

## Isótopos estáveis de C e O no Pliensbaquiano – Toarciano inferior de Peniche (Bacia Lusitânica, Portugal). Considerações estratigráficas e paleoambientais.

### *Pliensbachian-lower Toarcian C and O Stable Isotopes of the Peniche (Lusitanian Basin, Portugal). Stratigraphic and paleoenvironmental considerations.*

Oliveira L. C.<sup>1</sup>; Duarte L. V.<sup>2</sup>; Rodrigues R.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Cenpes-Petrobras, Rio de Janeiro, Brasil; [lcveiga@petrobras.com.br](mailto:lcveiga@petrobras.com.br)

<sup>2</sup> Centro de Geociências-Departamento de Ciências da Terra da Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal; [lduarte@dct.uc.pt](mailto:lduarte@dct.uc.pt)

<sup>3</sup> Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil; [rene@uerj.br](mailto:rene@uerj.br)

#### Abstract

Chemostratigraphic studies were made in the Pliensbachian-lower Toarcian section of Peniche (Lusitanian Basin, Portugal) by applying  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  analysis on whole rock and belemnites samples. In terms of  $\delta^{13}\text{C}$ , three positive excursions are recorded: in the upper part of the *margaritatus* zone, *polymorphum* zone and in the middle-upper part of the *levisoni* zone. These trends are intercalated by two negative excursions related to *spinatum* zone and *polymorphum/levisoni* boundary. Besides the global nature event of some excursions, this variability seems to be associated with the 2<sup>nd</sup> order sequence evolution. In terms of  $\delta^{18}\text{O}$  data, temperature and salinity parameters are discussed as the potential origin of isotopic evolution. Data on biomarkers, mainly to the Pliensbachian series, suggest salinity variations. In fact, the presence of gammacerane in the *jamesoni* and *ibex* zones, associated with the increase of  $\delta^{18}\text{O}$  values, would indicate an environment with higher than normal salinity levels. The increase of moretanans rates observed along the *margaritatus* zone, associated with the absence of gammacerane and the decrease of  $\delta^{18}\text{O}$ , suggests a gradual salinity reduction, related to the Pliensbachian 2<sup>nd</sup> order transgressive phase.

**Keywords:** carbon and oxygen stable isotopes, chemostratigraphy, Pliensbachian, Toarcian, Portugal

#### Resumo

Foram realizados estudos de estratigrafia química na seção Pliensbaquiano-Toarciano inferior de Peniche (Bacia Lusitânica, Portugal), através das análises do  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  em amostras de rocha e fósseis de belemnites. Em relação ao  $\delta^{13}\text{C}$ , registram-se três excursões positivas, nomeadamente na parte superior da zona *margaritatus*, zona *polymorphum* e parte média a superior da zona *levisoni*, intercaladas por duas excursões negativas correspondentes, respectivamente, a zona *spinatum* e ao limite entre as zonas *polymorphum* e *levisoni*. Esta variabilidade, para além dos eventos de natureza global de algumas excursões, está intimamente associada com o desenvolvimento sequencial de 2<sup>a</sup> ordem. Em termos da variabilidade do  $\delta^{18}\text{O}$ , é feita uma abordagem das duas variáveis que poderão influenciar o registro observado: temperatura e salinidade. A disponibilidade de dados de biomarcadores, essencialmente para a série pliensbaquiana, permite indiciar variações de salinidade. De facto, a presença de gamacerano associada ao aumento do  $\delta^{18}\text{O}$  nas zonas *jamesoni* e *ibex*, indica ambiente com salinidade acima dos níveis normais. Além disso, o aumento da proporção dos moretanos, observado ao longo da zona *margaritatus*, associado à ausência de gamacerano e à diminuição do  $\delta^{18}\text{O}$ , sugere o declínio gradativo da salinidade ao longo da fase transgressiva de 2<sup>a</sup> ordem.

