanto a fonte de ambiente evaporítico esteja associada aos folhelhos e margas das camadas Ponta do Tubarão e Membro Galinhos, a presença de C<sub>30</sub> esteranos e dinosteranos junto com outros indicadores de anoxia e salinidade corroboram a existência de ambientes



hipersalinos com influência marinha (Santos Neto et al., 1990; Trindade et al., 1992; Mello et al., 1993; Penteado, 1995; Vasconcelos, 1995) (Tab. 5).

**Tabela 5.** Parâmetros principais de biomarcadores e composições isotópicas de carbono da matéria orgânica da Formação Alagamar, bacia de Potiguar (adaptado de Santos Neto & Hayes, 1999)

Parâmetro	Membro Upanema	Membro Galinhos e CPT
Enxofre (%)	0,01 - 0,10	0,30 - 1,46
$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (‰)	-28,1 a -31,2	-25,4 a -26,6
Pristano/Fitano	1,3 - 2,2	0,5 - 0,9
n-Alcanos	C <sub>21</sub> - C <sub>23</sub>	C <sub>18</sub> a C <sub>20</sub>
Hopano/Esterano	6,1 - 15,0	0,7 - 2,0
Ts/Tm	0,72 - 2,20	0,50 - 0,90
Índice de Diasteranos	20 - 40	6 - 18
Índice de Gamacerano	< 50	> 60
Índice de bisnorhopano	n.d. ou < 5	> 10
Hopanos C <sub>35</sub> /C <sub>34</sub>	< 1	> 1
Hopanos C <sub>30</sub> (ppm)	200- 300	> 800
Esteranos C <sub>27</sub> (ppm)	< 50	> 800

Do ponto de vista micropaleontológico, a grande quantidade de matéria orgânica depositada durante o Aptiano-Albiano obedece a eventos de mortalidade em massa durante as mudanças ambientais radicais e de curta duração (Mello *et al.*, 1993).

#### 4. METODOLOGIA

Para o desenvolvimento do presente estudo, diversas e variadas técnicas analíticas foram selecionadas para avaliar as amostras e obter resultados, e com esses dados fazer uma interpretação mais acurada do paleoclima e correlacionar com outros trabalhos afins.

##### 4.1. COLETA E CATALOGAÇÃO DAS AMOSTRAS

Amostras de perfurações realizadas pela Petrobrás na Bacia Potiguar foram utilizadas para o presente estudo, como mostrado na Figura 19. Dessas perfurações, para realizar a pesquisa, quatro poços foram escolhidos pela localização estratégica na bacia: RN1 (32 amostras: 4 amostras do Membro Upanema, 8 amostras das Camadas Ponta de Tubarão e 20 do Membro Galinhos); enquanto as seguintes amostras são das Camadas Ponta de Tubarão: RN5 (31 amostras), RN9 (33 amostras) e CE1 (29 amostras) (Tab. 6).

Os nomes originais das perfurações foram mudados e a numeração original atribuída nas amostras foi mantido segundo a pesquisa de Do Carmo (1998).



## 4.2. ANÁLISE SEDIMENTAR DE LITOFACEIS

Análise de litofáceis se baseia na descrição detalhada da litologia dos sedimentos em estudo que ajudam no reconhecimento litogênético das rochas sedimentares (Miall, 1999). As litofáceis representam eventos deposicionais, o que refletem processos ou ambientes específicos, e fazem uso da composição, granulometria e estruturas sedimentares intrínsecas da rocha (Visher, 1965; Vasconcelos, 1995).

A análise começa examinando a seção dos testemunhos dos quatro poços em estudo. A descrição de cada amostra foi feita com ajuda de uma lupa (com aumento de zoom de 54x), onde as amostras foram discriminadas pela cor, granulometria, estrutura sedimentar e natureza mineral (HCl foi utilizado para distinguir carbonatos), e com os litotipos definidos foram construídos os perfis litoestratigráficos dos quatro poços.

**Tabela 6.** Amostras pertencentes ao poço RN1, RN5, RN9 e CE1 (125 amostras total), catalogados na profundidade correspondente.

RN1		RN5		RN9		CE1	
Tombamento	Profundidade (m)	Tombamento	Profundidade (m)	Tombamento	Profundidade (m)	Tombamento	Profundidade (m)
M09335	1343,80	M10373	1534,20	M11030	2376,80	M09609	2076,60
M09341	1345,70	M10382	1535,95	M11049	2384,95	M09613	2076,85
M09351	1347,65	M10392	1537,20	M11065	2394,00	M09617	2077,20
M09362	1349,25	M10400	1537,90	M11074	2395,00	M09621	2078,05
M09371	1351,60	M10423	1541,00	M11096	2401,90	M09625	2078,30
M09381	1353,50	M10427	1541,80	M11115	2410,95	M09629	2078,50
M09390	1355,50	M10438	1543,50	M11147	2425,55	M09633	2078,90
M09400	1357,55	M10448	1545,50	M11163	2430,00	M09637	2079,30
M09410	1359,40	M10455	1547,40	M11182	2434,00	M09641	2079,60
M09420	1362,00	M10464	1549,45	M11192	2434,95	M09645	2080,10
M09429	1362,90	M10468	1550,15	M11219	2440,30	M09647	2080,20
M09433	1363,1	M10481	1553,20	M11232	2442,15	M09649	2080,30
M09449	1364,50	M10490	1554,50	M11245	2444,05	M09653	2080,50
M09458	1365,37	M10498	1555,40	M11259	2446,15	M09657	2081,00
M09467	1366,40	M10509	1557,15	M11276	2448,30	M09661	2081,50
M09476	1367,65	M10517	1558,45	M11284	2449,35	M09663	2081,70
M09487	1369,00	M10526	1561,00	M11286	2449,55	M09665	2081,90
M09495	1370,18	M10535	1562,40	M11307	2452,50	M09667	2082,10
M09505	1375,25	M10544	1563,30	M11329	2456,60	M09669	2082,50
M09512	1376,20	M10555	1564,90	M11353	2460,40	M09673	2082,90
M09522	1377,80	M10562	1565,65	M11371	2463,80	M09677	2083,30
M09531	1379,55	M10571	1566,60	M11391	2467,20	M09679	2083,50
M09910	1385,00	M10580	1568,40	M11409	2471,70	M09681	2083,80
M09926	1390,00	M10590	1569,60	M11429	2480,75	M09686	2084,50
M09541	1393,50	M10598	1571,65	M11443	2486,79	M09689	2085,00
M09550	1396,25	M10599	1580,3	M11468	2500,80	M09693	2085,50
M09560	1400,70	M10604	1582,10	M11480	2510,50	M09695	2085,80
M09568	1405,00	M10608	1583,70	M11487	2518,75	M09697	2086,10



---

M09579	1408,50	M10613	1583,70	M11503	2521,85	M09701	2086,60
M09588	1411,25	M10618	1585,00	M11523	2524,70		
M09599	1413,05	M10626	1586,60	M11541	2527,50		
M09607	1415,40			M11550	2529,25		
				M11585	2536,60		

---

### 4.3. ARGILOMINERAIS

A análise de argilominerais foi realizada para complementar os resultados da análise sedimentar de litofáceis das amostras de Formação Alagamar, praticadas em amostras do poço CE1. As análises de difratometria de Raios-x foram praticadas no Laboratório de Argilominerais da Universidade de Brasília.

As amostras inicialmente foram desagregadas e pulverizadas no moinho Planetary Mill de Fritsch, por 5 min a 400 rpm. A difratometria de raios X foi realizada em amostras de rocha total, bem como nas frações de argila. As frações de argila (<2 µm) foram separadas por centrifugação em LARIX descrita em Campos (2012), a qual é uma técnica modificada de Alves (1987).

As medições foram realizadas nas frações de rocha total, orientada em condições secas ao ar (AD), após saturação com etileno-glicol (EG), e com glicerol (GL) para logo seguir aquecimento por 4 h 30 min a 490°C. As análises foram realizadas em um difratômetro RIGAKU Ultima IV equipado com radiação CuK $\alpha$ , filtro de Ni, sob 35 kV e 15 mA. As amostras foram escaneadas em velocidade de 5°/min, com variação de 0,05 de 2 a 80 ° 2 $\Theta$  para a rocha total. As fases minerais foram identificadas usando o Jade XRD 9.0 (Materials Data) com PC-PDF (Powder Diffraction File – PDF para PC – ICDD).

### 4.4. ANÁLISE DE TOC E CARBONATOS

As análises de carbono orgânico total foram realizadas em um analisador de carbono orgânico (L-TOC), acoplado a uma unidade de combustão de amostras sólidas (SSM-5000) de marca Shimadzu (Fig. 24) no Laboratório de Materiais e Combustíveis da Universidade de Brasília. A unidade de combustão de amostras sólidas utiliza um fluxo de oxigênio para a combustão que ocorre nos dois fornos para as análises. O primeiro forno dá o valor de carbono total (CT) operando a uma temperatura de 900°C, enquanto o segundo forno opera a 200°C e faz uso de ácido fosfórico para reagir com carbonatos, liberar CO<sub>2</sub> e obter o teor de carbono inorgânico (CI). O CO<sub>2</sub> gerado pela combustão de ambos os procedimentos é conduzido ao

detector ubíquo no L-TOC, onde será medido com ajuda de um infravermelho. A diferença desses dois valores dá como resultado o teor de carbono orgânico total (COT).



**Figura 24.** Analisador de carbono orgânico total (L-TOC) junto à unidade de combustão de amostras solidas (SSM-5000A) onde foram analisadas as amostras do presente estudo com o intuito de obter o valor de COT.

Uma vez que os resultados dos teores de carbono orgânico foram medidos, os dados obtidos foram analisados e com eles confeccionaram-se gráficos litoestratigráficos para poder avaliar e fazer uma interpretação geoquímica e paleoambiental.

#### 4.5. ANÁLISE DE $\delta^{13}\text{C}$ E $\delta^{18}\text{O}$

As análises de isótopos estáveis foram realizadas com base na Espectrometria de Massas de Razão Isotópica, do inglês *Isotopic Ratio Mass Spectrometry* (IRMS), sendo essa a técnica mais utilizada para análise isotópica em carbonatos.

O equipamento utilizado foi o IRMS Thermo® Delta V Plus, no Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília. O equipamento é um espectrômetro de massa de fluxo contínuo e fonte gasosa com setor magnético. A ionização ocorre por impacto eletrônico, quando um feixe de elétrons atravessa por uma determinada quantidade de gás (produzida desde a amostra), que em seguida é acelerado por placas de alta voltagem. Após a ionização e aceleração das moléculas do gás, essas são defletidas em uma trajetória circular por um campo magnético até atingir coletores do tipo Faraday, o qual gera pulsos elétricos que são medidos no detector e logo interpretados pelo software no computador (Fig. 25).

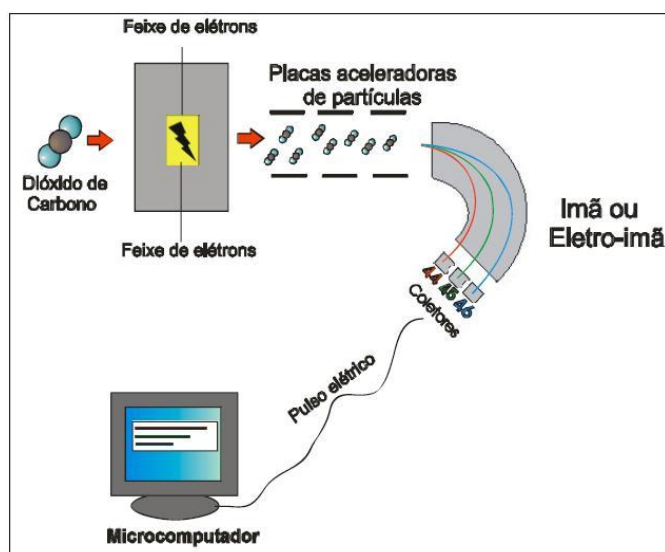
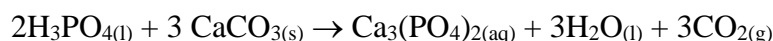


Figura 25. Esquema do funcionamento de um Espectrômetro de Massas de Razão Isotópica.

Através de um acoplamento Thermo® GasBench II insere-se 300 µg de amostra em vials de vidro limpos com tampas de septo de borracha, que foram acondicionados anteriormente em um bloco com temperatura controlada a 72°C. Em seguida, utiliza-se uma agulha de cromatografia gasosa para inseri-la no vial para fazer troca do ar atmosférico do vial por meio de uma injeção de um fluxo contínuo de gás He por 5 min para tornar o meio reacional livre de interferentes (processo flush-fill). Logo é injetado na amostra 5 gotas de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 100%, para reagir com a amostra durante 1 h (digestão) e ser liberado o CO<sub>2</sub> segundo a seguinte reação:



Após produzido do CO<sub>2</sub>, uma segunda agulha cromatográfica faz a coleta do gás no vial e envia para uma coluna cromatográfica com um fluxo contínuo de gás He. Após a separação na coluna, o gás é conduzido até a fonte de íons para que seja realizada a detecção e posterior leitura.

Os valores de δ<sup>13</sup>C e δ<sup>18</sup>O são apresentados em per mil (‰) com base nos padrões *Vienna Pee Dee Belemnite* (V-PDB).

#### 4.6. Análise δ<sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr

Para a análise isótopos de estrôncio, 50 mg de amostra foram pulverizada para logo serem digeridas com ácido acético 0,5 N. Após o ataque do ácido acético, um segundo ataque ácido é realizado com HCl 2,5 N, separando o estrôncio em grandes colunas orgânicas primárias.





A razão  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  é determinada pelo espectrômetro de massas de ionização térmica, marca Finnigan MAT 262, no Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília.

#### **4.7. ANÁLISE DE $\delta^{13}\text{C}$ DA FRAÇÃO ORGÂNICA**

Das amostras dos diferentes poços estudados, e com base nos resultados de carbono orgânico total foram escolhidas 8 amostras por cada poço para praticar a preparação palinológica e obter o extrato orgânico para posterior análise.

A preparação palinológica baseia-se na técnica descrita por Uesugui (1979), que foi adaptada e otimizada no Laboratório de Micropaleontologia da Universidade de Brasília.

As amostras passam inicialmente por uma operação de britagem para diminuir o tamanho de partícula (aproximadamente 1 cm de diâmetro) e são colocadas em frascos plásticos de polietileno de alta densidade, os quais devem ser resistentes ao ataque ácido, para posteriormente serem conduzidos ao interior de uma capela de exaustão.

Aproximadamente 10 g de amostra foi utilizada nessa preparação, junto com 100 mL de HCl 36% durante 2 h. A adição do ácido clorídrico na amostra deve ser lenta, pois digere os carbonatos presentes na amostra (calcita e/ou dolomita), e pode ser extremamente violenta, com perigo de transbordamento da amostra do recipiente. Lavagens com água deionizada são efetuados para retirar o HCl remanescente, levando-o até um pH neutro.

Após, as amostras são digeridas novamente com 50 mL de HF 48%, durante 36 h para digerir os compostos siliciclásticos e liberar finalmente o material orgânico a ser recuperado. Lavagens com água deionizada são efetuados para retirar o HF remanescente, levando-o até um pH neutro.

Uma vez obtido pH neutro nas amostras, essas foram peneiradas com malhas de 106, 53 e 10  $\mu\text{m}$  para separar o extrato orgânico em frações. Com a fração maior resultado da preparação palinológica (fração  $> 106 \mu\text{m}$ ). Um processo de secagem foi adicionado para obter a amostra completamente seca com o objetivo de analisar o  $\delta^{13}\text{C}$  da fração orgânica. As amostras tratadas foram enviadas ao Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília, para sua análise.

#### **4.8. PIRÓLISE ROCK-EVAL**

As análises de pirólise foram realizadas utilizando um instrumento Vinci Rock-Eval VI no Laboratório estadual de Geoquímica Orgânica do Instituto de Geoquímica da Academia



Chinesa de Ciências de Guangzhou, China (SKLOG/GIGCAS), com o intuito de identificar o tipo de querogênio da matéria orgânica preservada. Os parâmetros medidos incluem hidrocarboneto livre ( $S_1$ , mg HC/g<sub>rocha</sub>); potencial de geração restante de hidrocarboneto ( $S_2$ , mg HC/g<sub>rocha</sub>); rendimento de dióxido de carbono ( $S_3$ , mg CO<sub>2</sub>/g<sub>rocha</sub>); e a temperatura de geração máxima ( $T_{max}$ , °C). Com esse método, a quantidade de material pirolisado (mg/g<sub>rocha</sub>) liberada do querogênio durante o aquecimento gradual é normalizada para TOC para fornecer o índice de hidrogênio (HI, mg HC/g<sub>TOC</sub>). O  $T_{max}$  serve como um indicador de maturação.

#### 4.9. BIOMARCADORES

Para análise geoquímica orgânica, uma quantidade representativa de cada amostra foi usada para extrair o betume usando uma solução de 9:1 (v/v) diclorometano/metanol (DCM/MeOH) em um equipamento Thermo Scientific™ ASE (extração acelerada por solventes). Logo o extrato orgânico foi concentrado para 0,5 mL por rotaevaporação e depois os asfaltenos foram precipitados a partir de solução de *n*-hexano. A fração solúvel foi eluída em frações alifáticas, aromáticas e polares por cromatografia em coluna de alumina/sílica gel usando hexano, hexano/DCM (2:1; v/v) e DCM/MeOH (1:1; v/v), respectivamente.

A fração total saturada de hidrocarbonetos foi analisada usando um cromatógrafo gasoso Agilent 7890B (GC) com uma coluna de sílica fundida J&W HP-1MS (60 m × *d.i.*: 0,32 mm; com uma espessura de 0,25 μm), acoplada a um detector de ionização de chama (FID) para se obter dados sobre *n*-alcanos, pristano e fitano. As temperaturas do injetor e do detector foram de 290°C e 300°C, respectivamente. As amostras foram injetadas no modo splitless com N<sub>2</sub> como gás de arraste. A temperatura do forno foi inicialmente de 70°C (mantida por 2 min), seguido de um incremento programado de 15°C/min a 150°C, até atingir uma temperatura máxima de 300°C (mantida por 30 min), a uma razão de 5°C/min.

As frações aromáticas e saturadas foram analisadas usando-se um cromatógrafo gasoso Thermo TRACE equipado com coluna de sílica fundida J&W DB-5MS de 60 m (*d.i.*: 0,32 mm; e uma espessura de 0,25 μm), acoplada a um espectrômetro de massas quadripolo (MS) Thermo DSQII com uma fonte de íons de impacto de elétrons a 70 eV. Para a fração saturada, a temperatura inicial do forno foi de 70°C (mantida por 2 min), até atingir 150°C a uma razão de 15°C/min, seguido de um aumento gradual de 4°C/min até uma temperatura máxima de 300°C (mantida por 30 min). Para a fração aromática, a temperatura inicial do forno foi de 80°C



(mantida por 2 min), até atingir 120°C a uma razão de 15°C/min, seguido de um aumento gradual de 4°C/min até uma temperatura máxima de 300°C (mantida por 30 min). As amostras foram injetadas no modo splitless, utilizando-se He como gás transportador, a um fluxo de 1,5 mL/min. As temperaturas do injetor e da fonte de íons foram de 290°C e 230°C, respectivamente; o intervalo de varredura do MS foi de  $m/z$  50 a 650. Os íons fragmentos de  $m/z$  191, 217 foram escolhidos para identificação de hopanóides e esteranos, respectivamente, e os íons fragmentos de  $m/z$  178, 192, foram escolhidos para identificação de fenantrenos e metil-fenantrenos respectivamente.

Os esteranos  $C_{30}$  foram analisados usando um GC-MS/MS Thermo Finnigan TSQ Quantum XLS Ultra Triplo Quadripolo com uma coluna capilar de sílica fundida DB-5MS (50 m  $\times$  *d.i.*: 0,32 mm; com uma espessura de 0,25  $\mu$ m). O espectrômetro de massa foi operado a 70 eV e as temperaturas do injetor e da fonte de íons foram de 300°C e 250°C, respectivamente. O instrumento foi operado no modo MRM e o forno foi programado com uma temperatura inicial de 110°C (mantida por 2 min) até atingir 240°C a uma razão de 10°C/min, até uma temperatura máxima de 305°C (mantido por 20 min) a uma taxa de 2°C/min. Um composto standard,  $C_{27}$  esterano deuterado (*d4-aaa(20R)*-colestano, 40–400 ng), foi adicionado como padrão interno para quantificar a concentração de esteranos. A quantificação de cada composto foi realizada pela integração da área de picos no software do programa do equipamento nos  $m/z$  98, 217 e o  $m/z$  231 no cromatograma de íons extraído para dinosteranos, 24-*n*-propil-colestanos e 24-*iso*-propil-colestanos, respectivamente. Estima-se que os erros analíticos foram inferiores a 5% para os compostos alvos.

As análises de biomarcadores foram realizadas no Laboratório Estadual de Geoquímica Orgânica no Instituto de Geoquímica da Academia Chinesa de Ciências de Guangzhou, China (SKLOG/GIGCAS), seguindo a metodologia de Hu et al. (2015).



## 5. ORGANIC GEOCHEMISTRY CHARACTERIZATION AND DEPOSITIONAL INTERPRETATION OF THE LOWER CRETACEOUS ALAGAMAR FORMATION, POTIGUAR BASIN, NE BRAZIL

Rodriguez, C.G.V.<sup>1\*</sup>; Jianfang Hu<sup>2\*</sup>; Xiaoning Tong<sup>2</sup>; Boaventura, G. R.<sup>1</sup>; Suarez, P. A. Z.<sup>3</sup> & Do Carmo, D. A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Geosciences, University of Brasília, Brasília, Brazil.

<sup>2</sup> State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China.

<sup>3</sup>Institute of Chemistry, University of Brasília, Brasília, Brazil.

### ABSTRACT

Core samples of four drillings from Alagamar Formation, Lower Cretaceous, were studied and the molecular fossils including n-alkanes, regular isoprenoids, steranes, hopanes and phenanthrenes were analyzed. The organic matter is mainly composed by a mixture between Type I and III kerogen, with the TOC content range between 0.92 and 24.46%. The biomarker parameters detected in the organic extracts indicate a mixture of algal marine, aquatic macrophytes and land plants organic matter input characterized by n-alkanes' (C<sub>12</sub>-C<sub>35</sub>) mixed distribution. The organic matter maturity was assessed based on MPI, 22S/22R hopane and 20S/20R sterane ratios, which suggest immature organic matter, very close to the oil generation window. The irregular and intermittent pristane/phytane ratio (0.256 to 4.375) reflects a changing and varying redox conditions in agreement with a restricted and mostly anoxic lagoonal depositional environment, proved by a ternary diagram of C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub> regular steranes. The high gammacerane indexes and low pristane/phytane ratios indicate a low-energy saline environment, caused by microtidal currents and tectonic events, resulting in marine transgression with periodic seawater incursions, indicated by 24-propyl-cholestanes. All this factors created an auspicious environment for organic matter productivity, deposition, preservation and accumulation during the Early Cretaceous.

### 5.1. INTRODUCTION

Under the control of different redox conditions, paleoenvironmental changes occurred during the Cretaceous, resulting in the formation of several source-rock types such as lacustrine evaporites, carbonaceous siltstones and mudstones (Ponte and Asmus, 1978; Ojeda, 1982; Liu et al., 1985). Data obtained from Cretaceous sediments suggest that the major forcing was an abrupt rise in temperature, induced by rapid influx of CO<sub>2</sub> into the atmosphere from volcanogenic and/or methanogenic sources. Global warming was accompanied by an



accelerated hydrological cycle, increased continental weathering, enhanced nutrient discharge to oceans and lakes, intensified upwelling, and an increase in primary productivity, episodes known as oceanic anoxic events (OAE's) (Schlanger and Jenkyns, 1976a; Burwood et al., 1992; Menegatti et al., 1998; Jenkyns, 2010; Jahren et al., 2011; Kuhnt et al., 2011; Bottini et al., 2012; Chamberlain et al., 2013; Mutterlose and Bottini, 2013; Zhao et al., 2014; Tribovillard et al., 2015; Sabato Ceraldi and Green, 2016).

Between the eastern and northern Brazilian margins, the Potiguar basin is one of the largest oil producing basin (Ponte and Asmus, 1978; Souto Filho et al., 2000). The marine-evaporitic intervals - Alagamar Formation is the source rocks (Rodrigues, 1983; Mello et al., 1988b, 1988a; Santos Neto et al., 1990; Trindade et al., 1992).

The present work complements previous lithostratigraphic, paleoenvironmental studies based on fossils and biostratigraphic correlations conducted in the Potiguar Basin by using molecular biomarkers. The objective of this study is to reconstruct the depositional environment of the Alagamar Formation based on 46 source-rock samples from four boreholes.

## **5.2. GEOLOGICAL SETTINGS AND SAMPLE DESCRIPTION**

The Potiguar Basin, located in northeast Brazil is a Cretaceous continental sedimentary basin, evolving from a rift type basin to a continental margin type basin (Bertani et al., 1990) (Fig. 26). The Alagamar Formation was deposited in the Aptian-Albian, Lower Cretaceous (Souza, 1982; Lima Neto, 1989; Araripe and Feijó, 1994; Pessoa Neto et al., 2007; Do Carmo et al., 2018).

Initially was proposed by Souza (1982) to designate a carbonatic-sand section underneath Açu Formation and characterized by an erosive an angular discordance of a transitional phase. The Alagamar Formation were deposited as a lacustrine-deltaic sediments of the Cantos de Amaro e Upanema member in rift system (Souza, 1982; Lima, 1987; Vasconcelos, 1995; Pessoa Neto et al., 2007) followed by the euxinic lacustrine carbonates of Ponta de Tubarão beds member sediments (Pessoa Neto et al., 2007), to ending in a transgressive event of deep-water Galinhos member sediments (Araripe and Feijó, 1994).

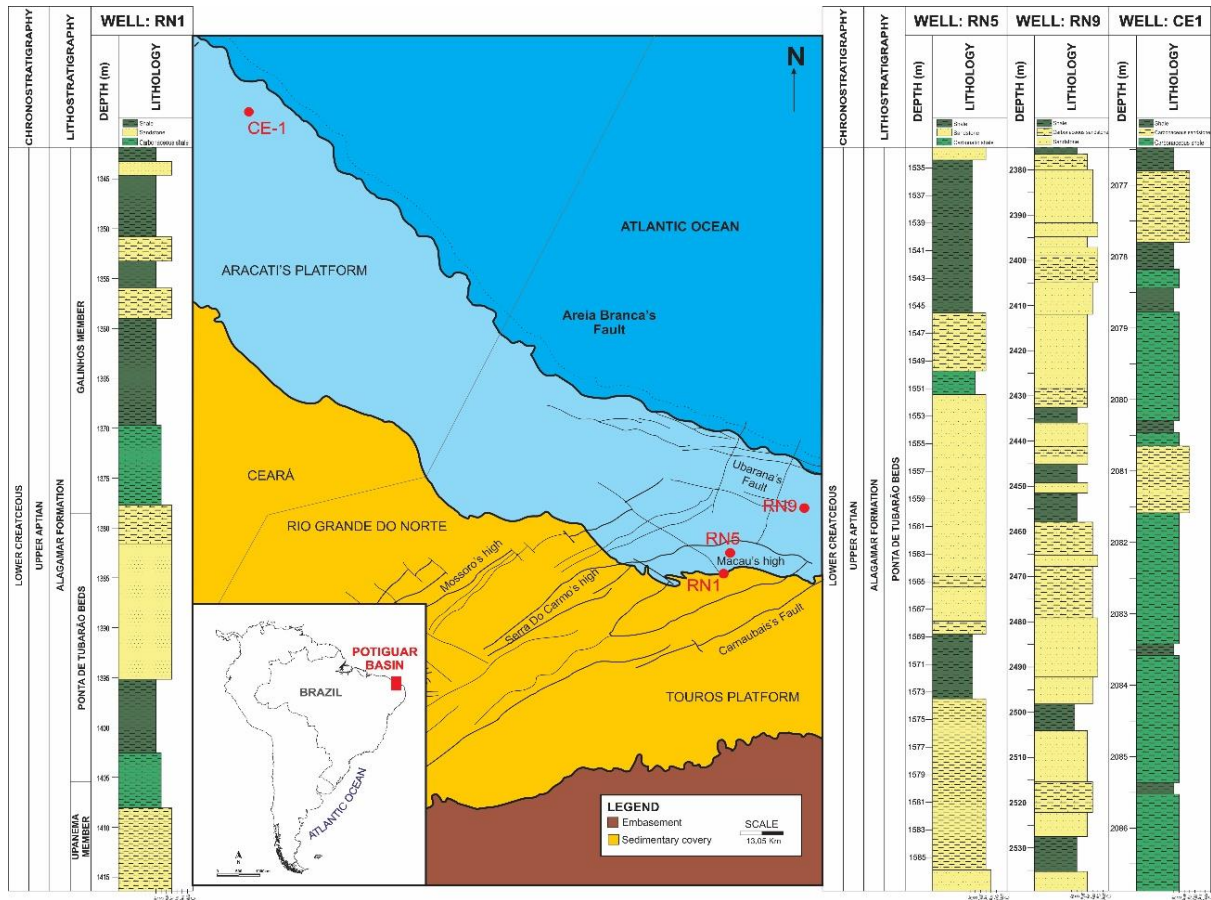
Sedimentary rock basins of Lower Cretaceous are mostly located at the continental right margin of Brazilian coast in South America. Located in the Borborema province, the Potiguar Basin is a ~6,000 m thick aborted NE-trending rift that was formed with the help of the



precambrian crystalline basement (Rodrigues et al., 2014) during the Cretaceous in the continental margin of northeastern Brazil. The sediments found in this basin indicates that the Potiguar Basin is a rift basin (Lower Cretaceous) to a continental margin passive basin (Upper Cretaceous to Cenozoic) deposited with lacustrine and marine-evaporitic sequences (Santos and Rodrigues, 1986; Bertani et al., 1990; Santos Neto, 1996, 2000; Matos, 2012). The Aptian Alagamar Formation exhibited a lithostratigraphic record of the oldest marine incursions in the equatorial continental margin of Brazil during the tectonic-sedimentary gulf stage (Regali, 1986; Moreira, 1987; Castro et al., 1988; Bertani et al., 1990; Araripe and Feijó, 1994; Vasconcelos, 1995; Pessoa Neto et al., 2007). The hydrogen and carbon stable isotopes of molecular biomarkers were used to assess the deposition conditions of Aptian Alagamar Formation, indicating that the palaeoenvironment was lagoonal to restricted marine (Santos Neto, 1996, 2000; Santos Neto et al., 1998, 1999; Boggs, 2014), and a correlation existed between the paleoenvironment and the global changes associated with the oceanic anoxic event that occurred in the Upper Aptian (OAE1a).

Many studies have been conducted on the Alagamar Formation, in order to understand the biostratigraphy (Regali and Gonzaga, 1985, 1982; Viviers and Regali, 1987; Arai et al., 1989; Regali and Viana, 1989; Dino, 1992; Mello et al., 1993; Do Carmo, 1998; Do Carmo et al., 1999, 2008, 2013, 2018; Antonietto et al., 2015), and organic facies (Spigolon et al., 2002; Spigolon, 2003; Menezes et al., 2008; Mendonça Filho et al., 2012). There have been several studies of organic matter and  $\delta^{13}\text{C}$  values of specific compounds (Rodrigues, 1983; Mello et al., 1988a; Trindade et al., 1992; Penteadó, 1995; Santos Neto, 1996; Santos Neto and Hayes, 1999) and petro-chemistry (Araújo et al., 1978; Mello et al., 1988a; Bertani et al., 1990; Koutsoukos et al., 1991; Trindade et al., 1992) on certain sections of the Alagamar Formation.

Core samples drilled by Petrobras (Petróleo Brasileiro) were collected from different locations in the Potiguar Basin (Fig. 26). These samples were belonged to the Alagamar Formation. For this study, only four cores were studied, 10 samples from core RN1, 13 samples from well RN5, 12 samples from well RN9 and 11 samples from well CE1 were selected. The lithostratigraphy and depth of each sample are shown in Fig. 26 and Table 7, respectively.



**Figura 26.** Map location of the Potiguar Basin, on the Borborema province where the Alagamar Formation deposited. The four drilling well sites are shown as • (adapted from Petrobras) and the four core lithostratigraphies.

### 5.3. EXPERIMENTAL

#### 5.3.1. Total Organic Carbon (TOC)

The ground rock samples were prepared for total organic carbon (TOC) analysis. This analysis was carried out on an organic carbon analyzer (L-TOC), coupled to a Shimadzu solid sample combustion unit (SSM-5000). The solid sample combustion unit utilizes an oxygen flow for combustion used in both furnaces for analysis, the first furnace gives the total carbon value (TC) operating at a temperature of 900°C, while the second furnace operates at 200°C and uses phosphoric acid in order to measure the inorganic carbon content (IC). The difference of these two values results in the TOC in wt%.



### 5.3.2. Pyrolysis analysis

Pyrolysis analyses were carried out using a Vinci Rock-Eval VI instrument to identify the kerogen type for the preserved organic matter. Parameters measured include free hydrocarbon ( $S_1$ , mg HC/g rock), remaining hydrocarbon generation potential ( $S_2$ , mg HC/g rock), carbon dioxide yield ( $S_3$ , mg CO<sub>2</sub>/g rock) and the temperature of maximum generation ( $T_{max}$ , °C). With this method, the amount of pyrolysate (mg HC/g rock) released from kerogen during gradual heating is normalized to TOC to give the hydrogen index (HI, mg HC/g TOC). The  $T_{max}$  serves as a maturation indicator.

### 5.3.3. Biomarker analysis

For organic geochemical analysis, a representative amount of each sample was extracted using a 9:1 (v/v) dichloromethane (DCM)/methanol (MeOH) solution in a Thermo Scientific™ ASE (accelerated solvent extraction) equipment. The total lipid extract was then concentrated to 0.5 mL using rota-evaporation and then the asphaltenes were precipitated from *n*-hexane solution. The soluble fraction was eluted into aliphatic, aromatic, and polar fractions via alumina/silica gel column chromatography, using hexane, hexane/DCM (2:1; v/v), and DCM/MeOH (1:1; v/v), respectively.

The total hydrocarbon saturated fraction was analyzed using an Agilent 7890B gas chromatograph (GC) with a J&W HP-1MS fused silica column (60 m × 0.32 mm *i.d.*; 0.25 μm film thickness), coupled to a flame ionization detector (FID) to obtain data on *n*-alkanes, pristane and phytane. The injector and detector temperatures were 290°C and 300°C, respectively. Samples were injected in splitless mode with N<sub>2</sub> as carrier gas. The oven temperature was initially 70°C (held for 2 min), followed by an increasing rate programmed of 15°C/min to 150°C, until achieve a maximum temperature of 300°C (held for 30 min) at a rate of 5°C/min.

The saturated and aromatic fractions were analyzed using a Thermo TRACE gas chromatograph equipped with a 60 m J&W DB-5MS fused silica column (0.32 mm *i.d.*; 0.25 μm film thickness), coupled to a Thermo DSQII quadrupole mass spectrometer (MS) with an electron impact ion source at 70 eV. For saturated fraction the initial oven temperature was 70°C (held for 2 min), with a programmed increase to 150°C at a rate of 15°C/min, followed by a more gradual increase at 4°C/min to a maximum temperature of 300°C (held for 30 min). For aromatic fraction the initial oven temperature was 80°C (held for 2 min), with a





programmed increase to 120°C at a rate of 15°C/min, followed by a more gradual increase at 4°C/min to a maximum temperature of 300°C (held for 30 min). Samples were injected in the splitless mode using He as the carrier gas, at a flow rate of 1.5 mL/min. The injector and ion source temperatures were 290°C and 230°C, respectively; the MS scan range was  $m/z$  50 to 650. Fragment ions of  $m/z$  191, 217, were chosen for identification of hopanoids and steranes respectively, and fragment ions of  $m/z$  178, 192, were chosen for identification of phenanthrene and methyl-phenanthrenes respectively.

C<sub>30</sub> steranes were analyzed using a Thermo Finnigan TSQ Quantum XLS Ultra Triple Quadrupole GC–MS/MS with a DB-5MS fused silica capillary column (50 m × 0.32 mm i.d.; 0.25 µm film thickness). The mass spectrometer was operated at 70 eV and the injector and ion source temperatures were 300°C and 250°C, respectively. The instrument was run in MRM mode, and the oven programmed with an initial temperature of 110°C (held for 2 min) followed by a programmed increase to 240°C at a rate of 10°C/min, until a maximum temperature of 305°C (held for 20 min) at a rate of 2°C/min. The deuterated C<sub>27</sub> sterane standard (d<sub>4</sub>- $\alpha\alpha\alpha$ (20R)-cholestane, 40–400 ng) was added as an internal standard to quantify the sterane biomarker contents. The quantification for each compound was performed by peak area integration in the equipment controller program software at the  $m/z$  98, 217 and 231 in the extracted ion chromatogram for dinosteranos, 24-*n*-propyl-cholestanes and 24-*iso*-propyl-cholestanes, respectively. Analytical errors were estimated to be lower than 5% for target compounds.

## 5.4. RESULTS

### 5.4.1. Bulk geochemical data

The TOC of Alagamar Formation sediments were 2.9–13.9% for Core RN1, 3.07 – 9.45% for Core RN5, 0.92–4.38% for Core RN9, and 10.76–24.46% for Core CE1, respectively (Fig. 26; Table 7). The hydrogen index (HI) values were 656 – 1114 mg HC/g TOC, 250 – 971 mg HC/g TOC, 232 – 360 mg HC/g TOC and 669 – 1024 mg HC/g TOC for the samples of RN1, RN5, RN9 and CE1 Core, respectively. The T<sub>max</sub> values for organic matter in four core samples ranged from 416°C to 443 °C (Table 7), indicating that the organic matter is immature to low maturity. As shown in Fig.30, the organic matter is Type I kerogen for RN1, RN5 and CE1, suggesting that the organic matter is mainly derived from algae. While the organic matter is



mainly Type III kerogen for RN9, which indicates that the organic matter is mainly derived from land plants.

**Tabela 7.** Bulk data and n-alkanes biomarker ratios from Alagamar Formation (Lower Cretaceous) sediments.

Core	Sample	Depth (m)	TOC (wt%)	HI (mg HC/g TOC)	OI (mg CO <sub>2</sub> /g TOC)	T <sub>max</sub> (°C)	Pr/Ph <sup>a</sup>	CPI <sup>b</sup>	TAR <sup>c</sup>	OEP <sup>d</sup>
RN1	M9362	1349,2	7.14	--	--	--	2.33	1.55	0.69	1.18
	M9371	1351,6	4.52	--	--	--	0.68	1.35	1.72	1.13
	M9390	1355,5	9.55	761	11	439	2.15	1.49	0.99	1.17
	M9400	1357,5	6.06	--	--	--	1.46	1.56	0.27	1.22
	M9449	1364,5	7.33	--	--	--	1.33	1.48	0.19	1.13
	M9487	1369,0	8.94	656	33	438	2.84	1.50	0.59	1.16
	M9512	1376,2	13.87	--	--	--	1.34	1.27	0.49	1.40
	M9531	1379,5	7.16	--	--	--	0.77	1.13	2.05	1.10
	M9568	1405,0	8.70	1114	656	416	0.62	0.83	0.18	1.06
M9607	1415,4	2.92	--	--	--	0.54	1.40	3.31	1.09	
RN5	M10392	1537,2	3.07	--	--	--	0.58	0.67	1.74	1.04
	M10400	1537,9	4.07	--	--	--	0.61	0.63	1.27	1.02
	M10423	1541,0	6.66	971	26	423	0.53	0.67	0.46	0.94
	M10427	1541,8	9.45	--	--	--	0.57	0.57	0.77	0.96
	M10448	1545,5	6.14	--	--	--	0.72	1.05	2.94	1.04
	M10455	1547,4	8.85	435	23	416	0.67	1.04	0.37	1.04
	M10468	1550,1	7.36	--	--	--	0.58	1.00	3.29	1.03
	M10526	1561,0	3.56	--	--	--	2.08	1.03	0.21	1.01
	M10555	1564,9	3.68	--	--	--	4.14	0.97	0.44	0.99
	M10580	1568,4	5.85	--	--	--	3.48	1.01	0.79	1.10
	M10598	1571,6	7.28	250	11	425	4.38	1.62	0.84	1.18
M10604	1582,1	6.26	--	--	--	0.78	1.05	1.44	1.04	
M10618	1585,0	3.88	--	--	--	0.91	0.86	0.46	0.90	
RN9	M11030	2376,8	2.70	--	--	--	0.72	1.02	6.06	1.01
	M11096	2401,9	2.23	--	--	--	0.71	1.12	5.90	1.08
	M11163	2430,0	4.38	232	68	440	1.58	1.16	0.28	1.00
	M11192	2434,9	5.24	--	--	--	1.47	1.05	0.36	1.01
	M11232	2442,1	2.30	--	--	--	0.81	1.05	5.39	1.07
	M11276	2448,3	1.74	--	--	--	2.51	1.19	0.47	1.06
	M11307	2452,5	3.54	200	18	443	3.64	1.16	0.60	1.06
	M11353	2460,4	1.78	--	--	--	0.83	1.25	0.63	0.98
	M11409	2471,7	0.92	--	--	--	0.66	1.29	0.38	1.01
	M11487	2518,7	3.22	--	--	--	0.74	1.23	0.22	1.04
	M11503	2521,8	2.31	360	107	442	1.31	0.84	0.03	1.02
	M11550	2529,2	3.97	--	--	--	3.65	1.14	0.36	1.05
CE1	M9621	2078,0	2.08	--	--	--	0.51	1.09	0.12	1.14
	M9633	2078,9	13.37	926	15	433	0.39	1.10	4.93	1.14
	M9637	2079,3	11.09	--	--	--	0.50	1.08	1.35	1.15
	M9645	2080,1	10.83	--	--	--	0.26	0.82	4.73	1.01
	M9649	2080,3	22.29	--	--	--	0.47	1.52	0.41	1.03
	M9663	2081,7	15.24	--	--	--	0.43	0.51	0.33	0.98
	M9667	2082,1	24.46	1024	15	429	0.34	0.58	1.11	0.87
	M9677	2083,3	18.91	--	--	--	0.29	0.60	0.80	1.01
	M9681	2083,8	15.70	--	--	--	0.62	0.80	0.60	1.11
	M9689	2085,0	10.76	669	19	420	0.30	0.69	0.26	0.99
M9701	2086,6	13.86	--	--	--	0.41	1.72	0.33	0.93	

<sup>a</sup>Pr/Ph: Pristane/phytane.

<sup>b</sup>CPI: carbon preference index (Bray and Evans, 1961). GC-FID was used to determine the n-alkanes area peaks.

<sup>c</sup>TAR: terrigenous/aquatic ratio input (Bourbonniere and Meyers, 1996). GC-FID was used to determine the n-alkanes area peaks.

<sup>d</sup>OEP: odd-to-even predominance input (Scalan and Smith, 1970). GC-FID was used to determine the n-alkanes peak area.

$${}^bCPI = \frac{1}{2} \left[ \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} \right]$$

$${}^cTAR = \frac{nC_{27} + nC_{29} + nC_{31}}{nC_{15} + nC_{17} + nC_{19}}$$

$${}^dOEP = \frac{C_{21} + 6C_{23} + C_{25}}{4C_{22} + 4C_{24}}$$

#### 5.4.2. n-Alkanes

C<sub>11</sub> to C<sub>35</sub> n-alkanes were detected in the Alagamar Formation sediments. Core RN1 shows a relative proportion of 13.4 – 37.7% nC<sub>15–20</sub>, 7.4 – 42.5% nC<sub>21–26</sub> and 5.7 – 30.7% nC<sub>27–31</sub>,



respectively. The CPI and OEP are 0.88–1.56 and 1.01–1.40 for Core RN1. (Table 7). For Core RN5, the relative proportions of  $\Sigma nC_{15-20}$ ,  $\Sigma nC_{21-26}$  and  $\Sigma nC_{27-31}$  are 11.9–45.5%, 6.8 – 47.8% and 8.7 – 34.7%, respectively. Its CPI and OEP are 0.63–1.62 and 0.90–1.18. For Core RN9, the relative proportions of  $\Sigma nC_{15-20}$ ,  $\Sigma nC_{21-26}$  and  $\Sigma nC_{27-31}$  are 3.2 – 43.4%, 20.7 – 48.6% and 4.4 – 38.2%, respectively. The CPI and OEP values are closed to 1.0 (Table 7). While for Core CE1, the relative proportions of  $\Sigma nC_{15-20}$ ,  $\Sigma nC_{21-26}$  and  $\Sigma nC_{27-31}$  are 9.2 – 52.3%, 6.2 – 34.7% and 4.6 – 40.8%, respectively. The CPI and OEP values are 0.51–1.72 and 0.87–1.15, and TAR range from 0.12 to 4.93 (Table 7).

#### 5.4.3. Regular isoprenoids

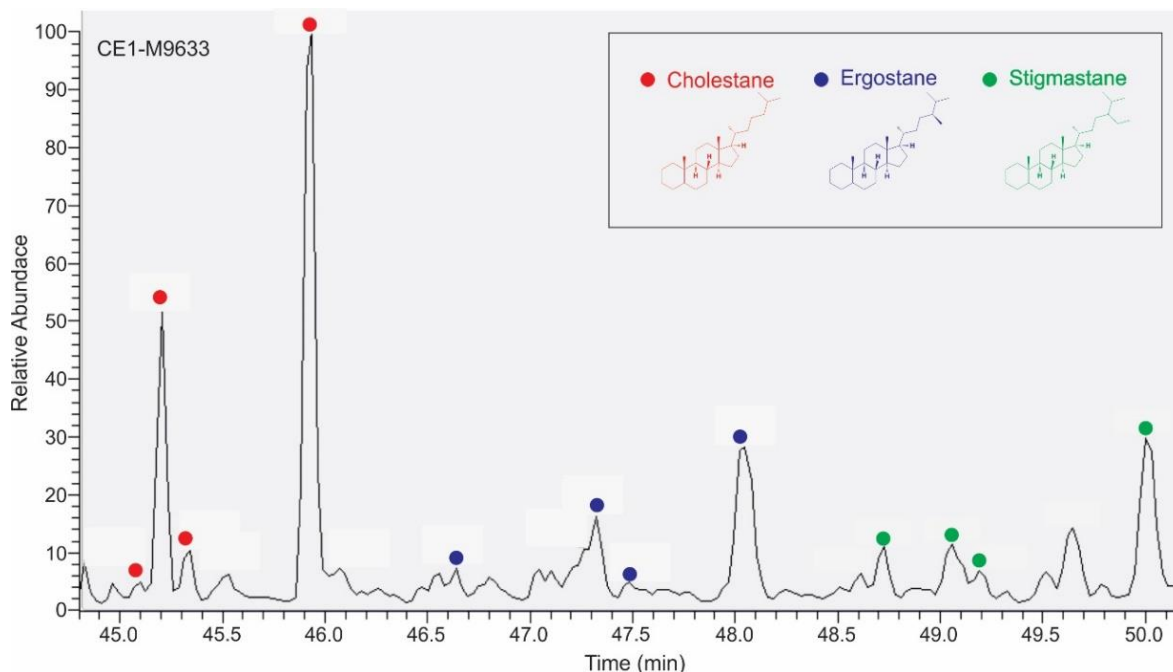
Regular head-to-tail isoprenoids including pristane and phytane were detected in the Alagamar Formation sediments. The pristane and phytane are relatively abundant in the Alagamar Formation sediments. The Pr/Ph average ratios are 1.40, 1.39, 1.37 and 0.41 for Cores RN1, RN5, RN9 and CE1, respectively (Table 7).

#### 5.4.4. Steranes

All the samples contain the  $5\beta,14\alpha,17\alpha(H)$  isomers of  $C_{27}$  to  $C_{29}$  steranes (Fig. 27). The carbon number distribution of regular steranes is  $C_{27} > C_{28} > C_{29}$ ,  $C_{29} > C_{27} > C_{28}$ ,  $C_{27} > C_{29} > C_{28}$  and  $C_{27} > C_{29} > C_{28}$ , for Core RN1, RN5, RN9 and CE1, respectively (Table 8).

Dinosteranes, 24-*n*-propyl-cholestanes and 24-*iso*-propyl-cholestanes were only detected in Core RN5, RN9 and CE1. The concentrations of dinosteranes, 24-*n*-propyl-cholestanes and 24-*iso*-propyl-cholestanes are 0 – 0.61  $\mu\text{g/g}$ , 0.02 – 166.89  $\mu\text{g/g}$  and 0.01 – 15.96  $\mu\text{g/g}$  for Core RN5, 0 – 6.58  $\mu\text{g/g}$ , 0 – 288.37  $\mu\text{g/g}$  and 0 – 72.96  $\mu\text{g/g}$  for Core RN9, and 0 – 69.69  $\mu\text{g/g}$ , 0.02 – 257.04  $\mu\text{g/g}$  and 0.06 – 82.43  $\mu\text{g/g}$  for Core CE1, respectively.

The  $C_{29}$  20S/20R sterane ratio mean values are 0.25, 0.33, 0.61 and 0.21 for Core RN1, RN5, RN9 and CE1, respectively (Table 8).

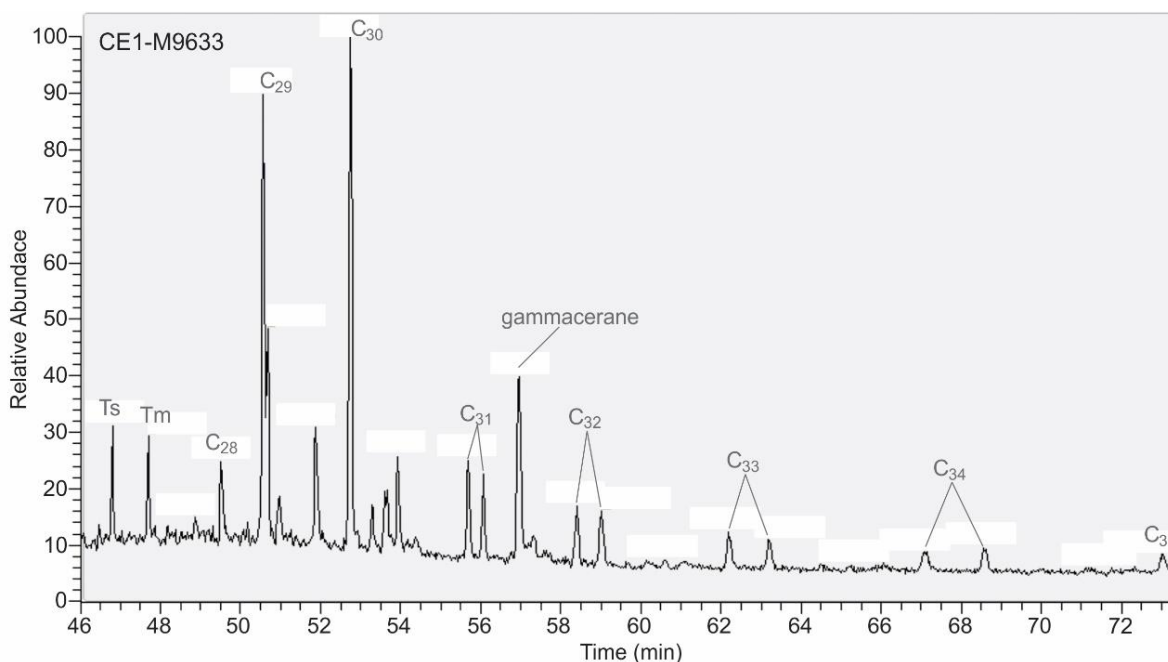


**Figura 27.** Chromatogram showing the distribution of C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub> steranes and its epimers ( $\alpha\alpha\alpha(20S+R)$  and  $\alpha\beta\beta(20S+R)$ ) steranes from Alagamar Formation, CE1 well, sample MP9633.

#### 5.4.5. Hopanes

Hopanoids, gammacerane, C<sub>27</sub> 17 $\alpha$ -22,29,30-trisnorhopane (Tm) and C<sub>27</sub> 18 $\alpha$ -22,29,30-trisnorhopane (Ts) were detected in the Alagamar Formation sediments (Fig. 28). The distribution of hopanoids for all cores are characterized by the presence of 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H) and 17 $\beta$ ,21 $\alpha$ (H)-hopanes ranging from C<sub>28</sub> to C<sub>32</sub>, where the most abundant hopanoids are C<sub>29</sub> and C<sub>30</sub>, while the least abundant are C<sub>32</sub> to C<sub>35</sub>.

Gammacerane index (Ga/C<sub>30</sub> $\alpha\beta$ -hopane) from Core RN1 varies from 0.09 – 2.80 with an average value of 0.60, cores RN5 and RN9 present a high average value of 1.35 and 1.00 with values between 0.17 – 3.13 and 0.37 – 1.88 respectively. Core CE1 shows lower values of gammacerane index, 0.34 – 1.09 with an average of 0.68 (Table 8).



**Figura 28.** Hopane and sterane representative gas chromatogram ( $m/z$  191 and 217) for Alagamar Formation sample CE1-M9633. The figure shows the peaks of several hopanes, steranes and gammacerane.

The Ts/Tm ratios are 0.63, 0.64, 0.55 and 0.6 for Cores RN1, RN5, RN9 and CE1, respectively (Table 8). The  $C_{32}$  22S/22R homohopane ratios are 0.31–0.60 (with average value 0.45) for Core RN1, 0.31–0.73 (with average value 0.47) for Core RN5, and 0.33–0.74 (with average value 0.58) for Core RN9 and 0.34–0.64 (with average value 0.48) for Core CE1, respectively (Table 8).

#### 5.4.6. Phenanthrenes

Isomer methylated hydrocarbons (phenanthrene and methyl-phenanthrene) were detected in all Alagamar Formation core samples. The MPI (methyl-phenanthrene index) ranging from 0.43 to 0.94, with a specific variation of 0.46 – 0.76, 0.43 – 0.94, 0.44 – 0.81 and 0.51 – 0.79 for Core RN1, RN5, RN9 and CE1 respectively.



**Tabela 8.** The sterane and hopane biomarker ratios from Alagamar Formation (Lower Cretaceous) sediments.

CORE	Sample	Depth (m)	Regular Steranes (%)			GI	C <sub>27</sub> Hop Ts/(Ts+Tm) <sup>b</sup>	C <sub>29</sub> Ste 20S/20R <sup>c</sup>	C <sub>32</sub> Hop 22S/22R <sup>d</sup>	Ste/Hop <sup>e</sup>
			C <sub>27</sub>	C <sub>28</sub>	C <sub>29</sub>					
RN1	M9362	1349,25	37.4	39.7	23.0	2.38	0.27	0.29	0.40	1.72
	M9371	1351,60	20.1	58.1	21.9	4.75	0.74	0.21	0.48	1.83
	M9390	1355,50	35.6	39.3	25.1	3.59	0.54	0.18	0.53	1.41
	M9400	1357,55	51.4	20.4	28.3	1.91	0.75	0.32	0.57	1.55
	M9449	1364,50	66.9	17.9	15.2	5.81	0.49	0.72	0.31	1.98
	M9487	1369,00	43.3	31.4	25.3	3.66	0.76	0.14	0.60	1.38
	M9512	1376,20	62.1	17.6	20.3	4.83	0.61	0.10	0.31	1.69
	M9531	1379,55	43.8	23.5	32.8	8.06	0.80	0.14	0.50	2.00
	M9568	1405,00	57.2	18.6	24.2	7.61	0.71	0.22	0.32	1.87
M9607	1415,40	38.7	29.2	32.1	n.d.	n.d.	0.21	n.d.	n.d.	
RN5	M10392	1537,20	27.8	28.3	43.9	6.6	0.65	0.32	0.54	1.78
	M10400	1537,90	28.6	29.6	41.8	7.1	0.58	0.29	0.45	1.78
	M10423	1541,00	15.4	43.0	41.6	6.6	0.58	0.27	0.54	1.65
	M10427	1541,80	15.2	45.4	39.4	7.8	0.60	0.27	0.41	1.62
	M10448	1545,50	40.1	21.3	38.5	7.7	0.58	n.d.	0.73	1.77
	M10455	1547,40	42.0	20.0	38.0	8.2	0.51	0.33	0.40	1.93
	M10468	1550,15	44.2	19.5	36.4	6.4	0.57	0.34	0.35	1.56
	M10526	1561,00	41.5	23.3	35.2	4.5	0.84	0.34	0.66	1.65
	M10580	1568,40	28.2	32.9	39.0	4.6	0.63	n.d.	0.31	2.49
	M10598	1571,65	38.3	21.0	40.7	7.2	0.71	0.33	0.32	1.86
M10604	1582,10	37.1	20.3	42.7	8.2	0.70	0.38	0.33	1.83	
M10618	1585,00	40.3	22.8	36.9	3.9	0.76	0.50	0.54	1.85	
RN9	M11030	2376,80	38.1	22.2	39.8	7.5	0.51	0.43	0.65	1.69
	M11163	2430,00	24.4	31.1	44.5	8.1	0.52	0.52	0.33	3.28
	M11192	2434,95	50.4	17.1	32.6	5.6	0.53	0.68	0.66	1.52
	M11232	2442,15	48.4	21.9	29.7	7.3	0.60	0.69	0.74	1.59
	M11276	2448,30	26.4	49.0	24.6	n.d.	n.d.	0.35	n.d.	n.d.
	M11307	2452,50	29.9	38.5	31.6	4.1	0.80	0.73	0.41	2.59
	M11503	2521,85	46.0	28.2	25.9	n.d.	n.d.	0.82	n.d.	n.d.
M11550	2529,25	52.4	24.9	22.8	7.3	0.35	0.66	0.71	2.56	
CE1	M9621	2078,05	75.0	20.7	32.2	5.6	0.63	0.18	0.51	2.18
	M9633	2078,90	54.3	21.1	24.6	7.0	0.54	0.19	0.47	1.62
	M9637	2079,30	60.3	18.4	21.3	6.9	0.57	0.21	0.34	1.65
	M9645	2080,10	39.0	21.9	39.1	8.8	0.65	0.25	0.55	2.36
	M9649	2080,30	41.7	24.0	34.4	5.5	0.71	0.26	0.47	1.42
	M9663	2081,70	42.4	22.5	35.1	8.8	0.71	0.18	0.47	2.42
	M9667	2082,10	43.5	22.0	34.5	9.0	0.66	0.19	0.48	2.29
	M9677	2083,30	32.7	24.4	42.8	8.7	0.56	0.21	0.45	2.30
	M9681	2083,80	30.7	28.5	40.8	8.7	0.54	0.21	0.42	2.29
	M9689	2085,00	23.3	40.1	36.6	7.6	0.50	0.20	0.55	1.89
M9701	2086,60	17.3	46.7	36.1	7.5	0.58	0.25	0.43	1.72	

<sup>a</sup>G.I. [10\*Ga/Γα+C<sub>30</sub>αβ]: Gammacerane index expressed as gammacerane/C<sub>30</sub>αβ (22R) hopane (Sinninghe Damsté et al., 1995).  
<sup>b</sup>Ts/(Ts+Tm): 17α-22,29,30-trisnorhopane (Tm) and 18α-22,29,30-trisnor-neohopane (Ts) index (Seifert and Moldowan, 1978).  
<sup>c</sup>20S/20R: Index expressed as a ratio of the epimers of C<sub>29</sub> 5α,14α,17α(H)-steranes 20S+20R (Seifert and Moldowan, 1986).  
<sup>d</sup>22S/22R: Index expressed as a ratio of the diastomers of C<sub>32</sub> 17α-homohopanes 22S+22R (Ensminger et al., 1977).  
<sup>e</sup>Ste/Hop: Regular steranes/17α-hopanes ratio (Moldowan et al., 1985)

The calculated vitrinite reflectance (Rc) can be correlated with the methylphenanthrene index (MPI) (Radke, 1987, 1988), where it can be assessed the maturity and type of kerogen. Values for immature, mature, post-mature and overmature organic matter are between 0.7 – 0.8, 0.8 – 0.9, 0.9 – 1.0 and 1.4 – 2.0 respectively, where the range value of Rc = 0.80 – 0.85 is considered the oil expelled range. For kerogen type Radke (1987) suggest Rc values of 0.65 for kerogen Type I, 0.75 for kerogen Type I/II, 0.82 for kerogen Type II/III and 0.90 for kerogen Type III/II. With this linear correlation, the Alagamar Formation samples show Rc average values of 0.61, 0.69, 0.63 and 0.65 for Cores RN1, RN5, RN9 and CE1, respectively.



## 5.5. DISCUSSION

### 5.5.1. *Maturity assessment*

The  $T_{\max}$  average value of 430°C from Alagamar Formation core samples indicate a maturity ranging from immature to a low maturity (Table 7), where the maximum temperature was found in Core RN9 (443°C) and the minimum in Core RN1 (416°C), suggesting a difference due the location between these boreholes, offshore and onshore respectively.

The values of 22S/22R ratios of 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-C<sub>32</sub> hopanes are between 0.31 and 0.74 (with an average value of 0.49). These data suggest, in agreement with  $T_{\max}$ , a low maturity of Alagamar Formation samples. Even the C<sub>29</sub> sterane 20S/20R ratios also suggest low maturity, by ranging 0.1 – 0.82 and a mean value of 0.35. Only Core RN9 shows a slightly higher maturity than the other cores, observed in the mean values of 22S/22R C<sub>32</sub> hopane and 20S/20R C<sub>29</sub> sterane ratios (0.61 and 0.58 respectively), which agrees with its higher value of  $T_{\max}$ . The intermittent ratio values along depth in most of the samples are observed, and this behavior can be interpreted as a result of variations in oxygen concentration in water (varying between anoxic/dysoxic/suboxic/oxic conditions) (Tyson and Pearson, 1991; Bralower et al., 1993).

During catagenesis, Ts/Tm ratios are mostly used as a maturity parameter, with strong dependence on source because higher concentrations of them persist at elevated maturation degree (Moldowan et al., 1986; Radke, 1988; Kolaczowska et al., 1990; Armstroff et al., 2006). The values Ts/Tm ratios of samples from the four wells suggest a predominance of Tm over Ts, indicating low maturity. Ts/Tm is strongly dependent of the organic matter source and very sensitive of clay content (McKirby et al., 1981; Rullkötter et al., 1985), inferring that the high organic matter content obstructs the catalytic reactions in some manner.

The isomer distribution of methylphenanthrene homologues makes a Methylphenanthrene Index (MPI) an excellent parameter which can be correlate with vitrinite reflectance (Ro) to assess maturity of rock sediments, considered at vitrinite reflectance range of 0.65 – 1.4% (Radke and Welte, 1983; Radke, 1987).

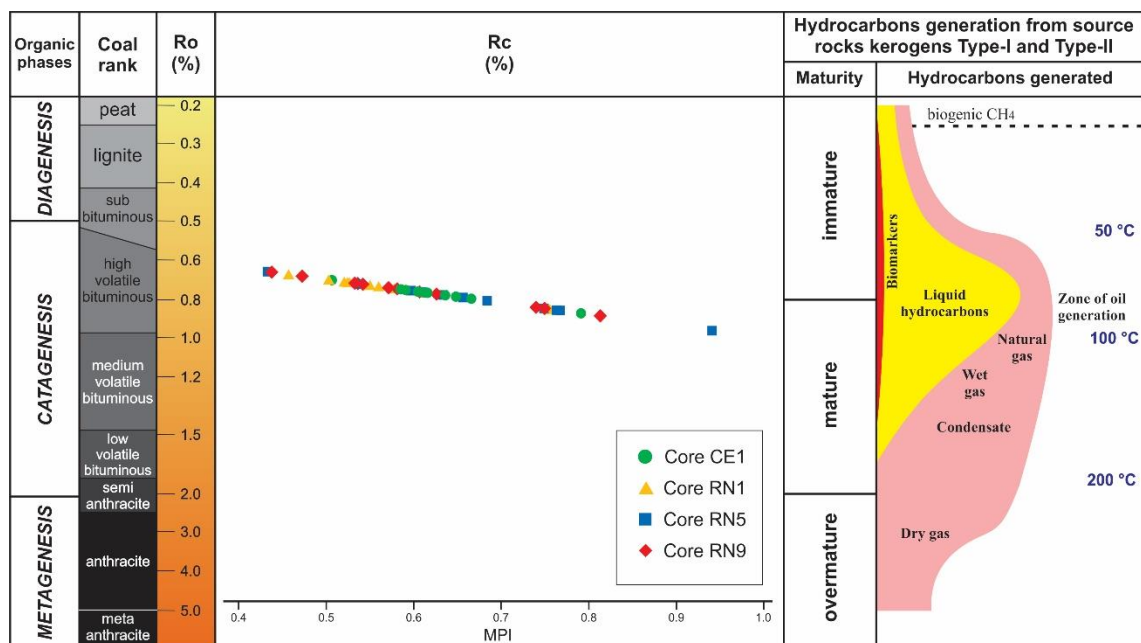
No biodegradation or further maturity is exhibited in all Alagamar Formation samples, but a strong redox conditions variation are firmly observed. So, Rc values generated by MPI index suggests, while correlated with the kerogen type, a mixture of type I/II to type III/II (Radke et al., 1986; Radke, 1987). Rm values of each core indicate that the organic matter is near to oil expelled point (Rm = 0.80 – 0.85).



At Figure 29, plotting a correlation between Rc and MPI in Alagamar Formation samples, indicate that they are in the limit between immature/low maturity, which points out a proximity to oil generation window (Radke and Welte, 1983; Radke et al., 1984; Armstroff et al., 2006). The mixed kerogen types identified in the organic extracts and its large molecular weight may explain why the organic matter do not surpass oil generation window. This can be notice observing the wide range of Rc values (0.67 to 0.96, with an average value of 0.8).

Certain non-biomarker parameters as CPI and OEP values are used to assess thermal maturity as well (Peters et al., 2005). The studied samples show an average CPI and OEP values above 1.0, estimating an organic matter slightly mature, but the concentration of carbonate and hypersaline environments can modify this value (Peters et al., 2005). Higher CPI values as 1.35 and 1.15 from Cores RN1 and RN9 respectively can be explained by its lithology, considering that Core RN1 shows a higher carbonate content and Core RN9 presents more sandstone levels than other cores.

Pr/nC<sub>17</sub> and Ph/nC<sub>18</sub> ratios decrease with thermal maturity by generation of *n*-alkanes by cracking (Tissot and Welte, 1984). High average values of Pr/nC<sub>17</sub> and Ph/nC<sub>18</sub> ratios (2.94 and 7.48 respectively) from Alagamar Formation samples indicate low maturity (Fig. 32), but these ratios can be affected biodegradation and source of the organic matter.



**Figura 29.** Phenanthrene index (MPI) (Radke et al., 1982, 1984, 1986; Radke and Welte, 1983; Radke, 1987, 1988) indicating a relationship between vitrinite reflectance and the hydrocarbon generation source-rocks and its kerogen type (Tissot and Welte, 1984).





Wenger and Isaksen (2002) proposed a biomarker biodegradation scale with a range from 1 to 10 based on the resistance of hydrocarbons compounds to microbial attack. According to this scale, on Alagamar Formation organic extracts, the biodegradation is low (0 – 1 in Wenger scale), due the detection of lighter *n*-alkanes (C<sub>8</sub> - C<sub>15</sub>) and high concentrations of methylphenanthrenes.

### 5.5.2. Sources of organic matter

Alagamar Formation samples contain essentially fluorescing amorphous kerogen watched on microscope, and the molecular fossils ratios determined by gaseous chromatography.

Cores CE1 and RN1 shows that the organic matter is Type I kerogen, suggesting an algae source contribution, unlike Core RN9 that presents a mixture of kerogen Type II/III, derived from phytoplankton and terrestrial material, and Core RN5 shows a mixture of the three kerogen types mentioned before (Fig. 30). Type I kerogen is derived from aquatic sources (algae and macrophytes), and Type II/III kerogen and strongly predominance from land plants.

A detection of a wide range of *n*-alkanes (C<sub>14</sub> – C<sub>35</sub>), shows a mixture of marine/terrestrial organic matter input (Table 7) in Alagamar Formation samples. Short-chain alkanes (<C<sub>20</sub>) are predominantly found in algae (Cranwell, 1977), medium chain alkanes (C<sub>21</sub>-<sub>25</sub>) are mainly derived from aquatic macrophytes (Ficken et al., 2000) and long chain alkanes (>C<sub>27</sub>) with an odd predominance are sourced from land plants (Eglinton and Hamilton, 1963). According to Eglinton and Hamilton (1963), if the distribution of *n*-alkanes would presents very long-chain carbon compounds (>C<sub>35</sub>), would be originated from other sources, but with higher CPI values. Relative proportions of *n*-alkanes from Alagamar Formation are showed in Table 9.

**Tabela 9.** Relative proportions of *n*-alkanes from Alagamar Formations Samples. The values are given as an average value.

<i>n</i> -alkane chain	Core RN1	Core RN5	Core RN9	Core CE1	Source contribution
C <sub>15-20</sub>	29.2%	22.8%	28.0%	25.4%	Algae
C <sub>21-25</sub>	23.4%	22.3%	34.7%	19.2%	Aquatic macrophytes
C <sub>27-31</sub>	17.3%	20.0%	18.4%	20.8%	Land plants

As shown in Table 9, organic matter from Core RN1 is characterized by higher algae contribution, followed by aquatic macrophytes. Core RN5 presents an equal contribution from

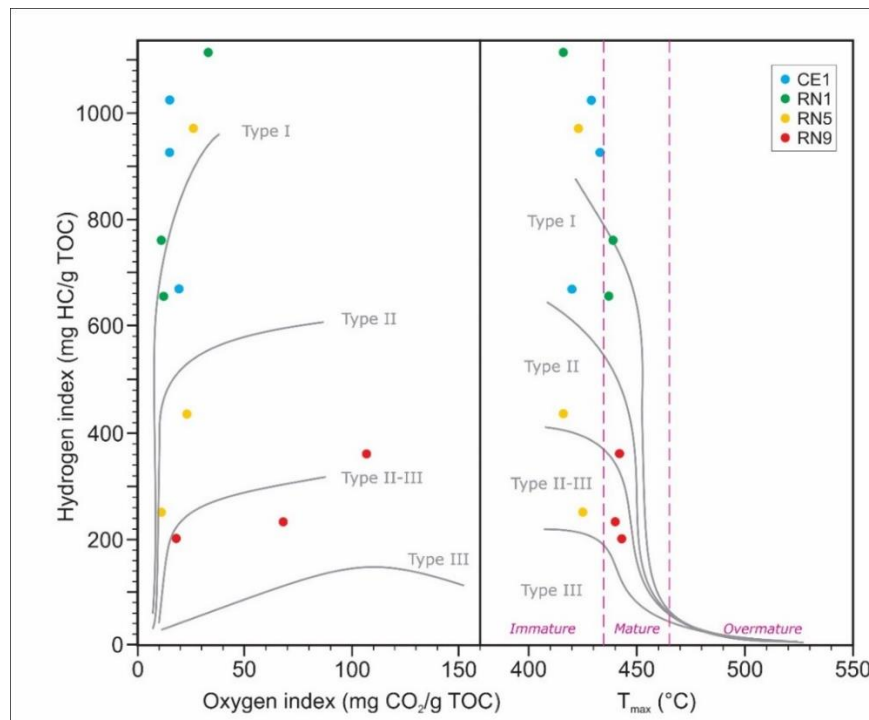


three sources, Core RN9 organic matter is mostly derived from aquatic macrophytes, followed by algae contribution, and Core CE1 organic matter is characterized by algae source, with an equal contribution of macrophytes and land plants.

CPI and OEP values (Bray and Evans, 1961; Scalan and Smith, 1970) for Cores RN1 and RN9 wells are slightly higher (Table 7), suggesting a small contribution from land plants. Cores RN5 and CE1 shows values slightly lower than 1.0 and some samples show values even lower, suggesting a major land plant contribution. The difference between marine and terrigenous input source can be observed in Fig. 31.

The TAR ratio values of the samples ranging between 0.87 to 1.48, suggesting a land plant source, but it is possible a contribution of C<sub>25-31</sub> *n*-alkanes from non-marine algae source, as *Botryococcus braunii* (race A) (Moldowan et al., 1985; Metzger et al., 1991; Volkman et al., 1998), so caution must be taken using TAR parameters.

The abundance of isoprenoids like pristane (Pr) and phytane (Ph) suggest a phototrophic and bacteriochlorofillic organism source (Brooks et al., 1969; Powell and McKirdy, 1973), either from marine and/or terrigenous source. TAR ratio also indicates an intermittent input of phytol from marine and/or terrigenous source (Table 7)..

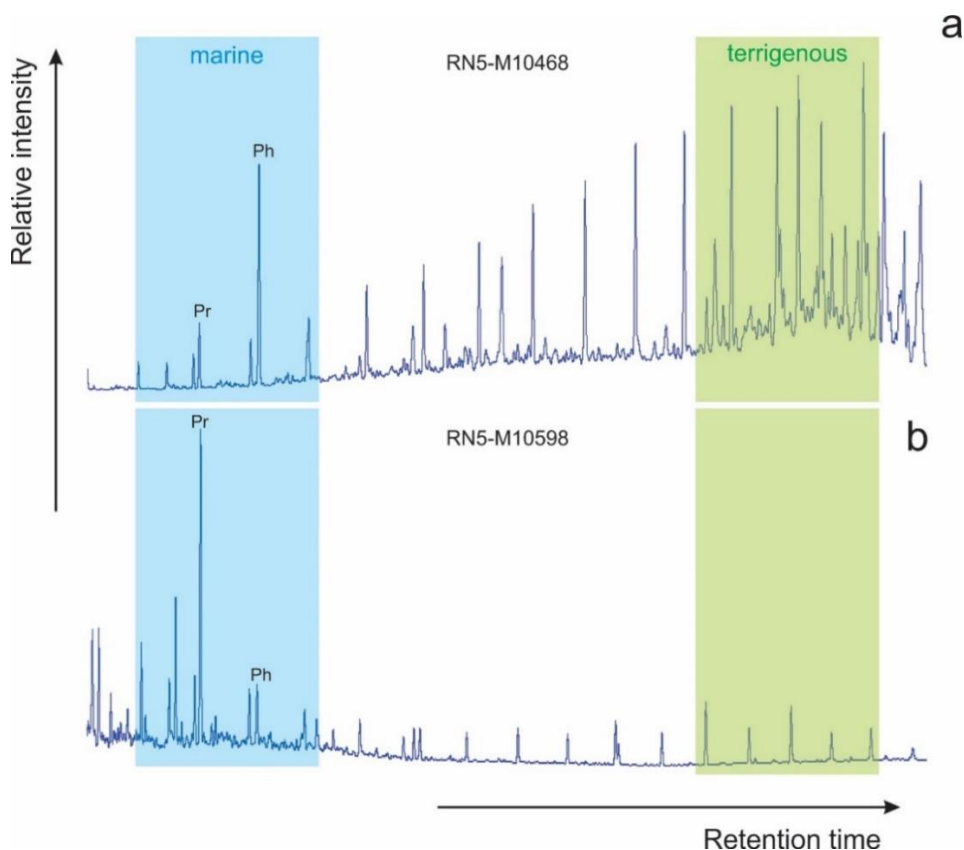


**Figura 30.** Plot displaying kerogen types based on HI vs. OI content and HI vs. T<sub>max</sub> from Alagamar Formation wells, in a modified van Krevelen diagram (Van Krevelen, 1984). Variations in types boundaries are interpreted from Tyson (1995).



The organic extracts contain  $C_{27-29}$  steranes, compounds that may reflect sediment organic matter source (Anderson et al., 1969; Volkman, 1986). According to Huang and Meinschein (1976, 1979), the source predominance of the organic matter is  $C_{27}$  for algae,  $C_{28}$  a mixture of phytoplankton, fungi or protozoa, and  $C_{29}$  a strong terrestrial contribution

$C_{27-29}$  sterane distributions from Core RN1 exhibit a relative proportions of  $C_{27} > C_{28} \geq C_{29}$ , suggesting a major algae contribution with a minor but almost equal contribution from macrophytes and land plant sources. Core RN5 shows a proportion alike between algae and macrophytes, with low land plant contribution. Algae is the major organic matter source in Core RN9 ( $C_{27} > C_{29} \geq C_{28}$ ), but unlike other cores, land plant contribution is higher than macrophytes. There is a pronounced difference between the proportion in Core CE1, where algae are the higher contributor, followed by land plant and lower contribution from macrophytes ( $C_{27} > C_{29} \geq C_{28}$ ) (Table 8).

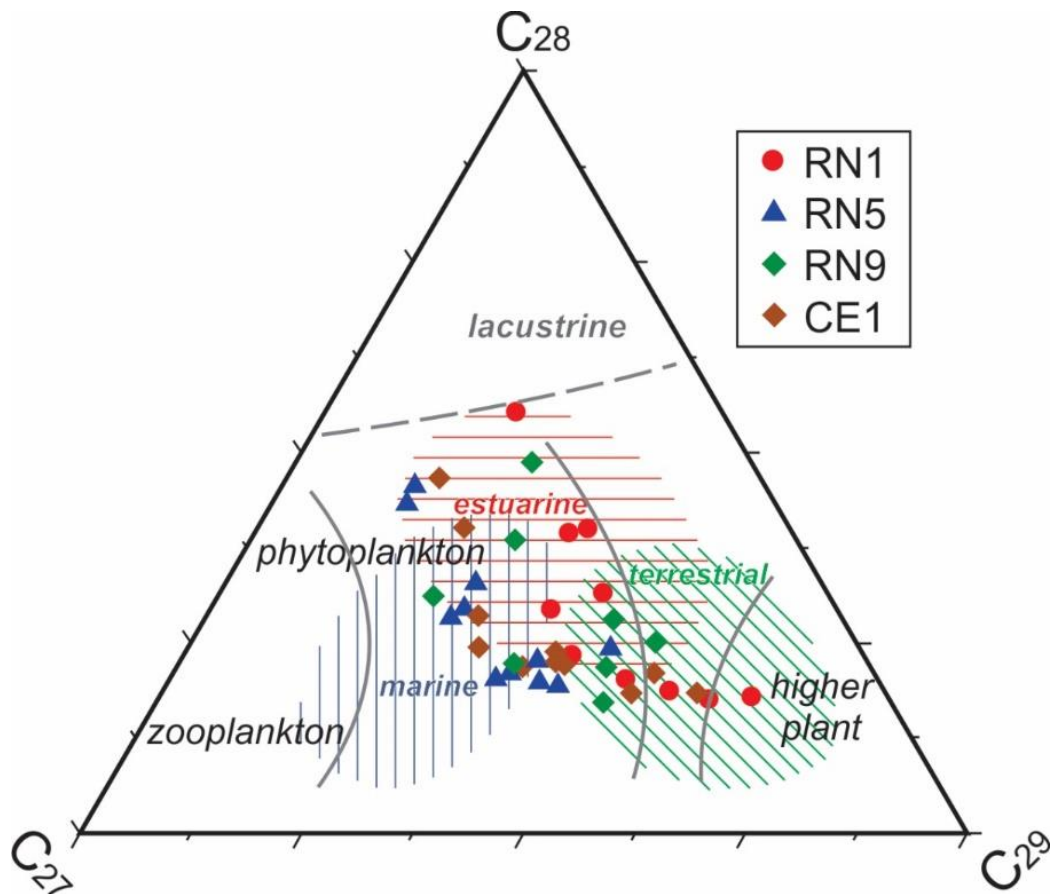


**Figura 31.** Difference of  $n$ -alkanes number carbon over the input source (Bray and Evans, 1961; Eglinton and Hamilton, 1963; Scalan and Smith, 1970). It also shows a difference in redox condition observing the height of pristane and phytane of both samples (Pr: pristane; Ph: phytane). (a) Terrigenous input; (b) aquatic input.



C<sub>27-29</sub> steranes aliphatic fractions data from Alagamar Formation were used to plot a ternary diagram (Fig. 32), where it is possible to distinguish the environment deposition of the organic matter. Core CE1 shows a mixture between terrestrial, some lagoonal and marine environment. In Core RN1 is observed a terrestrial and lagoonal depositional environment, with one sample indicating lacustrine environment.

Phytoplankton seems to be the main source of organic matter in organic extract from Core RN5, noticing the deposition environment as a mixture of lagoonal and marine, with a low terrestrial contribution. The Core RN9 sterane distribution suggests a terrestrial and marine environment with one sample in lagoonal environment.

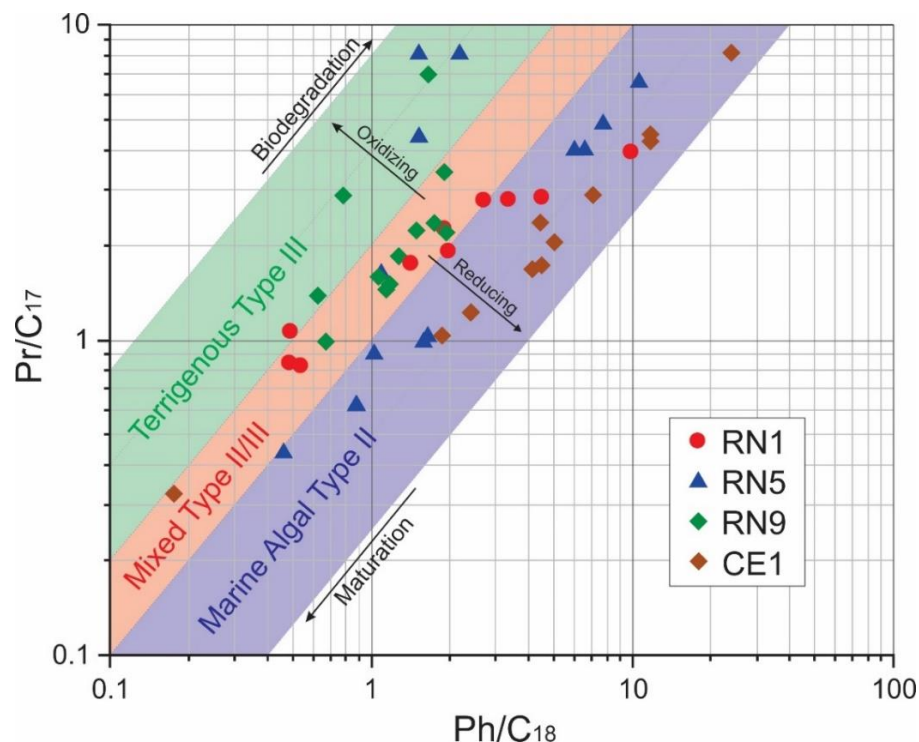


**Figura 32.** Ternary diagram showing the relative abundance and distribution of C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> and C<sub>29</sub> sterane [cholest-5-en-3 $\beta$ -ol to ethylcholest-5-en-3 $\beta$ -ol] in the saturate fraction of rock sediments from Alagamar Formation. All samples were determined by gas chromatography/mass spectrometry (CGMS/MS) (m/z  $\rightarrow$  217) (adapted from Huang and Meinschein (1976) and Moldowan et al. (1985)). The diagram can be used to infer through the sterane distribution the source–rock depositional environment, distinguish between marine, lacustrine and terrestrial environments, as the genetic input.



Lijmbach (1975) noted that  $Pr/nC_{17} < 0.5$  when rocks deposits under open-water conditions, while  $Pr/nC_{17} > 1.0$  ratios appears in inland peat swamp conditions. The relationship between  $Pr/nC_{17}$  and  $Ph/nC_{18}$  (Fig. 33) defines the nature of organic matter, depositional environment and maturation (Shanmugan, 1985; Peters et al., 1999, 2005). The cross plot of  $Pr/nC_{17}$  and  $Ph/nC_{18}$  ratio shows that the Alagamar Formation samples are from marine and terrigenous origin and deposited under mixed redox conditions.

Hopanes are commonly found in lipid cell membranes (absent in algae), associated to bacterial groups including heterotrophic, methanotrophic and chemoautotrophic bacteria and cyanobacteria (Sinninghe Damsté and Koopmans, 1997) and under diagenetic conditions (Peters and Moldowan, 1991; Summons and Jahnke, 1992). Regular steranes/17 $\alpha$ -hopanes reflect eukaryotic (mainly algae and land plants) versus prokaryotic (bacteria) organism related to the source rock. The relatively high Ste/Hop ratios present in Alagamar Formation indicate a predominant marine organic matter source over lacustrine environment (Mackenzie, 1984).



**Figura 33.** Isoprenoid ratios (pristane/regular  $C_{17}$  vs. phytane/regular  $C_{18}$ ) indicating the nature of organic matter, the depositional environment, redox conditions and maturation the environment and kerogen type (adapted from Peters et al. (1999)).

Hopanes detected in Alagamar Formation samples indicates bacterial organic matter input. Cores RN1, RN5, RN9 and CE1 show Ste/Hop similar ratios (1.38-2.00, 1.56-1.93, 1.52-



3.28 and 1.42-2.42 respectively), indicating marine algae organic matter with low bacterial degradation and high organic matter preservation. The slightly high value in Core RN9 may reflect the high concentration of C<sub>28</sub> sterane, due to major macrophytes production. These Ste/Hop ratios may reflect eutrophication and high biological productivity in the photic zone (Peters et al., 2005)

A range of C<sub>32</sub> to C<sub>34</sub> hopanes was reported in some carbonates and lacustrine evaporites (Fu et al., 1986; Brassell et al., 1988). C<sub>35</sub> hopanes also were detected in these samples, which are associated to carbonates and/or evaporites (Fu et al., 1986; Mello et al., 1988b, 1988a), a characteristic indicator of reducing marine anoxic conditions during source-rock deposition (Picha and Peters, 1998).

The presence of gammacerane (Ga) in samples could be interpreted as a marine salinity deposition, at different redox conditions (likely anoxic) in a combined marine-terrestrial environment. Under oxic/dysoxic conditions, gammacerane is not abundant, but still the depositional environment could be saline (Bohacs, 2012). The source of this biomarkers appears to be bacterivorous ciliates, which occurs between oxic and anoxic zones in stratified water columns (Sinninghe Damsté et al., 1995). High concentrations of gammacerane was detected in all samples from Alagamar Formation, indicating that the organic matter derives at least from secondary consumers (Tong et al., 2018).

### **5.5.3. *Paleoenvironmental changes at deposition***

#### **5.5.3.1. *Redox conditions***

The redox conditions promotes the cleavage of the phytol in phototrophic organisms and bacteriochlorophyll (Brooks et al., 1969; Powell and McKirdy, 1973) These are the most abundant diagenetic source for pristane (Pr) and phytane (Ph), which are specific biomarkers for redox conditions (Didyk et al., 1978), as long thermal maturity of the source input is not an interference (ten Haven et al., 1987; Peters et al., 2005).

Vasconcelos (1995) and Santos Neto and Hayes (1999) reported Pr/Ph ratios <1 for marine environment and 1.3 – 2.2 for lacustrine environments in oils from Potiguar Basin. In this study over Alagamar Formation rock sediments, the Pr/Ph ratios shows intermittent variation of redox conditions from oxic to anoxic, with the exception of Core CE1 that exhibits Pr/Ph ratios <1, which suggest an anoxic redox condition on a saline carbonate environment



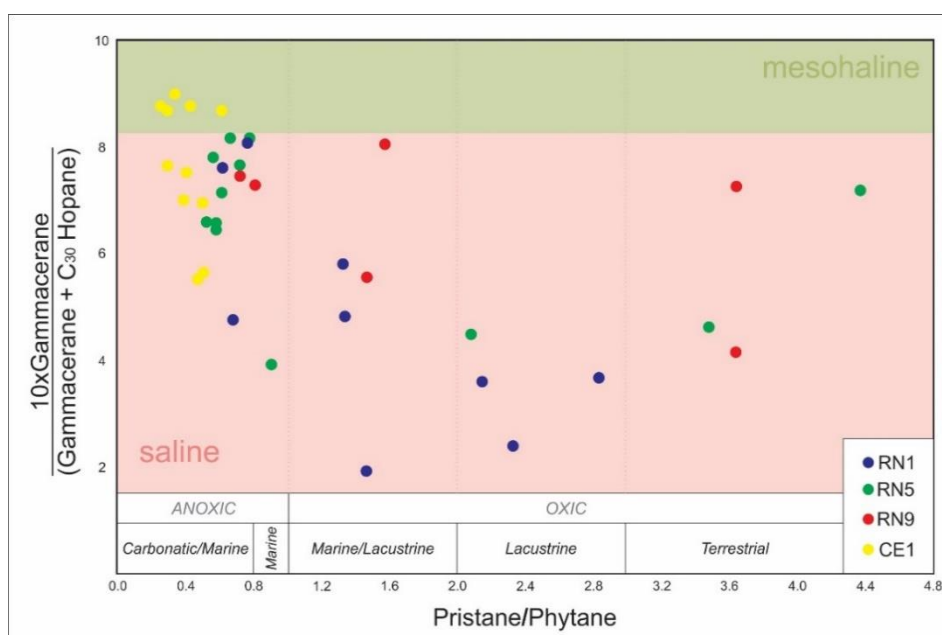
(Table 7). The changes on redox conditions (dysoxic to oxic condition) that affected the other wells can be explained due the different source or organic matter input (Fig. 33).

#### 5.5.3.2. *Water stratification and salinity*

Gammacerane is often present in samples from hypersaline marine and non-marine depositional environments (Peters et al., 2005), therefore regarded as indicator of salinity stratification in water column during deposition (Sinninghe Damsté et al., 1995). The gammacerane index (GI) is expressed as gammacerane/C<sub>30</sub> hopane due the high specificity for water-column stratification (Table 8). Often, Pr/Ph values are inversely proportional to GI, and high GI values infer highly reducing conditions in organic matter sedimentation (Moldowan et al., 1985; Fu et al., 1986). GI values shows a strong water stratification and variable salinity in all samples from Alagamar Formation (Fig. 34). A few samples from Core CE1 present very high salinity, reaching mesohaline condition.

#### 5.5.4. *IncurSION events*

Tectonism and/or sea level changes can controlled seawater incursion events, and it is possible to trace this events by 24-*n*-propyl and 24-*iso*-propyl-cholestanes (Hu et al., 2015) at certain environmental conditions.



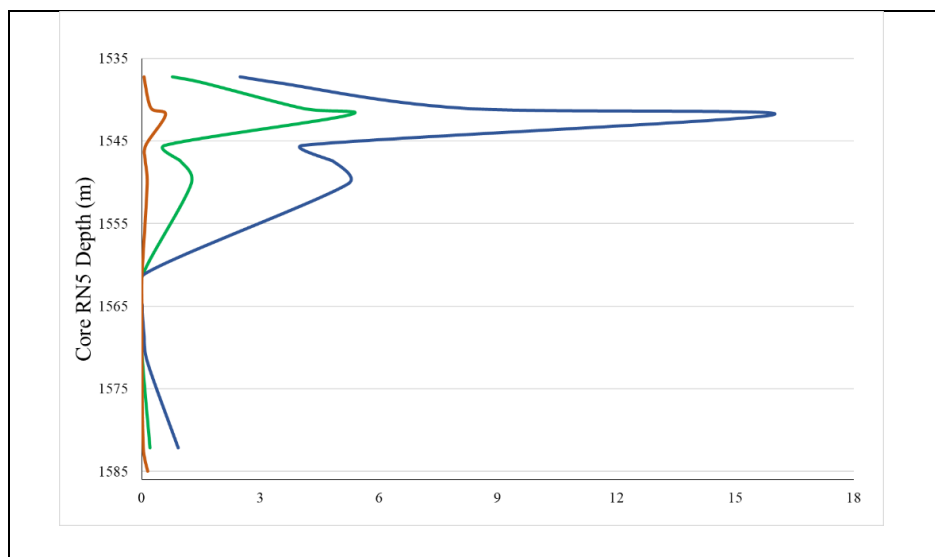
**Figura 34.** Variation between gammacerane index and pristane/phytane (salinity stratification vs. redox) (Peters et al., 2005). Generally, the highest salinity, lower the Pr/Ph ratios, because the reduction of oxygen (even euxinic conditions) in depths waters (Sinninghe Damsté et al., 1995). The plot is according interpretation over source-rock depositional environment (Didyk et al., 1978) and environmente salinity classification (Wang et al., 2011).



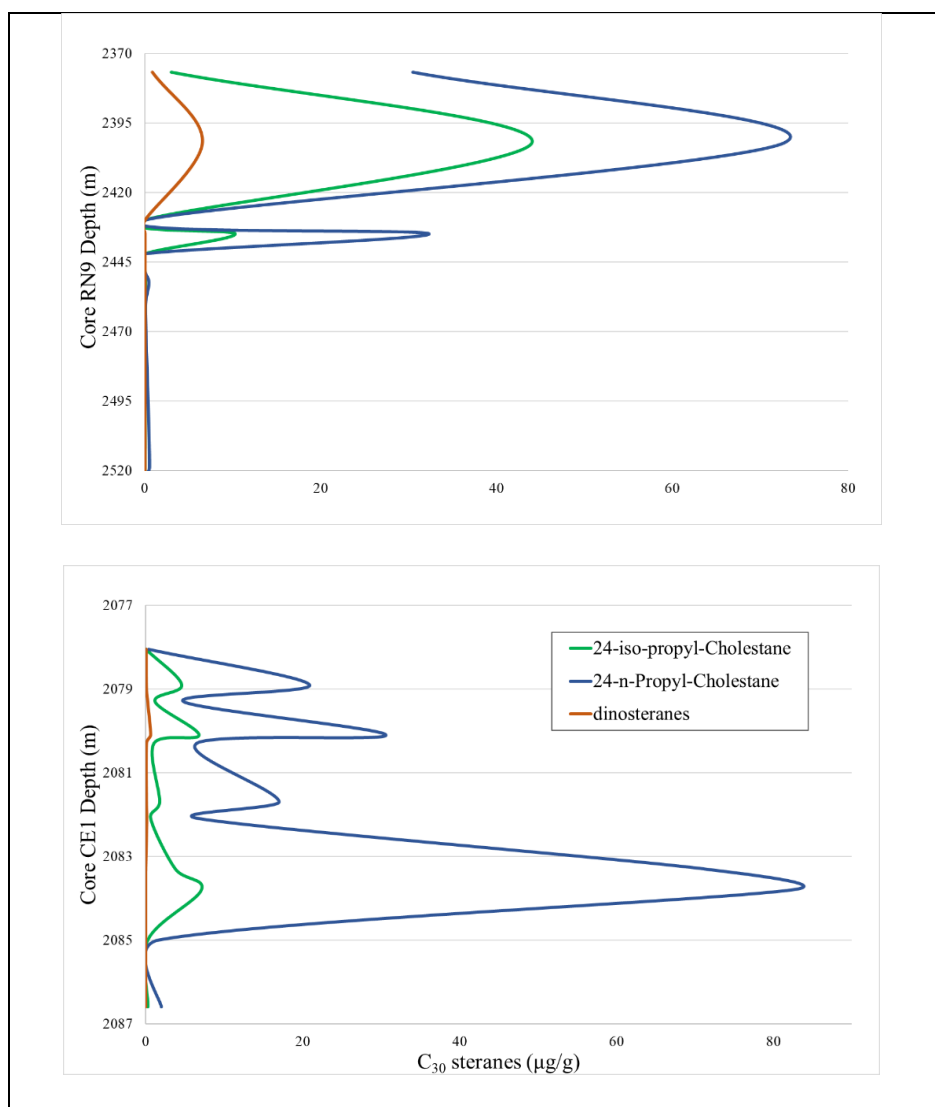
C<sub>30</sub>-steranes are markers for input to sedimentary lipids from marine organisms used to designate rocks age, marine organic matter in sedimentary rocks and also indicates to distinguish marine sediment from non-marine counterparts (Moldowan, 1984). 24-*n*-propyl-cholestane are produced exclusively by marine algae (Moldowan et al., 1990; Killops et al., 1994; Killops and Killops, 2005), and 24-*iso*-propyl-cholestane are only produced by marine demosponges (Love et al., 2009). Epimers from 4,23,24-trimethyl-cholestanes (dinosteranes) only derive from dinoflagellates (Robinson et al., 1984) and generally are absent (or very low abundance) in lacustrine sediments and oils of Cretaceous age (Summons et al., 1987).

Mello et al. (1993) and Vasconcelos (1995) recognize the first marine incursions in Ponta de Tubarões Beds Member in a combined biomarker and biostratigraphic analysis. In Alagamar Formation samples, Core RN1 these compounds were not detected, which suggest a fresh water lagoonal environment influence (Boggs, 2014), and for the other cores a marine-terrestrial combined environments is suggested.

Among C<sub>30</sub>-steranes, 24-*n*-propyl-cholestane and 24-*iso*-propyl-cholestane were detected in Alagamar Formation samples, which indicates a marine organic input. The identification of foraminifera and non-marine ostracod species with tolerance to mesohaline conditions (Do Carmo, 1998) confirmed the evidence of a marine influence within the basin during Early Cretaceous.







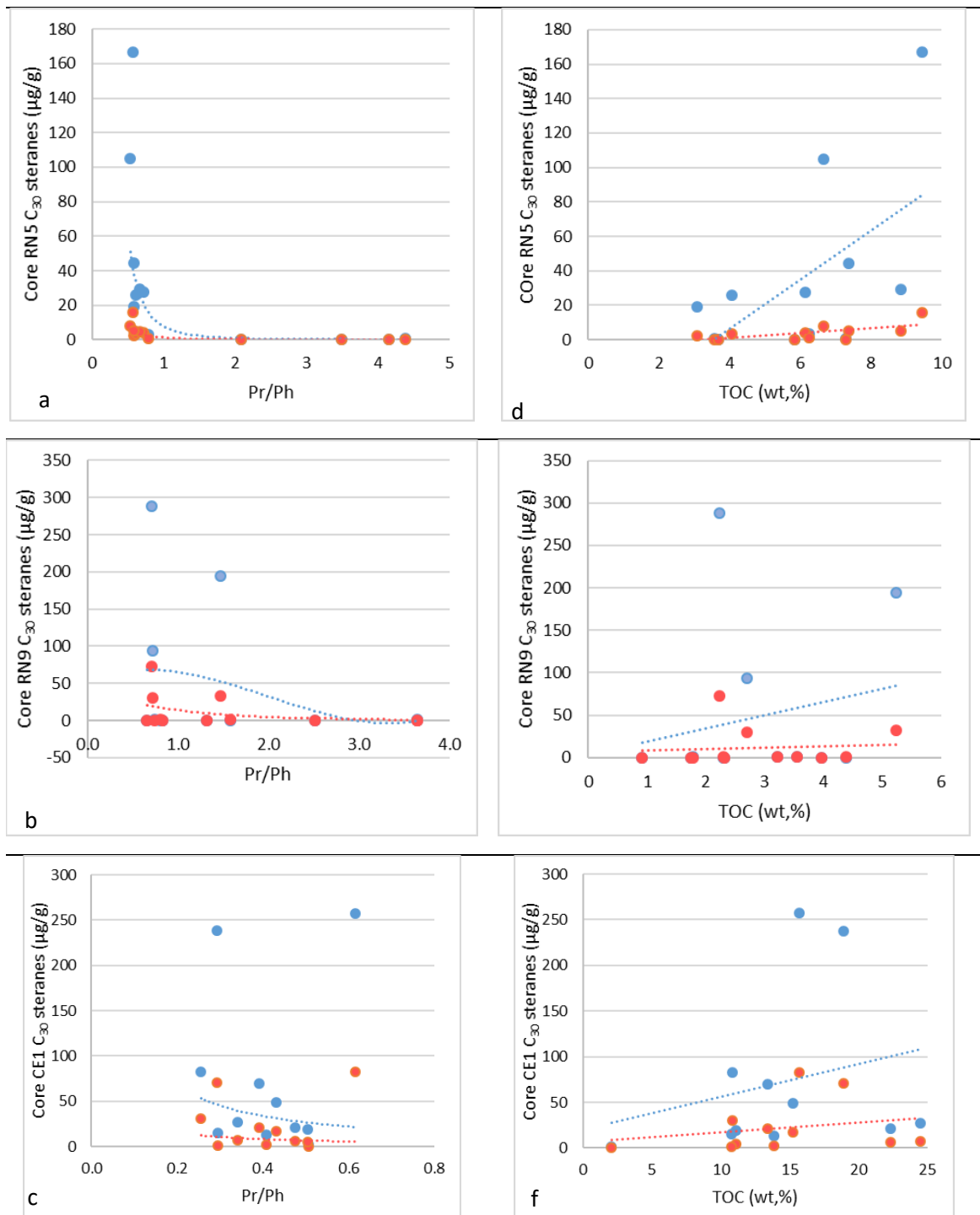
**Figura 35.** Depth variation vs  $C_{30}$  steranes concentrations (24-*n*-propyl-Cholestane, 24-*iso*-propyl-Cholestane and dinosterane).  $C_{30}$  steranes were detected in Cores RN5, RN9 and CE1 from Alagamar Formation.