**Palavras-chave:** isótopos de carbono e oxigénio, quimiostratigrafia, Pliensbaquiano, Toarciano, Portugal

## Introdução

A estratigrafia química abrange a aplicação dos dados de geoquímica na caracterização e correlação de camadas, tanto em seqüências carbonáticas como em seqüências siliciclásticas. Com base em assinaturas geoquímicas diagnósticas, estas seqüências podem ser subdivididas em unidades quimioestratigráficas distintas, permitindo sua correlação sobre amplas áreas. Para isto podem ser utilizados dados de geoquímica orgânica e inorgânica, como, por exemplo, os isótopos estáveis do carbono ( $\delta^{13}\text{C}$ ) e oxigênio ( $\delta^{18}\text{O}$ ). Por outro lado, variações na concentração isotópica da matéria orgânica e dos carbonatos podem refletir modificações químicas, físicas e biológicas da massa de água dos oceanos ao tempo da sedimentação. Como estas modificações podem refletir eventos paleoceanográficos que afetaram os oceanos numa determinada fração do tempo geológico (eventos globais), elas podem se constituir em excelentes marcos de correlação cronoestratigráfica (Rodrigues, 1995). Neste estudo, a estratigrafia química foi aplicada na seção Pliensbaquiano-Toarciano inferior de Peniche (Bacia Lusitânica, Portugal), através das análises do  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  em amostras de rocha e fósseis de belemnites.

## Enquadramento Estratigráfico

A península de Peniche mostra uma das seções mais importantes e completas do Pliensbaquiano-Toarciano da Bacia Lusitânica (BL). As séries estudadas abrangem as Formações de Vale das Fontes (subdividida nos membros Margas e calcários com *Uptonia* e *Pentacrinus* (MCUP), Margas e calcários grumosos (MCG) e Margo-calcários com níveis betuminosos (MCNB)) e Lemedé, datadas fundamentalmente do Pliensbaquiano, e a parte basal da Formação do Cabo Carvoeiro (membros Cabo Carvoeiro (CC) 1, 2 e 3), datada do Toarciano inferior (Fig. 1; Duarte & Soares, 2002). Com exceção do Membro (Mb) CC2 da Formação Cabo Carvoeiro, que mostra um conjunto de fácies siliciclásticas, as restantes unidades são caracterizadas exclusivamente por alternâncias lutíticas margacalcário. As séries estão datadas por amonóides (ao nível da subzona; Mouterde, 1955; Phelps, 1985; Dommergues, 1987) e, recentemente, por nanofósseis calcários (Oliveira, 2007)

## Metodologia

Foram analisadas no total 197 amostras de rocha e 109 amostras de belemnites. Primeiramente, os belemnites foram submetidos a uma limpeza para retirar o material da rocha envoltória e eliminar as porções do fóssil que poderiam estar alteradas pela diagênese. Tanto as amostras de rocha como de fósseis de belemnites foram pulverizadas em gral de ágata,

em partículas inferiores a 80 mesh. Para as análises utilizou-se a unidade automática de preparação Kiel Carbonate Device III, acoplado a um espectrômetro de massa MAT 252 ThermoFinnigan, do Laboratório de Geoquímica do Centro de Pesquisas da PETROBRAS (CENPES). Os resultados do  $\delta^{13}\text{C}$  e  $\delta^{18}\text{O}$  foram registrados em partes por mil (‰), em relação ao padrão internacional PDB e calibrados pelo padrão NBS-19 ( $\delta^{13}\text{C}=1,95$  e  $\delta^{18}\text{O}=-2,20$ ). A precisão foi de + 0,05 para  $\delta^{13}\text{C}$  e + 0,08 para  $\delta^{18}\text{O}$ .