The distribution of  $C_{30}$ -steranes exhibits episodic patterns, supporting the idea that seawater incursions were intermittent (Fig. 35), showing how the marine incursions were initiated at the north of the basin (Core CE1) with a large ingressão at the beginning and several intermittent ingressões after. In RN5 and RN9 wells (positioned towards the south of the basin), a large ingressão is observed followed by another of lower intensity. This fact converses with the idea where the basin was occupied recurrently by these marine incursions from the north during the opening of the South Atlantic, at, showed in Arai, (2014).

24-propyl-cholestanes presents a non-proportional relationship with Pr/Ph ratio from Cores RN5, RN9 and CE1 (Fig. 36a, 36b and 36c), interpreted as the redox conditions of the water column changed when seawater incursions occurred (Tong et al., 2018). High Pr/Ph ratio values



in Cores RN5 and RN9 indicates an increased oxygenation of the water column in a relative high-energy environment (Cao et al., 2016). The changes between high- and low-energy environments in Alagamar Formation was proposed by Dino (1992) based in palynological analysis.



**Figure 36.** Cross-plot of 24-propyl-cholestanes vs biomarker parameters: (a, d) 24-n-propyl-cholestanes/24-iso-propyl-cholestanes vs Pr/Ph and TOC for Core RN5; (b, e) 24-n-propyl-cholestanes/24-iso-propyl-cholestanes vs



Pr/Ph and TOC for Core RN9; (c, f) 24-n-propyl-cholestanes/24-iso-propyl-cholestanes vs Pr/Ph and TOC for Core CE1. (●) 24-n-propyl-cholestane; (●) 24-iso-propyl-cholestane.

A linear proportionality is observed between 24-propyl-cholestanes and TOC (Fig. 36d, 36e and 36f), suggesting that seawater incursions increase the input of primary producers (marine algae), so does organic matter deposition (Hu et al., 2015), and an efficient preservation of the organic matter forced by anoxic conditions.

## 5.6. CONCLUSIONS

The presence of *n*-alkanes and regular isoprenoids, phenanthrene index (MPI) and Rock-Eval pyrolysis data indicates a predominance of kerogen Type I/II – II/III, with an organic matter between immature to very low maturity range, showing as well an intermittent terrigenous and aquatic source, also appreciated by non-biomarker parameters as CPI, OEP and TAR input.

Biomarker composition of *n*-alkanes, regular steranes, C<sub>30</sub>-steranes and hopanes indicates that the organic matter had a mixed source (algal, microbial and strong terrigenous contribution). High TOC content and biomarker distribution in Alagamar Formation indicates a lagoonal depositional environment, in a low-energy system with slight intermittent increments, favoring the organic matter deposition and preservation.

High gammacerane indexes indicate a stratified water column and anoxic conditions of deposition, as observed by the increased salinity and verified by low Pr/Ph ratios in the samples.

High concentrations of 24-propyl-cholestanes detected in Cores RN5, RN9 and CE1 indicates a frequent seawater incursions on Ponta de Tubarões beds member, turning a lacustrine environment into a lagoonal. The seawater incursions led to an increase of primary productivity, which combined with an excellent preservation, allowed a good accumulation of organic matter in Alagamar Formation.

## 5.7. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to Mr. Weisen Liao and Mr. Wenbin Zhang (GIG) for their help in the analysis of GC and GC/MS/MS. This study was financed by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001 and National Council of Scientific and Technologic Development (CNPq).



## 5.8. REFERENCES

- Allan, J.R., Matthews, R.K., 1977. Carbon and oxygen isotopes as diagenetic and stratigraphic tools: Surface and subsurface data, Barbados, West Indies. *Geology* 5, 16–20.
- Allègre, C.J., 2008. *Isotope Geology*. Cambridge University Press, New York, NY, USA.
- Almeida, F.F.M., Hasui, Y., Brito Neves, B.B., Fuck, R.A., 1977. Provincias estruturais brasileiras, in: *Simposium Geologia Nordeste*, 7. Campina Grande, pp. 363–392.
- Alves, D.B., 1987. Desenvolvimento da metodologia de preparação de amostras para análise drifratométrica de argilominerais no Centro de Pesquisas da PETROBRÁS, *Boletim de Geociências da PETROBRÁS*. Rio de Janeiro.
- Anderson, P.C., Gardner, P.M., Whitehead, E. V., Anders, D.E., Robinson, W.E., 1969. The isolation of steranes from Green River oil shale. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 33, 1304–1307.
- Ando, A., Kakegawa, T., Takashima, R., Saito, T., 2002. New perspective on Aptian carbon isotope stratigraphy: Data from delta d13C records of terrestrial organic matter. *Geology* 30, 227–230.
- Antoine, D., André, J.-M., Morel, A., 1996. Oceanic primary production 2. Estimation at global scale from satellite (coastal zone color scanner) chlorophyll. *Global Biochemical Cycles* 10, 57–69.
- Antonietto, L.S., Do Carmo, D.A., Viviers, M.C., Adôrno, R.R., 2015. Biostratigraphic and paleozoogeographic review of the upper aptian-albian ostracods of Riachuelo Formation, Sergipe-Alagoas basin, northeastern Brazil. *Revista Brasileira de Paleontologia* 18, 14.
- Arai, M., 2006. REVISÃO ESTRATIGRÁFICA DO CRETÁCEO INFERIOR DAS BACIAS INTERIORES DO NORDESTE DO BRASIL. *Geociencias* 25, 7–15.
- Arai, M., 2009. Paleogeografia do Atlântico Sul no Aptiano : um novo modelo a partir de dados micropaleontológicos recentes. *Boletim Geociencias da PETROBRAS* 17, 331–351.
- Arai, M., 2014. Aptian/Albian (Early Cretaceous) paleogeography of the South Atlantic: a paleontological perspective. *Brazilian Journal of Geology* 44, 339–350.
- Arai, M., Hashimoto, A.T., Uesugui, N., 1989. Significado cronoestratigráfico da associação microflorística do Cretáceo Inferior do Brasil. *Boletim de Geociências da Petrobrás* 3 3, 87–103.
- Arai, M., Lana, C.C., Pedrão, E., 1994. Ecozona Subtilisphaera: registro Eocretáceo de um importante episódio ecológico do oceano Atlântico primitivo. *Acta Geológica Leopoldensia* 39, 521–538.
- Araripe, P. de T., Feijó, F.J., 1994. Bacia Potiguar. *Boletim de Geociências da Petrobrás* 8, 127–141.
- Araújo, M.B., Gomes, J.B., Souza, S.M., 1978. Bacia Potiguar - Aspectos gerais e perspectivas petrolíferas, in: *Offshore Brazil 78 Conference*. Rio de Janeiro.
- Armstroff, A., Wilkes, H., Schwarzbauer, J., Littke, R., Horsfield, B., 2006. Aromatic hydrocarbon biomarkers in terrestrial organic matter of Devonian to Permian age. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 240, 253–274.
- Audino, M., Grice, K., Alexander, R., Boreham, C.J., Kagi, R.I., 2001. Unusual distribution of monomethylalkanes in botryococcus braunii-rich samples: Origin and significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 1995–2006.
- Baertschi, P., 1976. Absolute 18O content of standard mean ocean water. *Earth and Planetary Science Letters* 31, 341–344.
- Banner, J.L., 1995. Application of the isotope and trace element geochemistry of strontium to



- studies of diagenesis in carbonate systems. *Sedimentology* 42, 805–824.
- Beck, W.C., Grossman, E.L., Morse, J.W., 2005. Experimental studies of oxygen isotope fractionation in the carbonic acid system at 15 °, 25 °, and 40 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 3493–3503.
- Behrenfeld, M.J., Falkowski, P.G., 1997. A consumer's guide to phytoplankton primary productivity models. *Limnology and Oceanography* 42, 1479–1491.
- Berger, W.H., Smetacek, V., Wefer, G., 1989. Ocean Productivity and Paleoproductivity - An Overview. *Productivity of the Ocean: Present and Past* 1–34.
- Bertani, R.T., Costa, I.G., Matos, R.M.D., 1990. Evolução Tectono Sedimentar, estilo estrutural e habitat do petróleo na Bacia Potiguar, in: Raja Gabaglia, G.P., Milani, E.J. (Eds.), *Origem e Evolução de Bacias Sedimentares*. PETROBRAS, Rio de Janeiro, pp. 291–310.
- Beurlen, G., 1982. Bioestratigrafia e geostória da seção marinha da margem continental brasileira. *Boletim Técnico da Petrobrás* 25, 77–83.
- Bigdare, R.R., Fluegge, A., Freeman, K.H., Hanson, K.L., Hayes, J.M., Hollander, D., Jasper, J.P., King, L.L., Laws, E.A., Milder, J., Millero, F.J., Pancost, R., Popp, B.N., Steinberg, P.A., Wakeham, S.G., 1997. Consistent fractionation of <sup>13</sup>C in nature and in the laboratory: Growth-rate effects in some haptophyte algae. *Global Biogeochemical Cycles* 11, 279–292.
- Bigeleisen, J., Wolfsberg, M., 2007. Theoretical and Experimental Aspects of Isotope Effects in Chemical Kinetics., in: Prigogine, I., Debye, P. (Eds.), *Advances in Chemical Physics*. Interscience Publishers, Groningen, The Netherlands, pp. 15–76.
- Biscaye, P.E., Dasch, E.J., 1971. The rubidium, strontium, strontium-isotope system in deep-sea sediments: Argentine Basin. *Journal of Geophysical Research* 76, 5087–5096.
- Blokker, P., Schouten, S., Van den Ende, H., Leeuw, J.W., Hatcher, P.G., Sinninghe Damsté, J.S., 1998. Chemical structure of algaenans from the fresh water algae *Tetraedron minimum*, *Scenedesmus communis* and *Pediastrum boryanum*. *Organic Geochemistry* 29, 1453–1468.
- Boggs, S.J., 2014. *Principles of Sedimentology and Stratigraphy*, Fifth. ed. Pearson New International, Edinburgh, England.
- Bohacs, K., 2012. Relation of Hydrocarbon Reservoir Potential to Lake-Basin Type: An Integrated Approach to Unraveling Complex Genetic Relations Among Fluvial, Lake-Plain, Lake Margin, and Lake Center Strata, in: Baganz, O.W., Bartov, Y., Bohacs, K., Nummedal, D. (Eds.), *Lacustrine Sandstone Reservoirs and Hydrocarbon Systems*, AAPG Memoir Vol. 95. AAPG Special Volumes, pp. 15–56.
- Bottini, C., Cohen, A.S., Erba, E., Jenkyns, H.C., Coe, A.L., 2012. Osmium-isotope evidence for volcanism, weathering, and ocean mixing during the early Aptian OAE 1a. *Geology* 40, 583–586.
- Bourbonniere, R.A., Meyers, P.A., 1996. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. *Limnology and Oceanography* 41, 352–359.
- Bralower, T.J., Sliter, W. V., Arthur, M.A., Leckie, R.M., Allard, D., Schlanger, S.O., 1993. Dyoxic/anoxic episodes in the Aptian-Albian (Early Cretaceous). *Geophysical Monograph* 77, 5–37.
- Brassell, S.C., Guoying, S., Fu, J., Eglinton, G., 1988. Biological markers in lacustrine Chinese oil shales, in: Fleet, A.J., Kelts, K., Talbot, M.R. (Eds.), *Lacustrine Petroleum Source Rocks*. Geological Society of London, London, pp. 299–308.
- Bray, E.E., Evans, E.D., 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source



- beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 22, 2–15.
- Brocks, J.J., 1999. Archean Molecular Fossils and the Early Rise of Eukaryotes. *Science* 285, 1033–1036.
- Brocks, J.J., Buick, R., Summons, R.E., Logan, G.A., 2003. A reconstruction of Archean biological diversity based on molecular fossils from the 2.78 to 2.45 billion-year-old Mount Bruce Supergroup, Hamersley Basin, Western Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 4321–4335.
- Brocks, J.J., Summons, R.E., 2005. Sedimentary hydrocarbons, Biomarkers for early life, in: Schelesinger, W.H., Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry - Biogeochemistry*, Vol. 8. Elsevier Ltd., Cambridge, MA, USA, pp. 63–115.
- Brooks, J.D., Gould, K., Smith, J.W., 1969. Isoprenoid Hydrocarbons in Coal and Petroleum. *Nature* 222, 257–259.
- Burhan, R.Y.P., Trendel, J.-M., Adam, P., Wehrung, P., Albrecht, P., Nissenbaum, A., 2002. Fossil bacterial ecosystem at methane seeps: Origin of organic matter from Be'eri sulfur deposit, Israel. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 4085–4101.
- Burke, W.H., Denison, R.E., Hetherington, E.A., Koepnick, R.B., Nelson, H.F., Otto, J.B., 1982. Variation of seawater  $87\text{Sr}/86\text{Sr}$  throughout Phanerozoic time. *Geology* 10, 516–519.
- Burlamaqui, F.L.C., 1855. Notícias acerca dos animais extintos, descobertas em vários pontos do Brasil, in: *Biblioteca Guanabarensis Sec. Velosiana*. Rio de Janeiro, p. 144.
- Burwood, R., Leplat, P., Mycke, B., Paulet, J., 1992. Rifted margin source rock deposition: a carbon isotope and biomarker study of a West African lower cretaceous “Lacustrine” section. *Organic Geochemistry* 19, 41–52.
- Butterfield, N.J., 2001. Paleobiology of the late Mesoproterozoic (ca. 1200 Ma) Hunting Formation, Somerset Island, arctic Canada. *Precambrian Research* 111, 235–256.
- Butterfield, N.J., Knoll, A.H., Swett, K., 1990. A bangiophyte red alga from the Proterozoic of arctic Canada. *Science* 250, 104–107.
- Campos, L.F.B., 2012. Diagênese de sequências proterozóicas com base na caracterização de argilominerais - Topo do Grupo Paranoá e base do Grupo Bambuí - Norte do Distrito Federal. Universidade de Brasília.
- Canfield, D.E., Raiswell, R., 1999. The evolution of the sulfur cycle. *American Journal of Science* 299, 697–723.
- Cao, H., Hu, J., Peng, P., Xi, D., Tang, Y., Lei, Y., Shilling, A., 2016. Paleoenvironmental reconstruction of the Late Santonian Songliao Paleo-lake. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 457, 290–303.
- Carlson, R.M.K., Teerman, S.C., Moldowan, J.M., Jacobson, S.R., Chan, E.I., Dorrrough, K.S., Seetoo, W.C., Mertani, B., 1993. High temperature gas chromatography of highwax oils, in: *Indonesian Petroleum Association: 22nd Annual Convention Proceedings (Volume 1)*. Indonesian Petroleum Association, Jakarta, Indonesia, pp. 483–507.
- Castro, J.C., Viviers, M.C., Regali, M. da S.P., 1988. Stratigraphic analysis of the marine Cretaceous in the eastern margin of the Potiguar Basin. *Revista Brasileira de Geociências* 18, 231–236.
- Cavalier-Smith, T., 2002. The neomuran origin of archaeobacteria, the negibacterial root of the universal tree and bacterial megaclassification. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 52, 7–76.
- Cerling, T.E., Harris, J.M., 1999. Carbon isotope fractionation between diet and bioapatite in ungulate mammals and implications for ecological and paleoecological studies.



- Oecologia 120, 347–363.
- Chamberlain, C.P., Wan, X., Graham, S.A., Carroll, A.R., Doebbert, A.C., Sageman, B.B., Blisniuk, P., Kent-Corson, M.L., Wang, Z., Wang, C., 2013. Stable isotopic evidence for climate and basin evolution of the Late Cretaceous Songliao basin, China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 385, 106–124.
- Chosson, P., Lanau, C., Connan, J., Dessort, D., 1991. Biodegradation of refractory hydrocarbon biomarkers from petroleum under laboratory conditions. *Nature* 351, 640–642.
- Craig, H., 1957. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 12, 133–149.
- Craig, H., 1965. The measurement of oxygen isotope paleotemperatures, in: *Spoletto Conference - Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures*. Pisa, Italia, pp. 1–24.
- Crain, E.R., 2000. Unconventional Reservoir - Total Organic Carbon (TOC), in: *Crain's Petrophysical Handbook*. www.spec2000.net.
- Cranwell, P.A., 1977. Organic geochemistry of Cam Loch (sutherland) sediments. *Chemical Geology* 20, 205–221.
- Dansgaard, W., 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus* 16, 436–468.
- Dasch, E.J., 1969. Strontium isotopes in weathering profiles, deep-sea sediments, and sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 33, 1521–1552.
- Dasch, E.J., Hills, F.A., Turekian, K.K., 1966. Strontium Isotopes in Deep-Sea Sediments. *Science* 153, 295–297.
- Davis, A.C., Bickle, M.J., Teagle, D.A.H., 2003. Imbalance in the oceanic strontium budget. *Earth and Planetary Science Letters* 211, 173–187.
- De Rosa, M., Gambacorta, A., Minale, L., Bu'Lock, J.D., 1971. Cyclohexane fatty acids from a thermophilic bacterium. *Chem. Comm.* 1, 1334.
- Demaison, G., Huizinga, B.J., 1991. Genetic Classification of Petroleum Systems. *AAPG Bulletin* 75, 1626–1643.
- Dembitsky, V.M., Dor, I., Shkrob, I., Aki, M., 2001. Branched Alkanes and Other Apolar Compounds Produced by the Cyanobacterium *Microcoleus vaginatus* from the Negev Desert. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry* 27, 110–119.
- Derenne, S., Le Berre, F., Largeau, C., Hatcher, P.G., Connan, J., Raynaud, J.F., 1992. Formation of ultralaminae in marine kerogens via selective preservation of thin resistant outer walls of microalgae. *Organic Geochemistry* 19, 345–350.
- Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C., Eglinton, G., 1978. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature* 272, 216–222.
- Dino, R., 1992. *Palinologia, Bioestratigrafia e Paleoecologia da Formação Alagamar-Cretáceo da bacia Potiguar, nordeste do Brasil*. Universidade de São Paulo.
- Do Carmo, D.A., 1998. *Taxonomia, Paleoecologia e Distribuição Estratigráfica dos Ostracodes da Formação Alagamar (Cretáceo Inferior), Bacia Potiguar, Brasil*. Universidade do Rio Grande do Sul.
- Do Carmo, D.A., Coimbra, J.C., Whatley, R.C., Antonietto, L.S., Paiva Citon, R.T., 2013. Taxonomy of Limnic Ostracoda (Crustacea) from the Alagamar Formation, Middle–Upper Aptian, Potiguar Basin, Northeastern Brazil. *Journal of Paleontology* 87, 91–104.
- Do Carmo, D.A., Sanguinetti, Y.T., 1999. Taxonomy and palaeoceanographical significance of the genus *Krithe* (Ostracoda) in the Brazilian margin. *Journal of Micropalaeontology* 18, 111–123.



- Do Carmo, D.A., Sanguinetti, Y.T., Coimbra, J.C., Guimarães, E.M., 1999. Paleoeecologia dos ostracodes não-marinhos do Cretáceo Inferior da Bacia Potiguar, RN, Brasil, in: 5<sup>o</sup> Simpósio Sobre o Cretáceo Do Brasil. Serra Negra, pp. 383–391.
- Do Carmo, D.A., Spigolon, A.L.D., Guimarães, E.M., Richter, M., Mendonça Filho, J.G., Xi, D., Caixeta, G.M., Leite, A.M., 2018. Palaeoenvironmental assessment of Early Cretaceous limnic ostracods from the Alagamar Formation, Potiguar Basin, NE Brazil. *Cretaceous Research* 85, 266–279.
- Do Carmo, D.A., Whatley, R.C., Queiroz Neto, J.V., Coimbra, J.C., 2008. On the Validity of Two Lower Cretaceous Non-Marine Ostracode Genera: Biostratigraphic and paleogeographic implications. *Journal of Paleontology* 82, 790–799.
- Dow, W.G., 1977. Kerogen Studies and Geological interpretations. *Journal of Chemical Exploration* 7, 79–99.
- Eglinton, G., Calvin, M., 1967. Chemical Fossils. *Scientific American* 216, 32–43.
- Eglinton, G., Hamilton, R.J., 1963. The distribution of n-alkanes, in: Swain, T. (Ed.), *Chemical Plant Taxonomy*. Academic Press, London, United Kingdom, pp. 187–217.
- Eglinton, G., Scott, P.M., Belsky, T., Burligame, A.L., Calvin, M., Cloud, P.E.J., 1964. Hydrocarbons of biological origin from a one-billion year old sediment. Berkeley, CA, USA.
- EIA, 2013. Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources: An Assessment of 137 Shale Formations in 41 Countries Outside the United States, U.S. Energy Information Administration. Washington, D.C., USA.  
doi:www.eia.gov/analysis/studies/worldshalegas/
- Emrich, K., Ehhalt, D.H., Vogel, J.C., 1970. Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate. *Earth and Planetary Science Letters* 8, 363–371.
- Ensminger, A., Albrecht, P., Ourisson, G., Tissot, B.P., 1977. Evolution of polycyclic alkanes under the effect of burial (Early Toarcian shales, Paris Basin), in: Campos, R., Goni, J. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry*. ENADIMSA, Madrid, pp. 45–52.
- Farquhar, G.D., Ehleringer, J.R., Hubick, K.T., 1989. Carbon isotope discrimination and photosynthesis. *Annual review of plant physiology and plant molecular biology* 40, 503–537.
- Farrimond, P., Fox, P.A., Innes, H.E., Miskin, I.P., Head, I.M., 1998. Bacterial sources of hopanoids in recent sediments: improving our understanding of ancient hopane biomarkers. *Ancient Biomolecules* 2, 147–166.
- Faure, G., Powell, J.L., 1972. *Strontium Isotope Geology*, 1st ed. Springer-Verlag, Berlin, Germany.
- Ficken, K.J., Li, B., Swain, D.L., Eglinton, G., 2000. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry* 31, 745–749.
- Fisher, J.K., Price, G.D., Hart, M.B., Leng, M.J., 2005. Stable isotope analysis of the Cenomanian-Turonian (Late Cretaceous) oceanic anoxic event in the Crimea. *Cretaceous Research* 26, 853–863.
- Fowler, M.G., Abolins, P., Douglas, A.G., 1986. Monocyclic alkanes in Ordovician organic matter. *Organic Geochemistry* 10, 815–823.
- Freeman, K.H., 2001. Isotopic Biogeochemistry of Organic Carbon. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 43, 579–605.
- Freeman, K.H., Hayes, J.M., Trendel, J.-M., Albrecht, P., 1990. Evidence from carbon isotope measurements for diverse origins of sedimentary hydrocarbons. *Journal of Colloid and Interface Science* 343, 254–256.





- Freeman, K.H., Wakeham, S.G., Hayes, J.M., 1994. Predictive isotopic biogeochemistry of lipids from marine anoxic basins. *Organic Geochemistry* 21, 629–644.
- French, K.L., Hallmann, C., Hope, J.M., Schoon, P.L., Zumberge, J.A., Hoshino, Y., Peters, C.A., George, S.C., Love, G.D., Brocks, J.J., Buick, R., Summons, R.E., 2015. Reappraisal of hydrocarbon biomarkers in Archean rocks. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112, 5915–5920.
- Fu, J., Guoying, S., Peng, P., Brassell, S.C., Eglinton, G., Jigang, J., 1986. Peculiarities of salt lake sediments as potential source rocks in China Sandstone f thin. *Organic Geochemistry* 10, 119–126.
- Garlick, G.D., 1966. Oxygen isotope fractionation in igneous rocks. *Earth and Planetary Science Letters* 1, 361–368.
- Gelin, F., Boogers, I., Noordeloos, A.A.M., Sinninghe Damsté, J.S., Hatcher, P.G., Leeuw, J.W., 1996. Novel, resistant microalgal polyethers: An important sink of organic carbon in the marine environment? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 1275–1280.
- Gelin, F., Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J.S., Derenne, S., Largeau, C., Metzger, P., 1994. The similarity of chemical structures of soluble aliphatic polyaldehyde and insoluble algaenan in the green microalga *Botryococcus braunii* race A as revealed by analytical pyrolysis. *Organic Geochemistry* 21, 423–435.
- Goldberg, E.D., 1965. Minor elements in sea water, in: Riley, J.P., Skirrow, G. (Eds.), *Chemical Oceanograph*. Academic Press, New York, NY, USA, pp. 162–196.
- Gonçalves, F.T.T., Araújo, C.V., Penteadó, H.L. de B., Gilvan, P.H., Frota, E.S.T. da, Soldan, A.L., 1997. Séries Naturais : Aplicação no Estudo da Geração e Expulsão do Petróleo e no Mapeamento de Oil-Kitchens. *Boletim de Geociências da Petrobrás* 11, 116–131.
- Gray, J., 1965. Extraction techniques, in: Kummel, B., Raup, D. (Eds.), *Handbook of Paleontological Techniques*. W.H. Freeman, San Francisco, pp. 530–587.
- Gröcke, D.R., Hesselbo, S.P., Jenkyns, H.C., 1999. Carbon-isotope composition of Lower Cretaceous fossil wood: ocean-atm chemistry and relation to sea level change. *Geology* 27, 155–158.
- Grötsch, J., Billing, I., Vahrenkamp, V.C., 1998. Carbon-isotope stratigraphy in shallow-water carbonates: Implications for Cretaceous black-shale deposition. *Sedimentology* 45, 623–634.
- Hagemann, R., Nief, G., Roth, E., 1970. Absolute isotopic scale for deuterium analysis of natural waters. Absolute D/H ratio for SMOW. *Tellus* 22, 712–715.
- Halverson, G.P., Dudás, F.Ö., Maloof, A.C., Bowring, S.A., 2007. Evolution of the  $87\text{Sr}/86\text{Sr}$  composition of Neoproterozoic seawater. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 256, 103–129.
- Hart, S.R., Tilton, G.R., 1966. The isotope geochemistry of strontium and lead in Lake Superior sediments and water. *The earth beneath the continents* 10.
- Hayes, J.M., 1983a. Geochemical evidence bearing on the origin of aerobiosis, a speculative hypothesis, in: *Earth's Earliest Biosphere: Its Origin and Evolution*. Princeton University Press, Princeton, NJ, USA, pp. 291–301.
- Hayes, J.M., 1983b. Practice and principles of isotopic measurements in organic geochemistry. *Organic geochemistry of contemporaneous and ancient sediments* 5, e5.
- Hayes, J.M., 1994. Global methanotrophy at Archean-Proterozoic transition, in: Bengtson, S. (Ed.), *Early Life on Earth*, Nobel Symposium 84. Columbia University Press, New York, NY, USA, pp. 220–236.
- Hayes, J.M., 2001. Fractionation of Carbon and Hydrogen Isotopes in Biosynthetic Processes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 43, 225–277.



- Hedberg, H.D., 1968. Significance of high-wax oils with respect to genesis of petroleum. *AAPG Bulletin* 52, 736–750.
- Herrle, J.O., Kößler, P., Friedrich, O., Erlenkeuser, H., Hemleben, C., 2004. High-resolution carbon isotope records of the Aptian to Lower Albian from SE France and the Mazagan Plateau (DSDP Site 545): A stratigraphic tool for paleoceanographic and paleobiologic reconstruction. *Earth and Planetary Science Letters* 218, 149–161.
- Hodell, D.A., Mueller, P.A., McKenzie, J.A., Mead, G.A., 1989. Strontium isotope stratigraphy and geochemistry of the late Neogene ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 92, 165–178.
- Hoefs, J., 2009. *Stable Isotope Geochemistry*, 6th ed. Springer-Verlag, Göttingen, Germany. doi:10.1007/978-3-540-70708-0
- Hoering, T.C., 1981. *Monomethyl acyclic hydrocarbons in petroleum and rock extracts*. Washington, D.C., USA.
- Hofer, G., Wagreich, M., Spötl, C., 2018. Carbon, oxygen and strontium isotopes as a tool to decipher marine and non-marine environments: Implications from a case study of cyclic Upper Cretaceous sediments. *Geological Society, London, Special Publications* 382, 123–141.
- Hofmann, H.J., 1976. Precambrian microflora, Belcher Islands, Canada: Significance and systematics. *Journal of Paleontology* 50, 1040–1073.
- Hofmann, H.J., Chen, J., 1981. Carbonaceous megafossils from the Precambrian (1800 Ma) near Jixian, northern China. *Canadian Journal of Earth Sciences* 18, 443–447.
- Holser, W.T., 1997. Geochemical events documented in inorganic carbon isotopes. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 132, 173–182.
- Horita, J., Wesolowski, D.J., 1994. Liquid-vapor fractionation of oxygen and hydrogen isotopes of water from the freezing to the critical temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 3425–3437.
- Howarth, R.J., McArthur, J.M., 1997. Statistics for strontium isotope stratigraphy: A robust LOWESS fit to the marine Sr-isotope curve for 0 to 206 Ma, with look-up table for derivation of numeric age. *Journal of Geology* 105, 441–456.
- Hsieh, M., Philp, R.P., 2001. Ubiquitous occurrence of high molecular weight hydrocarbons in crude oils. *Organic Geochemistry* 32, 955–966.
- Hu, J., Peng, P., Liu, M.Y., Xi, D.P., Song, J.Z., Wan, X., Wang, C., 2015. Seawater incursion events in a cretaceous paleo-lake revealed by specific marine biological markers. *Scientific Reports* 5, 1–6.
- Huang, W.-Y., Meinschein, W.G., 1976. Sterols as source indicators of organic materials in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40, 323–330.
- Huang, W.-Y., Meinschein, W.G., 1979. Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 739–745.
- Huc, A.Y., 1990. Understanding Organic Facies: A Key to Improved Quantitative Petroleum Evaluation of Sedimentary Basins, in: Huc, A.Y. (Ed.), *Deposition of Organic Facies*. AAPG - Studies in Geology, pp. 1–11.
- Hudson, J.D., 1977. Stable isotopes and limestone lithification. *Journal of the Geological Society* 133, 637–660.
- Jahren, A.H., Arens, N.C., Sarmiento, G., Guerrero, J., Amundson, R., 2011. Terrestrial record of methane hydrate dissociation in the Early Cretaceous. *Geology* 29, 159–162.
- Jenkyns, H.C., 1995. Carbon-isotope stratigraphy and paleoceanographic significance of the Lower Cretaceous shallow-water carbonates of Resolution Guyot, Mid-Pacific Mountains, in: Winterer, E.L., Sager, W.W., Firth, J. V., Sinton, J.M. (Eds.), *Proceedings*



- of the Ocean Drilling Program, Scientific Results. College Station, TX, pp. 99–104.
- Jenkyns, H.C., 1996. Relative sea-level change and carbon isotopes: Data from the Upper Jurassic (Oxfordian) of central and Southern Europe. *Terra Nova* 8, 75–85.
- Jenkyns, H.C., 2010. Geochemistry of oceanic anoxic events. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 11, 1–30.
- Jenkyns, H.C., Clayton, C.J., 1986. Black shales and carbon isotopes in pelagic sediments from the Tethyan Lower Jurassic. *Sedimentology* 33, 87–106.
- Jensen, M.L., Nakai, N., 1962. Sulfur isotope meteorite standards, results and recommendations, in: *Symposium of Biogeochemistry of Sulfur Isotopes* 35.
- Joachimski, M.M., Buggisch, W., 2003. Conodont apatite delta O-18 signatures indicate climatic cooling as a trigger of the Late Devonian mass extinction. *Geology* 31, 384–384.
- Jones, R.W., 1987. Organic Facies, in: *Organic Geochemistry in Oil Exploration*. AAPG, pp. 15–30.
- Junk, G., Svec, H.J., 1958. The absolute abundance of the nitrogen isotopes in the atmosphere and compressed gas from various sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 14, 234–243.
- Kate, M., 1993. Membrane lipids of archaea, in: Kates, M., Kushner, D.J., Matheson, A.T. (Eds.), *The Biochemistry of Archaea (Archaeobacteria)*. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, Holland, pp. 261–295.
- Kenig, F., 2000. C16-C29 homologous series of monomethylalkanes in the pyrolysis products of a Holocene microbial mat. *Organic Geochemistry* 31, 237–241.
- Killops, S.D., Killops, V., 2005. *Introduction to Organic Geochemistry*, 2nd ed. Blackwell Publishing, Oxford, United Kingdom. doi:10.1002/9781118697214
- Killops, S.D., Woolhouse, A.D., Weston, R.J., Cook, R.A., 1994. A Geochemical Appraisal of Oil Generation in the Taranaki Basin, New Zealand. *AAPG Bulletin* 78, 1560–1585.
- Koga, Y., Nishihara, M., Morii, H., Akagawa-Matsushita, M., 1993. Ether polar lipids of methanogenic bacteria: structures, comparative aspects, and biosyntheses. *Microbiological reviews* 57, 164–182.
- Kohn, M.J., Valley, J.W., 1998a. Oxygen isotope geochemistry of the amphiboles: isotope effects of cation substitutions in minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 1947–1958.
- Kohn, M.J., Valley, J.W., 1998b. Effects of cation substitutions in garnet and pyroxene on equilibrium oxygen isotope fractionations. *Journal of Metamorphic Geology* 16, 625–639.
- Kolaczowska, E., Slougui, N.-E., Watt, D.S., Maruca, R.E., Moldowan, J.M., 1990. Thermodynamic stability of various alkylated, dealkylated and rearranged 17 $\alpha$ - and 17 $\beta$ -hopane isomers using molecular mechanics calculations. *Organic Geochemistry* 16, 1033–1038.
- Köster, J., Volkman, J.K., Rullkötter, J., Scholz-Böttcher, B.M., Rethmeier, J., Fischer, U., 1999. Mono-, di- and trimethyl-branched alkanes in cultures of the filamentous cyanobacterium *Calothrix scopulorum*. *Organic Geochemistry* 30, 1367–1379.
- Koutsoukos, E.A.M., Mello, M.R., Azambuja Filho, N.C., Hart, M.B., Maxwell, J.R., 1991. The Upper Aptian-Albian Succession of the Sergipe Basin, Brazil: An Integrated Paleoenvironmental Assessment. *AAPG Bulletin* 75, 479–498.
- Kuhnt, W., Holbourn, A., Moullade, M., 2011. Transient global cooling at the onset of early Aptian oceanic anoxic event (OAE) 1a. *Geology* 39, 323–326.
- Larson, R.L., Erba, E., 1999. Onset of the mid-Cretaceous greenhouse in the Barremian-



- Aptian: Igneous events and the biological, sedimentary, and geochemical responses. *Paleoceanography* 14, 663–678.
- Laws, E.A., Bidigare, R.R., Popp, B.N., 1997. Effect of growth rate and CO<sub>2</sub> concentration on carbon isotopic fractionation by the marine diatom *Phaeodactylum tricornutum*. *Limnology and Oceanography* 42, 1552–1560.
- Laws, E.A., Popp, B.N., Bidigare, R.R., Kennicutt, M.C., Macko, S.A., 1995. Dependence of phytoplankton carbon isotopic composition on growth rate and [CO<sub>2</sub>]<sub>aq</sub>: Theoretical considerations and experimental results. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1131–1138.
- Leeuw, J.W., Baas, M., 1986. Early-stage diagenesis of steroids, in: Johns, R.B. (Ed.), *Biological Markers in the Sedimentary Record*. Elsevier Ltd., Amsterdam, Holland, pp. 101–123.
- Lijmbach, G.W.M., 1975. On the origin of petroleum, in: *Proceedings of the 9th World Petroleum Congress*. World Petroleum Congress, Tokyo, pp. 357–369.
- Lima, M.O., 1987. Evolução tectono-sedimentar da Formação Alagamar na área do Alto de Macau e Graben de Guamaré, Bacia Potiguar, RN. Universidade Federal de Ouro Preto.
- Lima Neto, F.F., 1989. Carta estratigráfica da Bacia Potiguar. Natal, Brazil.
- Liu, D., Fu, J., Jianzhong, Q., Xihui, S., 1985. The discovery of liptobiolites in Suqia region - on the determination of coal-generating oil and their prospects. *Geochimica Giuyan* 4, 313–322.
- Love, G.D., Grosjean, E., Stalvies, C., Fike, D.A., Grotzinger, J.P., Bradley, A.S., Kelly, A.E., Bhatia, M., Meredith, W., Snape, C.E., Bowring, S.A., Condon, D.J., Summons, R.E., 2009. Fossil steroids record the appearance of Demospongiae during the Cryogenian period. *Nature* 457, 718–722.
- Lowenstam, H.A., 1964. Sr/Ca ratio of skeletal aragonites from the recent marine biota at Palau and from fossil gastropods, in: Craig, H., Miller, S.L., Wasserburg, G.J. (Eds.), *Isotopic and Cosmic Chemistry*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, Holland, pp. 114–132.
- Lowenstam, H.A., Epstein, S., 1954. Paleotemperatures of the post-Aptian cretaceous as determined by the oxygen isotope method. *The Journal of Geology* 62, 249–254.
- Mackenzie, A.S., 1984. Applications of biological markers in petroleum geochemistry, in: Brooks, J., Welte, D.H. (Eds.), *Advances in Petroleum Geochemistry*. Academic Press, London, pp. 115–214.
- Madhavaraju, J., Lee, Y. IL, González-León, C.M., 2013. Diagenetic significance of carbon, oxygen and strontium isotopic compositions in the Aptian-Albian Mural Formation in Cerro Pimas area, northern Sonora, Mexico. *Journal of Iberian Geology* 39, 73–88.
- Madhavaraju, J., Sial, A.N., Rakhinath, R., Ramasamy, S., Lee, Y. IL, Ramachandran, A., 2014. Carbon, oxygen and strontium isotopic signatures in Maastrichtian-Danian limestones of the Cauvery Basin, South India. *Geosciences Journal* 19, 237–256.
- Magoon, L.B., Dow, W.G., 2000. Mapping the Petroleum System--An Investigative Technique to Explore the Hydrocarbon Fluid System, in: Mello, M.R., Katz, B.J. (Eds.), *AAPG Memoirs 73: Petroleum Systems of South Atlantic Margins*. AAPG, pp. 53–68.
- Maliva, R.G., Dickson, J.A.D., 1997. Ulster White Limestone Formation (Upper Cretaceous) of Northern Ireland: effects of basalt loading on chalk diagenesis. *Sedimentology* 44, 105–112.
- Marshall, J.D., 1992. Climatic and oceanographic isotopic signals from the carbonate rock record and their preservation. *Geological Magazine* 129, 143–160.
- Matos, R.M.D., 2012. The northeast Brazilian rift system. *Tectonics* 11, 766–791.



- McArthur, J.M., Howarth, R.J., Bailey, T.R., 2001. Strontium isotope stratigraphy: LOWESS version 3: Best fit to the marine Sr-isotope curve for 0-509 Ma and accompanying look-up table for deriving numerical age. *Journal of Geology* 109, 155–170.
- McArthur, J.M., Sahami, A.R., Thirlwall, M., Hamilton, P.J., Osborn, A.O., 1990. Dating phosphogenesis with strontium isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 1343–1351.
- McCaffrey, M.A., Moldowan, J.M., Lipton, P.A., Summons, R.E., Peters, K.E., Jeganathan, A., Watt, D.S., 1994. Paleoenvironmental implications of novel C30 steranes in Precambrian to Cenozoic Age petroleum and bitumen. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 529–532.
- McCrea, J.M., 1950. On the Isotopic Chemistry of Carbonates and a Paleotemperature Scale. *The Journal of Chemical Physics* 18, 849–857.
- McKinney, D.E., Bortiatynski, J.M., Carson, D.M., Clifford, D.J., Leeuw, J.W., Hatcher, P.G., 1996. Tetramethylammonium hydroxide (TMAH) thermochemolysis of the aliphatic biopolymer cutan: Insights into the chemical structure. *Organic Geochemistry* 24, 641–650.
- McKirdy, D.M., Aldrige, A.K., Ypma, P.J.M., 1981. A geochemical comparison of some crude oils from pre-ordovician carbonate rocks. *Advances in Organic Geochemistry* 99–107.
- McKirdy, D.M., Cox, R.E., Volkman, J.K., Howell, V.J., 1986. Botryococcane in a new class of Australian non-marine crude oils. *Nature* 320, 57–59.
- Méhay, S., Keller, C.E., Bernasconi, S.M., Weissert, H.J., Erba, E., Bottini, C., Hochuli, P.A., 2009. A volcanic CO<sub>2</sub> pulse triggered the Cretaceous oceanic Anoxic event 1a and a biocalcification crisis. *Geology* 37, 819–822.
- Melander, L.C.S., Saunders, W.H., 1980. *Reaction rates of isotopic molecules*. John Wiley & Sons, New York, NY, USA.
- Mello, M.R., Gaglianone, P.C., Brassell, S.C., Maxwell, J.R., 1988a. Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils. *Marine and Petroleum Geology* 5, 205–223.
- Mello, M.R., Koutsoukos, E.A.M., Santos Neto, E.V., Silva Telles, J.A., 1993. Geochemical and Microfaunal characterization of lacustrine and marine hypersaline Environments from Brazilian sedimentary basins, in: *Source Rocks in a Sequence Stratigraphic Framework*. AAPG - Studies in Geology, pp. 17–34.
- Mello, M.R., Maxwell, J.R., 1991. Organic Geochemical and Biological Marker Characterization of Source Rocks and Oils Derived from Lacustrine Environments in the Brazilian Continental Margin, in: *M 50: Lacustrine Basin Exploration: Case Studies and Modern Analogs*. pp. 77–97.
- Mello, M.R., Telnaes, N., Gaglianone, P.C., Chicarelli, M.I., Brassell, S.C., Maxwell, J.R., 1988b. Organic geochemical characterisation of depositional palaeoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins. *Advances in Organic Geochemistry* 13, 31–45.
- Mendonça Filho, J.G., Menezes, T.R., Mendonça, J.D.O., Oliveira, A.D., Silva, T.F., Rondon, N.F., Silva, F.S., 2012. Organic facies: palynofacies and organic geochemistry approaches, in: Panagiotaras, D. (Ed.), *Geochemistry - Earth's System Processes*. In Tech, pp. 211–248.
- Menegatti, A.P., Weissert, H.J., Brown, R.S., Tyson, R. V., Farrimond, P., Strasser, A., Caron, M., 1998. High-resolution d13C stratigraphy through the early Aptian “Livell Selli” of the Alpine Tethys. *Paleoceanography* 13, 530–545.



- Menezes, T.R., Mendonça Filho, J.G., Araújo, C.V., Souza, I.V.A.F., Mendonça, J. de O., 2008. Fácies orgânica : conceitos , métodos e estudos de casos na indústria do petróleo. *Revista Brasileira de Geociências* 38, 80–96.
- Metzger, P., Largeau, C., Casadevall, E., 1991. Lipids and Macromolecular Lipids of the Chemical Structure and Biosynthesis . *Geochemical and Biotechnological Importance*, in: Herz, W., Kirby, G.W., Steglich, W., Tamm, C. (Eds.), *Fortschritte Der Chemie Organischer Naturstoffe / Progress in the Chemistry of Organic Natural Products*. Springer Vienna, Vienna, pp. 1–70.
- Miall, A.D., 1999. *Principles of Sedimentary Basin Analysis*, 3rd ed. Springer-Verlag, Berlin, Germany.
- Miller, K.G., Feigenson, M.D., Kent, D. V., Olsson, R.K., 1988. Upper Eocene to Oligocene isotope ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ) standard section, Deep Sea Drilling Project Site 522. *Paleoceanography* 3, 223–233.
- Moldowan, J.M., 1984. C30-steranes, novel markers for marine petroleum and sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 2767–2768.
- Moldowan, J.M., Fago, F.J., 1986. Structure and significance of a novel rearranged monoaromatic steroid hydrocarbon in petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 343–351.
- Moldowan, J.M., Fago, F.J., Lee, C.Y., Jacobson, S.R., Watt, D.S., Slougui, N.-E., Jeganathan, A., Young, D.C., 1990. Sedimentary 24-n-Propylcholestanes, Molecular Fossils Diagnostic of Marine Algae. *Science* 247, 309–312.
- Moldowan, J.M., Seifert, W.K., Gallegos, E.J., 1985. Relationship Between Petroleum Composition and Depositional Environment of Petroleum Source Rocks. *AAPG Bulletin* 69, 1255–1268.
- Moldowan, J.M., Sundararaman, P., Schoell, M., 1986. Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of SW-Germany. *Organic Geochemistry* 10, 915–926.
- Monson, K.D., Hayes, J.M., 1982. Carbon isotopic fractionation in the biosynthesis of bacterial fatty acids. Ozonolysis of unsaturated fatty acids as a means of determining the intramolecular distribution of carbon isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 139–149.
- Moore, C.H., 2001. *Carbonate Reservoirs - Porosity evolution and diagenesis in a sequence stratigraphic framework*, 1st ed, *Developments in Sedimentology* 55. Elsevier B.V., Amsterdam, The Netherlands.
- Moreira, C.A. de A., 1987. Análise estratigráfica das Formações Alagamar (pós-CPT) e Açú (parte inferior) na região de Açú-Ubarana: a transição Aptiano (não marinho) - Albiano (marinho), na bacia Potiguar. Universidade Federal de Ouro Preto.
- Mutterlose, J., Bottini, C., 2013. Early Cretaceous chalks from the North Sea giving evidence for global change. *Nature Communications* 4, 4.
- Mutterlose, J., Pauly, S., Steuber, T., 2009. Temperature controlled deposition of early Cretaceous (Barremian – early Aptian) black shales in an epicontinental sea. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 273, 330–345.
- Nier, A.O., 1950. A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon, and potassium. *Physical Review* 77, 789–793.
- Nip, M., Tegelaar, E.W., Brinkhuis, H., Leeuw, J.W., Schenck, P.A., Holloway, P.J., 1986a. Analysis of modern and fossil plant cuticles by Curie point pyrolysis gas-chromatography and Curie point pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry: recognition of a new, highly aliphatic and resistant biopolymer. *Organic geochemistry*



- 10, 769–778.
- Nip, M., Tegelaar, E.W., Leeuw, J.W., Schenck, P.A., Holloway, P.J., 1986b. A new non-saponifiable highly aliphatic and resistant biopolymer in plant cuticles - Evidence from pyrolysis and <sup>13</sup>C-NMR analysis of present-day and fossil plants. *Naturwissenschaften* 73, 579–585.
- Nockolds, S.R., Allen, R., 1953. The geochemistry of some igneous rock series. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 4, 105–142.
- O’Leary, M.H., 1981. Carbon isotope fractionation in plants. *Phytochemistry* 20, 553–567.
- O’Neil, J.R., Truesdell, A.H., 1991. Liquid-vapor fractionation of oxygen and hydrogen isotopes of water from the freezing to the critical temperature. *Stable Isotope Geochemistry: A Tribute to Samuel Epstein* 3, 17–25.
- Odum, H.T., 1957. Biogeochemical deposition of strontium. *Inst. Marine Sci.* 4, 38–114.
- Ojeda, H.A.O., 1982. Structural Framework, Stratigraphy, and Evolution of Brazilian Marginal Basins. *AAPG Bulletin* 66, 732–749.
- Oliveira, A.I., Leonardos, D.H., 1943. *Geologia do Brasil*, 2nd ed. SIA, Rio de Janeiro, Brasil.
- Ourisson, G., 1994. Biomarkers in the Proterozoic record, in: Bengtson, S. (Ed.), *Early Life on Earth: Nobel Symposium, No. 84*. Columbia University Press, New York, NY, USA, pp. 259–269.
- Ourisson, G., Albrecht, P., 1992. Hopanoids. 1. Geohopanoids: the most abundant natural products on Earth? *Accounts of chemical research* 25, 398–402.
- Park, R., Epstein, S., 1960. Carbon isotope fractionation during photosynthesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 21, 110–126.
- Penteado, H.L. de B., 1995. Caracterização por geoquímica orgânica das Camadas Ponta do Tubarão na porção noroeste da Bacia Potiguar. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Penteado, H.L. de B., Behar, F., 2000. Geochemical characterization and compositional evolution of the Gomo Member source rocks in the Recôncavo Basin (Brazil), in: Mello, M.R., Katz, B.J. (Eds.), *AAPG Memoirs 73: Petroleum Systems of South Atlantic Margins*. AAPG, pp. 179–194.
- Penteado, H.L. de B., Trindade, L.A.F., 2004. The Role of Petroleum Geochemistry for the Evaluation of Petroleum Systems in Deepwater, in: *AAPG International Conference*. AAPG, Cancun - Mexico.
- Pessoa Neto, O. da C., Soares, U.M., Silva, J.G.F., Roesner, E.H., Florencio, C.P., Souza, C.A., 2007. Bacia Potiguar. *Boletim Geociências da PETROBRAS* 15, 357–369.
- Peterman, Z.E., Hedge, C.E., Tourtelot, H.A., 1970. Isotopic composition of strontium in sea water throughout Phanerozoic time. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 34, 105–120.
- Peters, K.E., Fraser, T.H., Amris, W., Rustanto, B., Hermanto, E., 1999. Geochemistry of crude oils from eastern Indonesia. *AAPG Bulletin* 83, 1927–1942.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M., 1991. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. *Organic Geochemistry* 17, 47–61.
- Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005. *The Biomarker Guide. Vol 2: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History*, 2nd ed. Cambridge University Press. doi:10.1073/pnas.0703993104
- Picha, F.J., Peters, K.E., 1998. Biomarker oil-to-source rock correlation in the Western Carpathians and their foreland, Czech Republic. *Petroleum Geoscience* 4, 289–302.
- Piretti, M.V., Pagliuca, G., Boni, L., Pistocchi, R., Diamante, M., Gazzotti, T., 1997. Investigation of 4-methyl sterols from cultured dinoflagellate algal strains. *Journal of Phycology* 33, 61–67.



- Polevaya, N.I., Titov, N.E., Belyaer, V.S., Sprintsson, V.D., 1958. Application of the calcium method in the absolute age determination of sylvites. *Geochemistry* 8, 897–906.
- Ponte, F.C., Asmus, H.E., 1978. Geological framework of the Brazilian Continental Margin. *International Journal of Earth Sciences* 67, 201–235.
- Popp, B.N., Laws, E.A., Bidigare, R.R., Dore, J.E., Hanson, K.L., Wakeham, S.G., 1998. Effect of Phytoplankton Cell Geometry on Carbon Isotopic Fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 69–77.
- Powell, T.G., McKirdy, D.M., 1973. Relationship between ratio of pristane to phytane, crude oil composition and geological environment in Australia. *Nature Physical Science* 243, 37–39.
- Price, G.D., Dashwood, B., Taylor, G.K., Kalin, R.M., Ogle, N., 2008. Carbon isotope and magnetostratigraphy of the Cretaceous (Barremian - Aptian) Pabellón Formation, Chañarcillo Basin, Chile. *Cretaceous Research* 29, 183–191.
- Prinzhofer, A., Santos Neto, E.V., Battani, A., 2010. Coupled use of carbon isotopes and noble gas isotopes in the Potiguar basin (Brazil): Fluids migration and mantle influence. *Marine and Petroleum Geology* 27, 1273–1284.
- Radke, M., 1987. Organic geochemistry of aromatic hydrocarbons, in: Brooks, J.D., Welte, D.H. (Eds.), *Advance in Petroleum Geochemistry*. Academic Press, New York, NY, pp. 141–207.
- Radke, M., 1988. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils. *Marine and Petroleum Geology* 5, 224–236.
- Radke, M., Leythaeuser, D., Teichmüller, M., 1984. Relationship between rank and composition of aromatic hydrocarbons for coals of different origins. *Organic Geochemistry* 6, 423–430.
- Radke, M., Welte, D.H., 1983. The methylphenanthrene index (MPI). A maturity parameter based on aromatic hydrocarbons, in: Bjorøy, M. (Ed.), *Advances in Organic Geochemistry*. John Wiley & Sons, New York, NY, pp. 504–512.
- Radke, M., Welte, D.H., Willsch, H., 1982. Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 1–10.
- Radke, M., Welte, D.H., Willsch, H., 1986. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type. *Organic Geochemistry* 10, 51–63.
- Redecker, D., Kodner, R., Graham, L.E., 2000. Glomalean Fungi from the Ordovician. *Science* 289, 1920–1921.
- Regali, M. da S.P., 1986. Paleoambientes do Cretáceo em bacias do norte e nordeste do Brasil, in: *Anais Do XXXIV Congresso Brasileiro de Geologia*. Goiânia, pp. 122–130.
- Regali, M. da S.P., Gonzaga, S.M., 1982. Palinocronoestratigrafia da Bacia Potiguar.
- Regali, M. da S.P., Gonzaga, S.M., 1985. Palinoestratigrafia da bacia Potiguar - Rio Grande do Norte, Brasil, *Coletânea de Trabalhos Paleontológicos, Série Geologia N°27, Seção Paleontologia e Estratigrafia N°2*. Brasília.
- Regali, M. da S.P., Viana, C.F., 1989. Sedimentos do Neojurássico-Eocretáceo do Brasil: Idade e Correlação com a Escala Internacional. Rio de Janeiro.
- Robinson, N., Eglinton, G., Brassell, S.C., Cranwell, P.A., 1984. Dinoflagellate origin for sedimentary 4 $\alpha$ -methylsteroids and 5 $\alpha$ (H)-stanols. *Nature* 308, 439–442.
- Rodrigues, R., 1983. Utilização de marcadores biológicos na correlação dos oleos da Bacia do Ceara e parte emersa da Bacia Potiguar. *Boletim Técnico da Petrobras* 26, 163–179.
- Rodrigues, R.S., Castro, D.L., Reis, J.A.J., 2014. Characterization of the Potiguar Rift Structure Based on Euler Deconvolution. *Revista Brasileira de Geofísica* 32, 109–121.





- Rohmer, M., Bissert, P., Neunlist, S., 1992. The hopanoids, prokaryotic triterpenoids and precursors of ubiquitous molecular fossils, in: Moldowan, J.M., Albrecht, P., Philp, R.P. (Eds.), *Biomarkers in Sediments and Petroleum*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, USA, pp. 1–17.
- Rohmer, M., Bouvier-Nave, P., Ourisson, G., 1984. Distribution of hopanoid triterpenes in prokaryotes. *Journal of General Microbiology* 130, 1137–1150.
- Romanek, C.S., Grossman, E.L., Morse, J.W., 1992. Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite - Effect of temperature and precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 419–430.
- Rosman, K.J.R., Taylor, P.D.P., 1998. *Isotopic Compositions of the Elements 1997*. Pure & Appl. Chem. 70, 217–235.
- Rubinson, M., Clayton, R.N., 1969. Carbon-13 fractionation between aragonite and calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 33, 997–1002.
- Rubinstein, I., Strausz, O.P., 1979. Geochemistry of the thiourea adduct fraction from an Alberta petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1387–1392.
- Rudkiewicz, J.-L., Penteado, H.L. de B., Vear, A., Vandembroucke, M., Brigaud, F., Wendebourg, J., Duppenbecker, S., 2000. Integrated Basin Modeling Helps to Decipher Petroleum Systems, in: Mello, M.R., Katz, B.J. (Eds.), *AAPG Memoirs 73: Petroleum Systems of South Atlantic Margins*. pp. 27–40.
- Rullkötter, J., Spiro, B., Nissenbaum, A., 1985. Biological marker characteristics of oils and asphalts from carbonate source rocks in a rapidly subsiding graben, Dead Sea, Israel. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 1357–1370.
- Sabato Ceraldi, T., Green, D., 2016. Evolution of the South Atlantic lacustrine deposits in response to Early Cretaceous rifting, subsidence and lake hydrology. *Geological Society of London, Special publications* 438, 77–98.
- Sackett, W.M., 1978. Carbon and hydrogen isotope effects during thermo-catalytic production of hydrocarbons in laboratory simulation experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 571–580.
- Sackett, W.M., 1989. Stable Carbon Isotope studies on Organic Matter in the Marine Environment, in: Fritz, P., Fontes, J.C. (Eds.), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry - The Marine Environment*, A. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, pp. 139–167.
- Sampaio, A. V., Schaller, H., 1968. Introdução à estratigrafia cretácea da bacia Potiguar. *Boletim Técnico da Petrobrás* 11, 19–44.
- Santos Neto, E.V., 1996. Isotopic characterization of the Cretaceous lacustrine and marine-evaporitic sequences and related oils from the Potiguar basin, northeastern Brazil. *Indiana University*.
- Santos Neto, E.V., 2000. Reconstruction of paleoenvironments using carbon stable isotopes of specific compounds. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 72, 606–607.
- Santos Neto, E.V., Hayes, J.M., 1999. Use of Hydrogen and Carbon Stable Isotopes Characterizing Oils from the Potiguar Basin (Onshore), Northeastern Brazil. *AAPG Bulletin* 83, 496–518.
- Santos Neto, E.V., Hayes, J.M., Takaki, T., 1998. Isotopic biogeochemistry of the Neocomian lacustrine and Upper Aptian marine-evaporitic sediments of the Potiguar Basin, Northeastern Brazil. *Organic Geochemistry* 28, 361–381.
- Santos Neto, E.V., Hayes, J.M., Takaki, T., 1999. Caracterização do paleoclima através das concentrações de deutério em hidrocarbonetos saturados da Formação Alagamar, Bacia Potiguar, Brasil, in: *Simpósio Sobre o Cretáceo Do Brasil and 5th Simpósio Sobre El*



- Cretácico de América Del Sur. Serra Negra, pp. 287–293.
- Santos Neto, E.V., Mello, M.R., Rodrigues, R., 1990. Caracterização geoquímica dos óleos da Bacia Potiguar, in: Anais Do XXXVI Congresso Brasileiro de Geologia. Natal, pp. 974–985.
- Santos, R.C.R., Rodrigues, R., 1986. Bacia Potiguar: Implicações paleoambientais dos dados de geoquímica orgânica, in: Anais Do XXXIV Congresso Brasileiro de Geologia. Goiânia, pp. 2805–2807.
- Sarmiento, J.L., Gruber, N., 2002. Sinks for Anthropogenic Carbon. *Physics Today* 55, 30–36.
- Scalan, R.S., Smith, J.E., 1970. An improved measure of the odd-even predominance in the normal alkanes of sediment extracts and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 34, 611–620.
- Schaller, H., 1969. Revisão estratigráfica da bacia de Sergipe/Alagoas. *Boletim Técnico da PETROBRÁS* 12, 21–86.
- Scheele, N., Hoefs, J., 1992. Carbon isotope fractionation between calcite, graphite and CO<sub>2</sub>: an experimental study. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 112, 35–45.
- Schlanger, S.O., Jenkyns, H.C., 1976a. Cretaceous anoxic events- causes and consequences. *Geologie en Mijnbouw*.
- Schlanger, S.O., Jenkyns, H.C., 1976b. Cretaceous Oceanic Anoxic Events: Causes and Consequences. *Geologie en Mijnbouw* 55, 179–184.
- Schoell, M., 1983. Genetic characterization of natural gases. *AAPG Bulletin* 12, 2225–2238.
- Scholle, P.A., Arthur, M.A., 1980. Carbon isotopic fluctuations in pelagic limestones: Potential stratigraphic and petroleum exploration tool. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 64, 67–87.
- Scotese, C.R., Wright, N.M., 2018. PALEOMAP Paleodigital Elevation Models (PaleoDEMS) for the Phanerozoic 1–26.
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M., 1978. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 77–95.
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M., 1986. Use of biological markers in petroleum exploration. *Methods in Geochemistry and Geophysics*.
- Seiter, K., Hensen, C., Schröter, J., Zabel, M., 2004. Organic carbon content in surface sediments - Defining regional provinces. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 51, 2001–2026.
- Shanmugan, G., 1985. Significance of Coniferous Rain Forests and Related Organic Matter in Generating Commercial Quantities of Oil, Gippsland Basin, Australia. *AAPG Bulletin* 69, 1241–1254.
- Sharma, T., Clayton, R.N., 1965. Measurement of 18O/16O ratios of total oxygen of carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 29, 1347–1353.
- Shen, Y., Buick, R., Canfield, D.E., 2001. Isotopic evidence for microbial sulphate reduction in the early Archaean era. *Nature* 410, 77–81.
- Sieskind, O., Joly, G., Albrecht, P., 1979. Simulation of the geochemical transformations of sterols: superacid effect of clay minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1675–1679.
- Simoneit, B.R.T., 2004. Biomarkers (molecular fossils) as geochemical indicators of life. *Advances in Space Research* 33, 1255–1261.
- Simoneit, B.R.T., Summons, R.E., Jahnke, L.L., 1998. Biomarkers As Tracers for Life on Early Earth and Mars. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 28, 475–483.



- Sinninghe Damsté, J.S., Kenig, F., Koopmans, M.P., Koster, J., Schouten, S., Hayes, J.M., Leeuw, J.W., 1995. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1895–1900.
- Sinninghe Damsté, J.S., Koopmans, M.P., 1997. The fate of carotenoids in sediments : An overview. *Pure & Appl. Chem.* 69, 2067–2074.
- Sopper, R.H., 1913. Geologia e suprimento d'água subterranea no Rio Grande do Norte e Paraíba, in: *Boletim Inspeção Federal de Obras Contra as Secas*. IFOCS, Rio de Janeiro, pp. 1–59.
- Souto Filho, J.D., Correa, A.C.F., Santos Neto, E.V., Trindade, L.A.F., 2000. Alagamar-Acu petroleum system, onshore Potiguar basin, Brazil: a numerical approach for secondary migration. *Petroleum systems of South Atlantic margins: AAPG Memoir* 73 151–158.
- Souza, S.M., 1982. Atualização da litoestratigrafia da Bacia Potiguar, in: *Anais Do XXXII Congresso Brasileiro de Geologia*, Salvador, Bahia. pp. 2392–2406.
- Spigolon, A.L.D., 2003. Palinofácies e faciologia orgânica da Formação Alagamar (Aptiano da bacia Potiguar, Brasil): paleoambiente e maturação térmica. Universidade de Brasília. doi:10.13140/RG.2.1.1432.2320
- Spigolon, A.L.D., Mendonça Filho, J.G., Do Carmo, D.A., 2002. Análise palinofaciológica aplicada à caracterização paleoambiental da Formação Alagamar (Alto de Macau), bacia Potiguar, NE-Brasil, in: *Simpósio Sobre o Cretáceo Do Brasil and 6th Simpósio Sobre El Cretácico de América Del Sur*. São Pedro, pp. 49–54.
- Stahl, W.J., 1977. Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration. *Chemical Geology* 20, 121–149.
- Staplin, F.L., Pocock, S.J., Jansonius, J., Oliphant, E.M., 2014. Palynological techniques for sediments. *Micropaleontology* 6, 329–331.
- Stern, M.J., Spindel, W., Monse, E.U., 1968. Temperature Dependences of Isotope Effects. *The Journal of Chemical Physics* 48, 2908–2919.
- Summons, R.E., Jahnke, L.L., 1992. Hopanes and hopanes methylated in ring-A: correlation of the hopanoids from extant methylotrophic bacteria with their fossil analogues, in: *Moldowan, M.J., Albrecht, P., Philp, R.P. (Eds.), Biomarkers in Sediments and Petroleum*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, USA, pp. 182–200.
- Summons, R.E., Powell, T.G., Boreham, C.J., 1988. Petroleum geology and geochemistry of the Middle Proterozoic McArthur Basin, Northern Australia: III. Composition of extractable hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 1747–1763.
- Summons, R.E., Volkman, J.K., Boreham, C.J., 1987. Dinosterane and other steroidal hydrocarbons of dinoflagellate origin in sediments and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 3075–3082.
- Summons, R.E., Walter, M.R., 1990. Molecular fossils and microfossils of prokaryotes and protists from Proterozoic sediments. *American Journal of Science* 290-A, 212–244.
- Suzuki, K.-I., Saito, K., Kawaguchi, A., Okuda, S., Komagata, K., 1981. Occurrence of  $\omega$ -ciclohexyl fatty acids in *Curtobacterium pusillum* strains. *Journal of General and Applied Microbiology* 27, 261–266.
- Taube, H., 1954. Use of oxygen isotope effects in study of hydration of ions. *The Journal of Physical Chemistry* 58, 523–3654.
- Tegelaar, E.W., Hollman, G., Van der Vegt, P., Leeuw, J.W., Holloway, P.J., 1995. Chemical characterization of the periderm tissue of some angiosperm species: recognition of an insoluble, non-hydrolyzable, aliphatic biomacromolecule (Suberan). *Organic Geochemistry* 23, 239–251.
- Tegelaar, E.W., Leeuw, J.W., Derenne, S., Largeau, C., 1989. A reappraisal of kerogen



- formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 3103–3106.
- Tejada, M.L.G., Suzuki, K., Kuroda, J., Coccioni, R., Mahoney, J.J., Ohkouchi, N., Sakamoto, T., Tatsumi, Y., 2009. Ontong Java Plateau eruption as a trigger for the early Aptian oceanic anoxic event. *Geology* 37, 855–858.
- ten Haven, H.L., De Leeuw, J.W., Rullkötter, J., Sinninghe Damsté, J.S., 1987. Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator. *Nature* 330, 641–643.
- ten Haven, H.L., Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J.S., Schenck, P.A., Palmer, S.E., Zumberge, J.E., 1988. Application of biological markers in the recognition of palaeohypersaline environments. *Lacustrine Petroleum Source Rocks*.
- ten Haven, H.L., Rohmer, M., Rullkötter, J., Bissert, P., 1989. Tetrahymanol, the most likely precursor of gammacerane, occurs ubiquitously in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 3073–3079.
- Thiel, V., Blumenberg, M., Pape, T., Seifert, R., Michaelis, W., 2003. Unexpected occurrence of hopanoids at gas seeps in the Black Sea. *Organic Geochemistry* 34, 81–87.
- Thomas, D.J., Zachos, J.C., Bralower, T.J., Thomas, E., Bohaty, S., 2002. Warming the fuel for the fire: Evidence for the thermal dissociation of methane hydrate during the Paleocene-Eocene thermal maximum. *Geology* 30, 1067–1070.
- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*, 2<sup>o</sup> Edition. ed, Second Revised and Enlarged Edition. Springer-Verlag, Berlin. doi:10.1029/EO066i037p00643
- Tong, X., Hu, J., Xi, D., Zhu, M., Song, J., Peng, P., 2018. Organic Geochemistry Depositional environment of the Late Santonian lacustrine source rocks in the Songliao Basin (NE China): Implications from organic geochemical analyses. *Organic Geochemistry* 124, 215–227.
- Treibs, A., 1936. Chlorophyll- und Haminderivate in organischen Mineralstoffen. *Angewandte Chemie* 49, 682–686.
- Tribovillard, N., Hatem, E., Averbuch, O., Barbecot, F., Bout-Roumazielles, V., Trentesaux, A., 2015. Iron availability as a dominant control on the primary composition and diagenetic overprint of organic-matter-rich rocks. *Chemical Geology* 401, 67–82.
- Trindade, L.A.F., Brassell, S.C., 1992. Geochemical assessment of petroleum migration phenomena on a regional scale: case studies from Brazilian marginal basins. *Organic Geochemistry* 19, 13–27.
- Trindade, L.A.F., Brassell, S.C., Santos Neto, E.V., 1992. Petroleum Migration and Mixing in the Potiguar Basin, Brazil. *AAPG Bulletin* 76, 1903–1924.
- Tucker, M.E., 1988. *Techniques in sedimentology*, 1st ed. Blackwell Scientific Publications, Boston.
- Turekian, K.K., 1964. The marine geochemistry of strontium. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 28, 1479–1496.
- Turner, J. V., 1982. Kinetic fractionation of carbon-13 during calcium carbonate precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 1183–1191.
- Tyson, R. V., 1995. *Sedimentary Organic Matter - Organic facies and palynofacies*, 1st ed. Springer-Science + Business Media, Devon. doi:10.1007/978-94-011-0739-6
- Tyson, R. V., Pearson, T.H., 1991. Modern and ancient continental shelf anoxia: an overview. *Geological Society Special Publications* 1–24.
- Uesugui, N., 1979. Palinologia: Técnicas de tratamento de Amostras. *Boletim Técnico da Petrobras* 22, 229–240.
- Vahrenkamp, V.C., 1996. Carbon Isotope Stratigraphy of the Upper Kharaib and Shuaiba Formations: Implications for the Early Cretaceous Evolution of the Arabian Gulf Region.



- AAPG Bulletin 80, 647–662.
- Valley, J.W., O’Neil, J.R., 1981. 13C/12C exchange between calcite and graphite: A possible thermometer in Grenville marbles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 411–419.
- Van Kaam-Peters, H.M.E., Koster, J., Van der Gaast, S.J., Dekker, M., Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J.S., 1998. The effect of clay minerals on diasterane/sterane ratios. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 2923–2929.
- Van Krevelen, D.W., 1950. Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal. *Fuel* 29, 269–284.
- Van Krevelen, D.W., 1984. Organic geochemistry-old and new. *Organic Geochemistry* 6, 1–10.
- Vasconcelos, E.P., 1995. O evento CPT (Camadas Ponta de Tubarão) Aptiano da bacia Potiguar. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Visher, G.S., 1965. Use of Vertical Profile in Environmental Reconstruction. *AAPG Bulletin* 49, 41–61.
- Viviers, M.C., Regali, M. da S.P., 1987. Estudo paleoambiental preliminar do Cretáceo da Bacia Potiguar. *Revista Brasileira de Geociências* 17, 123–130.
- Vogel, J.C., Grootes, P.M., Mook, W.G., 1970. Isotopic fractionation between gaseous and dissolved carbon dioxide. *Zeitschrift für Physik* 230, 225–238.
- Volkman, J.K., 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry* 9, 83–99.
- Volkman, J.K., 2003. Sterols in microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology* 60, 495–506.
- Volkman, J.K., Barrett, S.M., Blackburn, S.I., Mansour, M.P., Sikes, E.L., Gelin, F., 1998. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Organic Geochemistry* 29, 1163–1179.
- Volkman, J.K., Rijpstra, W.I.C., De Leeuw, J.W., Mansour, M.P., Jackson, A.E., Blackburn, S.I., 1999. Sterols of four dinoflagellates from the genus *Prorocentrum*. *Phytochemistry* 52, 659–668.
- Wagreich, M., Ilickovic, T., Popovic, A., Porpaczy, C., Steinbrener, J., Wessely, G., 2011. Biostratigraphy and sedimentology of Campanian deep-water sections (Nierental Formation, Gosau Group) in Lower Austria. *Australian Journal of Earth Sciences* 104, 108–121.
- Wakeham, S.G., Freeman, K.H., Pease, T.K., Hayes, J.M., 1993. A photoautotrophic source for lycopane in marine water columns. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 159–165.
- Wang, J., Yang, D., Zhang, Y., Shen, J., Van der Gast, C., Hahn, M.W., Wu, Q., 2011. Do Patterns of Bacterial Diversity along Salinity Gradients Differ from Those Observed for Macroorganisms? *PLoS ONE* 6, e27597.
- Waples, D.W., 1994. Modeling of sedimentary basins and petroleum systems, in: Maggon, L.B., Dow, W.G. (Eds.), *AAPG Memoirs 60: The Petroleum System - from Source to Trap*. AAPG, pp. 307–322.
- Weissert, H.J., Erba, E., 2004. Volcanism, CO<sub>2</sub> and palaeoclimate: a Late Jurassic–Early Cretaceous carbon and oxygen isotope record. *Journal of the Geological Society* 161, 695–702.
- Wenger, L.M., Isaksen, G.H., 2002. Control of hydrocarbon seepage intensity on level of biodegradation in sea bottom sediments. *Organic Geochemistry* 33, 1277–1292.
- White, A.C., 1887. Contribuição à paleontologia do Brasil, in: *Arquivos Do Museu Nacional*. Rio de Janeiro, pp. 45–52.
- Whitney, D.L., Evans, B.W., 2010. Abbreviations for names of rock-forming minerals.



- American Mineralogist 95, 185–187.
- Williams, P.M., Oeschger, H., Kinney, P., 1969. Natural Radiocarbon Activity of the Dissolved Organic Carbon in the North-east Pacific Ocean. *Nature* 224, 256–258.
- Xiao, S., Zhang, Y., Knoll, A.H., 1998. Three-dimensional preservation of algae and animal embryos in a Neoproterozoic phosphorite. *Nature* 391, 553–558.
- Xu, H., Ai, L., Tan, L., An, Z., 2006. Stable isotopes in bulk carbonates and organic matter in recent sediments of Lake Qinghai and their climatic implications. *Chemical Geology* 235, 262–275.
- Zeebe, R.E., 2007. An expression for the overall oxygen isotope fractionation between the sum of dissolved inorganic carbon and water. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 8, 1–7.
- Zhao, J., Wan, X., Xi, D., Jing, X., Li, W., Huang, Q., Zhang, J., 2014. Late Cretaceous palynology and paleoclimate change: Evidence from the SK1 (South) core, Songliao Basin, NE China. *Science China Earth Sciences* 57, 2985–2997.
- Zundel, M., Rohmer, M., 1985a. Hopanoids of the methylotrophic bacteria *Methylococcus capsulatus* and *Methylomonas* sp. as possible precursors of C29 and C30 hopanoid chemical fossils. *FEMS Microbiology Letters* 28, 61–64.
- Zundel, M., Rohmer, M., 1985b. Prokaryotic triterpenoids: 1. 3b-Methylhopanoids from *Acetobacter* species and *Methylococcus capsulatus*. *European Journal of Biochemistry* 150, 23–27.
- Zundel, M., Rohmer, M., 1985c. Prokaryotic triterpenoids: 3. The biosynthesis of 2b-methylhopanoids and 3b-methylhopanoids of *Methylobacterium organophilum* and *Acetobacter pasteurianus* ssp. *pasteurianus*. *European Journal of Biochemistry* 150, 35–39.



## 6. PALEOENVIRONMENTAL DEPOSITION SIGNIFICANCE OF THE LAGOONAL SEDIMENTARY ROCKS IN THE APTIAN PART FROM ALAGAMAR FORMATION, POTIGUAR BASIN (NE-BRAZIL): AN INTERPRETATION OF CARBON, OXYGEN AND STRONTIUM ISOTOPE COMPOSITIONS.

Rodriguez, C.G.V.<sup>1\*</sup>, Vieira, L. C.<sup>1</sup>, Giorgioni, M.<sup>1</sup>, Boaventura, G. R.<sup>1</sup>, Suarez, P. A. Z.<sup>2</sup>, Do Carmo, D. A.<sup>1</sup>, M., Barbosa, V. R. F.<sup>1</sup>, Chemale, F.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Geosciences, University of Brasília, Brasília, Brazil.

<sup>2</sup>Institute of Chemistry, University of Brasilia, Brasília, Brazil.

<sup>3</sup>Institute of Geology, University of Vale do Rio dos Sinos, Rio Grande do Sul, Brazil.

### ABSTRACT

Tectonics and climate changes interactions on the Potiguar basin produced a mixed freshwater-marine succession (lagoonal environment) from a lacustrine environment system in the Lower Cretaceous Alagamar Formation, NE-Brazil. Four core sediment sections were studied for bulk information, as well their stable isotope composition (carbon, oxygen and strontium) to understand and distinguish its variations.

These samples show high TOC (maximum value of 24.46%) and carbonate content (maximum value of 9.77%), with a wide range variation for  $\delta^{13}\text{C}$  values (-15.68 to +7.35‰ VPDB) suggesting high biogenic productivity, rapid organic matter burial leading to anoxic conditions, and the  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  signature presents  $\text{C}_3$  plants between -28.27 to -18.96‰ VPDB.

The  $\delta^{18}\text{O}$  (-12.74 to -0.53‰ VPDB) suggest a significant increase in temperature, as well as low diagenetic conditions and reworking material, also assessed by DRX analysis. In addition,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  values of the Alagamar Formation (0.7083 to 0.7192) were used to distinguish marine and non-marine deposits. Even diagenesis and the detrital sediments admixture have influenced over the isotopic composition, the paleoenvironmental interpretation is still reliable.



## 6.1. INTRODUCTION

This study aims to apply stable isotopes analysis based on carbon, oxygen, strontium, as well as, total organic carbon data to study the interactions inside lacustrine-lagoonal-marine paleoenvironments. Additionally, based on these data, it is expected to contribute to unravel how diagenesis affected the depositional mechanics on this section of the basin. Only RN1 well shows the three members lithostratigraphy of Alagamar Formation (Upanema Member, Ponta de Tubarão beds and Galinhos Member), as long the other wells only present Ponta de Tubarão beds.

Geological records are accompanied by stratigraphic changes in stable isotopes signatures that are recorded in contemporaneous marine sediments and fossils over biotic events. Isotopic records from bulk sediments often reflect the overall pattern of changes in the marine environment – but the magnitude of the changes is commonly masked by the effects of diagenesis (Marshall, 1992).

Usually on calcareous and phosphatic fossils but almost never in whole rock samples, temperature and ocean water composition can be identified using oxygen isotope ( $\delta^{18}\text{O}$ ) as a data patterns like ice-volume and salinity. The  $\delta^{18}\text{O}$  is used as palaeotemperature proxy in combination with paleontological information (Weissert and Erba, 2004), thus temperature change has been shown to be a significant contributor to biotic events at the post-Aptian cretaceous records (Lowenstam and Epstein, 1954; Mutterlose et al., 2009).

Carbon isotope values ( $\delta^{13}\text{C}$ ) from rocks, fossils and biomarkers record changes in the carbon cycle. As an example, the signature of  $\delta^{13}\text{C}$  found on wood through the Aptian was influenced primarily by fluctuations in the isotopic composition of  $\text{CO}_2$  in the global ocean-atmosphere system (Gröcke et al., 1999), but local amplification effects must be considered. Global shifts of  $\delta^{13}\text{C}$  include changes in carbon (in a long term and abrupt shifts) inputs and/or outputs, organic productivity, and carbon burial (Holser, 1997). Significant short-term carbon isotope fluctuations are present in Cretaceous sedimentary records, were “heavy” and “light” events occurred. This gives a consistent correlation between those events, independent of biostratigraphic techniques, which demonstrate that  $\delta^{13}\text{C}$  studies have a potential use at interpreting variation in palaeoenvironment systems (Scholle and Arthur, 1980).

Organic-carbon-rich levels,  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  curves are reported for the early Aptian which are coincident with isotopic excursion equivalent to Selli level and this variations of  $^{13}\text{C}$  with anoxic events, causing an equilibrium between organic carbon burial and increasing the





recycling  $^{12}\text{C}$  and nutrients (intensifying oceanic thermohaline circulation) (Scholle and Arthur, 1980; Jenkyns, 1995, 2010; Menegatti et al., 1998; Kuhnt et al., 2011). Analysis of  $\delta^{13}\text{C}$  performed on organic matter suggest that Aptian marine and terrestrial carbon reservoirs changed simultaneously within the ocean-atmospheric-biosphere system (Ando et al., 2002).

A  $\delta^{13}\text{C}$  curve was proposed as a standard reference for Aptian to Lower Albian stratigraphic succession, with a high resolution and biostratigraphic control on black shale horizons (OAE1a and OAE1b) (Herrle et al., 2004). This combination, with TOC, oxygen and strontium isotopes data, provides an important tool to reconstruct biotic changes, palaeoceanography and global stratigraphy, and this correlation enable to recognize different marine and non-marine environments (Schlanger and Jenkyns, 1976b; Madhavaraju et al., 2013; Hofer et al., 2018). Although diagenesis and mixture with detrital carbonate may have an influence in the isotopic composition.

Brazilian sedimentary rocks basins of Lower Cretaceous are mostly located on the continental eastern margin of South America. Potiguar basin is a sedimentary rift type basin (Lower Cretaceous) to a continental margin passive basin (Upper Cretaceous to Cenozoic) with lacustrine and marine-evaporitic sequences (Santos and Rodrigues, 1986; Bertani et al., 1990; Santos Neto, 1996). The Aptian-Albian?, Alagamar Formation has a lithostratigraphic record of the oldest marine incursions in the equatorial continental margin of Brazil during the tectono-sedimentary gulf stage (Regali, 1986; Moreira, 1987; Castro et al., 1988; Bertani et al., 1990; Araripe and Feijó, 1994; Vasconcelos, 1995; Pessoa Neto et al., 2007).

Many studies have been carried out on Alagamar Formation, in order to understand the biostratigraphy (Regali and Gonzaga, 1982, 1985; Viviers and Regali, 1987; Arai et al., 1989; Regali and Viana, 1989; Dino, 1992; Mello et al., 1993; Do Carmo, 1998; Do Carmo et al., 1999, 2008), the organic facies (Spigolon et al., 2002; Spigolon, 2003; Menezes et al., 2008; Mendonça Filho et al., 2012). Preliminary geochemical (isotopic and biomarkers) studies on certain sections (outcrop and drilling) (Rodrigues, 1983; Mello et al., 1988b; Trindade et al., 1992; Penteadó, 1995; Santos Neto, 1996; Santos Neto et al., 1999), and petrochemical studies (Araújo et al., 1978; Mello et al., 1988a; Bertani et al., 1990; Koutsoukos et al., 1991; Trindade and Brassell, 1992) because the importance of being a very rich basin in oil production.

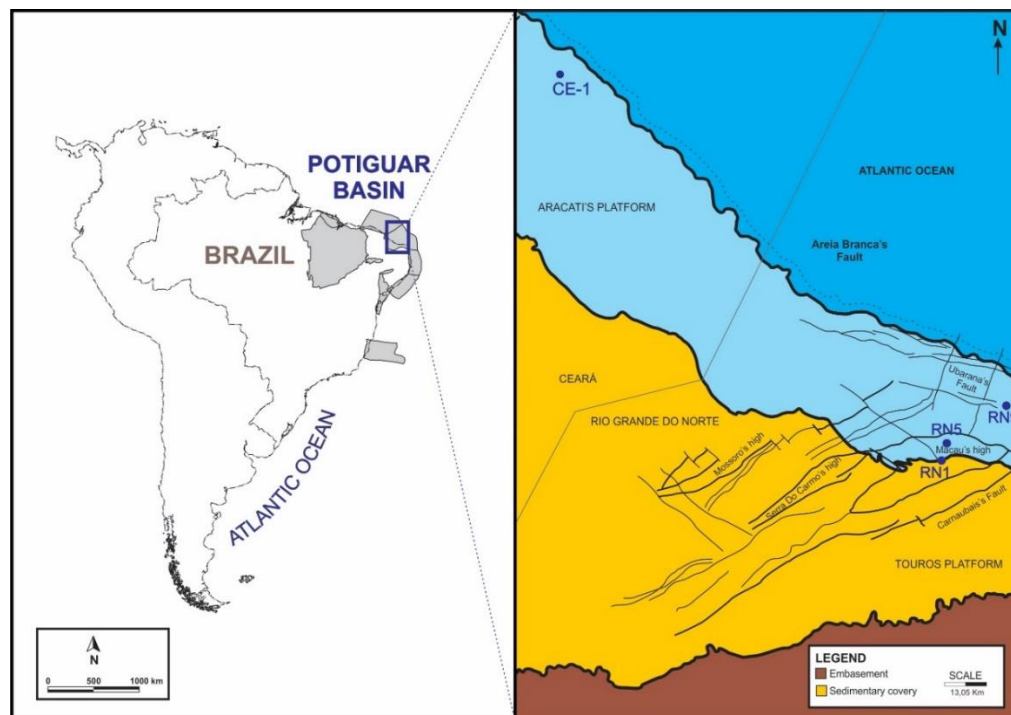


## 6.2. GEOLOGICAL AND STRATIGRAPHY SETTINGS

The stratigraphic succession of Alagamar Formation, Lower Cretaceous, in Brazilian northeast (Fig. 1) have a predominantly clastic content and was deposited during Aptian-Albian time (Souza, 1982; Lima Neto, 1989; Araripe and Feijó, 1994). The Alagamar Formation was originally included in the Açú Formation (Araújo et al., 1978), but presented different lithological characteristics than those originally attributed to the Açú Formation.

It was proposed by Souza (1982) to designate a carbonaceous-sand section underneath Açú Formation and this segment is characterized by an erosive and angular discordance of a transitional phase. This are deposited as a lacustrine-deltaic sediments of the Upanema Member in rift system (Souza, 1982; Lima, 1987; Vasconcelos, 1995), so the euxinic lacustrine carbonates of Ponta de Tubarão beds sediments, ending in a transgressive event of deep-water Galinhos Member sediments (Araripe and Feijó, 1994).

For this study, it was collected core samples drilled by PETROBRAS from four locations in Potiguar Basin (Fig. 37 and 38), where are founded sediment records from Alagamar Formation. A total of thirteen cores were drilled, but only four were selected: 32 samples from RN1, 31 samples from RN5, 33 samples from RN9 and 29 samples from CE1 (Fig. 39, 40, 41 and 42).



**Figura 37.** Location map of Potiguar basin, where are included the Alagamar Formation studied section sediments. On red are located the four site cores studied in this work.



## 6.3. METHODOLOGY

### 6.3.1. X-Ray diffraction

Sample preparation initially included material disaggregation with a hammer and powdering in the Planetary Mill pulverisette by Fritsch, for 5 min with 400 rpm. X-ray powder diffraction was performed on whole rock samples, as well as on clay fractions. Clay fractions ( $<2 \mu\text{m}$ ) were separated by centrifugation routine at LARIX described in (Campos, 2012), modified from Alves (1987).

The measurements were undertaken in whole rock (W) and oriented clay fractions in air-dried (AD) conditions, after ethylene-glycol (EG) saturation, after glycerol (GL) saturation and after heating (H) for 4 h 30 min at  $490^{\circ}\text{C}$ . Analyses were performed in a RIGAKU Ultima IV diffractometer equipped with  $\text{CuK}\alpha$  radiation, Ni filter, under 35 kV and 15 mA. The samples were scanned at  $5^{\circ}/\text{min}$  velocity, 0,05 stepping ranging from  $2$  to  $80^{\circ} 2\theta$  for whole rock and from  $2$  to  $40^{\circ} 2\theta$  for clay fraction. Mineral phases were identified using Jade XRD 9.0 (Materials Data) with PC-PDF (Powder Diffraction File – PDF for PC – ICDD).

### 6.3.2. Total Organic Carbon and carbonate content

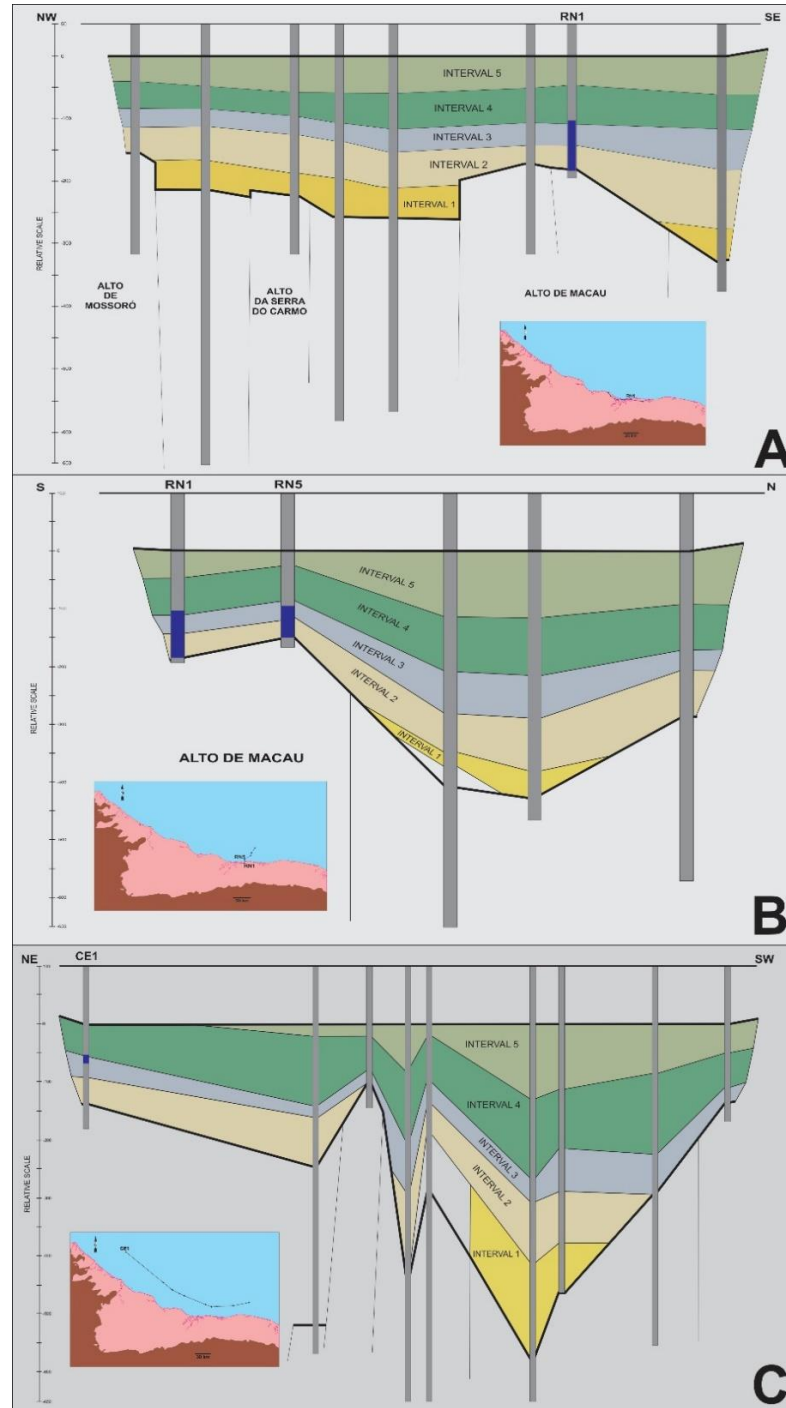
Total organic carbon analysis was carried out in an organic carbon analyzer (L-TOC), coupled to a Shimadzu solid sample combustion unit (SSM-5000). The solid sample combustion unit utilizes an oxygen flow for combustion used in both furnaces for analysis, the first furnace gives the total carbon value (TC) operating at a temperature of  $900^{\circ}\text{C}$ , while the second furnace operates at  $200^{\circ}\text{C}$  and makes use of phosphoric acid to measure the inorganic carbon content (IC). The difference of these two values results in the total organic carbon content (TOC).

### 6.3.3. Stable Isotopes

For the purpose to obtain data for oxygen and carbon isotopes, an aliquot of approximately  $300 \mu\text{g}$  of each sample was placed in glass vials that were subsequently submitted to a He flush at  $72^{\circ}\text{C}$ . After flushing, the aliquots were attacked with concentrated phosphoric acid, and the  $\text{CO}_2$  released was analyzed for carbon and oxygen isotopes in a Delta V Advantage connected to a Gas Bench II equipment. The calibration was performed against V-PDB using an in-house marble standard previously calibrated against international reference



standards. The long-term analytical uncertainties for  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  are 0.05‰ and 0.1‰, respectively.



**Figura 38.** Sections from Potiguar basin, where is presented the studied core positions within the basin oriented at three different directions. A) Section NW to SE. B) Section S to N. C) Section NE to SW. These sections were adapted from Dino (1992). RN1, RN5, RN9 and CE1 cores are observed in blue where Alagamar formation is set.



For the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  analysis, 50 mg of whole-rock powder samples were weighed into Teflon beakers and digested in weak acetic acid to dissolve only the carbonate fraction and avoid leaching Rb from the non-carbonate constituents of the samples.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios were measured using a Neptune, Thermo MC-ICP-MS. Uncertainties in individual analyses are better than 0.01% ( $2\sigma$ ).

In order to analyze the carbon isotope from organic fraction, 30 g of sediment samples were used to follow a modified palynological preparation method from Staplin et al. (2014) and Gray (1965). After obtaining the organic extract, the samples were dried in a stove at 60°C for 72 h. The residual dried organic matter then follows the methodology described before for carbon isotope analysis.

## 6.4. RESULTS

### 6.4.1. Bulk analysis data

From Alagamar Formation, four cores were studied, where 125 samples were analyzed (RN1 = 32 samples, RN5 = 31 samples, RN9 = 33 samples and CE1 = 29 samples) (Table 1). TOC average content for Core RN1 is 5.27 wt%, for Core RN5 the average value is 3.69 wt%. Core RN9 presents the lowest average value (2.20 wt%), and aversely, the Core CE1 shows the higher average value of 10.43 wt%.

Also carbonate content was measured in the Alagamar Formation samples, where cores RN1, RN5, RN9 and CE1 have a maximum value of 7.85, 8.83, 4.59 and 9.77 wt% respectively.

**Tabela 10.** Geochemical bulk of Alagamar Formation studied wells, for total organic carbon (TOC) and carbonate content (IC).

RN1			RN5			RN9			CE1		
sample	TOC	IC	sample	TOC	IC	sample	TOC	IC	sample	TOC	IC
	wt%			wt%			wt%			wt%	
M09335	0,44	0,17	M10373	1,55	0,00	M11030	2,70	1,71	M09609	3,48	0,00
M09341	1,86	0,01	M10382	2,59	0,34	M11049	1,62	0,00	M09613	4,05	2,81
M09351	4,74	0,00	M10392	3,07	0,03	M11065	1,59	0,01	M09617	2,81	4,75
M09362	7,14	0,01	M10400	4,07	0,27	M11074	1,20	0,03	M09621	21,08	0,02
M09371	4,52	4,38	M10423	6,66	0,03	M11096	2,23	1,04	M09625	3,73	4,87
M09381	7,69	0,00	M10427	9,45	0,00	M11115	3,53	0,00	M09629	4,23	0,01
M09390	9,55	0,01	M10438	3,23	0,04	M11147	3,18	0,14	M09633	13,37	7,11
M09400	6,06	7,85	M10448	6,14	5,94	M11163	4,38	1,84	M09637	11,09	7,69
M09410	5,27	0,65	M10455	8,85	6,38	M11182	4,45	0,00	M09641	5,49	8,90
M09420	6,85	0,00	M10464	3,40	1,04	M11192	5,24	1,19	M09645	10,83	8,39
M09429	4,95	0,02	M10468	7,36	7,19	M11219	1,81	0,05	M09647	7,25	9,77
M09433	5,53	0,59	M10481	0,70	0,01	M11232	2,30	2,01	M09649	22,29	0,01
M09449	7,33	0,01	M10490	0,46	0,01	M11245	1,16	0,80	M09653	18,71	2,29
M09458	4,46	0,01	M10498	0,93	0,01	M11259	1,98	0,02	M09657	2,34	8,77
M09467	8,16	0,02	M10509	1,41	0,02	M11276	1,74	0,00	M09661	8,99	6,76
M09476	8,05	0,01	M10517	1,35	0,23	M11284	1,87	0,23	M09663	15,24	5,61
M09487	8,94	0,02	M10526	3,56	0,01	M11286	2,91	0,85	M09665	17,82	5,93
M09495	7,19	1,16	M10535	1,85	0,02	M11307	3,54	0,13	M09667	24,46	9,43



M09505	8,32	1,04	M10544	0,27	0,01	M11329	0,78	0,02	M09669	6,40	2,81
M09512	13,87	2,34	M10555	3,68	0,98	M11353	1,78	2,92	M09673	7,13	8,32
M09522	2,20	2,40	M10562	1,52	0,01	M11371	1,42	1,04	M09677	18,91	5,48
M09531	7,16	5,26	M10571	0,41	0,01	M11391	0,64	0,86	M09679	4,67	0,57
M09910	0,27	0,03	M10580	5,85	0,73	M11409	0,92	3,56	M09681	15,70	5,44
M09926	2,85	0,31	M10590	6,55	0,01	M11429	0,72	0,57	M09686	8,43	2,68
M09541	2,69	0,08	M10598	7,28	0,00	M11443	0,99	0,01	M09689	10,76	4,01
M09550	2,68	0,11	M10599	1,16	0,01	M11468	4,46	0,01	M09693	5,15	0,12
M09560	2,42	0,12	M10604	6,26	8,83	M11480	0,33	0,00	M09695	7,51	3,91
M09568	8,70	4,06	M10608	4,06	8,65	M11487	3,22	4,59	M09697	6,78	1,92
M09579	1,92	2,43	M10613	4,49	6,59	M11503	2,31	2,37	M09701	13,86	4,71
M09588	2,16	1,41	M10618	3,88	5,49	M11523	0,33	0,01			
M09599	1,71	1,88	M10626	2,35	0,03	M11541	1,06	0,38			
M09607	2,92	1,72				M11550	3,97	0,00			
						M11585	0,58	0,49			

#### 6.4.2. Isotopic variations

The Alagamar Formation RN1 well section presents three members: Upanema Member, Ponta de Tubarão Beds and Galinhos Member, and this well shows a high variation in  $\delta^{13}\text{C}$  (-14.43 to +4.08‰ VPDB) (Table 11). The  $\delta^{13}\text{C}$  in Upanema Member varies from -2.53 to +4.08‰ VPDB, the Ponta de Tubarão ranges between -14.43 and -7.00‰ VPDB, and Galinhos Member shows a large isotopic variation (-11.17 to +1.95‰ VPDB), but RN5 well shows the largest variation (-14.55 to +7.35‰ VPDB) and the most positive value (+7.35‰ VPDB) among four wells.

Most of the samples from Core CE1 exhibits negative values for  $\delta^{13}\text{C}$  except one sample (M9697), and range from -15.68 to +1.45‰ VPDB and Core RN9 presents only negative  $\delta^{13}\text{C}$  values between -11.34 and -2.95‰ VPDB (Table 4).

**Tabela 11.** Carbon, oxygen and strontium isotope values for calciferous samples of cores RN1 and RN5 from Alagamar Formation. Organic fraction carbon isotope values are shown in a fraction higher than 250  $\mu\text{m}$ .

Core RN1						Core RN5					
sample	Depth (m)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ (‰ V-PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ V-PDB)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ( $\pm 2\text{SE}$ )	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (‰) >250 $\mu\text{m}$	sample	Depth (m)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ (‰ V-PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ V-PDB)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ( $\pm 2\text{SE}$ )	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (‰) >250 $\mu\text{m}$
M9341	1345.70	-11.72	-14.04	ND	ND	M10382	1535.95	-2.43	-7.39	0.71435	ND
M9351	1347.65	ND	ND	0.70944	ND	M10400	1537.90	7.35	-6.89	0.71107	ND
M9362	1349.25	ND	ND	ND	-24.85	M10427	1541.80	ND	ND	0.71261	-24.27
M9371	1351.60	-1.70	-4.83	0.70975	ND	M10438	1543.50	ND	ND	0.71250	ND
M9390	1355.50	ND	ND	ND	-26.71	M10448	1545.50	-6.26	-9.77	0.70895	ND
M9400	1357.55	-1.99	-4.17	0.70944	ND	M10455	1547.40	-4.78	-6.39	0.70981	-22.51
M9410	1359.40	-3.49	-5.71	0.70944	ND	M10464	1549.45	-4.18	-5.49	0.71001	ND
M9433	1363.10	1.95	-2.39	ND	ND	M10468	1550.15	-6.18	-5.24	0.70878	-23.10
M9495	1370.18	-3.67	-3.90	0.71042	ND	M10517	1558.45	-7.47	-7.08	0.71382	ND
M9505	1375.25	-3.18	-2.76	ND	ND	M10555	1564.90	-14.55	-5.83	0.71388	-22.32
M9512	1376.20	-11.17	-6.19	ND	-21.44	M10580	1568.40	-13.04	-5.85	0.71346	ND
M9522	1377.80	-14.43	-5.80	0.70891	ND	M10590	1569.60	ND	ND	ND	-22.60
M9531	1379.55	-7.00	-4.14	0.70870	ND	M10599	1580.30	-2.33	-7.68	ND	ND
M9541	1393.50	ND	ND	0.71164	ND	M10604	1582.10	-2.26	-8.20	ND	ND
M9550	1396.25	ND	ND	0.71113	ND	M10608	1582.70	-2.28	-9.76	0.71138	ND
M9560	1400.70	ND	ND	0.71035	ND	M10613	1583.70	-1.05	-5.42	0.70987	ND
M9568	1405.00	-10.02	-7.90	ND	-24.11	M10618	1585.00	ND	ND	0.71118	ND
M9579	1408.50	-2.53	-5.15	ND	ND	M10626	1586.60	-5.64	-10.51	ND	-23.36
M9588	1411.25	-0.20	-3.83	0.71164	ND						
M9599	1413.05	2.35	-0.53	0.71184	ND						
M9607	1415.40	4.08	-2.93	0.71204	-23.02						



The  $\delta^{18}\text{O}$  values range from -14.04 to -0.53‰ VPDB for Core RN1 (with a variation of -5.15 to -0.53‰, -7.9 to -4.14‰ and -6.19 to 2.39‰ VPDB for Upanema Member, Ponta do Tubarão Beds and Galinhos Member respectively). Likewise, Core RN5 presents the lowest  $\delta^{18}\text{O}$  variation between -10.51 and -5.24‰ VPDB (Table 12). Cores CE1 and RN9, exhibit a significant negative variation for  $\delta^{18}\text{O}$ , with values ranging from -8.57 to -2.82‰ and -12.74 to 4.05‰ VPDB (Table 12).