## Resultados

**Isótopos de Carbono:** Os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  em rocha total variam entre -2,11 e 3,34‰ (média de 0,46‰), enquanto que as análises realizadas em belemnites alcançam valores entre -1,65 e 2,5‰ (média de 0,35‰). Apesar dos valores absolutos das análises em rocha total e em belemnites não serem similares, o comportamento geral das curvas é, grosso modo, comparável. A exceção são as variações ao longo dos Mbs MCUP e MCG (zonas *jamesoni* e *ibex*); enquanto que a curva de  $\delta^{13}\text{C}$  em rocha total apresenta uma discreta diminuição dos valores (0,83‰ na base de MCUP e -0,39‰ no topo do MCG), os teores de  $\delta^{13}\text{C}$  em belemnites mostram uma leve tendência ao crescimento (Fig. 1). Já no Mb MCNB (zona *margaritatus*) e no Mb CC1 (zona *polymorphum*) as tendências gerais são praticamente as mesmas, através de aumento significativo do  $\delta^{13}\text{C}$ , com diminuição na zona *spinatum*. No Mb CC2 e na base do Mb CC3 (zona *levisoni*), só foram realizadas análises de  $\delta^{13}\text{C}$  em rocha total, pois não foram recuperados belemnites nestas unidades. Junto ao limite *polymorphum/levisoni* (base do Mb CC2), os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  em rocha total registram pronunciada excursão negativa, revelando uma reversão de tendência (positiva para negativa) que atinge 4‰. Em seqüência, ocorre outra variação isotópica positiva próxima ao topo do Mb CC2, com continuidade na base no Mb CC3 (topo da zona *levisoni*).

**Isótopos de Oxigênio:** Os resultados de  $\delta^{18}\text{O}$  em belemnites estão entre -2,32 e 1,08‰ (média de -0,60‰). Já os valores obtidos em rocha total variam de -5,76 a -2,07‰ (média de -3,65‰). Na curva dos resultados de  $\delta^{18}\text{O}$  em rocha total, destacam-se as bruscas mudanças de tendências, coincidentes com os limites entre as diversas unidades (Fig. 1). Assim, ao longo do Mb MCUP nota-se um leve aumento de valores, que finaliza com uma brusca queda no limite com o Mb MCG. O mesmo evento se repete no Mb MCG, sendo o limite com o Mb MCNB assinalado por uma brusca excursão negativa. Valores relativamente mais baixos de  $\delta^{18}\text{O}$  prevalecem no Mb MCNB e o limite com a Formação Lemedé é marcada por aumento de valores. Logo acima deste limite registra-se uma nova queda e o início do aumento dos teores de  $\delta^{18}\text{O}$  em rocha total, que culminam com o

máximo de valores do perfil (em torno de -2‰) na porção superior da Formação Lemedede. A passagem para o Mb CC1 (aproximadamente equivalente ao limite Pliensbaquiano - Toarciano) caracteriza-se por diminuição dos valores de  $\delta^{18}\text{O}$ . No limite com o Mb CC2 ocorre novo aumento, sendo que ao longo desta unidade os valores oscilam entre -5 e -3‰. Na curva construída a partir dos dados de  $\delta^{18}\text{O}$  em belemnites, as mesmas bruscas mudanças de tendência no limite entre as unidades também

estão assinaladas. Entretanto, no limite entre os Mbs MCG e MCNB, não é possível apontar mudanças na tendência, pois nestas duas unidades a presença de belemnites é escassa, o que prejudica a identificação das variações. A exceção destas duas unidades, nas demais (Mb MCUP, Formação Lemedede e Mb CC1) as oscilações da curva dos valores de  $\delta^{18}\text{O}$ , em belemnites, acompanham o comportamento da curva composta com dados de rocha total, apesar dos valores absolutos serem diferentes.