The strontium isotope composition of the calciferous samples of RN1 well vary from 0.70870 to 0.71204; where the most significant variation is observed in Ponta de Tubarão beds (0.70870 – 0.71164), with the least variations in Upanema and Galinhos Member (0.71164 to 0.71204 and 0.70944 to 0.71042 respectively). Within the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  values for Core RN5, there are observed the largest variation from 0.70878 to 0.71435 (Table 11). The strontium isotope values for Core RN9 show a large variation (0.71374 – 0.71919), unlike Core CE1 samples, which present the least  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  variation from 0.70830 to 0.70982 (Table 12).

**Tabela 12.** Carbon, oxygen and strontium isotope values for calciferous samples of cores CE1 and RN9 from Alagamar Formation. Organic fraction carbon isotopes are shown divided into two fractions: below 100  $\mu\text{m}$  and more than 250  $\mu\text{m}$ .

Core CE1							Core RN9					
sample	Depth (m)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ (‰ V-PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ V-PDB)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ( $\pm 2\text{SE}$ )	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (‰) <100	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (‰) >250	sample	Depth (m)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$ (‰ V-PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ V-PDB)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ( $\pm 2\text{SE}$ )	$\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ (‰) >250
M9609	2076.6	ND	ND	ND	-21.71	ND	M11030	2376.8	-8.60	-7.86	0.71505	ND
M9613	2076.8	-8.14	-5.50	0.70978	-21.41	-19.13	M11049	2384.9	ND	ND	0.71489	ND
M9617	2077.2	-9.19	-8.57	0.70982	ND	ND	M11065	2394.0	ND	ND	ND	ND
M9621	2078.0	ND	ND	ND	-27.94	-28.17	M11074	2395.0	ND	ND	0.71554	ND
M9625	2078.3	-10.30	-7.13	ND	ND	ND	M11096	2401.9	-8.08	-7.77	0.71444	ND
M9633	2078.9	-12.26	-4.35	0.70915	-25.81	-25.80	M11115	2410.9	ND	ND	ND	-24.91
M9637	2079.3	-10.22	-6.55	0.70884	-24.47	-24.44	M11147	2425.5	ND	ND	0.71752	ND
M9641	2079.6	-11.36	-2.82	0.70876	ND	ND	M11163	2430.0	-5.47	-11.66	ND	ND
M9645	2080.1	-9.46	-6.24	0.70830	-26.05	-25.47	M11192	2434.9	-6.24	-11.19	ND	-25.70
M9647	2080.2	-11.49	-6.54	ND	ND	ND	M11219	2440.3	ND	ND	0.71919	ND
M9649	2080.3	ND	ND	ND	-27.79	-28.27	M11232	2442.1	-7.47	-10.89	0.71632	ND
M9657	2081.0	-14.99	-6.59	0.70854	-26.51	-26.66	M11245	2444.0	-8.77	-7.65	0.71488	ND
M9661	2081.5	-14.39	-4.78	ND	ND	ND	M11259	2446.1	ND	ND	0.71886	ND
M9663	2081.7	-13.72	-4.46	0.70898	-25.57	-24.59	M11276	2448.3	ND	ND	0.71817	ND
M9665	2081.9	-2.81	-3.39	ND	ND	ND	M11286	2449.5	-6.62	-12.53	ND	ND
M9667	2082.1	-12.20	-4.32	ND	-26.28	-26.43	M11307	2452.5	ND	ND	0.71846	-22.19
M9669	2082.5	-2.90	-7.15	0.70936	ND	ND	M11353	2460.4	-6.72	-12.74	ND	ND
M9673	2082.9	-8.71	-4.50	0.70891	-23.74	-23.91	M11371	2463.8	-5.81	-12.37	ND	ND
M9677	2083.3	-12.60	-4.17	0.70891	-23.21	-22.46	M11391	2467.2	-11.34	-7.19	ND	ND
M9681	2083.8	-9.99	-4.23	0.70862	-23.58	-23.32	M11409	2471.7	ND	ND	0.71374	ND
M9686	2084.5	-6.46	-5.22	0.70872	ND	ND	M11429	2480.7	ND	ND	0.71706	ND
M9689	2085.0	-2.24	-7.09	0.70889	-22.07	-22.14	M11468	2500.8	ND	ND	0.71792	-27.13
M9695	2085.8	-4.11	-4.12	0.70871	-21.33	-18.96	M11487	2518.7	-4.29	-4.05	0.71538	ND
M9697	2086.1	1.45	-3.32	0.70875	ND	ND	M11503	2521.8	-2.95	-5.09	0.71570	ND
M9701	2086.6	-15.68	-4.14	0.70858	-20.93	-20.93	M11550	2529.2	ND	ND	0.71779	-28.16
							M11585	2536.6	ND	ND	0.71682	ND



Some samples from Alagamar Formation were used to extract the organic fraction and measure its  $\delta^{13}\text{C}$  content. RN1 well samples vary from -26.71 to -21.44‰ VPDB for the organic fraction major than 250  $\mu\text{m}$ . A slightly  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  variation is observed in RN5 well samples, between -24.27 and -22.32‰ VPDB (organic fraction major than 250  $\mu\text{m}$ ) (Table 11). The  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  values from RN9 well range from -28.16 to -22.19‰ VPDB (> 250  $\mu\text{m}$ ) and for CE1 well, two organic fractions were measured for  $\delta^{13}\text{C}$ , where the major fraction (> 250  $\mu\text{m}$ ) present a slightly higher variation than the minor fraction (< 100  $\mu\text{m}$ ) (-28.27 to -18.96‰ and -27.94 to -20.93‰ VPDB, respectively) (Table 12).

The carbon, oxygen and strontium isotope variations of calciferous samples, as well as the carbon isotope variation of the organic fraction from Alagamar Formation section are given in Fig. 39, Fig. 40, Fig. 41 and Fig. 42 for cores RN1, RN5, RN9 and CE1 respectively.

#### **6.4.3. Mineral composition**

XRD analysis were performed in 7 samples from Alagamar Formation CE1 core in order to characterize the mineral composition. The sedimentary succession of this well are formed by layers of shales and sandstones with high carbonate content, and Table 13 shows its composition. CE1 well samples present high quartz and gypsum content, with calcite and dolomite in some levels, but also presents some detrital minerals as Illite, albite, clinocllore, montmorillonite, microcline, and some content of pyrite.

### **6.5. DISCUSSION**

#### **6.5.1. Influence of diagenesis and carbonate content**

Diagenesis influence within composition of stable isotopes is hard to assess using bulk rock samples, regarding the grain-size from the sediment' matrix used in this study. Samples from the four wells have very high organic matter and low carbonate content, where not exceed 10 wt% (Table 10). These pelitic sediments from Alagamar Formation wells were analyzed by DRX, which suggest a low (almost significant) diagenetic overprint, consistent with the pelitic/organic nature of the material, limiting water-rock interactions (Hofer et al., 2018).

The presence of allogenic material and its quantification is difficult by bulk-carbonate analysis. DRX analysis shows the influence of detrital material, for the presence of dolomite, quartz clasts and other minerals (Table 13), also based on the lithology composition like





sandstones (Wagreich et al., 2011), that indicates reworking from older Lower Cretaceous or even Jurassic rock deposits. A significant influence of these detrital material may explain some unusual negative isotope values from Alagamar Formation sections.

**Tabela 13.** Mineral composition based on XRD analysis from Alagamar Formation, CE1 well. The mineral abbreviations are according to Whitney and Evans (2010), where Qz: Quartz, Cal: Calcite, Dol: Dolomite, Illite: Illt, Gp: Gypsum, Py: Pyrite, Ab: Albite, Clc: Clinocllore, Mc: Microcline, Kln: Kaolinite, Mnt: Montmorillonite.

SAMPLES	MINERALS											LITHOTYPE
	Qz	Cal	Dol	Illt	Gp	Py	Ab	Clc	Mc	Kln	Mnt	
CE1-M9609	x			x	x		x		x		x	Shale
CE1-M9617	x	x	x	x	x		x	x	x	x		Calciferous sandstone
CE1-M9637	x	x	x	x	x	x						Calciferous shale
CE1-M9657	x	x	x	x	x	x				x		Calciferous sandstone
CE1-M9673	x	x	x	x	x					x	x	Calciferous shale
CE1-M9693	x			x	x		x			x	x	Shale
CE1-M9697	x	x		x	x	x				x	x	Calciferous shale

### 6.5.2. Bulk data interpretation

The samples from Alagamar Formation show high TOC values (CE1 well: 10.79%, RN1 well: 5.17%, RN5 well: 4.71 and RN9 well: 2.3%, average values) (Table 10, Fig. 39, 40, 41 and 42), indicating a very good source rocks. The TOC values varies among the different lithologies (Tissot and Welte, 1984) for all cores, where carbonaceous shales are the most common type of sediment.

These high values indicates a great biogenic productivity in saline/mesosaline conditions (coherent with  $\delta^{13}\text{C}$  inorganic and organic values obtained in current study), but the organic matter is still immature (Rodriguez, 2009; in submission), showing kerogen Type I to Type III.

Also is noticed that the location of the core sediments inside the basin are strongly associated with these high TOC values, where northern core (CE1) (Fig. 37) shows the highest value of 24.46 %, and decrease towards southeast of the basin with RN9 well high value of 5.24%. This correlation with the well position of the agrees with the sea incursion from the northwest part of the basin (Arai, 2009, 2014).

The carbonate deposited in Alagamar Formation sediments should be controlled by the salinity of water, where the correlation indicates higher carbonate precipitation at high salinity and vice versa (Xu et al., 2006).



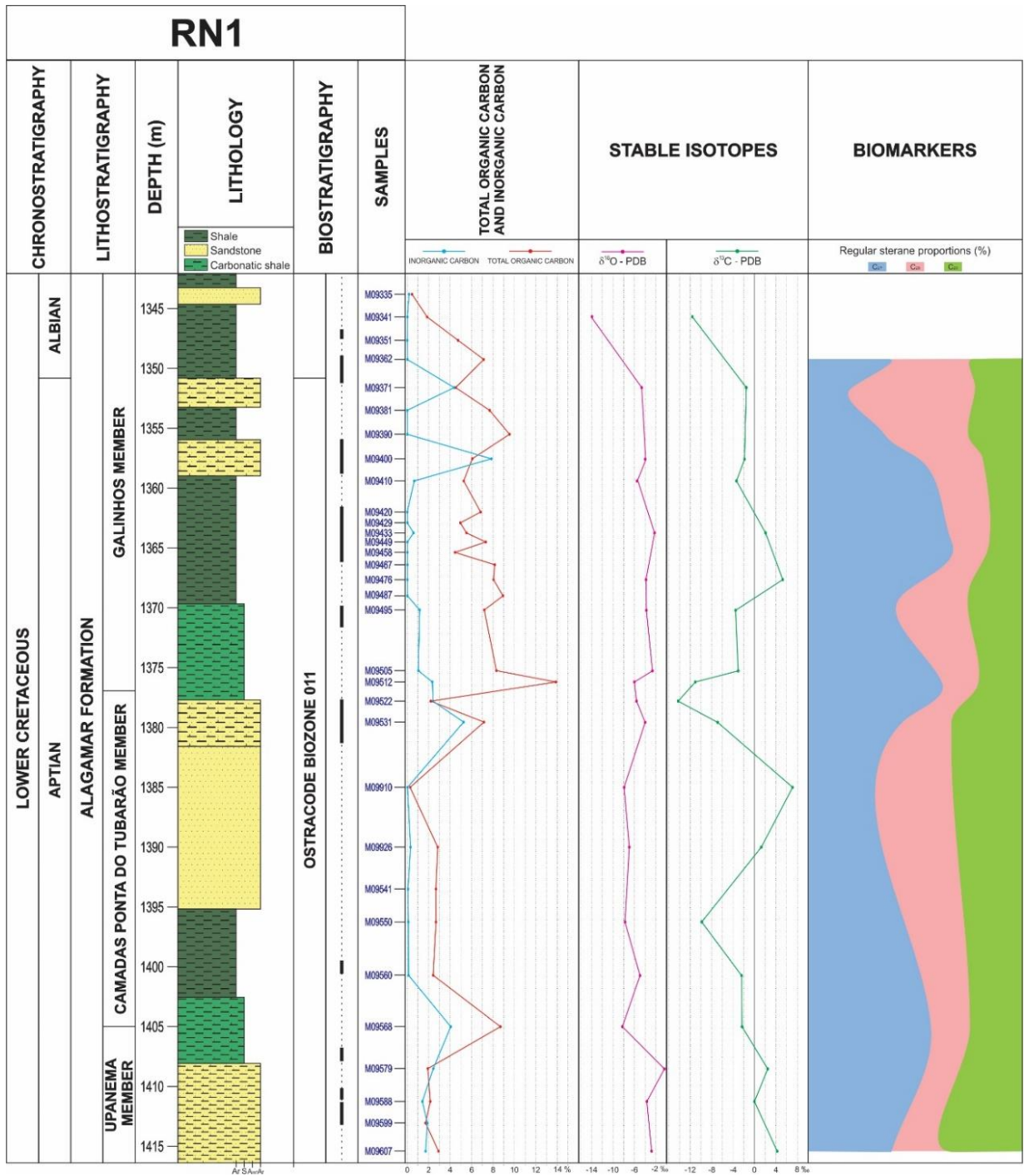
The carbonate content (mostly biogenic) in sediments from Alagamar Formation (core CE1: 5.20%, core RN1: 1.79%, core RN5: 2.93% and core RN9: 1.01%, average values) suggest a high salinity, where evaporation/precipitation ratio might have a strong influence with regional temperature variations and increasing salinity from sea incursions (Arai, 2014). The coherence between carbonate content, gypsum and  $\delta^{18}\text{O}$  supports such inference (Table 10, Fig. 39, 40, 41 and 42).

### **6.5.3. Oxygen isotope composition**

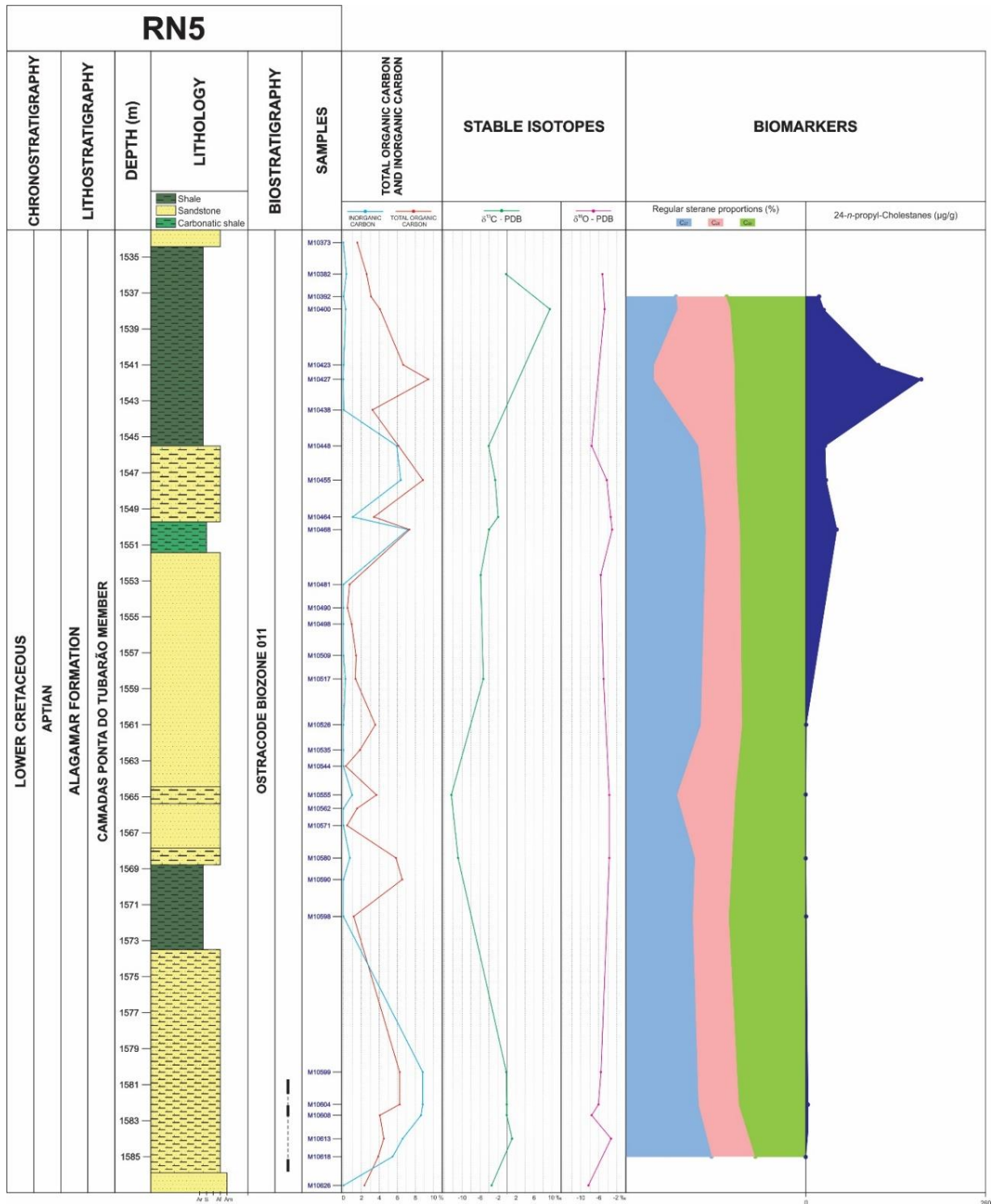
The rock samples from the entire section, considering all wells, show a characteristic negative oxygen isotope values (-10.89 to -0.53‰ VPDB) (Tables 11 and 12), suggesting a diagenetic overprint (Price et al., 2008). Only in Ponta de Tubarão beds, the most negative  $\delta^{18}\text{O}$  value is exhibited in RN9 core (-10.89‰ VPDB), RN5 core presents a high value (-9.77‰ VPDB) and CE1 core shows even a higher value (-8.57‰ VPDB) (Fig. 41, 40 and 42 respectively). RN1 core (Ponta de Tubarão beds section) exhibits the higher oxygen isotope value (-5.8‰ VPDB), which agrees with the well location over emerge platform, where metamorphism and diagenetic variation result in the decreasing of  $\delta^{18}\text{O}$  value (Hudson, 1977) (Fig. 39, Table 11).

The  $\delta^{18}\text{O}$  variations is best appreciated in RN1 well from the base to the top of the section, where is observed a decreasing from Upanema member to Ponta de Tubarão beds (-2.18 to -4.87‰ VPDB, average values), to remain slightly constant between Ponta de Tubarão beds and Galinhos member (-4.87 to -4.91‰ VPDB, average values).

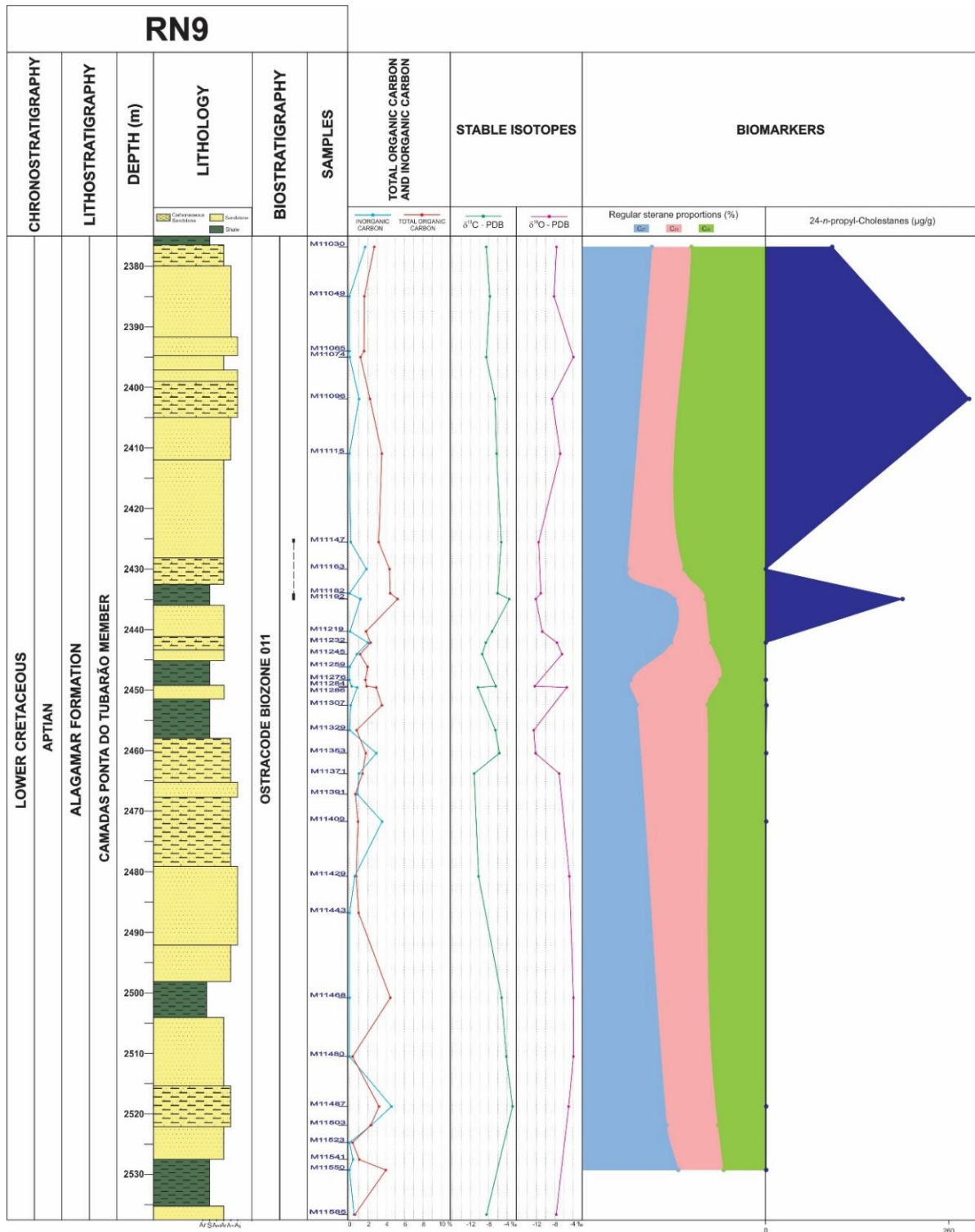
These variations in  $\delta^{18}\text{O}$  composition may be due to fluctuations related to climate changes (increase of water temperature (Hudson, 1977) and sea incursions (Arai, 2009, 2014), modifying local marine composition). Diagenesis also results in more negative  $\delta^{18}\text{O}$  values in carbonates (Allan and Matthews, 1977).



**Figura 39.** Stratigraphic section of the Alagamar Formation showing the total organic carbon (TOC), the carbonate content (IC), along carbon and oxygen isotopes curves for RN1 well. The biostratigraphy follows Do Carmo (1998). Biomarker's sterane proportions data is extracted from Rodriguez (2019), where C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> and C<sub>29</sub> represents marine phytoplankton, lacustrine algae and terrestrial plants contribution (Huang and Meinschein, 1976; Waples, 1994).



**Figura 40.** Stratigraphic section of the Alagamar Formation showing the total organic carbon (TOC), the carbonate content (IC), along carbon and oxygen isotopes curves for RN5 well. The biostratigraphy follows Do Carmo (1998). Biomarker's sterane proportions data is extracted from Rodriguez (2019), where C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> and C<sub>29</sub> represents marine phytoplankton, lacustrine algae and terrestrial plants contribution (Huang and Meinschein, 1976; Waples, 1994). Additionally, the presence of 24-n-propyl-cholestanes indicates seawater incursions (Peters et al., 2005; Hu et al., 2015).

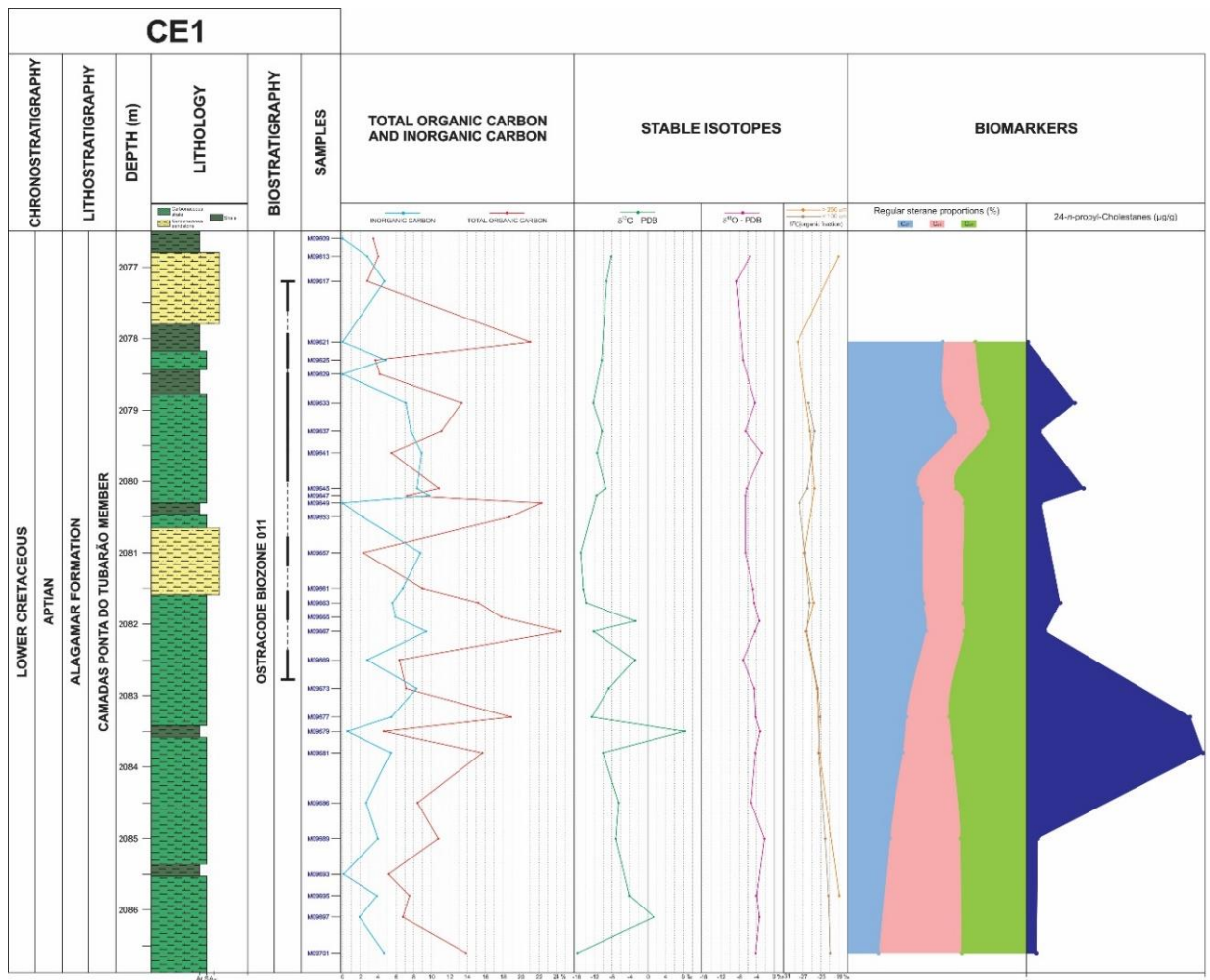


**Figura 41.** Stratigraphic section of the Alagamar Formation showing the total organic carbon (TOC), the carbonate content (IC), along carbon and oxygen isotopes curves for RN9 well. The biostratigraphy follows Do Carmo (1998). Biomarker's sterane proportions data is extracted from Rodriguez (2019), where C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> and C<sub>29</sub> represents marine phytoplankton, lacustrine algae and terrestrial plants contribution (Huang and Meinschein, 1976; Waples, 1994). Additionally, the presence of 24-n-propyl-cholestanes indicates seawater incursions (Peters et al., 2005; Hu et al., 2015).



#### 6.5.4. Carbon isotope composition

Carbon isotope values can be affected by many environmental and its interpretations, that is why is often difficult to quantify the changes in the past environments, probably because these proxies may not work in very high levels of  $pCO_2$  inferred for much of the past (Joachimski and Buggisch, 2003). Positive excursions of  $\delta^{13}C$  are generally attributed to increases in organic carbon burial or productivity - perhaps associated with enhanced nutrient fluxes, while negative excursions are alternatively interpreted as a record of primary productivity collapse or massive release of methane from hydrates (Holser, 1997; Thomas et al., 2002).



**Figura 42.** Stratigraphic section of the Alagamar Formation showing the total organic carbon (TOC), the carbonate content (IC), along carbon and oxygen isotopes curves for CE1 well. Also is shown carbon isotopes values from the organic fraction  $>250 \mu m$  and  $<100 \mu m$ . The biostratigraphy follows Do Carmo (1998). Biomarker's sterane proportions data is extracted from Rodriguez (2019), where  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  and  $C_{29}$  represents marine phytoplankton, lacustrine algae and terrestrial plants contribution (Huang and Meinschein, 1976; Waples, 1994). Additionally, the presence of 24-n-propyl-cholestanes indicates seawater incursions (Peters et al., 2005; Hu et al., 2015).



There is evidence of igneous events (volcanic/tectonic) occurred during the lower to Mid-Cretaceous. Positive anomalies in  $\delta^{13}\text{C}$  correlate with increasing volcanic activity, releasing methane gas hydrates to atmosphere, recorded as a negative  $\delta^{13}\text{C}$  preceding a positive excursion and that reached a peak at Selli Level marked as a decrease in  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  data (Larson and Erba, 1999; Weissert and Erba, 2004; Tejada et al., 2009). This conditions, triggered by  $\text{CO}_2$  concentration, causes a fluctuation on  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , biotic changes in planktonic communities (biocalcification crisis caused by  $\text{pCO}_2$  increase) (Méhay et al., 2009).

Hudson (1977) and Moore (2001) suggest that  $\delta^{13}\text{C}$  values over deposition of carbonate sediments in modern marine environment ranging between 0 to 4‰ VPDB, and short term variations in  $\delta^{13}\text{C}$  signals are used to identify  $\delta^{13}\text{C}$  variations of Early Cretaceous (Jenkyns, 1995; Vahrenkamp, 1996; Grötsch et al., 1998). The carbonate composition is influenced by the degree of alteration and the concentration of  $\text{CO}_2$  produced by organic matter oxidation, which lead to cementation and recrystallization within sediment matrix (Marshall, 1992; Maliva and Dickson, 1997).

Alagamar Formation's Ponta de Tubarão beds section is present in CE1, RN5 and RN9 cores. The CE1 core section shows already marine conditions caused by seawater incursions, with positive  $\delta^{13}\text{C}$  excursion reaching the maximum value along the 24-*n*-propyl-choestane concentration in the lowest middle part of the core section, and follows a decreasing behavior along these biomarkers (Fig 42).

RN5 core section exhibit a carbon isotope curve with a pronounced negative incursion in the middle of the section, and a positive excursion in the upper part of the section (Fig. 40). This behavior is interpreted as a high productivity observed at the bottom of the section and then changes along with the increasing of the seawater incursion and  $\text{C}_{27}$  cholestane to the top of the section.

RN9 core section presents a similar behavior as RN5, where high biogenic productivity appears at the bottom of the section (perhaps caused by the ending stage of OEA1a), followed by an increase of the  $\delta^{13}\text{C}$  along 24-*n*-propyl-cholestanes, interpreted as a rapid organic matter burial (concordant with TOC data) and nutrient influx (seawater incursion).

In the case of RN1 core section, the three members are present, showing drastic fluctuations in carbon isotope curve, where a positive excursion occurs on Upanema member, then slightly decrease along Ponta de Tubarão beds until reach the top of the member, where a positive shift excursion is observed, and then remains constant through Galinhos member until



a negative excursion occurs at the top of section (Fig. 39). These fluctuations in the curve can be attributed to changes in their lithology, but remains positive because the high biogenic productivity.

Negative values in the curve also can be associated with subaerial exposure, suggesting meteoric diagenetic alteration in carbonates (Madhavaraju et al., 2013), which is possible to correlate between carbon and oxygen values. Positive correlations indicate meteoric water infiltration with isotopically light carbon and oxygen (Hudson, 1977; Fisher et al., 2005), otherwise has not statistical significance, suggesting no changes or constant during burial diagenesis (Jenkyns and Clayton, 1986; Jenkyns, 1996).

The Figure 42 also shows a  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ , extracted from the organic fraction from CE1 samples, where the curves were constructed in order to obtain a difference between two fraction ( $>250\ \mu\text{m}$  and  $<100\ \mu\text{m}$ ). The  $>250\ \mu\text{m}$  carbon signature follows a recorded  $\text{C}_3$  plant signature ( $-35$  to  $-25\text{‰}$  VPDB) and the  $<100\ \mu\text{m}$  fraction presents a similar signature, with slightest difference, in the attempt to mark a plant vs microorganism  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  ratio. These two curves are concordant with the increasing seawater incursion and decreasing  $\text{C}_{29}$  steranes (plant biomarkers).

#### 6.5.5. *Strontium signature*

In seawater, the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio is nearly constant because its long residence in ocean, valid for some intervals in geologic time (Burke et al., 1982; Hodell et al., 1989). In order to identify past seawater, marine carbonate shells and/or rocks are used as reliable proxies, knowing that Sr isotopes do not fractionate during precipitation (Faure and Powell, 1972). These Sr ratios are a mixed composition from continental fluxes vs. hydrothermal systems that allow to correlate the stratigraphy indirectly to age assignment, global reconstruction and diagenetic processes (McArthur et al., 1990, 2001; Halverson et al., 2007).

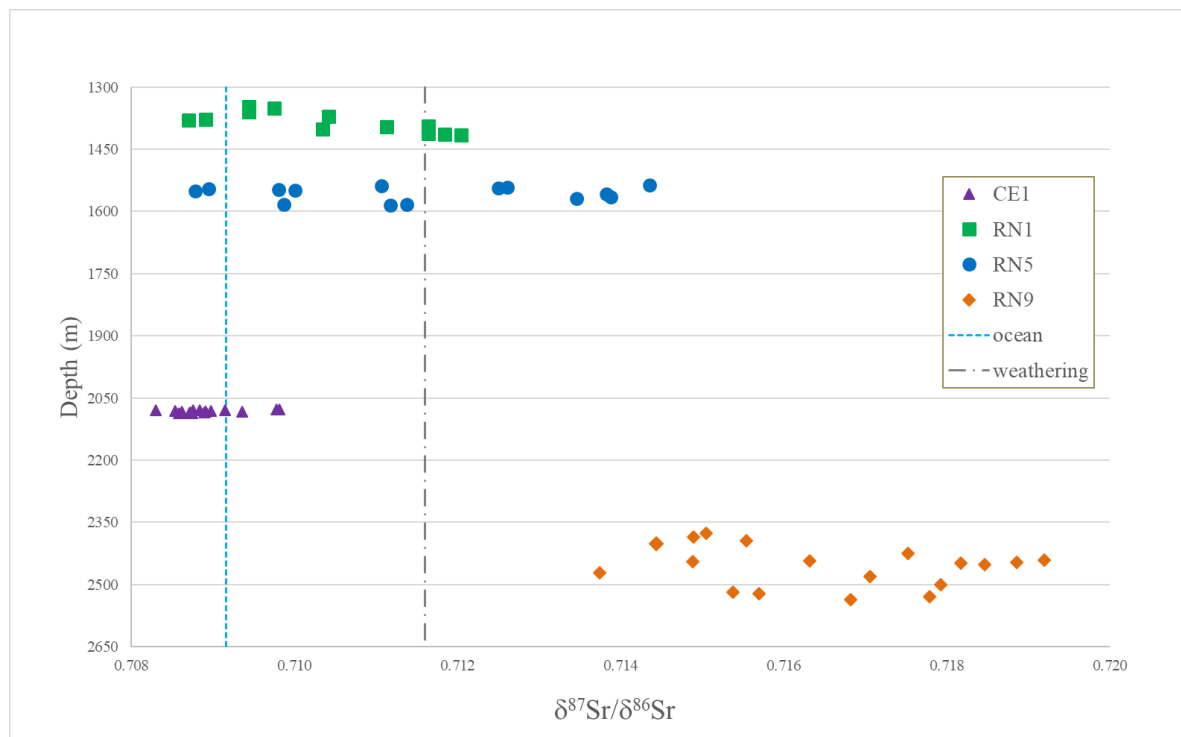
The  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio of modern ocean (0.7092) is a combination of detrital input from continental weathering (0.7120) and hydrothermal alteration of the oceanic crust (0.7035) (Davis et al., 2003), which is interpreted as a reflection of admixtures of clay and metamorphic minerals attributed to riverine inputs (Miller et al., 1988; Hodell et al., 1989). The increase of  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios is mainly related to diagenesis due the inclusion of siliciclastic material (Madhavaraju et al., 2014), supplied by meteoric waters from continental source (Fig. 43).





The bulk carbonates of Alagamar Formation show higher Sr ratios (0.7083 to 0.7221) as the established value of 0.70726 (Howarth and McArthur, 1997; McArthur et al., 2001). These stratigraphic sections present significant variation in  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio, where is observed a positive excursion at the base of Upanema member (RN1 core), followed by a sudden decrease. This suggest that this fluctuation in  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio is related to a cease in riverine inputs from the continent caused by a climatic change (Fig. 39 and Fig. 43). The Sr signature after this episode remains relatively constant until the top of the section, with slight oscillations that follows the lithology changes during deposition.

The strontium ratios signature from RN5 core show a positive excursion at the base of the section, then presents a nearly constant Sr ratio through the section to the top (Fig. 40 and Fig. 43). The Sr variation indicates a mixture between detrital/riverine input and marine deposition of the sediments, showing a similar behavior with RN1 core.



**Figura 43.** Alagamar formation strontium signature. The samples show a differentiated composition for each core in at different depths and basin's position. For a better comparison between the samples, a Sr ratio for modern ocean and Sr ratio for weathering were drawn in the graphic (Davis et al., 2003).



The  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio from RN9 core shows a particular composition, having a high variation, greater than 0.7116 (continental weathering). These results imply a high reworking material and weathering in sedimentation at this part of the basin, probably interpreted as a riverine input from the continent (Fig. 41 and Fig. 43).

Opposite to RN9 core, the CE1 core shows a very different signature, likely to modern ocean Sr ratio throughout the section, which indicates that these sediments were deposited, mostly, under marine conditions (Fig. 42 and Fig. 43).

## 6.6. CONCLUSIONS

The DRX analysis and  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  values suggest that the sediments from Alagamar Formation contains a large amount of allogenic material, and along with  $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$  (inorganic fraction) are interpreted as low diagenetic overprint conditions.

According to  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  values and geographical position of the studied cores in the basin, CE1 core (located in the north part of the basin) presents less allogenic material-weathering/riverine input (non-marine) vs marine conditions, while RN1 and RN5 core present mixed conditions, and RN9 core (located at the south if the basin) have more weathering from detrital sediments.

High biogenic productivity is remarked by high TOC content, specially towards north of the basin, and concordant with  $\delta^{13}\text{C}$  positive excursions (high productivity, rapid organic matter burial and high nutrient influx to the basin), as well with the increase of the temperature ( $\delta^{18}\text{O}$  negative excursion).

High salinity in the basin is represented by the elevated values of carbonate content (suggesting an increased evaporation/precipitation ratio), which agrees with TOC content, and the occurrence of authigenic material as gypsum and dolomite in most of the samples from the studied section.

The  $\delta^{13}\text{C}$  indicates high productivity and rapid organic matter burial, accompanied by a great nutrient flux input from riverine and marine source causing anoxia. Negative  $\delta^{13}\text{C}$  values are not close to refer them to  $\text{CH}_4$  source, liberated from hydrates. So the  $\delta^{13}\text{C}$  from organic fraction of the samples also shows a record for  $\text{C}_3$  plants and no notable difference are noticed among  $<100\ \mu\text{m}$  and  $>250\ \mu\text{m}$  fractions.



## 6.7. ACKNOWLEDGEMENTS

This study was financed by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001 and National Council of Scientific and Technologic Development (CNPq).

## 6.8. REFERENCES

- Allan, J.R., Matthews, R.K., 1977. Carbon and oxygen isotopes as diagenetic and stratigraphic tools: Surface and subsurface data, Barbados, West Indies. *Geology* 5, 16–20.
- Allègre, C.J., 2008. *Isotope Geology*. Cambridge University Press, New York, NY, USA.
- Almeida, F.F.M., Hasui, Y., Brito Neves, B.B., Fuck, R.A., 1977. Provincias estruturais brasileiras, in: *Simposium Geologia Nordeste*, 7. Campina Grande, pp. 363–392.
- Alves, D.B., 1987. Desenvolvimento da metodologia de preparação de amostras para análise difratométrica de argilominerais no Centro de Pesquisas da PETROBRÁS, *Boletim de Geociências da PETROBRÁS*. Rio de Janeiro.
- Anderson, P.C., Gardner, P.M., Whitehead, E. V., Anders, D.E., Robinson, W.E., 1969. The isolation of steranes from Green River oil shale. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 33, 1304–1307.
- Ando, A., Kakegawa, T., Takashima, R., Saito, T., 2002. New perspective on Aptian carbon isotope stratigraphy: Data from delta d13C records of terrestrial organic matter. *Geology* 30, 227–230.
- Antoine, D., André, J.-M., Morel, A., 1996. Oceanic primary production 2. Estimation at global scale from satellite (coastal zone color scanner) chlorophyll. *Global Biochemical Cycles* 10, 57–69.
- Antonietto, L.S., Do Carmo, D.A., Viviers, M.C., Adorno, R.R., 2015. Biostratigraphic and paleozoogeographic review of the upper aptian-albian ostracods of Riachuelo Formation, Sergipe-Alagoas basin, northeastern Brazil. *Revista Brasileira de Paleontologia* 18, 14.
- Arai, M., 2006. REVISÃO ESTRATIGRÁFICA DO CRETÁCEO INFERIOR DAS BACIAS INTERIORES DO NORDESTE DO BRASIL. *Geociências* 25, 7–15.
- Arai, M., 2009. Paleogeografia do Atlântico Sul no Aptiano : um novo modelo a partir de dados micropaleontológicos recentes. *Boletim Geociências da PETROBRÁS* 17, 331–351.
- Arai, M., 2014. Aptian/Albian (Early Cretaceous) paleogeography of the South Atlantic: a paleontological perspective. *Brazilian Journal of Geology* 44, 339–350.
- Arai, M., Hashimoto, A.T., Uesugui, N., 1989. Significado cronoestratigráfico da associação microflorística do Cretáceo Inferior do Brasil. *Boletim de Geociências da Petrobrás* 3 3, 87–103.
- Arai, M., Lana, C.C., Pedrão, E., 1994. Ecozona Subtilisphaera: registro Eocretáceo de um importante episódio ecológico do oceano Atlântico primitivo. *Acta Geológica Leopoldensia* 39, 521–538.
- Araripe, P. de T., Feijó, F.J., 1994. Bacia Potiguar. *Boletim de Geociências da Petrobrás* 8, 127–141.
- Araújo, M.B., Gomes, J.B., Souza, S.M., 1978. Bacia Potiguar - Aspectos gerais e perspectivas petrolíferas, in: *Offshore Brazil 78 Conference*. Rio de Janeiro.
- Armstroff, A., Wilkes, H., Schwarzbauer, J., Littke, R., Horsfield, B., 2006. Aromatic



- hydrocarbon biomarkers in terrestrial organic matter of Devonian to Permian age. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 240, 253–274.
- Audino, M., Grice, K., Alexander, R., Boreham, C.J., Kagi, R.I., 2001. Unusual distribution of monomethylalkanes in botryococcus braunii-rich samples: Origin and significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 1995–2006.
- Baertschi, P., 1976. Absolute  $^{18}\text{O}$  content of standard mean ocean water. *Earth and Planetary Science Letters* 31, 341–344.
- Banner, J.L., 1995. Application of the isotope and trace element geochemistry of strontium to studies of diagenesis in carbonate systems. *Sedimentology* 42, 805–824.
- Beck, W.C., Grossman, E.L., Morse, J.W., 2005. Experimental studies of oxygen isotope fractionation in the carbonic acid system at 15 °, 25 °, and 40 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 3493–3503.
- Behrenfeld, M.J., Falkowski, P.G., 1997. A consumer's guide to phytoplankton primary productivity models. *Limnology and Oceanography* 42, 1479–1491.
- Berger, W.H., Smetacek, V., Wefer, G., 1989. Ocean Productivity and Paleoproductivity - An Overview. *Productivity of the Ocean: Present and Past* 1–34.
- Bertani, R.T., Costa, I.G., Matos, R.M.D., 1990. Evolução Tectono Sedimentar, estilo estrutural e habitat do petróleo na Bacia Potiguar, in: Raja Gabaglia, G.P., Milani, E.J. (Eds.), *Origem e Evolução de Bacias Sedimentares*. PETROBRAS, Rio de Janeiro, pp. 291–310.
- Beurlen, G., 1982. Bioestratigrafia e geistoria da seção marinha da margem continental brasileira. *Boletim Técnico da Petrobrás* 25, 77–83.
- Bidigare, R.R., Fluegge, A., Freeman, K.H., Hanson, K.L., Hayes, J.M., Hollander, D., Jasper, J.P., King, L.L., Laws, E.A., Milder, J., Millero, F.J., Pancost, R., Popp, B.N., Steinberg, P.A., Wakeham, S.G., 1997. Consistent fractionation of  $^{13}\text{C}$  in nature and in the laboratory: Growth-rate effects in some haptophyte algae. *Global Biogeochemical Cycles* 11, 279–292.
- Bigeleisen, J., Wolfsberg, M., 2007. Theoretical and Experimental Aspects of Isotope Effects in Chemical Kinetics., in: Prigogine, I., Debye, P. (Eds.), *Advances in Chemical Physics*. Interscience Publishers, Groningen, The Netherlands, pp. 15–76.
- Biscaye, P.E., Dasch, E.J., 1971. The rubidium, strontium, strontium-isotope system in deep-sea sediments: Argentine Basin. *Journal of Geophysical Research* 76, 5087–5096.
- Blokker, P., Schouten, S., Van den Ende, H., Leeuw, J.W., Hatcher, P.G., Sinninghe Damsté, J.S., 1998. Chemical structure of algaenans from the fresh water algae *Tetraedron minimum*, *Scenedesmus communis* and *Pediastrum boryanum*. *Organic Geochemistry* 29, 1453–1468.
- Boggs, S.J., 2014. *Principles of Sedimentology and Stratigraphy*, Fifth. ed. Pearson New International, Edinburgh, England.
- Bohacs, K., 2012. Relation of Hydrocarbon Reservoir Potential to Lake-Basin Type: An Integrated Approach to Unraveling Complex Genetic Relations Among Fluvial, Lake-Plain, Lake Margin, and Lake Center Strata, in: Baganz, O.W., Bartov, Y., Bohacs, K., Nummedal, D. (Eds.), *Lacustrine Sandstone Reservoirs and Hydrocarbon Systems*, AAPG Memoir Vol. 95. AAPG Special Volumes, pp. 15–56.
- Bottini, C., Cohen, A.S., Erba, E., Jenkyns, H.C., Coe, A.L., 2012. Osmium-isotope evidence for volcanism, weathering, and ocean mixing during the early Aptian OAE 1a. *Geology* 40, 583–586.
- Bourbonniere, R.A., Meyers, P.A., 1996. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. *Limnology and*



- Oceanography 41, 352–359.
- Bralower, T.J., Sliter, W. V., Arthur, M.A., Leckie, R.M., Allard, D., Schlanger, S.O., 1993. Dysoxic/anoxic episodes in the Aptian-Albian (Early Cretaceous). *Geophysical Monograph* 77, 5–37.
- Brassell, S.C., Guoying, S., Fu, J., Eglinton, G., 1988. Biological markers in lacustrine Chinese oil shales, in: Fleet, A.J., Kelts, K., Talbot, M.R. (Eds.), *Lacustrine Petroleum Source Rocks*. Geological Society of London, London, pp. 299–308.
- Bray, E.E., Evans, E.D., 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 22, 2–15.
- Brocks, J.J., 1999. Archean Molecular Fossils and the Early Rise of Eukaryotes. *Science* 285, 1033–1036.
- Brocks, J.J., Buick, R., Summons, R.E., Logan, G.A., 2003. A reconstruction of Archean biological diversity based on molecular fossils from the 2.78 to 2.45 billion-year-old Mount Bruce Supergroup, Hamersley Basin, Western Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 4321–4335.
- Brocks, J.J., Summons, R.E., 2005. Sedimentary hydrocarbons, Biomarkers for early life, in: Schelesinger, W.H., Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry - Biogeochemistry*, Vol. 8. Elsevier Ltd., Cambridge, MA, USA, pp. 63–115.
- Brooks, J.D., Gould, K., Smith, J.W., 1969. Isoprenoid Hydrocarbons in Coal and Petroleum. *Nature* 222, 257–259.
- Burhan, R.Y.P., Trendel, J.-M., Adam, P., Wehrung, P., Albrecht, P., Nissenbaum, A., 2002. Fossil bacterial ecosystem at methane seeps: Origin of organic matter from Be’eri sulfur deposit, Israel. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 4085–4101.
- Burke, W.H., Denison, R.E., Hetherington, E.A., Koepnick, R.B., Nelson, H.F., Otto, J.B., 1982. Variation of seawater  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  throughout Phanerozoic time. *Geology* 10, 516–519.
- Burlamaqui, F.L.C., 1855. Noticias acerca dos animais extintos, descobertas em vários pontos do Brasil, in: *Biblioteca Guanabarensis Sec. Velosiana*. Rio de Janeiro, p. 144.
- Burwood, R., Leplat, P., Mycke, B., Paulet, J., 1992. Rifted margin source rock deposition: a carbon isotope and biomarker study of a West African lower cretaceous “Lacustrine” section. *Organic Geochemistry* 19, 41–52.
- Butterfield, N.J., 2001. Paleobiology of the late Mesoproterozoic (ca. 1200 Ma) Hunting Formation, Somerset Island, arctic Canada. *Precambrian Research* 111, 235–256.
- Butterfield, N.J., Knoll, A.H., Swett, K., 1990. A bangiophyte red alga from the Proterozoic of arctic Canada. *Science* 250, 104–107.
- Campos, L.F.B., 2012. *Diagênese de sequências proterozóicas com base na caracterização de argilominerais - Topo do Grupo Paranoá e base do Grupo Bambuí - Norte do Distrito Federal*. Universidade de Brasília.
- Canfield, D.E., Raiswell, R., 1999. The evolution of the sulfur cycle. *American Journal of Science* 299, 697–723.
- Cao, H., Hu, J., Peng, P., Xi, D., Tang, Y., Lei, Y., Shilling, A., 2016. Paleoenvironmental reconstruction of the Late Santonian Songliao Paleo-lake. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 457, 290–303.
- Carlson, R.M.K., Teerman, S.C., Moldowan, J.M., Jacobson, S.R., Chan, E.I., Dorrrough, K.S., Seetoo, W.C., Mertani, B., 1993. High temperature gas chromatography of highwax oils, in: *Indonesian Petroleum Association: 22nd Annual Convention Proceedings (Volume 1)*. Indonesian Petroleum Association, Jakarta, Indonesia, pp. 483–507.



- Castro, J.C., Viviers, M.C., Regali, M. da S.P., 1988. Stratigraphic analysis of the marine Cretaceous in the eastern margin of the Potiguar Basin. *Revista Brasileira de Geociências* 18, 231–236.
- Cavalier-Smith, T., 2002. The neomuran origin of archaeobacteria, the negibacterial root of the universal tree and bacterial megaclassification. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 52, 7–76.
- Cerling, T.E., Harris, J.M., 1999. Carbon isotope fractionation between diet and bioapatite in ungulate mammals and implications for ecological and paleoecological studies. *Oecologia* 120, 347–363.
- Chamberlain, C.P., Wan, X., Graham, S.A., Carroll, A.R., Doebbert, A.C., Sageman, B.B., Blisniuk, P., Kent-Corson, M.L., Wang, Z., Wang, C., 2013. Stable isotopic evidence for climate and basin evolution of the Late Cretaceous Songliao basin, China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 385, 106–124.
- Chosson, P., Lanau, C., Connan, J., Dessort, D., 1991. Biodegradation of refractory hydrocarbon biomarkers from petroleum under laboratory conditions. *Nature* 351, 640–642.
- Craig, H., 1957. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 12, 133–149.
- Craig, H., 1965. The measurement of oxygen isotope paleotemperatures, in: *Spoleto Conference - Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures*. Pisa, Italia, pp. 1–24.
- Crain, E.R., 2000. Unconventional Reservoir - Total Organic Carbon (TOC), in: *Crain's Petrophysical Handbook*. [www.spec2000.net](http://www.spec2000.net).
- Cranwell, P.A., 1977. Organic geochemistry of Cam Loch (sutherland) sediments. *Chemical Geology* 20, 205–221.
- Dansgaard, W., 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus* 16, 436–468.
- Dasch, E.J., 1969. Strontium isotopes in weathering profiles, deep-sea sediments, and sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 33, 1521–1552.
- Dasch, E.J., Hills, F.A., Turekian, K.K., 1966. Strontium Isotopes in Deep-Sea Sediments. *Science* 153, 295–297.
- Davis, A.C., Bickle, M.J., Teagle, D.A.H., 2003. Imbalance in the oceanic strontium budget. *Earth and Planetary Science Letters* 211, 173–187.
- De Rosa, M., Gambacorta, A., Minale, L., Bu'Lock, J.D., 1971. Cyclohexane fatty acids from a thermophilic bacterium. *Chem. Comm.* 1, 1334.
- Demaison, G., Huizinga, B.J., 1991. Genetic Classification of Petroleum Systems. *AAPG Bulletin* 75, 1626–1643.
- Dembitsky, V.M., Dor, I., Shkrob, I., Aki, M., 2001. Branched Alkanes and Other Apolar Compounds Produced by the Cyanobacterium *Microcoleus vaginatus* from the Negev Desert. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry* 27, 110–119.
- Derenne, S., Le Berre, F., Largeau, C., Hatcher, P.G., Connan, J., Raynaud, J.F., 1992. Formation of ultralaminae in marine kerogens via selective preservation of thin resistant outer walls of microalgae. *Organic Geochemistry* 19, 345–350.
- Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C., Eglinton, G., 1978. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature* 272, 216–222.
- Dino, R., 1992. *Palinologia, Bioestratigrafia e Paleoecologia da Formação Alagamar-Cretáceo da bacia Potiguar, nordeste do Brasil*. Universidade de São Paulo.
- Do Carmo, D.A., 1998. *Taxonomia, Paleoecologia e Distribuição Estratigráfica dos*



- Ostracodes da Formação Alagamar (Cretáceo Inferior), Bacia Potiguar, Brasil. Universidade do Rio Grande do Sul.
- Do Carmo, D.A., Coimbra, J.C., Whatley, R.C., Antonietto, L.S., Paiva Citon, R.T., 2013. Taxonomy of Limnic Ostracoda (Crustacea) from the Alagamar Formation, Middle–Upper Aptian, Potiguar Basin, Northeastern Brazil. *Journal of Paleontology* 87, 91–104.
- Do Carmo, D.A., Sanguinetti, Y.T., 1999. Taxonomy and palaeoceanographical significance of the genus *Krithe* (Ostracoda) in the Brazilian margin. *Journal of Micropalaeontology* 18, 111–123.
- Do Carmo, D.A., Sanguinetti, Y.T., Coimbra, J.C., Guimarães, E.M., 1999. Paleoeecologia dos ostracodes não-marinhos do Cretáceo Inferior da Bacia Potiguar, RN, Brasil, in: 5° Simpósio Sobre o Cretáceo Do Brasil. Serra Negra, pp. 383–391.
- Do Carmo, D.A., Spigolon, A.L.D., Guimarães, E.M., Richter, M., Mendonça Filho, J.G., Xi, D., Caixeta, G.M., Leite, A.M., 2018. Palaeoenvironmental assessment of Early Cretaceous limnic ostracods from the Alagamar Formation, Potiguar Basin, NE Brazil. *Cretaceous Research* 85, 266–279.
- Do Carmo, D.A., Whatley, R.C., Queiroz Neto, J.V., Coimbra, J.C., 2008. On the Validity of Two Lower Cretaceous Non-Marine Ostracode Genera: Biostratigraphic and paleogeographic implications. *Journal of Paleontology* 82, 790–799.
- Dow, W.G., 1977. Kerogen Studies and Geological interpretations. *Journal of Chemical Exploration* 7, 79–99.
- Eglinton, G., Calvin, M., 1967. Chemical Fossils. *Scientific American* 216, 32–43.
- Eglinton, G., Hamilton, R.J., 1963. The distribution of n-alkanes, in: Swain, T. (Ed.), *Chemical Plant Taxonomy*. Academic Press, London, United Kingdom, pp. 187–217.
- Eglinton, G., Scott, P.M., Belsky, T., Burligame, A.L., Calvin, M., Cloud, P.E.J., 1964. Hydrocarbons of biological origin from a one-billion year old sediment. Berkeley, CA, USA.
- EIA, 2013. Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources : An Assessment of 137 Shale Formations in 41 Countries Outside the United States, U.S. Energy Information Administration. Washington, D.C., USA.  
doi:www.eia.gov/analysis/studies/worldshalegas/
- Emrich, K., Ehhalt, D.H., Vogel, J.C., 1970. Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate. *Earth and Planetary Science Letters* 8, 363–371.
- Ensminger, A., Albrecht, P., Ourisson, G., Tissot, B.P., 1977. Evolution of polycyclic alkanes under the effect of burial (Early Toarcian shales, Paris Basin), in: Campos, R., Goni, J. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry*. ENADIMSA, Madrid, pp. 45–52.
- Farquhar, G.D., Ehleringer, J.R., Hubick, K.T., 1989. Carbon isotope discrimination and photosynthesis. *Annual review of plant physiology and plant molecular biology* 40, 503–537.
- Farrimond, P., Fox, P.A., Innes, H.E., Miskin, I.P., Head, I.M., 1998. Bacterial sources of hopanoids in recent sediments: improving our understanding of ancient hopane biomarkers. *Ancient Biomolecules* 2, 147–166.
- Faure, G., Powell, J.L., 1972. *Strontium Isotope Geology*, 1st ed. Springer-Verlag, Berlin, Germany.
- Ficken, K.J., Li, B., Swain, D.L., Eglinton, G., 2000. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry* 31, 745–749.
- Fisher, J.K., Price, G.D., Hart, M.B., Leng, M.J., 2005. Stable isotope analysis of the Cenomanian-Turonian (Late Cretaceous) oceanic anoxic event in the Crimea. *Cretaceous*



- Research 26, 853–863.
- Fowler, M.G., Abolins, P., Douglas, A.G., 1986. Monocyclic alkanes in Ordovician organic matter. *Organic Geochemistry* 10, 815–823.
- Freeman, K.H., 2001. Isotopic Biogeochemistry of Organic Carbon. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 43, 579–605.
- Freeman, K.H., Hayes, J.M., Trendel, J.-M., Albrecht, P., 1990. Evidence from carbon isotope measurements for diverse origins of sedimentary hydrocarbons. *Journal of Colloid and Interface Science* 343, 254–256.
- Freeman, K.H., Wakeham, S.G., Hayes, J.M., 1994. Predictive isotopic biogeochemistry of lipids from marine anoxic basins. *Organic Geochemistry* 21, 629–644.
- French, K.L., Hallmann, C., Hope, J.M., Schoon, P.L., Zumberge, J.A., Hoshino, Y., Peters, C.A., George, S.C., Love, G.D., Brocks, J.J., Buick, R., Summons, R.E., 2015. Reappraisal of hydrocarbon biomarkers in Archean rocks. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112, 5915–5920.
- Fu, J., Guoying, S., Peng, P., Brassell, S.C., Eglinton, G., Jigang, J., 1986. Peculiarities of salt lake sediments as potential source rocks in China Sandstone f thin. *Organic Geochemistry* 10, 119–126.
- Garlick, G.D., 1966. Oxygen isotope fractionation in igneous rocks. *Earth and Planetary Science Letters* 1, 361–368.
- Gelin, F., Boogers, I., Noordeloos, A.A.M., Sinninghe Damsté, J.S., Hatcher, P.G., Leeuw, J.W., 1996. Novel, resistant microalgal polyethers: An important sink of organic carbon in the marine environment? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 1275–1280.
- Gelin, F., Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J.S., Derenne, S., Largeau, C., Metzger, P., 1994. The similarity of chemical structures of soluble aliphatic polyaldehyde and insoluble algaenan in the green microalga *Botryococcus braunii* race A as revealed by analytical pyrolysis. *Organic Geochemistry* 21, 423–435.
- Goldberg, E.D., 1965. Minor elements in sea water, in: Riley, J.P., Skirrow, G. (Eds.), *Chemical Oceanograph*. Academic Press, New York, NY, USA, pp. 162–196.
- Gonçalves, F.T.T., Araújo, C.V., Penteado, H.L. de B., Gilvan, P.H., Frota, E.S.T. da, Soldan, A.L., 1997. Séries Naturais : Aplicação no Estudo da Geração e Expulsão do Petróleo e no Mapeamento de Oil-Kitchens. *Boletim de Geociências da Petrobrás* 11, 116–131.
- Gray, J., 1965. Extraction techniques, in: Kummel, B., Raup, D. (Eds.), *Handbook of Paleontological Techniques*. W.H. Freeman, San Francisco, pp. 530–587.
- Gröcke, D.R., Hesselbo, S.P., Jenkyns, H.C., 1999. Carbon-isotope composition of Lower Cretaceous fossil wood: ocean-atm chemistry and relation to sea level change. *Geology* 27, 155–158.
- Grötsch, J., Billing, I., Vahrenkamp, V.C., 1998. Carbon-isotope stratigraphy in shallow-water carbonates: Implications for Cretaceous black-shale deposition. *Sedimentology* 45, 623–634.
- Hagemann, R., Nief, G., Roth, E., 1970. Absolute isotopic scale for deuterium analysis of natural waters. Absolute D/H ratio for SMOW. *Tellus* 22, 712–715.
- Halverson, G.P., Dudás, F.Ö., Maloof, A.C., Bowring, S.A., 2007. Evolution of the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  composition of Neoproterozoic seawater. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 256, 103–129.
- Hart, S.R., Tilton, G.R., 1966. The isotope geochemistry of strontium and lead in Lake Superior sediments and water. *The earth beneath the continents* 10.
- Hayes, J.M., 1983a. Geochemical evidence bearing on the origin of aerobiosis, a speculative hypothesis, in: *Earth's Earliest Biosphere: Its Origin and Evolution*. Princeton University





- Press, Princeton, NJ, USA, pp. 291–301.
- Hayes, J.M., 1983b. Practice and principles of isotopic measurements in organic geochemistry. *Organic geochemistry of contemporaneous and ancient sediments* 5, e5.
- Hayes, J.M., 1994. Global methanotrophy at Archean-Proterozoic transition, in: Bengtson, S. (Ed.), *Early Life on Earth*, Nobel Symposium 84. Columbia University Press, New York, NY, USA, pp. 220–236.
- Hayes, J.M., 2001. Fractionation of Carbon and Hydrogen Isotopes in Biosynthetic Processes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 43, 225–277.
- Hedberg, H.D., 1968. Significance of high-wax oils with respect to genesis of petroleum. *AAPG Bulletin* 52, 736–750.
- Herrle, J.O., Köbber, P., Friedrich, O., Erlenkeuser, H., Hemleben, C., 2004. High-resolution carbon isotope records of the Aptian to Lower Albian from SE France and the Mazagan Plateau (DSDP Site 545): A stratigraphic tool for paleoceanographic and paleobiologic reconstruction. *Earth and Planetary Science Letters* 218, 149–161.
- Hodell, D.A., Mueller, P.A., McKenzie, J.A., Mead, G.A., 1989. Strontium isotope stratigraphy and geochemistry of the late Neogene ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 92, 165–178.
- Hoefs, J., 2009. *Stable Isotope Geochemistry*, 6th ed. Springer-Verlag, Göttingen, Germany. doi:10.1007/978-3-540-70708-0
- Hoering, T.C., 1981. *Monomethyl acyclic hydrocarbons in petroleum and rock extracts*. Washington, D.C., USA.
- Hofer, G., Wägreich, M., Spötl, C., 2018. Carbon, oxygen and strontium isotopes as a tool to decipher marine and non-marine environments: Implications from a case study of cyclic Upper Cretaceous sediments. *Geological Society, London, Special Publications* 382, 123–141.
- Hofmann, H.J., 1976. Precambrian microflora, Belcher Islands, Canada: Significance and systematics. *Journal of Paleontology* 50, 1040–1073.
- Hofmann, H.J., Chen, J., 1981. Carbonaceous megafossils from the Precambrian (1800 Ma) near Jixian, northern China. *Canadian Journal of Earth Sciences* 18, 443–447.
- Holser, W.T., 1997. Geochemical events documented in inorganic carbon isotopes. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 132, 173–182.
- Horita, J., Wesolowski, D.J., 1994. Liquid-vapor fractionation of oxygen and hydrogen isotopes of water from the freezing to the critical temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 3425–3437.
- Howarth, R.J., McArthur, J.M., 1997. Statistics for strontium isotope stratigraphy: A robust LOWESS fit to the marine Sr-isotope curve for 0 to 206 Ma, with look-up table for derivation of numeric age. *Journal of Geology* 105, 441–456.
- Hsieh, M., Philp, R.P., 2001. Ubiquitous occurrence of high molecular weight hydrocarbons in crude oils. *Organic Geochemistry* 32, 955–966.
- Hu, J., Peng, P., Liu, M.Y., Xi, D.P., Song, J.Z., Wan, X., Wang, C., 2015. Seawater incursion events in a cretaceous paleo-lake revealed by specific marine biological markers. *Scientific Reports* 5, 1–6.
- Huang, W.-Y., Meinschein, W.G., 1976. Sterols as source indicators of organic materials in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40, 323–330.
- Huang, W.-Y., Meinschein, W.G., 1979. Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 739–745.
- Huc, A.Y., 1990. Understanding Organic Facies: A Key to Improved Quantitative Petroleum Evaluation of Sedimentary Basins, in: Huc, A.Y. (Ed.), *Deposition of Organic Facies*.



- AAPG - Studies in Geology, pp. 1–11.
- Hudson, J.D., 1977. Stable isotopes and limestone lithification. *Journal of the Geological Society* 133, 637–660.
- Jahren, A.H., Arens, N.C., Sarmiento, G., Guerrero, J., Amundson, R., 2011. Terrestrial record of methane hydrate dissociation in the Early Cretaceous. *Geology* 29, 159–162.
- Jenkyns, H.C., 1995. Carbon-isotope stratigraphy and paleoceanographic significance of the Lower Cretaceous shallow-water carbonates of Resolution Guyot, Mid-Pacific Mountains, in: Winterer, E.L., Sager, W.W., Firth, J. V., Sinton, J.M. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*. College Station, TX, pp. 99–104.
- Jenkyns, H.C., 1996. Relative sea-level change and carbon isotopes: Data from the Upper Jurassic (Oxfordian) of central and Southern Europe. *Terra Nova* 8, 75–85.
- Jenkyns, H.C., 2010. Geochemistry of oceanic anoxic events. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 11, 1–30.
- Jenkyns, H.C., Clayton, C.J., 1986. Black shales and carbon isotopes in pelagic sediments from the Tethyan Lower Jurassic. *Sedimentology* 33, 87–106.
- Jensen, M.L., Nakai, N., 1962. Sulfur isotope meteorite standards, results and recommendations, in: *Symposium of Biogeochemistry of Sulfur Isotopes* 35.
- Joachimski, M.M., Buggisch, W., 2003. Conodont apatite delta O-18 signatures indicate climatic cooling as a trigger of the Late Devonian mass extinction. *Geology* 31, 384–384.
- Jones, R.W., 1987. Organic Facies, in: *Organic Geochemistry in Oil Exploration*. AAPG, pp. 15–30.
- Junk, G., Svec, H.J., 1958. The absolute abundance of the nitrogen isotopes in the atmosphere and compressed gas from various sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 14, 234–243.
- Kate, M., 1993. Membrane lipids of archaea, in: Kates, M., Kushner, D.J., Matheson, A.T. (Eds.), *The Biochemistry of Archaea (Archaeobacteria)*. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, Holland, pp. 261–295.
- Kenig, F., 2000. C16-C29 homologous series of monomethylalkanes in the pyrolysis products of a Holocene microbial mat. *Organic Geochemistry* 31, 237–241.
- Killops, S.D., Killops, V., 2005. *Introduction to Organic Geochemistry*, 2nd ed. Blackwell Publishing, Oxford, United Kingdom. doi:10.1002/9781118697214
- Killops, S.D., Woolhouse, A.D., Weston, R.J., Cook, R.A., 1994. A Geochemical Appraisal of Oil Generation in the Taranaki Basin, New Zealand. *AAPG Bulletin* 78, 1560–1585.
- Koga, Y., Nishihara, M., Morii, H., Akagawa-Matsushita, M., 1993. Ether polar lipids of methanogenic bacteria: structures, comparative aspects, and biosyntheses. *Microbiological reviews* 57, 164–182.
- Kohn, M.J., Valley, J.W., 1998a. Oxygen isotope geochemistry of the amphiboles: isotope effects of cation substitutions in minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 1947–1958.
- Kohn, M.J., Valley, J.W., 1998b. Effects of cation substitutions in garnet and pyroxene on equilibrium oxygen isotope fractionations. *Journal of Metamorphic Geology* 16, 625–639.
- Kolaczowska, E., Slougui, N.-E., Watt, D.S., Maruca, R.E., Moldowan, J.M., 1990. Thermodynamic stability of various alkylated, dealkylated and rearranged 17 $\alpha$ - and 17 $\beta$ -hopane isomers using molecular mechanics calculations. *Organic Geochemistry* 16, 1033–1038.
- Köster, J., Volkman, J.K., Rullkötter, J., Scholz-Böttcher, B.M., Rethmeier, J., Fischer, U.,



1999. Mono-, di- and trimethyl-branched alkanes in cultures of the filamentous cyanobacterium *Calothrix scopulorum*. *Organic Geochemistry* 30, 1367–1379.
- Koutsoukos, E.A.M., Mello, M.R., Azambuja Filho, N.C., Hart, M.B., Maxwell, J.R., 1991. The Upper Aptian-Albian Succession of the Sergipe Basin, Brazil: An Integrated Paleoenvironmental Assessment. *AAPG Bulletin* 75, 479–498.
- Kuhnt, W., Holbourn, A., Moullade, M., 2011. Transient global cooling at the onset of early Aptian oceanic anoxic event (OAE) 1a. *Geology* 39, 323–326.
- Larson, R.L., Erba, E., 1999. Onset of the mid-Cretaceous greenhouse in the Barremian-Aptian: Igneous events and the biological, sedimentary, and geochemical responses. *Paleoceanography* 14, 663–678.
- Laws, E.A., Bidigare, R.R., Popp, B.N., 1997. Effect of growth rate and CO<sub>2</sub> concentration on carbon isotopic fractionation by the marine diatom *Phaeodactylum tricorutum*. *Limnology and Oceanography* 42, 1552–1560.
- Laws, E.A., Popp, B.N., Bidigare, R.R., Kennicutt, M.C., Macko, S.A., 1995. Dependence of phytoplankton carbon isotopic composition on growth rate and [CO<sub>2</sub>]<sub>aq</sub>: Theoretical considerations and experimental results. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1131–1138.
- Leeuw, J.W., Baas, M., 1986. Early-stage diagenesis of steroids, in: Johns, R.B. (Ed.), *Biological Markers in the Sedimentary Record*. Elsevier Ltd., Amsterdam, Holland, pp. 101–123.
- Lijmbach, G.W.M., 1975. On the origin of petroleum, in: *Proceedings of the 9th World Petroleum Congress*. World Petroleum Congress, Tokyo, pp. 357–369.
- Lima, M.O., 1987. Evolução tectono-sedimentar da Formação Alagamar na área do Alto de Macau e Graben de Guamaré, Bacia Potiguar, RN. Universidade Federal de Ouro Preto.
- Lima Neto, F.F., 1989. Carta estratigráfica da Bacia Potiguar. Natal, Brazil.
- Liu, D., Fu, J., Jianzhong, Q., Xihui, S., 1985. The discovery of liptobiolites in Suqia region - on the determination of coal-generating oil and their prospects. *Geochimica Giuyan* 4, 313–322.
- Love, G.D., Grosjean, E., Stalvies, C., Fike, D.A., Grotzinger, J.P., Bradley, A.S., Kelly, A.E., Bhatia, M., Meredith, W., Snape, C.E., Bowring, S.A., Condon, D.J., Summons, R.E., 2009. Fossil steroids record the appearance of Demospongiae during the Cryogenian period. *Nature* 457, 718–722.
- Lowenstam, H.A., 1964. Sr/Ca ratio of skeletal aragonites from the recent marine biota at Palau and from fossil gastropods, in: Craig, H., Miller, S.L., Wasserburg, G.J. (Eds.), *Isotopic and Cosmic Chemistry*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, Holland, pp. 114–132.
- Lowenstam, H.A., Epstein, S., 1954. Paleotemperatures of the post-Aptian cretaceous as determined by the oxygen isotope method. *The Journal of Geology* 62, 249–254.
- Mackenzie, A.S., 1984. Applications of biological markers in petroleum geochemistry, in: Brooks, J., Welte, D.H. (Eds.), *Advances in Petroleum Geochemistry*. Academic Press, London, pp. 115–214.
- Madhavaraju, J., Lee, Y. IL, González-León, C.M., 2013. Diagenetic significance of carbon, oxygen and strontium isotopic compositions in the Aptian-Albian Mural Formation in Cerro Pimas area, northern Sonora, Mexico. *Journal of Iberian Geology* 39, 73–88.
- Madhavaraju, J., Sial, A.N., Rakhinath, R., Ramasamy, S., Lee, Y. IL, Ramachandran, A., 2014. Carbon, oxygen and strontium isotopic signatures in Maastrichtian-Danian limestones of the Cauvery Basin, South India. *Geosciences Journal* 19, 237–256.
- Magoon, L.B., Dow, W.G., 2000. *Mapping the Petroleum System--An Investigative*



- Technique to Explore the Hydrocarbon Fluid System, in: Mello, M.R., Katz, B.J. (Eds.), AAPG Memoirs 73: Petroleum Systems of South Atlantic Margins. AAPG, pp. 53–68.
- Maliva, R.G., Dickson, J.A.D., 1997. Ulster White Limestone Formation (Upper Cretaceous) of Northern Ireland: effects of basalt loading on chalk diagenesis. *Sedimentology* 44, 105–112.
- Marshall, J.D., 1992. Climatic and oceanographic isotopic signals from the carbonate rock record and their preservation. *Geological Magazine* 129, 143–160.
- Matos, R.M.D., 2012. The northeast Brazilian rift system. *Tectonics* 11, 766–791.
- McArthur, J.M., Howarth, R.J., Bailey, T.R., 2001. Strontium isotope stratigraphy: LOWESS version 3: Best fit to the marine Sr-isotope curve for 0-509 Ma and accompanying look-up table for deriving numerical age. *Journal of Geology* 109, 155–170.
- McArthur, J.M., Sahami, A.R., Thirlwall, M., Hamilton, P.J., Osborn, A.O., 1990. Dating phosphogenesis with strontium isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 1343–1351.
- McCaffrey, M.A., Moldowan, J.M., Lipton, P.A., Summons, R.E., Peters, K.E., Jeganathan, A., Watt, D.S., 1994. Paleoenvironmental implications of novel C30 steranes in Precambrian to Cenozoic Age petroleum and bitumen. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 529–532.
- McCrea, J.M., 1950. On the Isotopic Chemistry of Carbonates and a Paleotemperature Scale. *The Journal of Chemical Physics* 18, 849–857.
- McKinney, D.E., Bortiatynski, J.M., Carson, D.M., Clifford, D.J., Leeuw, J.W., Hatcher, P.G., 1996. Tetramethylammonium hydroxide (TMAH) thermochemolysis of the aliphatic biopolymer cutan: Insights into the chemical structure. *Organic Geochemistry* 24, 641–650.
- McKirby, D.M., Aldrige, A.K., Ypma, P.J.M., 1981. A geochemical comparison of some crude oils from pre-ordovician carbonate rocks. *Advances in Organic Geochemistry* 99–107.
- McKirby, D.M., Cox, R.E., Volkman, J.K., Howell, V.J., 1986. Botryococcane in a new class of Australian non-marine crude oils. *Nature* 320, 57–59.
- Méhay, S., Keller, C.E., Bernasconi, S.M., Weissert, H.J., Erba, E., Bottini, C., Hochuli, P.A., 2009. A volcanic CO<sub>2</sub> pulse triggered the Cretaceous oceanic Anoxic event 1a and a biocalcification crisis. *Geology* 37, 819–822.
- Melander, L.C.S., Saunders, W.H., 1980. Reaction rates of isotopic molecules. John Wiley & Sons, New York, NY, USA.
- Mello, M.R., Gaglianone, P.C., Brassell, S.C., Maxwell, J.R., 1988a. Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils. *Marine and Petroleum Geology* 5, 205–223.
- Mello, M.R., Koutsoukos, E.A.M., Santos Neto, E.V., Silva Telles, J.A., 1993. Geochemical and Microlaeontological characterization of lacustrine and marine hypersaline Environments from Brazilian sedimentary basins, in: *Source Rocks in a Sequence Stratigraphic Framework*. AAPG - Studies in Geology, pp. 17–34.
- Mello, M.R., Maxwell, J.R., 1991. Organic Geochemical and Biological Marker Characterization of Source Rocks and Oils Derived from Lacustrine Environments in the Brazilian Continental Margin, in: *M 50: Lacustrine Basin Exploration: Case Studies and Modern Analogs*. pp. 77–97.
- Mello, M.R., Telnaes, N., Gaglianone, P.C., Chicarelli, M.I., Brassell, S.C., Maxwell, J.R., 1988b. Organic geochemical characterisation of depositional palaeoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins. *Advances in Organic Geochemistry*



- 13, 31–45.
- Mendonça Filho, J.G., Menezes, T.R., Mendonça, J.D.O., Oliveira, A.D., Silva, T.F., Rondon, N.F., Silva, F.S., 2012. Organic facies: palynofacies and organic geochemistry approaches, in: Panagiotaras, D. (Ed.), *Geochemistry - Earth's System Processes*. In Tech, pp. 211–248.
- Menegatti, A.P., Weissert, H.J., Brown, R.S., Tyson, R. V., Farrimond, P., Strasser, A., Caron, M., 1998. High-resolution  $\delta^{13}\text{C}$  stratigraphy through the early Aptian “Livell Selli” of the Alpine Tethys. *Paleoceanography* 13, 530–545.
- Menezes, T.R., Mendonça Filho, J.G., Araújo, C.V., Souza, I.V.A.F., Mendonça, J. de O., 2008. Fácies orgânica : conceitos , métodos e estudos de casos na indústria do petróleo. *Revista Brasileira de Geociências* 38, 80–96.
- Metzger, P., Largeau, C., Casadevall, E., 1991. Lipids and Macromolecular Lipids of the Chemical Structure and Biosynthesis . Geochemical and Biotechnological Importance, in: Herz, W., Kirby, G.W., Steglich, W., Tamm, C. (Eds.), *Fortschritte Der Chemie Organischer Naturstoffe / Progress in the Chemistry of Organic Natural Products*. Springer Vienna, Vienna, pp. 1–70.
- Miall, A.D., 1999. *Principles of Sedimentary Basin Analysis*, 3rd ed. Springer-Verlag, Berlin, Germany.
- Miller, K.G., Feigenson, M.D., Kent, D. V., Olsson, R.K., 1988. Upper Eocene to Oligocene isotope ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ) standard section, Deep Sea Drilling Project Site 522. *Paleoceanography* 3, 223–233.
- Moldowan, J.M., 1984. C<sub>30</sub>-steranes, novel markers for marine petroleums and sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 2767–2768.
- Moldowan, J.M., Fago, F.J., 1986. Structure and significance of a novel rearranged monoaromatic steroid hydrocarbon in petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 343–351.
- Moldowan, J.M., Fago, F.J., Lee, C.Y., Jacobson, S.R., Watt, D.S., Slougui, N.-E., Jeganathan, A., Young, D.C., 1990. Sedimentary 24-n-Propylcholestanes, Molecular Fossils Diagnostic of Marine Algae. *Science* 247, 309–312.
- Moldowan, J.M., Seifert, W.K., Gallegos, E.J., 1985. Relationship Between Petroleum Composition and Depositional Environment of Petroleum Source Rocks. *AAPG Bulletin* 69, 1255–1268.
- Moldowan, J.M., Sundararaman, P., Schoell, M., 1986. Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of SW-Germany. *Organic Geochemistry* 10, 915–926.
- Monson, K.D., Hayes, J.M., 1982. Carbon isotopic fractionation in the biosynthesis of bacterial fatty acids. Ozonolysis of unsaturated fatty acids as a means of determining the intramolecular distribution of carbon isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 139–149.
- Moore, C.H., 2001. *Carbonate Reservoirs - Porosity evolution and diagenesis in a sequence stratigraphic framework*, 1st ed, *Developments in Sedimentology* 55. Elsevier B.V., Amsterdam, The Netherlands.
- Moreira, C.A. de A., 1987. Análise estratigráfica das Formações Alagamar (pós-CPT) e Açú (parte inferior) na região de Açú-Ubarana: a transição Aptiano (não marinho) - Albiano (marinho), na bacia Potiguar. Universidade Federal de Ouro Preto.
- Mutterlose, J., Bottini, C., 2013. Early Cretaceous chalks from the North Sea giving evidence for global change. *Nature Communications* 4, 4.
- Mutterlose, J., Pauly, S., Steuber, T., 2009. Temperature controlled deposition of early



- Cretaceous (Barremian – early Aptian) black shales in an epicontinental sea. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 273, 330–345.
- Nier, A.O., 1950. A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon, and potassium. *Physical Review* 77, 789–793.
- Nip, M., Tegelaar, E.W., Brinkhuis, H., Leeuw, J.W., Schenck, P.A., Holloway, P.J., 1986a. Analysis of modern and fossil plant cuticles by Curie point pyrolysis gas-chromatography and Curie point pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry: recognition of a new, highly aliphatic and resistant biopolymer. *Organic geochemistry* 10, 769–778.
- Nip, M., Tegelaar, E.W., Leeuw, J.W., Schenck, P.A., Holloway, P.J., 1986b. A new non-saponifiable highly aliphatic and resistant biopolymer in plant cuticles - Evidence from pyrolysis and <sup>13</sup>C-NMR analysis of present-day and fossil plants. *Naturwissenschaften* 73, 579–585.
- Nockolds, S.R., Allen, R., 1953. The geochemistry of some igneous rock series. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 4, 105–142.
- O’Leary, M.H., 1981. Carbon isotope fractionation in plants. *Phytochemistry* 20, 553–567.
- O’Neil, J.R., Truesdell, A.H., 1991. Liquid-vapor fractionation of oxygen and hydrogen isotopes of water from the freezing to the critical temperature. *Stable Isotope Geochemistry: A Tribute to Samuel Epstein* 3, 17–25.
- Odum, H.T., 1957. Biogeochemical deposition of strontium. *Inst. Marine Sci.* 4, 38–114.
- Ojeda, H.A.O., 1982. Structural Framework, Stratigraphy, and Evolution of Brazilian Marginal Basins. *AAPG Bulletin* 66, 732–749.
- Oliveira, A.I., Leonardos, D.H., 1943. *Geologia do Brasil*, 2nd ed. SIA, Rio de Janeiro, Brasil.
- Ourisson, G., 1994. Biomarkers in the Proterozoic record, in: Bengtson, S. (Ed.), *Early Life on Earth: Nobel Symposium, No. 84*. Columbia University Press, New York, NY, USA, pp. 259–269.
- Ourisson, G., Albrecht, P., 1992. Hopanoids. 1. Geohopanoids: the most abundant natural products on Earth? *Accounts of chemical research* 25, 398–402.
- Park, R., Epstein, S., 1960. Carbon isotope fractionation during photosynthesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 21, 110–126.
- Penteado, H.L. de B., 1995. Caracterização por geoquímica orgânica das Camadas Ponta do Tubarão na porção noroeste da Bacia Potiguar. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Penteado, H.L. de B., Behar, F., 2000. Geochemical characterization and compositional evolution of the Gomo Member source rocks in the Recôncavo Basin (Brazil), in: Mello, M.R., Katz, B.J. (Eds.), *AAPG Memoirs 73: Petroleum Systems of South Atlantic Margins*. AAPG, pp. 179–194.
- Penteado, H.L. de B., Trindade, L.A.F., 2004. The Role of Petroleum Geochemistry for the Evaluation of Petroleum Systems in Deepwater, in: *AAPG International Conference*. AAPG, Cancun - Mexico.
- Pessoa Neto, O. da C., Soares, U.M., Silva, J.G.F., Roesner, E.H., Florencio, C.P., Souza, C.A., 2007. Bacia Potiguar. *Boletim Geociências da PETROBRAS* 15, 357–369.
- Peterman, Z.E., Hedge, C.E., Tourtelot, H.A., 1970. Isotopic composition of strontium in sea water throughout Phanerozoic time. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 34, 105–120.
- Peters, K.E., Fraser, T.H., Amris, W., Rustanto, B., Hermanto, E., 1999. Geochemistry of crude oils from eastern indonesia. *AAPG Bulletin* 83, 1927–1942.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M., 1991. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. *Organic Geochemistry* 17, 47–61.



- Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005. *The Biomarker Guide. Vol 2: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History*, 2nd ed. Cambridge University Press. doi:10.1073/pnas.0703993104
- Picha, F.J., Peters, K.E., 1998. Biomarker oil-to-source rock correlation in the Western Carpathians and their foreland, Czech Republic. *Petroleum Geoscience* 4, 289–302.
- Piretti, M.V., Pagliuca, G., Boni, L., Pistocchi, R., Diamante, M., Gazzotti, T., 1997. Investigation of 4-methyl sterols from cultured dinoflagellate algal strains. *Journal of Phycology* 33, 61–67.
- Polevaya, N.I., Titov, N.E., Belyaer, V.S., Sprintsson, V.D., 1958. Application of the calcium method in the absolute age determination of sylvites. *Geochemistry* 8, 897–906.
- Ponte, F.C., Asmus, H.E., 1978. Geological framework of the Brazilian Continental Margin. *International Journal of Earth Sciences* 67, 201–235.
- Popp, B.N., Laws, E.A., Bidigare, R.R., Dore, J.E., Hanson, K.L., Wakeham, S.G., 1998. Effect of Phytoplankton Cell Geometry on Carbon Isotopic Fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 69–77.
- Powell, T.G., McKirdy, D.M., 1973. Relationship between ratio of pristane to phytane, crude oil composition and geological environment in Australia. *Nature Physical Science* 243, 37–39.
- Price, G.D., Dashwood, B., Taylor, G.K., Kalin, R.M., Ogle, N., 2008. Carbon isotope and magnetostratigraphy of the Cretaceous (Barremian - Aptian) Pabellón Formation, Chañarcillo Basin, Chile. *Cretaceous Research* 29, 183–191.
- Prinzhofer, A., Santos Neto, E.V., Battani, A., 2010. Coupled use of carbon isotopes and noble gas isotopes in the Potiguar basin (Brazil): Fluids migration and mantle influence. *Marine and Petroleum Geology* 27, 1273–1284.
- Radke, M., 1987. Organic geochemistry of aromatic hydrocarbons, in: Brooks, J.D., Welte, D.H. (Eds.), *Advance in Petroleum Geochemistry*. Academic Press, New York, NY, pp. 141–207.
- Radke, M., 1988. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils. *Marine and Petroleum Geology* 5, 224–236.
- Radke, M., Leythaeuser, D., Teichmüller, M., 1984. Relationship between rank and composition of aromatic hydrocarbons for coals of different origins. *Organic Geochemistry* 6, 423–430.
- Radke, M., Welte, D.H., 1983. The methylphenanthrene index (MPI). A maturity parameter based on aromatic hydrocarbons, in: Bjorøy, M. (Ed.), *Advances in Organic Geochemistry*. John Wiley & Sons, New York, NY, pp. 504–512.
- Radke, M., Welte, D.H., Willsch, H., 1982. Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 1–10.
- Radke, M., Welte, D.H., Willsch, H., 1986. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type. *Organic Geochemistry* 10, 51–63.
- Redecker, D., Kodner, R., Graham, L.E., 2000. Glomalean Fungi from the Ordovician. *Science* 289, 1920–1921.
- Regali, M. da S.P., 1986. Paleoambientes do Cretáceo em bacias do norte e nordeste do Brasil, in: *Anais Do XXXIV Congresso Brasileiro de Geologia*. Goiânia, pp. 122–130.
- Regali, M. da S.P., Gonzaga, S.M., 1982. Palinocronoestratigrafia da Bacia Potiguar.
- Regali, M. da S.P., Gonzaga, S.M., 1985. Palinostratigrafia da bacia Potiguar - Rio Grande do Norte, Brasil, *Coletânea de Trabalhos Paleontológicos, Série Geologia N°27, Seção Paleontologia e Estratigrafia N°2*. Brasília.



- Regali, M. da S.P., Viana, C.F., 1989. Sedimentos do Neojurássico-Eocretáceo do Brasil: Idade e Correlação com a Escala Internacional. Rio de Janeiro.
- Robinson, N., Eglinton, G., Brassell, S.C., Cranwell, P.A., 1984. Dinoflagellate origin for sedimentary 4 $\alpha$ -methylsteroids and 5 $\alpha$ (H)-stanols. *Nature* 308, 439–442.
- Rodrigues, R., 1983. Utilização de marcadores biológicos na correlação dos oleos da Bacia do Ceara e parte emersa da Bacia Potiguar. *Boletim Técnico da Petrobras* 26, 163–179.
- Rodrigues, R.S., Castro, D.L., Reis, J.A.J., 2014. Characterization of the Potiguar Rift Structure Based on Euler Deconvolution. *Revista Brasileira de Geofísica* 32, 109–121.
- Rohmer, M., Bissert, P., Neunlist, S., 1992. The hopanoids, prokaryotic triterpenoids and precursors of ubiquitous molecular fossils, in: Moldowan, J.M., Albrecht, P., Philp, R.P. (Eds.), *Biomarkers in Sediments and Petroleum*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, USA, pp. 1–17.
- Rohmer, M., Bouvier-Nave, P., Ourisson, G., 1984. Distribution of hopanoid triterpenes in prokaryotes. *Journal of General Microbiology* 130, 1137–1150.
- Romanek, C.S., Grossman, E.L., Morse, J.W., 1992. Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite - Effect of temperature and precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 419–430.
- Rosman, K.J.R., Taylor, P.D.P., 1998. *Isotopic Compositions of the Elements 1997*. Pure & Appl. Chem. 70, 217–235.
- Rubinson, M., Clayton, R.N., 1969. Carbon-13 fractionation between aragonite and calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 33, 997–1002.
- Rubinstein, I., Strausz, O.P., 1979. Geochemistry of the thiourea adduct fraction from an Alberta petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1387–1392.
- Rudkiewicz, J.-L., Pentead, H.L. de B., Vear, A., Vandembroucke, M., Brigaud, F., Wendebourg, J., Duppenbecker, S., 2000. Integrated Basin Modeling Helps to Decipher Petroleum Systems, in: Mello, M.R., Katz, B.J. (Eds.), *AAPG Memoirs 73: Petroleum Systems of South Atlantic Margins*. pp. 27–40.
- Rullkötter, J., Spiro, B., Nissenbaum, A., 1985. Biological marker characteristics of oils and asphalts from carbonate source rocks in a rapidly subsiding graben, Dead Sea, Israel. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 1357–1370.
- Sabato Ceraldi, T., Green, D., 2016. Evolution of the South Atlantic lacustrine deposits in response to Early Cretaceous rifting, subsidence and lake hydrology. *Geological Society of London, Special publications* 438, 77–98.
- Sackett, W.M., 1978. Carbon and hydrogen isotope effects during thermo-catalytic production of hydrocarbons in laboratory simulation experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 571–580.
- Sackett, W.M., 1989. Stable Carbon Isotope studies on Organic Matter in the Marine Environment, in: Fritz, P., Fontes, J.C. (Eds.), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry - The Marine Environment*, A. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, pp. 139–167.
- Sampaio, A. V., Schaller, H., 1968. Introdução à estratigrafia cretácea da bacia Potiguar. *Boletim Técnico da Petrobrás* 11, 19–44.
- Santos Neto, E.V., 1996. Isotopic characterization of the Cretaceous lacustrine and marine-evaporitic sequences and related oils from the Potiguar basin, northeastern Brazil. Indiana University.
- Santos Neto, E.V., 2000. Reconstruction of paleoenvironments using carbon stable isotopes of specific compounds. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 72, 606–607.
- Santos Neto, E.V., Hayes, J.M., 1999. Use of Hydrogen and Carbon Stable Isotopes





- Characterizing Oils from the Potiguar Basin (Onshore), Northeastern Brazil. AAPG Bulletin 83, 496–518.
- Santos Neto, E.V., Hayes, J.M., Takaki, T., 1998. Isotopic biogeochemistry of the Neocomian lacustrine and Upper Aptian marine-evaporitic sediments of the Potiguar Basin, Northeastern Brazil. *Organic Geochemistry* 28, 361–381.
- Santos Neto, E.V., Hayes, J.M., Takaki, T., 1999. Caracterização do paleoclima através das concentrações de deutério em hidrocarbonetos saturados da Formação Alagamar, Bacia Potiguar, Brasil, in: *Simpósio Sobre o Cretáceo Do Brasil and 5th Simpósio Sobre El Cretácico de América Del Sur. Serra Negra*, pp. 287–293.
- Santos Neto, E.V., Mello, M.R., Rodrigues, R., 1990. Caracterização geoquímica dos óleos da Bacia Potiguar, in: *Anais Do XXXVI Congresso Brasileiro de Geologia. Natal*, pp. 974–985.
- Santos, R.C.R., Rodrigues, R., 1986. Bacia Potiguar: Implicações paleoambientais dos dados de geoquímica orgânica, in: *Anais Do XXXIV Congresso Brasileiro de Geologia. Goiânia*, pp. 2805–2807.
- Sarmiento, J.L., Gruber, N., 2002. Sinks for Anthropogenic Carbon. *Physics Today* 55, 30–36.
- Scalan, R.S., Smith, J.E., 1970. An improved measure of the odd-even predominance in the normal alkanes of sediment extracts and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 34, 611–620.
- Schaller, H., 1969. Revisão estratigráfica da bacia de Sergipe/Alagoas. *Boletim Técnico da PETROBRÁS* 12, 21–86.
- Scheele, N., Hoefs, J., 1992. Carbon isotope fractionation between calcite, graphite and CO<sub>2</sub>: an experimental study. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 112, 35–45.
- Schlanger, S.O., Jenkyns, H.C., 1976a. Cretaceous anoxic events- causes and consequences. *Geologie en Mijnbouw*.
- Schlanger, S.O., Jenkyns, H.C., 1976b. Cretaceous Oceanic Anoxic Events: Causes and Consequences. *Geologie en Mijnbouw* 55, 179–184.
- Schoell, M., 1983. Genetic characterization of natural gases. *AAPG Bulletin* 12, 2225–2238.
- Scholle, P.A., Arthur, M.A., 1980. Carbon isotopic fluctuations in pelagic limestones: Potential stratigraphic and petroleum exploration tool. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 64, 67–87.
- Scotese, C.R., Wright, N.M., 2018. PALEOMAP Paleodigital Elevation Models (PaleoDEMS) for the Phanerozoic 1–26.
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M., 1978. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 77–95.
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M., 1986. Use of biological markers in petroleum exploration. *Methods in Geochemistry and Geophysics*.
- Seiter, K., Hensen, C., Schröter, J., Zabel, M., 2004. Organic carbon content in surface sediments - Defining regional provinces. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 51, 2001–2026.
- Shanmugan, G., 1985. Significance of Coniferous Rain Forests and Related Organic Matter in Generating Commercial Quantities of Oil, Gippsland Basin, Australia. *AAPG Bulletin* 69, 1241–1254.
- Sharma, T., Clayton, R.N., 1965. Measurement of 18O/16O ratios of total oxygen of carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 29, 1347–1353.
- Shen, Y., Buick, R., Canfield, D.E., 2001. Isotopic evidence for microbial sulphate reduction



- in the early Archaean era. *Nature* 410, 77–81.
- Sieskind, O., Joly, G., Albrecht, P., 1979. Simulation of the geochemical transformations of sterols: superacid effect of clay minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1675–1679.
- Simoneit, B.R.T., 2004. Biomarkers (molecular fossils) as geochemical indicators of life. *Advances in Space Research* 33, 1255–1261.
- Simoneit, B.R.T., Summons, R.E., Jahnke, L.L., 1998. Biomarkers As Tracers for Life on Early Earth and Mars. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 28, 475–483.
- Sinninghe Damsté, J.S., Kenig, F., Koopmans, M.P., Koster, J., Schouten, S., Hayes, J.M., Leeuw, J.W., 1995. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1895–1900.
- Sinninghe Damsté, J.S., Koopmans, M.P., 1997. The fate of carotenoids in sediments : An overview. *Pure & Appl. Chem.* 69, 2067–2074.
- Sopper, R.H., 1913. Geologia e suprimento d'água subterrânea no Rio Grande do Norte e Paraíba, in: *Boletim Inspetoria Federal de Obras Contra as Secas. IFOCS, Rio de Janeiro*, pp. 1–59.
- Souto Filho, J.D., Correa, A.C.F., Santos Neto, E.V., Trindade, L.A.F., 2000. Alagamar-Acu petroleum system, onshore Potiguar basin, Brazil: a numerical approach for secondary migration. *Petroleum systems of South Atlantic margins: AAPG Memoir* 73 151–158.
- Souza, S.M., 1982. Atualização da litoestratigrafia da Bacia Potiguar, in: *Anais Do XXXII Congresso Brasileiro de Geologia, Salvador, Bahia*. pp. 2392–2406.
- Spigolon, A.L.D., 2003. Palinofácies e faciologia orgânica da Formação Alagamar (Aptiano da bacia Potiguar, Brasil): paleoambiente e maturação térmica. Universidade de Brasília. doi:10.13140/RG.2.1.1432.2320
- Spigolon, A.L.D., Mendonça Filho, J.G., Do Carmo, D.A., 2002. Análise palinofaciológica aplicada à caracterização paleoambiental da Formação Alagamar (Alto de Macau), bacia Potiguar, NE-Brasil, in: *Simpósio Sobre o Cretáceo Do Brasil and 6th Simpósio Sobre El Cretácico de América Del Sur. São Pedro*, pp. 49–54.
- Stahl, W.J., 1977. Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration. *Chemical Geology* 20, 121–149.
- Staplin, F.L., Pocock, S.J., Jansonius, J., Oliphant, E.M., 2014. Palynological techniques for sediments. *Micropaleontology* 6, 329–331.
- Stern, M.J., Spindel, W., Monse, E.U., 1968. Temperature Dependences of Isotope Effects. *The Journal of Chemical Physics* 48, 2908–2919.
- Summons, R.E., Jahnke, L.L., 1992. Hopanes and hopanes methylated in ring-A: correlation of the hopanoids from extant methylotrophic bacteria with their fossil analogues, in: Moldowan, M.J., Albrecht, P., Philp, R.P. (Eds.), *Biomarkers in Sediments and Petroleum*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, USA, pp. 182–200.
- Summons, R.E., Powell, T.G., Boreham, C.J., 1988. Petroleum geology and geochemistry of the Middle Proterozoic McArthur Basin, Northern Australia: III. Composition of extractable hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 1747–1763.
- Summons, R.E., Volkman, J.K., Boreham, C.J., 1987. Dinosterane and other steroidal hydrocarbons of dinoflagellate origin in sediments and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 3075–3082.
- Summons, R.E., Walter, M.R., 1990. Molecular fossils and microfossils of prokaryotes and protists from Proterozoic sediments. *American Journal of Science* 290-A, 212–244.
- Suzuki, K.-I., Saito, K., Kawaguchi, A., Okuda, S., Komagata, K., 1981. Occurrence of  $\omega$ -cyclohexyl fatty acids in *Curtobacterium pusillum* strains. *Journal of General and Applied*



- Microbiology 27, 261–266.
- Taube, H., 1954. Use of oxygen isotope effects in study of hydration of ions. *The Journal of Physical Chemistry* 58, 523–3654.
- Tegelaar, E.W., Hollman, G., Van der Vegt, P., Leeuw, J.W., Holloway, P.J., 1995. Chemical characterization of the periderm tissue of some angiosperm species: recognition of an insoluble, non-hydrolyzable, aliphatic biomacromolecule (Suberan). *Organic Geochemistry* 23, 239–251.
- Tegelaar, E.W., Leeuw, J.W., Derenne, S., Largeau, C., 1989. A reappraisal of kerogen formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 3103–3106.
- Tejada, M.L.G., Suzuki, K., Kuroda, J., Coccioni, R., Mahoney, J.J., Ohkouchi, N., Sakamoto, T., Tatsumi, Y., 2009. Ontong Java Plateau eruption as a trigger for the early Aptian oceanic anoxic event. *Geology* 37, 855–858.
- ten Haven, H.L., De Leeuw, J.W., Rullkötter, J., Sinninghe Damsté, J.S., 1987. Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator. *Nature* 330, 641–643.
- ten Haven, H.L., Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J.S., Schenck, P.A., Palmer, S.E., Zumberge, J.E., 1988. Application of biological markers in the recognition of palaeohypersaline environments. *Lacustrine Petroleum Source Rocks*.
- ten Haven, H.L., Rohmer, M., Rullkötter, J., Bissert, P., 1989. Tetrahymanol, the most likely precursor of gammacerane, occurs ubiquitously in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 3073–3079.
- Thiel, V., Blumenberg, M., Pape, T., Seifert, R., Michaelis, W., 2003. Unexpected occurrence of hopanoids at gas seeps in the Black Sea. *Organic Geochemistry* 34, 81–87.
- Thomas, D.J., Zachos, J.C., Bralower, T.J., Thomas, E., Bohaty, S., 2002. Warming the fuel for the fire: Evidence for the thermal dissociation of methane hydrate during the Paleocene-Eocene thermal maximum. *Geology* 30, 1067–1070.
- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*, 2<sup>o</sup> Edition. ed, Second Revised and Enlarged Edition. Springer-Verlag, Berlin. doi:10.1029/EO066i037p00643
- Tong, X., Hu, J., Xi, D., Zhu, M., Song, J., Peng, P., 2018. Organic Geochemistry Depositional environment of the Late Santonian lacustrine source rocks in the Songliao Basin (NE China): Implications from organic geochemical analyses. *Organic Geochemistry* 124, 215–227.
- Treibs, A., 1936. Chlorophyll- und Haminderivate in organischen Mineralstoffen. *Angewandte Chemie* 49, 682–686.
- Tribovillard, N., Hatem, E., Averbuch, O., Barbecot, F., Bout-Roumazeilles, V., Trentesaux, A., 2015. Iron availability as a dominant control on the primary composition and diagenetic overprint of organic-matter-rich rocks. *Chemical Geology* 401, 67–82.
- Trindade, L.A.F., Brassell, S.C., 1992. Geochemical assessment of petroleum migration phenomena on a regional scale: case studies from Brazilian marginal basins. *Organic Geochemistry* 19, 13–27.
- Trindade, L.A.F., Brassell, S.C., Santos Neto, E.V., 1992. *Petroleum Migration and Mixing in the Potiguar Basin, Brazil*. AAPG Bulletin 76, 1903–1924.
- Tucker, M.E., 1988. *Techniques in sedimentology*, 1st ed. Blackwell Scientific Publications, Boston.
- Turekian, K.K., 1964. The marine geochemistry of strontium. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 28, 1479–1496.
- Turner, J. V., 1982. Kinetic fractionation of carbon-13 during calcium carbonate precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 1183–1191.