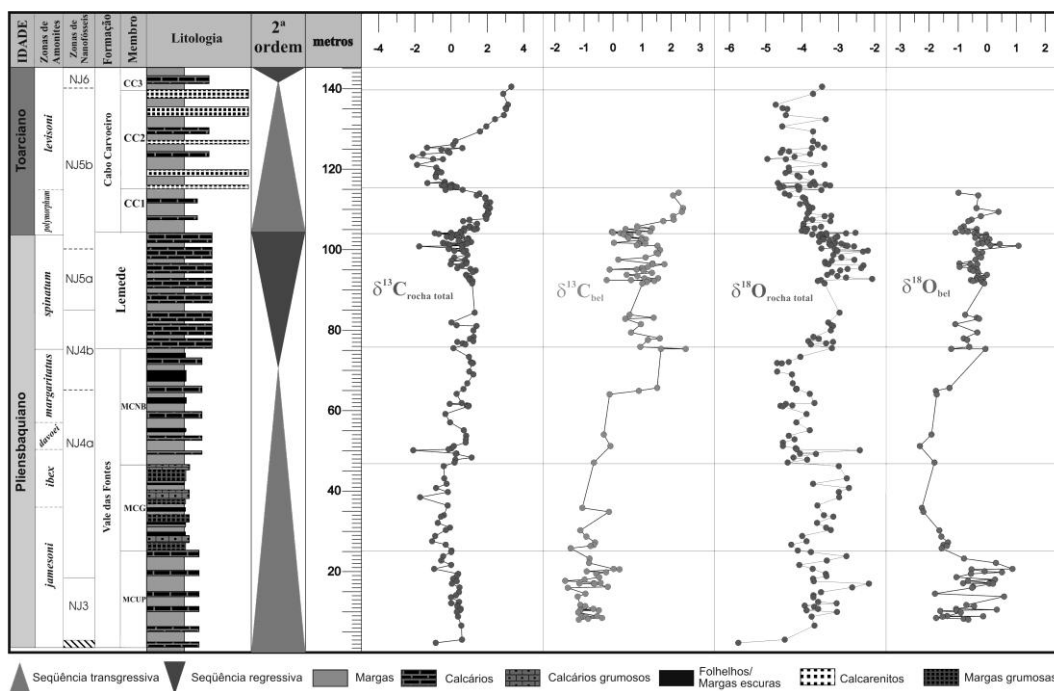


Fig. 1 – Variação do  $\delta^{13}\text{C}$  e do  $\delta^{18}\text{O}$  ao longo das unidades carbonatadas do Pliensbaquiano e do Toarciano inferior da região de Peniche (Portugal).

## Discussão e Conclusão

Os dados isotópicos aqui apresentados parecem comprovar uma série de eventos paleoceanográficos à escala global (Jenkyns *et al.*, 2002), além de assinalarem características locais e regionais, demonstrando a sua importância como marcadores paleoambientais.

### Isótopos de Carbono

Em relação ao  $\delta^{13}\text{C}$  em rocha total, as principais variações definem-se no Toarciano inferior, há semelhança do exposto anteriormente em Duarte *et al.* (2004a, 2007) para outros pontos da BL, e em Oliveira *et al.* (2005) e Hesselbo *et al.* (2007) para Peniche. Reconhecem-se de forma clara três excursões: duas excursões positivas (uma na zona *polymorphum* e outra na parte superior da zona *levisoni*) e uma negativa, ao nível do limite *polymorphum/levisoni*; esta última, apontada recentemente como global, a partir do  $\delta^{13}\text{C}$  de matéria orgânica continental (Hesselbo *et al.*, 2007). Ao nível do Pliensbaquiano, parecem definir-se em Peniche dois eventos principais, associando quer os dados de rocha total como os de belemnites: excursão positiva ao nível da parte superior da zona *margaritatus* e excursão negativa

concordante com a parte superior da zona *spinatum*. Estas evidências, apesar de não serem reconhecidas globalmente (ver Jenkyns *et al.*, 2002), têm um significado muito importante ao nível da bacia já que estão associadas, respectivamente, com as fases de máxima inundação (zona *margaritatus*) e regressiva (zona *spinatum*) de 2ª ordem do Pliensbaquiano (Duarte *et al.*, 2004b). O mesmo se verifica em relação ao registo no Toarciano inferior, conforme o recentemente demonstrado em Duarte *et al.* (2007) para outros pontos da BL. Estes factos comprovam que o  $\delta^{13}\text{C}$  constitui um ótimo marcador em termos da evolução sequencial das séries margo-calcárias do Jurássico inferior da BL.