- Tyson, R. V., 1995. *Sedimentary Organic Matter - Organic facies and palynofacies*, 1st ed. Springer-Science + Business Media, Devon. doi:10.1007/978-94-011-0739-6
- Tyson, R. V., Pearson, T.H., 1991. Modern and ancient continental shelf anoxia: an overview. *Geological Society Special Publications* 1–24.
- Uesugui, N., 1979. Palinologia: Técnicas de tratamento de Amostras. *Boletim Técnico da Petrobras* 22, 229–240.
- Vahrenkamp, V.C., 1996. Carbon Isotope Stratigraphy of the Upper Kharaib and Shuaiba Formations: Implications for the Early Cretaceous Evolution of the Arabian Gulf Region. *AAPG Bulletin* 80, 647–662.
- Valley, J.W., O’Neil, J.R., 1981.  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  exchange between calcite and graphite: A possible thermometer in Grenville marbles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 411–419.
- Van Kaam-Peters, H.M.E., Koster, J., Van der Gaast, S.J., Dekker, M., Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J.S., 1998. The effect of clay minerals on diasterane/sterane ratios. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 2923–2929.
- Van Krevelen, D.W., 1950. Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal. *Fuel* 29, 269–284.
- Van Krevelen, D.W., 1984. Organic geochemistry-old and new. *Organic Geochemistry* 6, 1–10.
- Vasconcelos, E.P., 1995. O evento CPT (Camadas Ponta de Tubarão) Aptiano da bacia Potiguar. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Visher, G.S., 1965. Use of Vertical Profile in Environmental Reconstruction. *AAPG Bulletin* 49, 41–61.
- Viviers, M.C., Regali, M. da S.P., 1987. Estudo paleoambiental preliminar do Cretáceo da Bacia Potiguar. *Revista Brasileira de Geociências* 17, 123–130.
- Vogel, J.C., Grootes, P.M., Mook, W.G., 1970. Isotopic fractionation between gaseous and dissolved carbon dioxide. *Zeitschrift für Physik* 230, 225–238.
- Volkman, J.K., 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic Geochemistry* 9, 83–99.
- Volkman, J.K., 2003. Sterols in microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology* 60, 495–506.
- Volkman, J.K., Barrett, S.M., Blackburn, S.I., Mansour, M.P., Sikes, E.L., Gelin, F., 1998. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Organic Geochemistry* 29, 1163–1179.
- Volkman, J.K., Rijpstra, W.I.C., De Leeuw, J.W., Mansour, M.P., Jackson, A.E., Blackburn, S.I., 1999. Sterols of four dinoflagellates from the genus *Prorocentrum*. *Phytochemistry* 52, 659–668.
- Wagreich, M., Ilickovic, T., Popovic, A., Porpaczy, C., Steinbrener, J., Wessely, G., 2011. Biostratigraphy and sedimentology of Campanian deep-water sections (Nierental Formation, Gosau Group) in Lower Austria. *Australian Journal of Earth Sciences* 104, 108–121.
- Wakeham, S.G., Freeman, K.H., Pease, T.K., Hayes, J.M., 1993. A photoautotrophic source for lycopane in marine water columns. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 159–165.
- Wang, J., Yang, D., Zhang, Y., Shen, J., Van der Gast, C., Hahn, M.W., Wu, Q., 2011. Do Patterns of Bacterial Diversity along Salinity Gradients Differ from Those Observed for Macroorganisms? *PLoS ONE* 6, e27597.
- Waples, D.W., 1994. Modeling of sedimentary basins and petroleum systems, in: Maggon, L.B., Dow, W.G. (Eds.), *AAPG Memoirs 60: The Petroleum System - from Source to Trap*. AAPG, pp. 307–322.



- Weissert, H.J., Erba, E., 2004. Volcanism, CO<sub>2</sub> and palaeoclimate: a Late Jurassic–Early Cretaceous carbon and oxygen isotope record. *Journal of the Geological Society* 161, 695–702.
- Wenger, L.M., Isaksen, G.H., 2002. Control of hydrocarbon seepage intensity on level of biodegradation in sea bottom sediments. *Organic Geochemistry* 33, 1277–1292.
- White, A.C., 1887. Contribuição à paleontologia do Brasil, in: *Arquivos Do Museu Nacional*. Rio de Janeiro, pp. 45–52.
- Whitney, D.L., Evans, B.W., 2010. Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist* 95, 185–187.
- Williams, P.M., Oeschger, H., Kinney, P., 1969. Natural Radiocarbon Activity of the Dissolved Organic Carbon in the North-east Pacific Ocean. *Nature* 224, 256–258.
- Xiao, S., Zhang, Y., Knoll, A.H., 1998. Three-dimensional preservation of algae and animal embryos in a Neoproterozoic phosphorite. *Nature* 391, 553–558.
- Xu, H., Ai, L., Tan, L., An, Z., 2006. Stable isotopes in bulk carbonates and organic matter in recent sediments of Lake Qinghai and their climatic implications. *Chemical Geology* 235, 262–275.
- Zeebe, R.E., 2007. An expression for the overall oxygen isotope fractionation between the sum of dissolved inorganic carbon and water. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 8, 1–7.
- Zhao, J., Wan, X., Xi, D., Jing, X., Li, W., Huang, Q., Zhang, J., 2014. Late Cretaceous palynology and paleoclimate change: Evidence from the SK1 (South) core, Songliao Basin, NE China. *Science China Earth Sciences* 57, 2985–2997.
- Zundel, M., Rohmer, M., 1985a. Hopanoids of the methylotrophic bacteria *Methylococcus capsulatus* and *Methylomonas* sp. as possible precursors of C<sub>29</sub> and C<sub>30</sub> hopanoid chemical fossils. *FEMS Microbiology Letters* 28, 61–64.
- Zundel, M., Rohmer, M., 1985b. Prokaryotic triterpenoids: 1. 3b-Methylhopanoids from *Acetobacter* species and *Methylococcus capsulatus*. *European Journal of Biochemistry* 150, 23–27.
- Zundel, M., Rohmer, M., 1985c. Prokaryotic triterpenoids: 3. The biosynthesis of 2b-methylhopanoids and 3b-methylhopanoids of *Methylobacterium organophilum* and *Acetobacter pasteurianus* ssp. *pasteurianus*. *European Journal of Biochemistry* 150, 35–39.



## 7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A aplicação de proxies geoquímicos (tais como fósseis moleculares e isótopos estáveis) para avaliação paleoambiental, contribuiu no estudo da matéria orgânica, nas respectivas condições físico-químicas de sedimentação e ambiente de deposição durante a sua evolução marinha durante o Aptiano (Cretáceo inferior) da Bacia Potiguar.

Análises de biomarcadores demonstraram uma predominância de querogênio Tipo I até Tipo III, com uma matéria orgânica na faixa de imatura a baixa maturidade, em condições intermitentes entre fonte marinha e terrestre. Teor alto de carbono orgânico total (TOC), junto a altos índices de gamacerano sugerem um ambiente salino/mesosalino de alta energia, com coluna de água estratificada em condições anóxicas (ambiente lagunar). Esse ambiente transicional é também caracterizado pela crescente influência das incursões marinhas, possibilitando uma mudança paulatina entre um ambiente lacustre até o ambiente marinho.

Dados de TOC e teor de carbonatos, junto com isótopos de carbono e oxigênio indicam rápida deposição de matéria orgânica a temperaturas moderadamente elevadas e grande taxa de evaporação, inicialmente, combinado a um grande fluxo de nutrientes desde o continente ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$ ) para posteriormente se trocar a fonte marinha. Análises de difratometria de raios-X e  $\delta^{18}\text{O}$  sugerem leves condições de diagênese nos sedimentos, mas com alto conteúdo de detriticos, demonstrado por isótopos de estrôncio ( $\delta^{87}\text{Sr}/\delta^{86}\text{Sr}$ ). Entretanto esses resultados dependem da posição do poço estudado dentro da bacia.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

As referências bibliográficas foram formatadas de acordo com o estilo da revista *Organic Geochemistry*.

- Allan, J.R., Matthews, R.K., 1977. Carbon and oxygen isotopes as diagenetic and stratigraphic tools: Surface and subsurface data, Barbados, West Indies. *Geology* 5, 16–20.
- Allègre, C.J., 2008. *Isotope Geology*. Cambridge University Press, New York, NY, USA.
- Almeida, F.F.M., Hasui, Y., Brito Neves, B.B., Fuck, R.A., 1977. Provincias estruturais brasileiras, in: *Simposium Geologia Nordeste*, 7. Campina Grande, pp. 363–392.
- Alves, D.B., 1987. Desenvolvimento da metodologia de preparação de amostras para análise difratométrica de argilominerais no Centro de Pesquisas da PETROBRÁS, *Boletim de Geociências da PETROBRÁS*. Rio de Janeiro.
- Anderson, P.C., Gardner, P.M., Whitehead, E. V., Anders, D.E., Robinson, W.E., 1969. The isolation of steranes from Green River oil shale. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 33, 1304–1307.
- Ando, A., Kakegawa, T., Takashima, R., Saito, T., 2002. New perspective on Aptian carbon isotope stratigraphy: Data from delta d13C records of terrestrial organic matter. *Geology* 30, 227–230.
- Antoine, D., André, J.-M., Morel, A., 1996. Oceanic primary production 2. Estimation at global scale from satellite (coastal zone color scanner) chlorophyll. *Global Biochemical Cycles* 10, 57–69.



- Antonietto, L.S., Do Carmo, D.A., Viviers, M.C., Adorno, R.R., 2015. Biostratigraphic and paleozoogeographic review of the upper aptian-albian ostracods of Riachuelo Formation, Sergipe-Alagoas basin, northeastern Brazil. *Revista Brasileira de Paleontologia* 18, 14.
- Arai, M., 2006. REVISÃO ESTRATIGRÁFICA DO CRETÁCEO INFERIOR DAS BACIAS INTERIORES DO NORDESTE DO BRASIL. *Geociencias* 25, 7–15.
- Arai, M., 2009. Paleogeografia do Atlântico Sul no Aptiano : um novo modelo a partir de dados micropaleontológicos recentes. *Boletim Geociencias da PETROBRAS* 17, 331–351.
- Arai, M., 2014. Aptian/Albian (Early Cretaceous) paleogeography of the South Atlantic: a paleontological perspective. *Brazilian Journal of Geology* 44, 339–350.
- Arai, M., Hashimoto, A.T., Uesugui, N., 1989. Significado cronoestratigráfico da associação microflorística do Cretáceo Inferior do Brasil. *Boletim de Geociências da Petrobrás* 3 3, 87–103.
- Arai, M., Lana, C.C., Pedrão, E., 1994. Ecozona Subtilisphaera: registro Eocretáceo de um importante episódio ecológico do oceano Atlântico primitivo. *Acta Geológica Leopoldensia* 39, 521–538.
- Araújo, P. de T., Feijó, F.J., 1994. Bacia Potiguar. *Boletim de Geociências da Petrobrás* 8, 127–141.
- Araújo, M.B., Gomes, J.B., Souza, S.M., 1978. Bacia Potiguar - Aspectos gerais e perspectivas petrolíferas, in: *Offshore Brazil 78 Conference*. Rio de Janeiro.
- Armstroff, A., Wilkes, H., Schwarzbauer, J., Littke, R., Horsfield, B., 2006. Aromatic hydrocarbon biomarkers in terrestrial organic matter of Devonian to Permian age. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 240, 253–274.
- Audino, M., Grice, K., Alexander, R., Boreham, C.J., Kagi, R.I., 2001. Unusual distribution of monomethylalkanes in botryococcus braunii-rich samples: Origin and significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 1995–2006.
- Baertschi, P., 1976. Absolute  $^{18}O$  content of standard mean ocean water. *Earth and Planetary Science Letters* 31, 341–344.
- Banner, J.L., 1995. Application of the isotope and trace element geochemistry of strontium to studies of diagenesis in carbonate systems. *Sedimentology* 42, 805–824.
- Beck, W.C., Grossman, E.L., Morse, J.W., 2005. Experimental studies of oxygen isotope fractionation in the carbonic acid system at 15 °, 25 °, and 40 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 3493–3503.
- Behrenfeld, M.J., Falkowski, P.G., 1997. A consumer's guide to phytoplankton primary productivity models. *Limnology and Oceanography* 42, 1479–1491.
- Berger, W.H., Smetacek, V., Wefer, G., 1989. Ocean Productivity and Paleoproductivity - An Overview. *Productivity of the Ocean: Present and Past* 1–34.
- Bertani, R.T., Costa, I.G., Matos, R.M.D., 1990. Evolução Tectono Sedimentar, estilo estrutural e habitat do petróleo na Bacia Potiguar, in: Raja Gabaglia, G.P., Milani, E.J. (Eds.), *Origem e Evolução de Bacias Sedimentares*. PETROBRAS, Rio de Janeiro, pp. 291–310.
- Beurlen, G., 1982. Bioestratigrafia e geistoria da seção marinha da margem continental brasileira. *Boletim Técnico da Petrobrás* 25, 77–83.
- Bidigare, R.R., Fluegge, A., Freeman, K.H., Hanson, K.L., Hayes, J.M., Hollander, D., Jasper, J.P., King, L.L., Laws, E.A., Milder, J., Millero, F.J., Pancost, R., Popp, B.N., Steinberg, P.A., Wakeham, S.G., 1997. Consistent fractionation of  $^{13}C$  in nature and in the laboratory: Growth-rate effects in some haptophyte algae. *Global Biogeochemical Cycles* 11, 279–292.
- Bigeleisen, J., Wolfsberg, M., 2007. Theoretical and Experimental Aspects of Isotope Effects in Chemical Kinetics., in: Prigogine, I., Debye, P. (Eds.), *Advances in Chemical Physics*. Interscience Publishers, Groningen, The Netherlands, pp. 15–76.
- Biscaye, P.E., Dasch, E.J., 1971. The rubidium, strontium, strontium-isotope system in deep-sea sediments: Argentine Basin. *Journal of Geophysical Research* 76, 5087–5096.
- Blokker, P., Schouten, S., Van den Ende, H., Leeuw, J.W., Hatcher, P.G., Sinninghe Damsté, J.S., 1998. Chemical structure of algaenans from the fresh water algae *Tetraedron minimum*, *Scenedesmus communis* and *Pediastrum boryanum*. *Organic Geochemistry* 29, 1453–1468.
- Boggs, S.J., 2014. *Principles of Sedimentology and Stratigraphy*, Fifth. ed. Pearson New International, Edinburgh, England.
- Bohacs, K., 2012. Relation of Hydrocarbon Reservoir Potential to Lake-Basin Type: An Integrated Approach to Unraveling Complex Genetic Relations Among Fluvial, Lake-Plain, Lake Margin, and Lake Center Strata, in: Baganz, O.W., Bartov, Y., Bohacs, K., Nummedal, D. (Eds.), *Lacustrine Sandstone Reservoirs and Hydrocarbon Systems*, AAPG Memoir Vol. 95. AAPG Special Volumes, pp. 15–56.
- Bottini, C., Cohen, A.S., Erba, E., Jenkyns, H.C., Coe, A.L., 2012. Osmium-isotope evidence for volcanism, weathering, and ocean mixing during the early Aptian OAE 1a. *Geology* 40, 583–586.
- Bourbonniere, R.A., Meyers, P.A., 1996. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds



- and productivities of Lakes Ontario and Erie. *Limnology and Oceanography* 41, 352–359.
- Bralower, T.J., Sliter, W. V., Arthur, M.A., Leckie, R.M., Allard, D., Schlanger, S.O., 1993. Dysoxic/anoxic episodes in the Aptian-Albian (Early Cretaceous). *Geophysical Monograph* 77, 5–37.
- Brassell, S.C., Guoying, S., Fu, J., Eglinton, G., 1988. Biological markers in lacustrine Chinese oil shales, in: Fleet, A.J., Kelts, K., Talbot, M.R. (Eds.), *Lacustrine Petroleum Source Rocks*. Geological Society of London, London, pp. 299–308.
- Bray, E.E., Evans, E.D., 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 22, 2–15.
- Brocks, J.J., 1999. Archean Molecular Fossils and the Early Rise of Eukaryotes. *Science* 285, 1033–1036.
- Brocks, J.J., Buick, R., Summons, R.E., Logan, G.A., 2003. A reconstruction of Archean biological diversity based on molecular fossils from the 2.78 to 2.45 billion-year-old Mount Bruce Supergroup, Hamersley Basin, Western Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 4321–4335.
- Brocks, J.J., Summons, R.E., 2005. Sedimentary hydrocarbons, Biomarkers for early life, in: Schelesinger, W.H., Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry - Biogeochemistry*, Vol. 8. Elsevier Ltd., Cambridge, MA, USA, pp. 63–115.
- Brooks, J.D., Gould, K., Smith, J.W., 1969. Isoprenoid Hydrocarbons in Coal and Petroleum. *Nature* 222, 257–259.
- Burhan, R.Y.P., Trendel, J.-M., Adam, P., Wehrung, P., Albrecht, P., Nissenbaum, A., 2002. Fossil bacterial ecosystem at methane seeps: Origin of organic matter from Be’eri sulfur deposit, Israel. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 4085–4101.
- Burke, W.H., Denison, R.E., Hetherington, E.A., Koepnick, R.B., Nelson, H.F., Otto, J.B., 1982. Variation of seawater  $87\text{Sr}/86\text{Sr}$  throughout Phanerozoic time. *Geology* 10, 516–519.
- Burlamaqui, F.L.C., 1855. Notícias acerca dos animais extintos, descobertas em vários pontos do Brasil, in: *Biblioteca Guanabarensis Sec. Velosiana*. Rio de Janeiro, p. 144.
- Burwood, R., Leplat, P., Mycke, B., Paulet, J., 1992. Rifted margin source rock deposition: a carbon isotope and biomarker study of a West African lower cretaceous “Lacustrine” section. *Organic Geochemistry* 19, 41–52.
- Butterfield, N.J., 2001. Paleobiology of the late Mesoproterozoic (ca. 1200 Ma) Hunting Formation, Somerset Island, arctic Canada. *Precambrian Research* 111, 235–256.
- Butterfield, N.J., Knoll, A.H., Swett, K., 1990. A bangiophyte red alga from the Proterozoic of arctic Canada. *Science* 250, 104–107.
- Campos, L.F.B., 2012. Diagenese de sequências proterozóicas com base na caracterização de argilominerais - Topo do Grupo Paranoá e base do Grupo Bambuí - Norte do Distrito Federal. Universidade de Brasília.
- Canfield, D.E., Raiswell, R., 1999. The evolution of the sulfur cycle. *American Journal of Science* 299, 697–723.
- Cao, H., Hu, J., Peng, P., Xi, D., Tang, Y., Lei, Y., Shilling, A., 2016. Paleoenvironmental reconstruction of the Late Santonian Songliao Paleolake. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 457, 290–303.
- Carlson, R.M.K., Teerman, S.C., Moldowan, J.M., Jacobson, S.R., Chan, E.I., Dorrough, K.S., Seetoo, W.C., Mertani, B., 1993. High temperature gas chromatography of highwax oils, in: *Indonesian Petroleum Association: 22nd Annual Convention Proceedings (Volume 1)*. Indonesian Petroleum Association, Jakarta, Indonesia, pp. 483–507.
- Castro, J.C., Viviers, M.C., Regali, M. da S.P., 1988. Stratigraphic analysis of the marine Cretaceous in the eastern margin of the Potiguar Basin. *Revista Brasileira de Geociências* 18, 231–236.
- Cavalier-Smith, T., 2002. The neomuran origin of archaeobacteria, the negibacterial root of the universal tree and bacterial megaclassification. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 52, 7–76.
- Cerling, T.E., Harris, J.M., 1999. Carbon isotope fractionation between diet and bioapatite in ungulate mammals and implications for ecological and paleoecological studies. *Oecologia* 120, 347–363.
- Chamberlain, C.P., Wan, X., Graham, S.A., Carroll, A.R., Doebbert, A.C., Sageman, B.B., Blisniuk, P., Kent-Corson, M.L., Wang, Z., Wang, C., 2013. Stable isotopic evidence for climate and basin evolution of the Late Cretaceous Songliao basin, China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 385, 106–124.
- Chosson, P., Lanau, C., Connan, J., Dessort, D., 1991. Biodegradation of refractory hydrocarbon biomarkers from petroleum under laboratory conditions. *Nature* 351, 640–642.
- Craig, H., 1957. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 12, 133–149.
- Craig, H., 1965. The measurement of oxygen isotope paleotemperatures, in: *Spoletto Conference - Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures*. Pisa, Italia, pp. 1–24.
- Crain, E.R., 2000. Unconventional Reservoir - Total Organic Carbon (TOC), in: *Crain’s Petrophysical Handbook*. www.spec2000.net.





- Cranwell, P.A., 1977. Organic geochemistry of Cam Loch (sutherland) sediments. *Chemical Geology* 20, 205–221.
- Dansgaard, W., 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus* 16, 436–468.
- Dasch, E.J., 1969. Strontium isotopes in weathering profiles, deep-sea sediments, and sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 33, 1521–1552.
- Dasch, E.J., Hills, F.A., Turekian, K.K., 1966. Strontium Isotopes in Deep-Sea Sediments. *Science* 153, 295–297.
- Davis, A.C., Bickle, M.J., Teagle, D.A.H., 2003. Imbalance in the oceanic strontium budget. *Earth and Planetary Science Letters* 211, 173–187.
- De Rosa, M., Gambacorta, A., Minale, L., Bu'Lock, J.D., 1971. Cyclohexane fatty acids from a thermophilic bacterium. *Chem. Comm.* 1, 1334.
- Demaison, G., Huizinga, B.J., 1991. Genetic Classification of Petroleum Systems. *AAPG Bulletin* 75, 1626–1643.
- Dembitsky, V.M., Dor, I., Shkrob, I., Aki, M., 2001. Branched Alkanes and Other Apolar Compounds Produced by the Cyanobacterium *Microcoleus vaginatus* from the Negev Desert. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry* 27, 110–119.
- Derenne, S., Le Berre, F., Largeau, C., Hatcher, P.G., Connan, J., Raynaud, J.F., 1992. Formation of ultralaminae in marine kerogens via selective preservation of thin resistant outer walls of microalgae. *Organic Geochemistry* 19, 345–350.
- Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C., Eglinton, G., 1978. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature* 272, 216–222.
- Dino, R., 1992. Palinologia, Bioestratigrafia e Paleocologia da Formação Alagamar-Cretáceo da bacia Potiguar, nordeste do Brasil. Universidade de São Paulo.
- Do Carmo, D.A., 1998. Taxonomia, Paleocologia e Distribuição Estratigráfica dos Ostracodes da Formação Alagamar (Cretáceo Inferior), Bacia Potiguar, Brasil. Universidade do Rio Grande do Sul.
- Do Carmo, D.A., Coimbra, J.C., Whatley, R.C., Antonietto, L.S., Paiva Citon, R.T., 2013. Taxonomy of Limnic Ostracoda (Crustacea) from the Alagamar Formation, Middle–Upper Aptian, Potiguar Basin, Northeastern Brazil. *Journal of Paleontology* 87, 91–104.
- Do Carmo, D.A., Sanguinetti, Y.T., 1999. Taxonomy and palaeoceanographical significance of the genus *Krithe* (Ostracoda) in the Brazilian margin. *Journal of Micropalaeontology* 18, 111–123.
- Do Carmo, D.A., Sanguinetti, Y.T., Coimbra, J.C., Guimarães, E.M., 1999. Paleocologia dos ostracodes não-marinhos do Cretáceo Inferior da Bacia Potiguar, RN, Brasil, in: 5º Simpósio Sobre o Cretáceo Do Brasil. Serra Negra, pp. 383–391.
- Do Carmo, D.A., Spigolon, A.L.D., Guimarães, E.M., Richter, M., Mendonça Filho, J.G., Xi, D., Caixeta, G.M., Leite, A.M., 2018. Palaeoenvironmental assessment of Early Cretaceous limnic ostracods from the Alagamar Formation, Potiguar Basin, NE Brazil. *Cretaceous Research* 85, 266–279.
- Do Carmo, D.A., Whatley, R.C., Queiroz Neto, J.V., Coimbra, J.C., 2008. On the Validity of Two Lower Cretaceous Non-Marine Ostracode Genera: Biostratigraphic and paleogeographic implications. *Journal of Paleontology* 82, 790–799.
- Dow, W.G., 1977. Kerogen Studies and Geological interpretations. *Journal of Chemical Exploration* 7, 79–99.
- Eglinton, G., Calvin, M., 1967. Chemical Fossils. *Scientific American* 216, 32–43.
- Eglinton, G., Hamilton, R.J., 1963. The distribution of n-alkanes, in: Swain, T. (Ed.), *Chemical Plant Taxonomy*. Academic Press, London, United kingdom, pp. 187–217.
- Eglinton, G., Scott, P.M., Belsky, T., Burligame, A.L., Calvin, M., Cloud, P.E.J., 1964. Hydrocarbons of biological origin from a one-billion year old sediment. Berkeley, CA, USA.
- EIA, 2013. Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources: An Assessment of 137 Shale Formations in 41 Countries Outside the United States, U.S. Energy Information Administration. Washington, D.C., USA. doi:www.eia.gov/analysis/studies/worldshalegas/
- Emrich, K., Ehhalt, D.H., Vogel, J.C., 1970. Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate. *Earth and Planetary Science Letters* 8, 363–371.
- Ensminger, A., Albrecht, P., Ourisson, G., Tissot, B.P., 1977. Evolution of polycyclic alkanes under the effect of burial (Early Toarcian shales, Paris Basin), in: Campos, R., Goni, J. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry*. ENADIMSA, Madrid, pp. 45–52.
- Farquhar, G.D., Ehleringer, J.R., Hubick, K.T., 1989. Carbon isotope discrimination and photosynthesis. *Annual review of plant physiology and plant molecular biology* 40, 503–537.
- Farrimond, P., Fox, P.A., Innes, H.E., Miskin, I.P., Head, I.M., 1998. Bacterial sources of hopanoids in recent sediments: improving our understanding of ancient hopane biomarkers. *Ancient Biomolecules* 2, 147–166.
- Faure, G., Powell, J.L., 1972. *Strontium Isotope Geology*, 1st ed. Springer-Verlag, Berlin, Germany.



- Ficken, K.J., Li, B., Swain, D.L., Eglinton, G., 2000. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry* 31, 745–749.
- Fisher, J.K., Price, G.D., Hart, M.B., Leng, M.J., 2005. Stable isotope analysis of the Cenomanian-Turonian (Late Cretaceous) oceanic anoxic event in the Crimea. *Cretaceous Research* 26, 853–863.
- Fowler, M.G., Abolins, P., Douglas, A.G., 1986. Monocyclic alkanes in Ordovician organic matter. *Organic Geochemistry* 10, 815–823.
- Freeman, K.H., 2001. Isotopic Biogeochemistry of Organic Carbon. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 43, 579–605.
- Freeman, K.H., Hayes, J.M., Trendel, J.-M., Albrecht, P., 1990. Evidence from carbon isotope measurements for diverse origins of sedimentary hydrocarbons. *Journal of Colloid and Interface Science* 343, 254–256.
- Freeman, K.H., Wakeham, S.G., Hayes, J.M., 1994. Predictive isotopic biogeochemistry of lipids from marine anoxic basins. *Organic Geochemistry* 21, 629–644.
- French, K.L., Hallmann, C., Hope, J.M., Schoon, P.L., Zumberge, J.A., Hoshino, Y., Peters, C.A., George, S.C., Love, G.D., Brocks, J.J., Buick, R., Summons, R.E., 2015. Reappraisal of hydrocarbon biomarkers in Archean rocks. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112, 5915–5920.
- Fu, J., Guoying, S., Peng, P., Brassell, S.C., Eglinton, G., Jigang, J., 1986. Peculiarities of salt lake sediments as potential source rocks in China Sandstone f thin. *Organic Geochemistry* 10, 119–126.
- Garlick, G.D., 1966. Oxygen isotope fractionation in igneous rocks. *Earth and Planetary Science Letters* 1, 361–368.
- Gelin, F., Boogers, I., Noordeloos, A.A.M., Sinninghe Damsté, J.S., Hatcher, P.G., Leeuw, J.W., 1996. Novel, resistant microalgal polyethers: An important sink of organic carbon in the marine environment? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 1275–1280.
- Gelin, F., Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J.S., Derenne, S., Largeau, C., Metzger, P., 1994. The similarity of chemical structures of soluble aliphatic polyaldehyde and insoluble algaenan in the green microalga *Botryococcus braunii* race A as revealed by analytical pyrolysis. *Organic Geochemistry* 21, 423–435.
- Goldberg, E.D., 1965. Minor elements in sea water, in: Riley, J.P., Skirrow, G. (Eds.), *Chemical Oceanography*. Academic Press, New York, NY, USA, pp. 162–196.
- Gonçalves, F.T.T., Araújo, C.V., Penteadó, H.L. de B., Gilvan, P.H., Frota, E.S.T. da, Soldan, A.L., 1997. Séries Naturais : Aplicação no Estudo da Geração e Expulsão do Petróleo e no Mapeamento de Oil-Kitchens. *Boletim de Geociências da Petrobrás* 11, 116–131.
- Gray, J., 1965. Extraction techniques, in: Kummel, B., Raup, D. (Eds.), *Handbook of Paleontological Techniques*. W.H. Freeman, San Francisco, pp. 530–587.
- Gröcke, D.R., Hesselbo, S.P., Jenkyns, H.C., 1999. Carbon-isotope composition of Lower Cretaceous fossil wood: ocean-atm chemistry and relation to sea level change. *Geology* 27, 155–158.
- Grötsch, J., Billing, I., Vahrenkamp, V.C., 1998. Carbon-isotope stratigraphy in shallow-water carbonates: Implications for Cretaceous black-shale deposition. *Sedimentology* 45, 623–634.
- Hagemann, R., Nief, G., Roth, E., 1970. Absolute isotopic scale for deuterium analysis of natural waters. Absolute D/H ratio for SMOW. *Tellus* 22, 712–715.
- Halverson, G.P., Dudás, F.Ö., Maloof, A.C., Bowering, S.A., 2007. Evolution of the <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr composition of Neoproterozoic seawater. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 256, 103–129.
- Hart, S.R., Tilton, G.R., 1966. The isotope geochemistry of strontium and lead in Lake Superior sediments and water. *The earth beneath the continents* 10.
- Hayes, J.M., 1983a. Geochemical evidence bearing on the origin of aerobiosis, a speculative hypothesis, in: *Earth's Earliest Biosphere: Its Origin and Evolution*. Princeton University Press, Princeton, NJ, USA, pp. 291–301.
- Hayes, J.M., 1983b. Practice and principles of isotopic measurements in organic geochemistry. *Organic geochemistry of contemporaneous and ancient sediments* 5, e5.
- Hayes, J.M., 1994. Global methanotrophy at Archean-Proterozoic transition, in: Bengtson, S. (Ed.), *Early Life on Earth*, Nobel Symposium 84. Columbia University Press, New York, NY, USA, pp. 220–236.
- Hayes, J.M., 2001. Fractionation of Carbon and Hydrogen Isotopes in Biosynthetic Processes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 43, 225–277.
- Hedberg, H.D., 1968. Significance of high-wax oils with respect to genesis of petroleum. *AAPG Bulletin* 52, 736–750.
- Herrle, J.O., Köbller, P., Friedrich, O., Erlenkeuser, H., Hemleben, C., 2004. High-resolution carbon isotope records of the Aptian to Lower Albian from SE France and the Mazagan Plateau (DSDP Site 545): A stratigraphic tool for paleoceanographic and paleobiologic reconstruction. *Earth and Planetary Science Letters* 218, 149–161.
- Hodell, D.A., Mueller, P.A., McKenzie, J.A., Mead, G.A., 1989. Strontium isotope stratigraphy and



- geochemistry of the late Neogene ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 92, 165–178.
- Hoefs, J., 2009. *Stable Isotope Geochemistry*, 6th ed. Springer-Verlag, Göttingen, Germany. doi:10.1007/978-3-540-70708-0
- Hoering, T.C., 1981. *Monomethyl acyclic hydrocarbons in petroleum and rock extracts*. Washington, D.C., USA.
- Hofer, G., Wagreich, M., Spötl, C., 2018. Carbon, oxygen and strontium isotopes as a tool to decipher marine and non-marine environments: Implications from a case study of cyclic Upper Cretaceous sediments. *Geological Society, London, Special Publications* 382, 123–141.
- Hofmann, H.J., 1976. Precambrian microflora, Belcher Islands, Canada: Significance and systematics. *Journal of Paleontology* 50, 1040–1073.
- Hofmann, H.J., Chen, J., 1981. Carbonaceous megafossils from the Precambrian (1800 Ma) near Jixian, northern China. *Canadian Journal of Earth Sciences* 18, 443–447.
- Holser, W.T., 1997. Geochemical events documented in inorganic carbon isotopes. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 132, 173–182.
- Horita, J., Wesolowski, D.J., 1994. Liquid-vapor fractionation of oxygen and hydrogen isotopes of water from the freezing to the critical temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 3425–3437.
- Howarth, R.J., McArthur, J.M., 1997. Statistics for strontium isotope stratigraphy: A robust LOWESS fit to the marine Sr-isotope curve for 0 to 206 Ma, with look-up table for derivation of numeric age. *Journal of Geology* 105, 441–456.
- Hsieh, M., Philp, R.P., 2001. Ubiquitous occurrence of high molecular weight hydrocarbons in crude oils. *Organic Geochemistry* 32, 955–966.
- Hu, J., Peng, P., Liu, M.Y., Xi, D.P., Song, J.Z., Wan, X., Wang, C., 2015. Seawater incursion events in a cretaceous paleo-lake revealed by specific marine biological markers. *Scientific Reports* 5, 1–6.
- Huang, W.-Y., Meinschein, W.G., 1976. Sterols as source indicators of organic materials in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40, 323–330.
- Huang, W.-Y., Meinschein, W.G., 1979. Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 739–745.
- Huc, A.Y., 1990. Understanding Organic Facies: A Key to Improved Quantitative Petroleum Evaluation of Sedimentary Basins, in: Huc, A.Y. (Ed.), *Deposition of Organic Facies*. AAPG - Studies in Geology, pp. 1–11.
- Hudson, J.D., 1977. Stable isotopes and limestone lithification. *Journal of the Geological Society* 133, 637–660.
- Jahren, A.H., Arens, N.C., Sarmiento, G., Guerrero, J., Amundson, R., 2011. Terrestrial record of methane hydrate dissociation in the Early Cretaceous. *Geology* 29, 159–162.
- Jenkyns, H.C., 1995. Carbon-isotope stratigraphy and paleoceanographic significance of the Lower Cretaceous shallow-water carbonates of Resolution Guyot, Mid-Pacific Mountains, in: Winterer, E.L., Sager, W.W., Firth, J. V., Sinton, J.M. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*. College Station, TX, pp. 99–104.
- Jenkyns, H.C., 1996. Relative sea-level change and carbon isotopes: Data from the Upper Jurassic (Oxfordian) of central and Southern Europe. *Terra Nova* 8, 75–85.
- Jenkyns, H.C., 2010. Geochemistry of oceanic anoxic events. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 11, 1–30.
- Jenkyns, H.C., Clayton, C.J., 1986. Black shales and carbon isotopes in pelagic sediments from the Tethyan Lower Jurassic. *Sedimentology* 33, 87–106.
- Jensen, M.L., Nakai, N., 1962. Sulfur isotope meteorite standards, results and recommendations, in: *Symposium of Biogeochemistry of Sulfur Isotopes* 35.
- Joachimski, M.M., Buggisch, W., 2003. Conodont apatite delta O-18 signatures indicate climatic cooling as a trigger of the Late Devonian mass extinction. *Geology* 31, 384–384.
- Jones, R.W., 1987. Organic Facies, in: *Organic Geochemistry in Oil Exploration*. AAPG, pp. 15–30.
- Junk, G., Svec, H.J., 1958. The absolute abundance of the nitrogen isotopes in the atmosphere and compressed gas from various sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 14, 234–243.
- Kate, M., 1993. Membrane lipids of archaea, in: Kates, M., Kushner, D.J., Matheson, A.T. (Eds.), *The Biochemistry of Archaea (Archaeobacteria)*. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, Holland, pp. 261–295.
- Kenig, F., 2000. C16-C29 homologous series of monomethylalkanes in the pyrolysis products of a Holocene microbial mat. *Organic Geochemistry* 31, 237–241.
- Killops, S.D., Killops, V., 2005. *Introduction to Organic Geochemistry*, 2nd ed. Blackwell Publishing, Oxford, United Kingdom. doi:10.1002/9781118697214
- Killops, S.D., Woolhouse, A.D., Weston, R.J., Cook, R.A., 1994. A Geochemical Appraisal of Oil Generation in the Taranaki Basin, New Zealand. *AAPG Bulletin* 78, 1560–1585.



- Koga, Y., Nishihara, M., Morii, H., Akagawa-Matsushita, M., 1993. Ether polar lipids of methanogenic bacteria: structures, comparative aspects, and biosyntheses. *Microbiological reviews* 57, 164–182.
- Kohn, M.J., Valley, J.W., 1998a. Oxygen isotope geochemistry of the amphiboles: isotope effects of cation substitutions in minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 1947–1958.
- Kohn, M.J., Valley, J.W., 1998b. Effects of cation substitutions in garnet and pyroxene on equilibrium oxygen isotope fractionations. *Journal of Metamorphic Geology* 16, 625–639.
- Kolaczowska, E., Slougui, N.-E., Watt, D.S., Maruca, R.E., Moldowan, J.M., 1990. Thermodynamic stability of various alkylated, dealkylated and rearranged 17 $\alpha$ - and 17 $\beta$ -hopane isomers using molecular mechanics calculations. *Organic Geochemistry* 16, 1033–1038.
- Köster, J., Volkman, J.K., Rullkötter, J., Scholz-Böttcher, B.M., Rethmeier, J., Fischer, U., 1999. Mono-, di- and trimethyl-branched alkanes in cultures of the filamentous cyanobacterium *Calothrix scopulorum*. *Organic Geochemistry* 30, 1367–1379.
- Koutsoukos, E.A.M., Mello, M.R., Azambuja Filho, N.C., Hart, M.B., Maxwell, J.R., 1991. The Upper Aptian-Albian Succession of the Sergipe Basin, Brazil: An Integrated Paleoenvironmental Assessment. *AAPG Bulletin* 75, 479–498.
- Kuhnt, W., Holbourn, A., Moullade, M., 2011. Transient global cooling at the onset of early Aptian oceanic anoxic event (OAE) 1a. *Geology* 39, 323–326.
- Larson, R.L., Erba, E., 1999. Onset of the mid-Cretaceous greenhouse in the Barremian-Aptian: Igneous events and the biological, sedimentary, and geochemical responses. *Paleoceanography* 14, 663–678.
- Laws, E.A., Bidigare, R.R., Popp, B.N., 1997. Effect of growth rate and CO<sub>2</sub> concentration on carbon isotopic fractionation by the marine diatom *Phaeodactylum tricornutum*. *Limnology and Oceanography* 42, 1552–1560.
- Laws, E.A., Popp, B.N., Bidigare, R.R., Kennicutt, M.C., Macko, S.A., 1995. Dependence of phytoplankton carbon isotopic composition on growth rate and [CO<sub>2</sub>]<sub>aq</sub>: Theoretical considerations and experimental results. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1131–1138.
- Leeuw, J.W., Baas, M., 1986. Early-stage diagenesis of steroids, in: Johns, R.B. (Ed.), *Biological Markers in the Sedimentary Record*. Elsevier Ltd., Amsterdam, Holland, pp. 101–123.
- Lijmbach, G.W.M., 1975. On the origin of petroleum, in: *Proceedings of the 9th World Petroleum Congress*. World Petroleum Congress, Tokyo, pp. 357–369.
- Lima, M.O., 1987. *Evolução tectono-sedimentar da Formação Alagamar na área do Alto de Macau e Graben de Guamaré, Bacia Potiguar, RN*. Universidade Federal de Ouro Preto.
- Lima Neto, F.F., 1989. *Carta estratigráfica da Bacia Potiguar*. Natal, Brazil.
- Liu, D., Fu, J., Jianzhong, Q., Xihui, S., 1985. The discovery of liptobiolites in Suqia region - on the determination of coal-generating oil and their prospects. *Geochimica Guoyan* 4, 313–322.
- Love, G.D., Grosjean, E., Stalvies, C., Fike, D.A., Grotzinger, J.P., Bradley, A.S., Kelly, A.E., Bhatia, M., Meredith, W., Snape, C.E., Bowring, S.A., Condon, D.J., Summons, R.E., 2009. Fossil steroids record the appearance of *Demospongiae* during the Cryogenian period. *Nature* 457, 718–722.
- Lowenstam, H.A., 1964. Sr/Ca ratio of skeletal aragonites from the recent marine biota at Palau and from fossil gastropods, in: Craig, H., Miller, S.L., Wasserburg, G.J. (Eds.), *Isotopic and Cosmic Chemistry*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, Holland, pp. 114–132.
- Lowenstam, H.A., Epstein, S., 1954. Paleotemperatures of the post-Aptian cretaceous as determined by the oxygen isotope method. *The Journal of Geology* 62, 249–254.
- Mackenzie, A.S., 1984. Applications of biological markers in petroleum geochemistry, in: Brooks, J., Welte, D.H. (Eds.), *Advances in Petroleum Geochemistry*. Academic Press, London, pp. 115–214.
- Madhavaraju, J., Lee, Y. IL, González-León, C.M., 2013. Diagenetic significance of carbon, oxygen and strontium isotopic compositions in the Aptian-Albian Mural Formation in Cerro Pimas area, northern Sonora, Mexico. *Journal of Iberian Geology* 39, 73–88.
- Madhavaraju, J., Sial, A.N., Rakhinath, R., Ramasamy, S., Lee, Y. IL, Ramachandran, A., 2014. Carbon, oxygen and strontium isotopic signatures in Maastrichtian-Danian limestones of the Cauvery Basin, South India. *Geosciences Journal* 19, 237–256.
- Magoon, L.B., Dow, W.G., 2000. Mapping the Petroleum System--An Investigative Technique to Explore the Hydrocarbon Fluid System, in: Mello, M.R., Katz, B.J. (Eds.), *AAPG Memoirs 73: Petroleum Systems of South Atlantic Margins*. AAPG, pp. 53–68.
- Maliva, R.G., Dickson, J.A.D., 1997. Ulster White Limestone Formation (Upper Cretaceous) of Northern Ireland: effects of basalt loading on chalk diagenesis. *Sedimentology* 44, 105–112.
- Marshall, J.D., 1992. Climatic and oceanographic isotopic signals from the carbonate rock record and their preservation. *Geological Magazine* 129, 143–160.
- Matos, R.M.D., 2012. The northeast Brazilian rift system. *Tectonics* 11, 766–791.



- McArthur, J.M., Howarth, R.J., Bailey, T.R., 2001. Strontium isotope stratigraphy: LOWESS version 3: Best fit to the marine Sr-isotope curve for 0-509 Ma and accompanying look-up table for deriving numerical age. *Journal of Geology* 109, 155–170.
- McArthur, J.M., Sahami, A.R., Thirlwall, M., Hamilton, P.J., Osborn, A.O., 1990. Dating phosphogenesis with strontium isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 1343–1351.
- McCaffrey, M.A., Moldowan, J.M., Lipton, P.A., Summons, R.E., Peters, K.E., Jeganathan, A., Watt, D.S., 1994. Paleoenvironmental implications of novel C30 steranes in Precambrian to Cenozoic Age petroleum and bitumen. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 529–532.
- McCrea, J.M., 1950. On the Isotopic Chemistry of Carbonates and a Paleotemperature Scale. *The Journal of Chemical Physics* 18, 849–857.
- McKinney, D.E., Bortiatynski, J.M., Carson, D.M., Clifford, D.J., Leeuw, J.W., Hatcher, P.G., 1996. Tetramethylammonium hydroxide (TMAH) thermochemolysis of the aliphatic biopolymer cutan: Insights into the chemical structure. *Organic Geochemistry* 24, 641–650.
- McKirdy, D.M., Aldrige, A.K., Ypma, P.J.M., 1981. A geochemical comparison of some crude oils from pre-ordovician carbonate rocks. *Advances in Organic Geochemistry* 99–107.
- McKirdy, D.M., Cox, R.E., Volkman, J.K., Howell, V.J., 1986. Botryococcane in a new class of Australian non-marine crude oils. *Nature* 320, 57–59.
- Méhay, S., Keller, C.E., Bernasconi, S.M., Weissert, H.J., Erba, E., Bottini, C., Hochuli, P.A., 2009. A volcanic CO<sub>2</sub> pulse triggered the Cretaceous oceanic Anoxic event 1a and a biocalcification crisis. *Geology* 37, 819–822.
- Melander, L.C.S., Saunders, W.H., 1980. Reaction rates of isotopic molecules. John Wiley & Sons, New York, NY, USA.
- Mello, M.R., Gaglianone, P.C., Brassell, S.C., Maxwell, J.R., 1988a. Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils. *Marine and Petroleum Geology* 5, 205–223.
- Mello, M.R., Koutsoukos, E.A.M., Santos Neto, E.V., Silva Telles, J.A., 1993. Geochemical and Microfossil characterization of lacustrine and marine hypersaline Environments from Brazilian sedimentary basins, in: *Source Rocks in a Sequence Stratigraphic Framework*. AAPG - Studies in Geology, pp. 17–34.
- Mello, M.R., Maxwell, J.R., 1991. Organic Geochemical and Biological Marker Characterization of Source Rocks and Oils Derived from Lacustrine Environments in the Brazilian Continental Margin, in: *M 50: Lacustrine Basin Exploration: Case Studies and Modern Analogs*. pp. 77–97.
- Mello, M.R., Telnaes, N., Gaglianone, P.C., Chicarelli, M.I., Brassell, S.C., Maxwell, J.R., 1988b. Organic geochemical characterisation of depositional palaeoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins. *Advances in Organic Geochemistry* 13, 31–45.
- Mendonça Filho, J.G., Menezes, T.R., Mendonça, J.D.O., Oliveira, A.D., Silva, T.F., Rondon, N.F., Silva, F.S., 2012. Organic facies: palynofacies and organic geochemistry approaches, in: Panagiotaras, D. (Ed.), *Geochemistry - Earth's System Processes*. In Tech, pp. 211–248.
- Menegatti, A.P., Weissert, H.J., Brown, R.S., Tyson, R. V., Farrimond, P., Strasser, A., Caron, M., 1998. High-resolution δ<sup>13</sup>C stratigraphy through the early Aptian “Livell Selli” of the Alpine Tethys. *Paleoceanography* 13, 530–545.
- Menezes, T.R., Mendonça Filho, J.G., Araújo, C.V., Souza, I.V.A.F., Mendonça, J. de O., 2008. Fácies orgânica : conceitos , métodos e estudos de casos na indústria do petróleo. *Revista Brasileira de Geociências* 38, 80–96.
- Metzger, P., Largeau, C., Casadevall, E., 1991. Lipids and Macromolecular Lipids of the Chemical Structure and Biosynthesis . Geochemical and Biotechnological Importance, in: Herz, W., Kirby, G.W., Steglich, W., Tamm, C. (Eds.), *Fortschritte Der Chemie Organischer Naturstoffe / Progress in the Chemistry of Organic Natural Products*. Springer Vienna, Vienna, pp. 1–70.
- Miall, A.D., 1999. *Principles of Sedimentary Basin Analysis*, 3rd ed. Springer-Verlag, Berlin, Germany.
- Miller, K.G., Feigenson, M.D., Kent, D. V., Olsson, R.K., 1988. Upper Eocene to Oligocene isotope (87Sr/86Sr, δ<sup>18</sup>O, δ<sup>13</sup>C) standard section, Deep Sea Drilling Project Site 522. *Paleoceanography* 3, 223–233.
- Moldowan, J.M., 1984. C30-steranes, novel markers for marine petroleums and sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 2767–2768.
- Moldowan, J.M., Fago, F.J., 1986. Structure and significance of a novel rearranged monoaromatic steroid hydrocarbon in petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 343–351.
- Moldowan, J.M., Fago, F.J., Lee, C.Y., Jacobson, S.R., Watt, D.S., Slougui, N.-E., Jeganathan, A., Young, D.C., 1990. Sedimentary 24-n-Propylcholestanes, Molecular Fossils Diagnostic of Marine Algae. *Science* 247, 309–312.



- Moldowan, J.M., Seifert, W.K., Gallegos, E.J., 1985. Relationship Between Petroleum Composition and Depositional Environment of Petroleum Source Rocks. *AAPG Bulletin* 69, 1255–1268.
- Moldowan, J.M., Sundararaman, P., Schoell, M., 1986. Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of SW-Germany. *Organic Geochemistry* 10, 915–926.
- Monson, K.D., Hayes, J.M., 1982. Carbon isotopic fractionation in the biosynthesis of bacterial fatty acids. Ozonolysis of unsaturated fatty acids as a means of determining the intramolecular distribution of carbon isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 139–149.
- Moore, C.H., 2001. Carbonate Reservoirs - Porosity evolution and diagenesis in a sequence stratigraphic framework, 1st ed, *Developments in Sedimentology* 55. Elsevier B.V., Amsterdam, The Netherlands.
- Moreira, C.A. de A., 1987. Análise estratigráfica das Formações Alagamar (pós-CPT) e Açú (parte inferior) na região de Açú-Ubarana: a transição Aptiano (não marinho) - Albiano (marinho), na bacia Potiguar. Universidade Federal de Ouro Preto.
- Mutterlose, J., Bottini, C., 2013. Early Cretaceous chalks from the North Sea giving evidence for global change. *Nature Communications* 4, 4.
- Mutterlose, J., Pauly, S., Steuber, T., 2009. Temperature controlled deposition of early Cretaceous (Barremian – early Aptian) black shales in an epicontinental sea. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 273, 330–345.
- Nier, A.O., 1950. A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon, and potassium. *Physical Review* 77, 789–793.
- Nip, M., Tegelaar, E.W., Brinkhuis, H., Leeuw, J.W., Schenck, P.A., Holloway, P.J., 1986a. Analysis of modern and fossil plant cuticles by Curie point pyrolysis gas-chromatography and Curie point pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry: recognition of a new, highly aliphatic and resistant biopolymer. *Organic geochemistry* 10, 769–778.
- Nip, M., Tegelaar, E.W., Leeuw, J.W., Schenck, P.A., Holloway, P.J., 1986b. A new non-saponifiable highly aliphatic and resistant biopolymer in plant cuticles - Evidence from pyrolysis and <sup>13</sup>C-NMR analysis of present-day and fossil plants. *Naturwissenschaften* 73, 579–585.
- Nockolds, S.R., Allen, R., 1953. The geochemistry of some igneous rock series. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 4, 105–142.
- O’Leary, M.H., 1981. Carbon isotope fractionation in plants. *Phytochemistry* 20, 553–567.
- O’Neil, J.R., Truesdell, A.H., 1991. Liquid-vapor fractionation of oxygen and hydrogen isotopes of water from the freezing to the critical temperature. *Stable Isotope Geochemistry: A Tribute to Samuel Epstein* 3, 17–25.
- Odum, H.T., 1957. Biogeochemical deposition of strontium. *Inst. Marine Sci.* 4, 38–114.
- Ojeda, H.A.O., 1982. Structural Framework, Stratigraphy, and Evolution of Brazilian Marginal Basins. *AAPG Bulletin* 66, 732–749.
- Oliveira, A.I., Leonardos, D.H., 1943. *Geologia do Brasil*, 2nd ed. SIA, Rio de Janeiro, Brasil.
- Ouirsson, G., 1994. Biomarkers in the Proterozoic record, in: Bengtson, S. (Ed.), *Early Life on Earth: Nobel Symposium*, No. 84. Columbia University Press, New York, NY, USA, pp. 259–269.
- Ouirsson, G., Albrecht, P., 1992. Hopanoids. 1. Geohopanoids: the most abundant natural products on Earth? *Accounts of chemical research* 25, 398–402.
- Park, R., Epstein, S., 1960. Carbon isotope fractionation during photosynthesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 21, 110–126.
- Penteado, H.L. de B., 1995. Caracterização por geoquímica orgânica das Camadas Ponta do Tubarão na porção noroeste da Bacia Potiguar. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Penteado, H.L. de B., Behar, F., 2000. Geochemical characterization and compositional evolution of the Gomo Member source rocks in the Recôncavo Basin (Brazil), in: Mello, M.R., Katz, B.J. (Eds.), *AAPG Memoirs* 73: Petroleum Systems of South Atlantic Margins. AAPG, pp. 179–194.
- Penteado, H.L. de B., Trindade, L.A.F., 2004. The Role of Petroleum Geochemistry for the Evaluation of Petroleum Systems in Deepwater, in: *AAPG International Conference*. AAPG, Cancun - Mexico.
- Pessoa Neto, O. da C., Soares, U.M., Silva, J.G.F., Roesner, E.H., Florencio, C.P., Souza, C.A., 2007. Bacia Potiguar. *Boletim Geociencias da PETROBRAS* 15, 357–369.
- Peterman, Z.E., Hedge, C.E., Tourtelot, H.A., 1970. Isotopic composition of strontium in sea water throughout Phanerozoic time. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 34, 105–120.
- Peters, K.E., Fraser, T.H., Amris, W., Rustanto, B., Hermanto, E., 1999. Geochemistry of crude oils from eastern indonesia. *AAPG Bulletin* 83, 1927–1942.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M., 1991. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. *Organic Geochemistry* 17, 47–61.



- Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M., 2005. The Biomarker Guide. Vol 2: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History, 2nd ed. Cambridge University Press.  
doi:10.1073/pnas.0703993104
- Picha, F.J., Peters, K.E., 1998. Biomarker oil-to-source rock correlation in the Western Carpathians and their foreland, Czech Republic. *Petroleum Geoscience* 4, 289–302.
- Piretti, M.V., Pagliuca, G., Boni, L., Pistocchi, R., Diamante, M., Gazzotti, T., 1997. Investigation of 4-methyl sterols from cultured dinoflagellate algal strains. *Journal of Phycology* 33, 61–67.
- Polevaya, N.I., Titov, N.E., Belyaer, V.S., Sprintsson, V.D., 1958. Application of the calcium method in the absolute age determination of sylvites. *Geochemistry* 8, 897–906.
- Ponte, F.C., Asmus, H.E., 1978. Geological framework of the Brazilian Continental Margin. *International Journal of Earth Sciences* 67, 201–235.
- Popp, B.N., Laws, E.A., Bidigare, R.R., Dore, J.E., Hanson, K.L., Wakeham, S.G., 1998. Effect of Phytoplankton Cell Geometry on Carbon Isotopic Fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 69–77.
- Powell, T.G., McKirdy, D.M., 1973. Relationship between ratio of pristane to phytane, crude oil composition and geological environment in Australia. *Nature Physical Science* 243, 37–39.
- Price, G.D., Dashwood, B., Taylor, G.K., Kalin, R.M., Ogle, N., 2008. Carbon isotope and magnetostratigraphy of the Cretaceous (Barremian - Aptian) Pabellón Formation, Chañarcillo Basin, Chile. *Cretaceous Research* 29, 183–191.
- Prinzhofer, A., Santos Neto, E.V., Battani, A., 2010. Coupled use of carbon isotopes and noble gas isotopes in the Potiguar basin (Brazil): Fluids migration and mantle influence. *Marine and Petroleum Geology* 27, 1273–1284.
- Radke, M., 1987. Organic geochemistry of aromatic hydrocarbons, in: Brooks, J.D., Welte, D.H. (Eds.), *Advance in Petroleum Geochemistry*. Academic Press, New York, NY, pp. 141–207.
- Radke, M., 1988. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils. *Marine and Petroleum Geology* 5, 224–236.
- Radke, M., Leythaeuser, D., Teichmüller, M., 1984. Relationship between rank and composition of aromatic hydrocarbons for coals of different origins. *Organic Geochemistry* 6, 423–430.
- Radke, M., Welte, D.H., 1983. The methylphenanthrene index (MPI). A maturity parameter based on aromatic hydrocarbons, in: Bjorøy, M. (Ed.), *Advances in Organic Geochemistry*. John Wiley & Sons, New York, NY, pp. 504–512.
- Radke, M., Welte, D.H., Willsch, H., 1982. Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 1–10.
- Radke, M., Welte, D.H., Willsch, H., 1986. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type. *Organic Geochemistry* 10, 51–63.
- Redecker, D., Kodner, R., Graham, L.E., 2000. Glomalean Fungi from the Ordovician. *Science* 289, 1920–1921.
- Regali, M. da S.P., 1986. Paleoambientes do Cretáceo em bacias do norte e nordeste do Brasil, in: *Anais Do XXXIV Congresso Brasileiro de Geologia*. Goiânia, pp. 122–130.
- Regali, M. da S.P., Gonzaga, S.M., 1982. Palinocronoestratigrafia da Bacia Potiguar.
- Regali, M. da S.P., Gonzaga, S.M., 1985. Palinoestratigrafia da bacia Potiguar - Rio Grande do Norte, Brasil, *Coletânea de Trabalhos Paleontológicos, Série Geologia N°27, Seção Paleontologia e Estratigrafia N°2*. Brasília.
- Regali, M. da S.P., Viana, C.F., 1989. Sedimentos do Neojurássico-Eocretáceo do Brasil: Idade e Correlação com a Escala Internacional. Rio de Janeiro.
- Robinson, N., Eglinton, G., Brassell, S.C., Cranwell, P.A., 1984. Dinoflagellate origin for sedimentary 4 $\alpha$ -methylsteroids and 5 $\alpha$ (H)-stanols. *Nature* 308, 439–442.
- Rodrigues, R., 1983. Utilização de marcadores biológicos na correlação dos oleos da Bacia do Ceara e parte emersa da Bacia Potiguar. *Boletim Tecnico da Petrobras* 26, 163–179.
- Rodrigues, R.S., Castro, D.L., Reis, J.A.J., 2014. Characterization of the Potiguar Rift Structure Based on Euler Deconvolution. *Revista Brasileira de Geofísica* 32, 109–121.
- Rohmer, M., Bissert, P., Neunlist, S., 1992. The hopanoids, prokaryotic triterpenoids and precursors of ubiquitous molecular fossils, in: Moldowan, J.M., Albrecht, P., Philp, R.P. (Eds.), *Biomarkers in Sediments and Petroleum*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, USA, pp. 1–17.
- Rohmer, M., Bouvier-Nave, P., Ourisson, G., 1984. Distribution of hopanoid triterpenes in prokaryotes. *Journal of General Microbiology* 130, 1137–1150.
- Romanek, C.S., Grossman, E.L., Morse, J.W., 1992. Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite - Effect of temperature and precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 419–430.



- Rosman, K.J.R., Taylor, P.D.P., 1998. Isotopic Compositions of the Elements 1997. *Pure & Appl. Chem.* 70, 217–235.
- Rubinson, M., Clayton, R.N., 1969. Carbon-13 fractionation between aragonite and calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 33, 997–1002.
- Rubinstein, I., Strausz, O.P., 1979. Geochemistry of the thiourea adduct fraction from an Alberta petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1387–1392.
- Rudkiewicz, J.-L., Penteado, H.L. de B., Vear, A., Vandenbroucke, M., Brigaud, F., Wendebourg, J., Duppenbecker, S., 2000. Integrated Basin Modeling Helps to Decipher Petroleum Systems, in: Mello, M.R., Katz, B.J. (Eds.), *AAPG Memoirs 73: Petroleum Systems of South Atlantic Margins*. pp. 27–40.
- Rullkötter, J., Spiro, B., Nissenbaum, A., 1985. Biological marker characteristics of oils and asphalts from carbonate source rocks in a rapidly subsiding graben, Dead Sea, Israel. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 1357–1370.
- Sabato Ceraldi, T., Green, D., 2016. Evolution of the South Atlantic lacustrine deposits in response to Early Cretaceous rifting, subsidence and lake hydrology. *Geological Society of London, Special publications* 438, 77–98.
- Sackett, W.M., 1978. Carbon and hydrogen isotope effects during thermo-catalytic production of hydrocarbons in laboratory simulation experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 571–580.
- Sackett, W.M., 1989. Stable Carbon Isotope studies on Organic Matter in the Marine Environment, in: Fritz, P., Fontes, J.C. (Eds.), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry - The Marine Environment*, A. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, pp. 139–167.
- Sampaio, A. V., Schaller, H., 1968. Introdução à estratigrafia cretácea da bacia Potiguar. *Boletim Técnico da Petrobrás* 11, 19–44.
- Santos Neto, E.V., 1996. Isotopic characterization of the Cretaceous lacustrine and marine-evaporitic sequences and related oils from the Potiguar basin, northeastern Brazil. *Indiana University*.
- Santos Neto, E.V., 2000. Reconstruction of paleoenvironments using carbon stable isotopes of specific compounds. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 72, 606–607.
- Santos Neto, E.V., Hayes, J.M., 1999. Use of Hydrogen and Carbon Stable Isotopes Characterizing Oils from the Potiguar Basin (Onshore), Northeastern Brazil. *AAPG Bulletin* 83, 496–518.
- Santos Neto, E.V., Hayes, J.M., Takaki, T., 1998. Isotopic biogeochemistry of the Neocomian lacustrine and Upper Aptian marine-evaporitic sediments of the Potiguar Basin, Northeastern Brazil. *Organic Geochemistry* 28, 361–381.
- Santos Neto, E.V., Hayes, J.M., Takaki, T., 1999. Caracterização do paleoclima através das concentrações de deutério em hidrocarbonetos saturados da Formação Alagamar, Bacia Potiguar, Brasil, in: *Simpósio Sobre o Cretáceo Do Brasil and 5th Simpósio Sobre El Cretácico de América Del Sur*. Serra Negra, pp. 287–293.
- Santos Neto, E.V., Mello, M.R., Rodrigues, R., 1990. Caracterização geoquímica dos óleos da Bacia Potiguar, in: *Anais Do XXXVI Congresso Brasileiro de Geologia*. Natal, pp. 974–985.
- Santos, R.C.R., Rodrigues, R., 1986. Bacia Potiguar: Implicações paleoambientais dos dados de geoquímica orgânica, in: *Anais Do XXXIV Congresso Brasileiro de Geologia*. Goiânia, pp. 2805–2807.
- Sarmiento, J.L., Gruber, N., 2002. Sinks for Anthropogenic Carbon. *Physics Today* 55, 30–36.
- Scalan, R.S., Smith, J.E., 1970. An improved measure of the odd-even predominance in the normal alkanes of sediment extracts and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 34, 611–620.
- Schaller, H., 1969. Revisão estratigráfica da bacia de Sergipe/Alagoas. *Boletim Técnico da PETROBRÁS* 12, 21–86.
- Scheele, N., Hoefs, J., 1992. Carbon isotope fractionation between calcite, graphite and CO<sub>2</sub>: an experimental study. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 112, 35–45.
- Schlanger, S.O., Jenkyns, H.C., 1976a. Cretaceous anoxic events- causes and consequences. *Geologie en Mijnbouw*.
- Schlanger, S.O., Jenkyns, H.C., 1976b. Cretaceous Oceanic Anoxic Events: Causes and Consequences. *Geologie en Mijnbouw* 55, 179–184.
- Schoell, M., 1983. Genetic characterization of natural gases. *AAPG Bulletin* 12, 2225–2238.
- Scholle, P.A., Arthur, M.A., 1980. Carbon isotopic fluctuations in pelagic limestones: Potential stratigraphic and petroleum exploration tool. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 64, 67–87.
- Scotese, C.R., Wright, N.M., 2018. PALEOMAP Paleodigital Elevation Models (PaleoDEMS) for the Phanerozoic 1–26.
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M., 1978. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, 77–95.
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M., 1986. Use of biological markers in petroleum exploration. *Methods in Geochemistry and Geophysics*.





- Seiter, K., Hensen, C., Schröter, J., Zabel, M., 2004. Organic carbon content in surface sediments - Defining regional provinces. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 51, 2001–2026.
- Shanmugan, G., 1985. Significance of Coniferous Rain Forests and Related Organic Matter in Generating Commercial Quantities of Oil, Gippsland Basin, Australia. *AAPG Bulletin* 69, 1241–1254.
- Sharma, T., Clayton, R.N., 1965. Measurement of 18O/16O ratios of total oxygen of carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 29, 1347–1353.
- Shen, Y., Buick, R., Canfield, D.E., 2001. Isotopic evidence for microbial sulphate reduction in the early Archaean era. *Nature* 410, 77–81.
- Sieskind, O., Joly, G., Albrecht, P., 1979. Simulation of the geochemical transformations of sterols: superacid effect of clay minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1675–1679.
- Simoneit, B.R.T., 2004. Biomarkers (molecular fossils) as geochemical indicators of life. *Advances in Space Research* 33, 1255–1261.
- Simoneit, B.R.T., Summons, R.E., Jahnke, L.L., 1998. Biomarkers As Tracers for Life on Early Earth and Mars. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 28, 475–483.
- Sinninghe Damsté, J.S., Kenig, F., Koopmans, M.P., Koster, J., Schouten, S., Hayes, J.M., Leeuw, J.W., 1995. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1895–1900.
- Sinninghe Damsté, J.S., Koopmans, M.P., 1997. The fate of carotenoids in sediments : An overview. *Pure & Appl. Chem.* 69, 2067–2074.
- Sopper, R.H., 1913. Geologia e suprimento d'água subterrânea no Rio Grande do Norte e Paraíba, in: *Boletim Inspeção Federal de Obras Contra as Secas. IFOCS, Rio de Janeiro*, pp. 1–59.
- Souto Filho, J.D., Correa, A.C.F., Santos Neto, E.V., Trindade, L.A.F., 2000. Alagamar-Acu petroleum system, onshore Potiguar basin, Brazil: a numerical approach for secondary migration. *Petroleum systems of South Atlantic margins: AAPG Memoir* 73 151–158.
- Souza, S.M., 1982. Atualização da litoestratigrafia da Bacia Potiguar, in: *Anais Do XXXII Congresso Brasileiro de Geologia, Salvador, Bahia*. pp. 2392–2406.
- Spigolon, A.L.D., 2003. Palinofácies e faciologia orgânica da Formação Alagamar (Aptiano da bacia Potiguar, Brasil): paleoambiente e maturação térmica. Universidade de Brasília. doi:10.13140/RG.2.1.1432.2320
- Spigolon, A.L.D., Mendonça Filho, J.G., Do Carmo, D.A., 2002. Análise palinofaciológica aplicada à caracterização paleoambiental da Formação Alagamar (Alto de Macau), bacia Potiguar, NE-Brasil, in: *Simpósio Sobre o Cretáceo Do Brasil and 6th Simpósio Sobre El Cretácico de América Del Sur. São Pedro*, pp. 49–54.
- Stahl, W.J., 1977. Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration. *Chemical Geology* 20, 121–149.
- Staplin, F.L., Pocock, S.J., Jansonius, J., Oliphant, E.M., 2014. Palynological techniques for sediments. *Micropaleontology* 6, 329–331.
- Stern, M.J., Spindel, W., Monse, E.U., 1968. Temperature Dependences of Isotope Effects. *The Journal of Chemical Physics* 48, 2908–2919.
- Summons, R.E., Jahnke, L.L., 1992. Hopanes and hopanes methylated in ring-A: correlation of the hopanoids from extant methylotrophic bacteria with their fossil analogues, in: Moldowan, M.J., Albrecht, P., Philp, R.P. (Eds.), *Biomarkers in Sediments and Petroleum*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, USA, pp. 182–200.
- Summons, R.E., Powell, T.G., Boreham, C.J., 1988. Petroleum geology and geochemistry of the Middle Proterozoic McArthur Basin, Northern Australia: III. Composition of extractable hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 1747–1763.
- Summons, R.E., Volkman, J.K., Boreham, C.J., 1987. Dinosterane and other steroidal hydrocarbons of dinoflagellate origin in sediments and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51, 3075–3082.
- Summons, R.E., Walter, M.R., 1990. Molecular fossils and microfossils of prokaryotes and protists from Proterozoic sediments. *American Journal of Science* 290-A, 212–244.
- Suzuki, K.-I., Saito, K., Kawaguchi, A., Okuda, S., Komagata, K., 1981. Occurrence of  $\omega$ -ciclohexyl fatty acids in *Curtobacterium pusillum* strains. *Journal of General and Applied Microbiology* 27, 261–266.
- Taube, H., 1954. Use of oxygen isotope effects in study of hydration of ions. *The Journal of Physical Chemistry* 58, 523–3654.
- Tegelaar, E.W., Hollman, G., Van der Vegt, P., Leeuw, J.W., Holloway, P.J., 1995. Chemical characterization of the periderm tissue of some angiosperm species: recognition of an insoluble, non-hydrolyzable, aliphatic biomacromolecule (Suberan). *Organic Geochemistry* 23, 239–251.
- Tegelaar, E.W., Leeuw, J.W., Derenne, S., Largeau, C., 1989. A reappraisal of kerogen formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 3103–3106.



- Tejada, M.L.G., Suzuki, K., Kuroda, J., Coccioni, R., Mahoney, J.J., Ohkouchi, N., Sakamoto, T., Tatsumi, Y., 2009. Ontong Java Plateau eruption as a trigger for the early Aptian oceanic anoxic event. *Geology* 37, 855–858.
- ten Haven, H.L., De Leeuw, J.W., Rullkötter, J., Sinninghe Damsté, J.S., 1987. Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator. *Nature* 330, 641–643.
- ten Haven, H.L., Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J.S., Schenck, P.A., Palmer, S.E., Zumberge, J.E., 1988. Application of biological markers in the recognition of palaeohypersaline environments. *Lacustrine Petroleum Source Rocks*.
- ten Haven, H.L., Rohmer, M., Rullkötter, J., Bisseret, P., 1989. Tetrahymanol, the most likely precursor of gammacerane, occurs ubiquitously in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 3073–3079.
- Thiel, V., Blumenberg, M., Pape, T., Seifert, R., Michaelis, W., 2003. Unexpected occurrence of hopanoids at gas seeps in the Black Sea. *Organic Geochemistry* 34, 81–87.
- Thomas, D.J., Zachos, J.C., Bralower, T.J., Thomas, E., Bohaty, S., 2002. Warming the fuel for the fire: Evidence for the thermal dissociation of methane hydrate during the Paleocene-Eocene thermal maximum. *Geology* 30, 1067–1070.
- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*, 2<sup>o</sup> Edition. ed, Second Revised and Enlarged Edition. Springer-Verlag, Berlin. doi:10.1029/EO066i037p00643
- Tong, X., Hu, J., Xi, D., Zhu, M., Song, J., Peng, P., 2018. Organic Geochemistry Depositional environment of the Late Santonian lacustrine source rocks in the Songliao Basin (NE China): Implications from organic geochemical analyses. *Organic Geochemistry* 124, 215–227.
- Treibs, A., 1936. Chlorophyll- und Haminderivate in organischen Mineralstoffen. *Angewandte Chemie* 49, 682–686.
- Tribovillard, N., Hatem, E., Averbuch, O., Barbecot, F., Bout-Roumzeilles, V., Trentesaux, A., 2015. Iron availability as a dominant control on the primary composition and diagenetic overprint of organic-matter-rich rocks. *Chemical Geology* 401, 67–82.
- Trindade, L.A.F., Brassell, S.C., 1992. Geochemical assessment of petroleum migration phenomena on a regional scale: case studies from Brazilian marginal basins. *Organic Geochemistry* 19, 13–27.
- Trindade, L.A.F., Brassell, S.C., Santos Neto, E.V., 1992. Petroleum Migration and Mixing in the Potiguar Basin, Brazil. *AAPG Bulletin* 76, 1903–1924.
- Tucker, M.E., 1988. *Techniques in sedimentology*, 1st ed. Blackwell Scientific Publications, Boston.
- Turekian, K.K., 1964. The marine geochemistry of strontium. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 28, 1479–1496.
- Turner, J. V., 1982. Kinetic fractionation of carbon-13 during calcium carbonate precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 1183–1191.
- Tyson, R. V., 1995. *Sedimentary Organic Matter - Organic facies and palynofacies*, 1st ed. Springer-Science + Business Media, Devon. doi:10.1007/978-94-011-0739-6
- Tyson, R. V., Pearson, T.H., 1991. Modern and ancient continental shelf anoxia: an overview. *Geological Society Special Publications* 1–24.
- Uesugui, N., 1979. Palinologia: Técnicas de tratamento de Amostras. *Boletim Técnico da Petrobras* 22, 229–240.
- Vahrenkamp, V.C., 1996. Carbon Isotope Stratigraphy of the Upper Kharaib and Shuaiba Formations: Implications for the Early Cretaceous Evolution of the Arabian Gulf Region. *AAPG Bulletin* 80, 647–662.
- Valley, J.W., O'Neil, J.R., 1981. <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C exchange between calcite and graphite: A possible thermometer in Grenville marbles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 411–419.
- Van Kaam-Peters, H.M.E., Koster, J., Van der Gaast, S.J., Dekker, M., Leeuw, J.W., Sinninghe Damsté, J.S., 1998. The effect of clay minerals on diasterane/sterane ratios. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 2923–2929.
- Van Krevelen, D.W., 1950. Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal. *Fuel* 29, 269–284.
- Van Krevelen, D.W., 1984. Organic geochemistry-old and new. *Organic Geochemistry* 6, 1–10.
- Vasconcelos, E.P., 1995. O evento CPT (Camadas Ponta de Tubarão) Aptiano da bacia Potiguar. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Visher, G.S., 1965. Use of Vertical Profile in Environmental Reconstruction. *AAPG Bulletin* 49, 41–61.
- Viviers, M.C., Regali, M. da S.P., 1987. Estudo paleoambiental preliminar do Cretáceo da Bacia Potiguar. *Revista Brasileira de Geociências* 17, 123–130.
- Vogel, J.C., Grootes, P.M., Mook, W.G., 1970. Isotopic fractionation between gaseous and dissolved carbon dioxide. *Zeitschrift für Physik* 230, 225–238.
- Volkman, J.K., 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic*



- Geochemistry 9, 83–99.
- Volkman, J.K., 2003. Sterols in microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology* 60, 495–506.
- Volkman, J.K., Barrett, S.M., Blackburn, S.I., Mansour, M.P., Sikes, E.L., Gelin, F., 1998. Microalgal biomarkers: A review of recent research developments. *Organic Geochemistry* 29, 1163–1179.
- Volkman, J.K., Rijpstra, W.I.C., De Leeuw, J.W., Mansour, M.P., Jackson, A.E., Blackburn, S.I., 1999. Sterols of four dinoflagellates from the genus *Prorocentrum*. *Phytochemistry* 52, 659–668.
- Wagreich, M., Ilickovic, T., Popovic, A., Porpaczy, C., Steinbrener, J., Wessely, G., 2011. Biostratigraphy and sedimentology of Campanian deep- water sections (Nierental Formation, Gosau Group) in Lower Austria. *Australian Journal of Earth Sciences* 104, 108–121.
- Wakeham, S.G., Freeman, K.H., Pease, T.K., Hayes, J.M., 1993. A photoautotrophic source for lycopane in marine water columns. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 159–165.
- Wang, J., Yang, D., Zhang, Y., Shen, J., Van der Gast, C., Hahn, M.W., Wu, Q., 2011. Do Patterns of Bacterial Diversity along Salinity Gradients Differ from Those Observed for Macroorganisms? *PLoS ONE* 6, e27597.
- Waples, D.W., 1994. Modeling of sedimentary basins and petroleum systems, in: Maggon, L.B., Dow, W.G. (Eds.), *AAPG Memoirs 60: The Petroleum System - from Source to Trap*. AAPG, pp. 307–322.
- Weissert, H.J., Erba, E., 2004. Volcanism, CO<sub>2</sub> and palaeoclimate: a Late Jurassic–Early Cretaceous carbon and oxygen isotope record. *Journal of the Geological Society* 161, 695–702.
- Wenger, L.M., Isaksen, G.H., 2002. Control of hydrocarbon seepage intensity on level of biodegradation in sea bottom sediments. *Organic Geochemistry* 33, 1277–1292.
- White, A.C., 1887. Contribuição à paleontologia do Brasil, in: *Arquivos Do Museu Nacional*. Rio de Janeiro, pp. 45–52.
- Whitney, D.L., Evans, B.W., 2010. Abbreviations for names of rock-forming minerals. *American Mineralogist* 95, 185–187.
- Williams, P.M., Oeschger, H., Kinney, P., 1969. Natural Radiocarbon Activity of the Dissolved Organic Carbon in the North-east Pacific Ocean. *Nature* 224, 256–258.
- Xiao, S., Zhang, Y., Knoll, A.H., 1998. Three-dimensional preservation of algae and animal embryos in a Neoproterozoic phosphorite. *Nature* 391, 553–558.
- Xu, H., Ai, L., Tan, L., An, Z., 2006. Stable isotopes in bulk carbonates and organic matter in recent sediments of Lake Qinghai and their climatic implications. *Chemical Geology* 235, 262–275.
- Zeebe, R.E., 2007. An expression for the overall oxygen isotope fractionation between the sum of dissolved inorganic carbon and water. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 8, 1–7.
- Zhao, J., Wan, X., Xi, D., Jing, X., Li, W., Huang, Q., Zhang, J., 2014. Late Cretaceous palynology and paleoclimate change: Evidence from the SK1 (South) core, Songliao Basin, NE China. *Science China Earth Sciences* 57, 2985–2997.
- Zundel, M., Rohmer, M., 1985a. Hopanoids of the methylotrophic bacteria *Methylococcus capsulatus* and *Methylomonas* sp. as possible precursors of C<sub>29</sub> and C<sub>30</sub> hopanoid chemical fossils. *FEMS Microbiology Letters* 28, 61–64.
- Zundel, M., Rohmer, M., 1985b. Prokaryotic triterpenoids: 1. 3b-Methylhopanoids from *Acetobacter* species and *Methylococcus capsulatus*. *European Journal of Biochemistry* 150, 23–27.
- Zundel, M., Rohmer, M., 1985c. Prokaryotic triterpenoids: 3. The biosynthesis of 2b-methylhopanoids and 3b-methylhopanoids of *Methylobacterium organophilum* and *Acetobacter pasteurianus* ssp. *pasteurianus*. *European Journal of Biochemistry* 150, 35–39.



## 9. APÊNDICE



**Apêndice 1.** Descrição litológica de amostras estudadas do poço RN1, Fm. Alagamar, Bacia Potiguar.

AMOSTRAS	DESCRIÇÃO	LITOTIPO
M09335	Rocha cinza claro, granulometria areia (muito fina), friavel, não reage com HCl, presença de mica tamanho areia media	ARENITO
M09341	Rocha cinza medio, granulometria fina (argila), laminação plano-paralela, não reage com HCl	FOLHELHO
M09351	Rocha cinza escuro, granulometria silte, laminação plano-paralela, não reage com HCl	FOLHELHO
M09362	Rocha cinza escuro, granulometria fina (silte), laminação plano-paralela, não reage com HCl	FOLHELHO
M09371	Rocha cinza medio, granulometria fina (silte), laminação incipiente, reage com HCL	FOLHELHO CALCÍFERO
M09381	Rocha cinza escuro, granulometria fina (argila), laminação plano-paralela, não reage com HCl	FOLHELHO
M09390	Rocha cinza escuro, granulometria fina (silte), laminações plano-paralelas e não reage com HCl	FOLHELHO
M09400	Rocha cinza claro, granulometria areia (muito fina), maciço, reage com HCl	ARENITO CALCÍFERO
M09410	Rocha cinza escuro, granulometria fina (silte), laminação plano-paralela, não reage com HCl	FOLHELHO
M09420	Rocha cinza escuro, granulometria fina (silte), laminação plano-paralela, não reage com HCl	FOLHELHO
M09429	Rocha cinza escuro, granulometria fina (silte), laminação plano-paralela, não reage com HCl	FOLHELHO
M09433	Rocha cinza claro, granulometria fina (silte), laminado incipiente, não reage com HCL	FOLHELHO
M09449	Rocha cinza escuro, granulometria fina (silte), com laminações plano-paralelas, não reage com HCl	FOLHELHO
M09458	Rocha cinza escuro, granulometria fina (argila), laminação plano-paralela, não reage com HCl, presença de precipitado de NaCl	FOLHELHO
M09467	Rocha cinza escuro, granulometria fina (argila), laminação plano-paralela, não reage com HCl	FOLHELHO
M09476	Rocha cinza escuro, granulometria fina (argila), laminações plano-paralelas, não reage com HCl	FOLHELHO
M09487	Rocha cinza escuro, granulometria fina (silte), laminações plano-paralelas, não reage com HCl	FOLHELHO
M09495	Rocha cinza escuro, granulometria fina (argila), laminação incipiente, reage com HCl	FOLHELHO CALCÍFERO
M09505	Rocha cinza escuro, granulometria fina (silte), laminações plano-paralelas, reage pouco com HCl	FOLHELHO CALCÍFERO
M09512	Rocha cinza escuro, granulometria fina (argila), laminação plano-paralela, reage com HCl	FOLHELHO CALCÍFERO
M09522	Rocha cinza claro, granulometria areia (fina), maciço, reage com HCl, presença de mica e pirita dispersa	ARENITO CALCÍFERO
M09531	Rocha cinza escuro, granulometria areia (fina), laminação incipiente, reage com HCl	ARENITO CALCÍFERO
M09910	Rocha cinza claro, granulometria areia (fina), friavel, não reage com HCl	ARENITO
M09926	Rocha cinza claro, granulometria areia (muito fina), maciço, não reage com HCl	ARENITO
M09541	Rocha cinza escuro, granulometria areia (muito fina), macizo, não reage com HCl, presença de grânulos de quartzo	ARENITO
M09550	Rocha cinza escuro, granulometria areia (muito fina), laminação plano-paralela, não reage com HCl	FOLHELHO
M09560	Rocha cinza medio, granulometria fina (silte), laminações incipiente, não reage com HCl	FOLHELHO
M09568	Rocha cinza escuro, granulometria fina (argila), laminação plano-paralela, reage com HCl	FOLHELHO CALCÍFERO
M09579	Rocha cinza claro, granulometria areia (media), maciço, reage pouco com HCl	ARENITO CALCÍFERO
M09588	Rocha cinza claro, granulometria areia (muito fina), maciço, reage com HCl	ARENITO CALCÍFERO
M09599	Rocha cinza claro, granulometria areia (muito fina), maciço, reage com HCl	ARENITO CALCÍFERO
M09607	Rocha cinza claro, granulometria areia (muito fina), maciço, não reage com HCl, presença de mica e dolomita	ARENITO CALCÍFERO



Apêndice 2. Descrição litológica de amostras estudadas do poço RN5, Fm. Alagamar, Bacia Potiguar.

AMOSTRAS	DESCRIÇÃO	LITOTIPO
M10373	Rocha cinza claro, granulometria areia (muito fina/fina), laminação plano-paralelo (incipente), não reage com HCl	ARENITO laminado
M10382	Rocha cinza medio, granulometria fina (silte/argila), laminação plano-paralela, não reage com HCl	FOLHELHO
M10392	Rocha cinza escuro, granulometria fina (silte/argila), laminação plano-paralela, não reage com HCl	FOLHELHO
M10400	Rocha cinza media, granulometria fina (silte/argila), laminação plano-paralela, não reage com HCl	FOLHELHO
M10423	Rocha cinza escuro, granulometria (silte/argila), laminação plano-paralela, não reage com HCl	FOLHELHO
M10427	Rocha cinza escuro, granulometria fina (silte/argila), laminação plano-paralela, não reage	FOLHELHO
M10438	Rocha cinza escuro, granulometria fina (silte/argila), laminação plano-paralela, não reage	FOLHELHO
M10448	Rocha cinza escuro, granulometria fina (silte/argila), laminação plano-paralela, não reage com HCl Rocha bege escuro, granulometria areia (fina), maciço, reage com HCl	FOLHELHO ARENITO CALCÍFERO
M10455	Rocha cinza escuro, granulometria areia (areia muito fina/fina), laminação incipente a maciço, reage com HCl	ARENITO CALCÍFERO
M10464	Rocha cinza escuro, granulometria areia (silte/areia muito fina), maciço e reage com HCl	ARENITO CALCÍFERO
M10468	Rocha cinza escura, granulometria fina (silte), laminação plano-paralela (incipiente), reage com HCl e muito coesa	FOLHELHO CALCÍFERO
M10481	Rocha cinza clara, granulometria areia (areia fina/media), maciço, não reage com HCl e pouco coesa	ARENITO
M10490	Rocha cinza clara, granulometria areia (areia fina/media), maciço, friável, não reage	ARENITO
M10498	Rocha cinza claro, granulometria areia (areia muito fina/fina), laminação plano-paralela, não reage com HCl	ARENITO LAMINADO
M10509	Rocha cinza claro, granulometria areia (areia muito fina/fina), maciço, não reage com HCl	ARENITO
M10517	Rocha cinza clara, granulometria fina (silte/areia muito fina), laminação plano-paralela, não reage com HCl	ARENITO LAMINADO
M10526	Rocha cinza clara, granulometria areia (areia muito fina/fina), laminação plano-paralela, não reage com HCl	ARENITO LAMINADO
M10535	Rocha cinza clara, granulometria fina (silte/areia muito fina), laminação plano-paralela, não reage com HCl	ARENITO LAMINADO
M10544	Rocha cinza clara, granulometria areia (areia fina/media), maciço, não reage com HCl	ARENITO
M10555	Rocha cinza claro, granulometria areia (fina), laminações plano-paralelas (incipiente), reage com HCl, coesa	ARENITO CALCÍFERO
M10562	Rocha cinza claro, granulometria areia (fina), laminações plano-paralelas (incipiente), não reage com HCl, coesa	ARENITO
M10571	Rocha cinza clara, granulometria areia (fina/media), maciço, não reagem com HCL	ARENITO
M10580	Rocha cinza clara, granulometria areia (fina/media), maciço, não reagem com HCL e com níveis de materia organica	ARENITO
M10590	Rocha cinza escura, granulometria fina (argila/silte), laminação plano-paralela, não reage com HCl e coesa	FOLHELHO
M10598	Rocha cinza escuro, granulometria fina (silte/argila), laminação plano-paralelo, não reage com HCl	FOLHELHO
M10599	Rocha cinza escuro, granulometria fina (silte/areia muito fina), laminação plano-paralela (incipiente), não reage com HCl	ARENITO CALCÍFERO
M10604	Rocha cinza clara, granulometria areia (areia muito fina), maciço, reage com HCl e coeso	ARENITO CALCÍFERO
M10608	Rocha cinza escuro, granulometria fina (silte/areia fina), laminações plano-paralelas (incipiente), reage com HCl	ARENITO CALCÍFERO
M10613	Rocha cinza clara, granulometria areia (muito fina/fina), maciço, reage com HCl	ARENITO CALCÍFERO
M10618	Rocha cinza escuro, granulometria fina (silte/areia fina), laminações plano-paralelas (incipiente), reage com HCl	ARENITO CALCÍFERO
M10626	Rocha cinza escuro, granulometria areia (muito fina), laminação plano-paralelo, não reage com HCl	ARENITO LAMINADO



Apêndice 3. Descrição litológica de amostras estudadas do poço RN9, Fm. Alagamar, Bacia Potiguar.

AMOSTRA	DESCRIÇÃO	LITOTIPO
M11030	Rocha cinza médio, granulometria areia (muito fina), maciço, reage com HCl, presença de quartzo	ARENITO CALCÍFERO
M11049	Rocha cinza claro, granulometria areia (média/fina), maciço, não reage com HCl, presença de quartzo	ARENITO
M11065	Rocha cinza claro, granulometria areia (argila/areia fina-média) mal selecionado, maciço, não reage com HCl, presença de quartzo	ARENITO
M11074	Rocha cinza claro, granulometria areia (fina), maciço, não reage com HCl, presença de quartzo	ARENITO
M11096	Rocha cinza claro, granulometria areia (grossa/média), maciço-friável, reage com HCl, presença de quartzo	ARENITO CALCÍFERO
M11115	Rocha cinza escuro, granulometria areia (média), maciço, reage pouco com HCl, presença de quartzo e mica	ARENITO
M11147	Rocha cinza médio, granulometria areia (muito fina), maciço, não reage com HCl	ARENITO
M11163	Rocha cinza médio, granulometria areia (muito fina), maciço, reage com HCl, presença de mica	ARENITO CALCÍFERO
M11182	Rocha cinza escuro, granulometria fina (argila), laminação plano-paralela, não reage com HCl, presença de mica	FOLHELHO
M11192	Rocha cinza escuro, granulometria fina (argila), laminação plano-paralela, reage pouco com HCl	FOLHELHO
M11219	Rocha cinza claro-avermelhado, granulometria areia (muito fina), maciço, não reage com HCl, presença de mica e sulfetos?	ARENITO
M11232	Rocha cinza claro, granulometria areia (muito fina), maciço, reage pouco com HCl, presença de quartzo e mica	ARENITO CALCÍFERO
M11245	Rocha cinza médio-avermelhado, granulometria areia (fina), maciço-friável, não reage com HCl, presença de mica	ARENITO
M11259	Rocha cinza escuro, granulometria fina (silte), laminação plano-paralela, não reage com HCl, presença de mica	FOLHELHO
M11276	Rocha cinza escuro, granulometria fina (argila), laminação incipiente, não reage com HCl, presença de mica	FOLHELHO
M11284	Rocha cinza médio-avermelhado, granulometria areia (muito fina), maciço, não reage com HCl, presença de quartzo e mica	ARENITO
M11286	Rocha cinza médio-avermelhado, granulometria areia (muito fina), maciço, não reage com HCl, presença de mica	ARENITO
M11307	Rocha cinza médio, granulometria fina (silte), laminação plano-paralela, não reage com HCl, presença de mica	FOLHELHO
M11329	Rocha cinza médio, granulometria fina (silte), laminação incipiente, não reage com HCl, presença de mica	FOLHELHO
M11353	Rocha cinza claro, granulometria areia (média), maciço, não reage com HCl, presença de quartzo	ARENITO
M11371	Rocha cinza claro, granulometria areia (média), maciço, não reage com HCl, presença de quartzo e pirita	ARENITO
M11391	Rocha cinza claro, granulometria areia (grossa), maciço, não reage com HCl, presença de quartzo	ARENITO
M11409	Rocha cinza claro, granulometria areia (média), maciço, reage com HCl, presença de quartzo e mica	ARENITO CALCÍFERO
M11429	Rocha cinza claro, granulometria areia (grossa), maciço-friável, não reage com HCl, presença de grãos de quartzo e mica	ARENITO
M11443	Rocha branca acinzentada, granulometria mista (areia fina até seixo), maciço-friável, não reage com HCl, presença de grãos de quartzo	ARENITO
M11468	Rocha cinza escuro, granulometria fina (silte), laminação plano-paralela, não reage com HCl, presença de mica	FOLHELHO
M11480	Rocha cinza claro, granulometria areia (muito fina/fina), laminação plano-paralela, não reage com HCl, presença de quartzo e mica,	ARENITO
M11487	Rocha cinza escuro, granulometria areia (fina/média), maciço, reage com HCl, presença de quartzo e muita mica	ARENITO CALCÍFERO
M11503	Rocha cinza médio, granulometria areia (muito fina), laminação incipiente, não reage com HCl, presença de quartzo	ARENITO
M11523	Rocha cinza claro, granulometria areia (muito fina), maciço, não reage com HCl, presença de mica	ARENITO
M11541	Rocha cinza claro, granulometria areia (muito fina), intercalção laminada, reage pouco com HCl, presença de quartzo (areia) Rocha cinza médio, granulometria fina (silte), intercalção laminada, não reage com HCl, presença de mica	RITMITO
M11550	Rocha cinza escuro, granulometria fina (argila/silte), laminação plano-paralela, não reage com HCl, presença de mica	FOLHELHO
M11585	Rocha cinza claro esbranquiçado, granulometria areia (fina), laminação plano-paralela, não reage com HCl, presença de grãos de quartzo e mica	ARENITO



**Apêndice 4.** Descrição litológica de amostras estudadas do poço CE1, Fm. Alagamar, Bacia Potiguar.

AMOSTRAS	DESCRIÇÃO	LITOTIPO
M09609	Rocha cinza escuro, granulometria fina (argila/silte), Laminação plano-paralela, não reage com HCl	FOLHELHO
M09613	Rocha cinza escuro, granulometria fina (argila/silte), laminação plano-paralela, reage com HCl	FOLHELHO CALCÍFERO
M09617	Rocha cinza clara, granulometria areia (muito fina/fina), maciço, reage com HCl	ARENITO CALCÍFERO
M09621	Rocha cinza escuro, granulometria fina (argila/silte), laminações plano-paralelas, não reage com HCl	FOLHELHO
M09625	Rocha cinza escuro, granulometria fina (argila/silte), laminações plano-paralelas, reage pouco com HCl	FOLHELHO CALCÍFERO
M09629	Rocha cinza escura, granulometria fina (argila/silte), laminações plano-paralelas, não reage com HCl	FOLHELHO
M09633	Rocha cinza escuro, granulometria fina (argila/silte), laminações plano-paralelas, reage pouco com HCl	FOLHELHO CALCÍFERO
M09637	Rocha cinza escuro, granulometria fina (argila/silte), laminações plano-paralelas, reage pouco com HCl	FOLHELHO CALCÍFERO
M09641	Rocha cinza clara, granulometria fina (argila/silte), maciço, reage com com HCl	FOLHELHO CALCÍFERO
M09645	Rocha cinza claro, granulometria fina (silte/argila), laminação plano-paralelo, reage com HCl	FOLHELHO CALCÍFERO
M09647	Rocha cinza escuro, granulometria fina (silte/argila), maciço, reage bastante com HCl	FOLHELHO CALCÍFERO
M09649	Rocha cinza escuro, granulometria fina (argila/silte), laminações plano-paralelas, não reage com HCl	FOLHELHO
M09653	Rocha cinza escuro, granulometria fina (argila/silte), laminação plano-paralela (incipiente), reage com HCl	FOLHELHO CALCÍFERO
M09657	Rocha cinza claro, granulometria areia (areia muito fina), maciço e reagem com HCl	ARENITO CALCÍFERO
M09661	Rocha cinza claro, granulometria areia (areia muito fina), maciço e reagem com HCl	ARENITO CALCÍFERO
M09663	Rocha cinza escuro, granulometria fina (argila/silte), laminações plano-paralelas, reage pouco com HCl e coesa	FOLHELHO CALCÍFERO
M09665	Rocha cinza escuro, granulometria fina (argila/silte), laminações plano-paralelas, reage pouco com HCl e coesa	FOLHELHO CALCÍFERO
M09667	Rocha cinza claro, granulometria fina (silte/argila), maciço, reage com HCl	FOLHELHO CALCÍFERO
M09669	Rocha cinza escuro, granulometria fina (argila/silte), maciço, reage com HCl e coesa	FOLHELHO CALCÍFERO
M09673	Rocha cinza escuro, granulometria fina (argila/silte), maciço, reage pouco com HCl e coesa	FOLHELHO CALCÍFERO
M09677	Rocha cinza escuro, granulometria fina (argila/silte), laminações plano-paralelas, reage com HCl e coesa	FOLHELHO CALCÍFERO
M09679	Rocha cinza escuro, granulometria fina (argila/silte), laminações plano-paralelas, reage pouco com HCl e coesa	FOLHELHO CALCÍFERO
M09681	Rocha cinza escuro, granulometria fina (argila/silte), laminações plano-paralelas, reage pouco com HCl e coesa	FOLHELHO CALCÍFERO
M09686	Rocha cinza escuro, granulometria fina (argila/silte), laminações plano-paralelas, reage pouco com HCl e coesa	FOLHELHO CALCÍFERO
M09689	Rocha cinza claro, granulometria fina (silte/argila), laminação plano-paralelo (incipiente), reage com HCl e coesa	FOLHELHO CALCÍFERO
M09693	Rocha cinza escuro, granulometria fina (argila/silte), laminações plano-paralelas, não reage com HCl e coesa	FOLHELHO
M09695	Rocha cinza escuro, granulometria fina (argila/silte), laminações plano-paralelas, reage pouco com HCl e coesa	FOLHELHO CALCÍFERO
M09697	Rocha cinza claro, granulometria fina (argila/silte), laminações plano-paralelas, reage com HCl	FOLHELHO CALCÍFERO
M09701	Rocha cinza claro, granulometria fina (argila/silte), laminações plano-paralelas, reage com HCl	FOLHELHO CALCÍFERO