### Isótopos de Oxigênio: Paleotemperatura versus salinidade

É conhecida da literatura que a variabilidade observada no  $\delta^{18}\text{O}$  de séries carbonatadas marinhas pode estar relacionada com a temperatura e/ou a salinidade da água do mar. Considerando uma tênue influência diagenética, um aumento do  $\delta^{18}\text{O}$  pode significar tanto uma diminuição de temperatura ou um aumento da salinidade (Rosales *et al.*, 2004).

**Paleotemperatura:** É sabido que os cálculos das paleotemperaturas da água do mar, baseados em  $\delta^{18}\text{O}$ , são repletos de incertezas. As principais estimativas de paleotemperaturas para o Jurássico Inferior foram realizadas com base em variações dos valores de  $\delta^{18}\text{O}$ , obtidos em belemnites (ver Rosales *et al.*, 2004; entre outros). Independentemente da fórmula de cálculo utilizada (ver por exemplo, Anderson & Arthur, 1983), as paleotemperaturas obtidas por este método devem ser utilizadas com critério, valorizando-se mais as tendências do que os valores absolutos. Assim sendo, os dados obtidos em Peniche parecem mostrar que o Pliensbaquiano se inicia com um período de diminuição da temperatura da água do mar (zona *Jameson*), seguido por um período de aquecimento, que parece manter-se até à zona *margaritatus*. O final do Pliensbaquiano (zona *spinatum*) é marcado por uma diminuição da temperatura, evento reconhecido, por exemplo, na Bacia Basco-Cantábrica (Rosales *et al.*, 2004). A tendência verificada em rocha total ao longo do Toarciano inferior parece pressupor uma nova fase de aquecimento, através da diminuição do  $\delta^{18}\text{O}$ .

**Salinidade:** Neste processo de análise, e conjugando outros dados disponíveis como sejam a presença de biomarcadores, a variável salinidade parece justificar a variabilidade observada durante o Pliensbaquiano. De facto, a presença de gamacero, associado preferencialmente a posições estratigráficas onde se verifica o aumento dos valores de  $\delta^{18}\text{O}$ , parece sintoma mais de uma fase de maior salinidade do que de diminuição da temperatura (Oliveira *et al.*, 2006). Tendo em conta que a presença de gamacero é um biomarcador diagnóstico para episódios hipersalinos (Moldowan *et al.*, 1985; entre outros), a sua presença nos Mbs. MCUP e MCG representa um aumento de salinidade no meio marinho. Além disso, o gradativo aumento da razão moretanos dos [HOP C29 ( $\beta\alpha/\alpha\beta$ ) e HOP C30 ( $\beta\alpha/\alpha\beta$ )] nas zonas *davoei* e *margaritatus* (Mb MCNB), sugerem diminuição de salinidade em direção a superfície de inundações máximas (Oliveira *et al.*, 2006).

## Referências

Anderson, T. F. & Arthur, M. A. 1983. Stable isotopes of oxygen and carbon and their applications to sedimentological and paleoenvironmental problems. In: Arthur, M.A., Anderson, T.F., Kaplan, I.R., Veizer, J., Land, L.S. (Eds.), *Stable Isotopes in Sedimentary Geology*. Soc. Econ. Paleontol. Miner., Short Course 10, 1-151.

Dommergues, J. L. 1987. L'évolution chez les Ammonitina du Lias Moyen (Carixien, Domerien basal) en Europe occidentale. *Docum. Lab. Géol. Lyon*, 98, 1-297.

Duarte, L. V., Oliveira, L. C., Rodrigues, R., 2007. Carbon isotopes as a sequence stratigraphic tool: examples from the Lower and Middle Toarcian marly limestones of Portugal. *Boletín Geológico y Minero, Madrid* (em publicação).

Duarte, L. V., Soares A. F., 2002. Litostratigrafia das séries margo-calcárias do Jurássico inferior da Bacia Lusitânica (Portugal). *Com. Inst. Geol. Mineiro, Lisboa*, 89, 115-134.

Duarte, L.V.; Perilli, N.; Dino, R.; Rodrigues, R. & Paredes, R. 2004a. Lower to Middle Toarcian from the Coimbra region (Lusitanian Basin, Portugal): Sequence Stratigraphy, Calcareous Nannofossils and stable-isotope evolution. *Riv. Ital. Paleontol. Strat.*, Milano, 110(1), 115-127.

Duarte, L. V. (Co-ordinator), Wright, V. P., Fernández-López, S., Elmi, S., Krautter, M., Azerêdo, A. C., Henriques, M. H., Rodrigues, R., Perilli, N., 2004b. Early Jurassic carbonate evolution in the Lusitanian Basin: facies, sequence stratigraphy and cyclicity. In: Duarte, L. V. & Henriques, M. H. (eds.). *Carboniferous and Jurassic Carbonate Platforms of Iberia*. 23<sup>rd</sup> IAS Meeting of Sedimentology, Coimbra 2004, Field Trip Guide Book Volume I, pp. 45-71.

Hesselbo, S., Jenkyns, H., Duarte, L. V., Oliveira, L. C., 2007. Carbon-isotope record of the Early Jurassic (Toarcian) Oceanic Anoxic Event from fossil wood and marine carbonate (Lusitanian Basin, Portugal). *Earth and Planetary Science Letters*, 253, 455-470.

Jenkyns, H. C., Jones, C. E., Gröcke, D. R., Hesselbo, S. P., Parkinson, D. N., 2002. Chemostratigraphy of the Jurassic System: applications, limitations and implications for palaeoceanography. *J. Geol. Soc. London*, 159, 351-378.

Moldowan, J. M.; Seifert, W. K. & Gallegos, E. J. 1985. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *Bull. Am. Assoc. Pet. Geol.*, 69, 1255-1268.

Mouterde, R. 1955. Le Lias de Peniche. *Comun. Serv. Geol. Portugal*, 36: 87-115.

Oliveira, L. C. V. 2007. Bioestratigrafia de nanofósseis e estratigrafia química do Pliensbaquiano-Toarciano Inferior (Jurássico Inferior) da região de Peniche (Bacia Lusitânica, Portugal). Programa de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Tese de Doutorado, 356p.

Oliveira, L. C. V.; Duarte, L. V.; Perilli, N.; Rodrigues, R. & Lemos, V. B. 2005. Estratigrafia Química (COT,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ) e Nanofósseis Calcários na Passagem Pliensbaquiano-Toarciano no Perfil de Peniche (Portugal): Resultados Preliminares. *Pesquisas em Geociências*, 32(2), 3-16.

Oliveira, L. C., Rodrigues, R., Duarte, L. V., Lemos, V., 2006. Avaliação do potencial gerador de petróleo e interpretação paleoambiental com base em biomarcadores e isótopos estáveis do carbono da seção Pliensbaquiano-Toarciano inferior (Jurássico inferior) da região de Peniche (Bacia Lusitânica, Portugal). *Boletim de Geociências da Petrobras*, 14 (2), 207-234.

Phelps, R. 1985. A refined ammonite biostratigraphy for the Middle and Upper Carixian (Ibex and Davoei zones, Lower Jurassic) in North-West Europe and Stratigraphical details of the Carixian-Domerian boundary. *Geobios*, 18, 321-362.

Rodrigues, R. 1995. Aplicação da estratigrafia química na identificação de eventos paleoceanográficos: exemplos do Paleozóico ao Cenozóico. 1<sup>o</sup> Workshop sobre paleoceanografia com ênfase em micropaleontologia e estratigrafia, boletim de resumos expandidos, Gramado, 91-99.

Rosales, I., Quesada, S. & Robles, S. 2004. Paleotemperature variations of Early Jurassic seawater recorded in geochemical trends of belemnites from the Basque – Cantabrian basin, northern Spain. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 203, 253-275.

