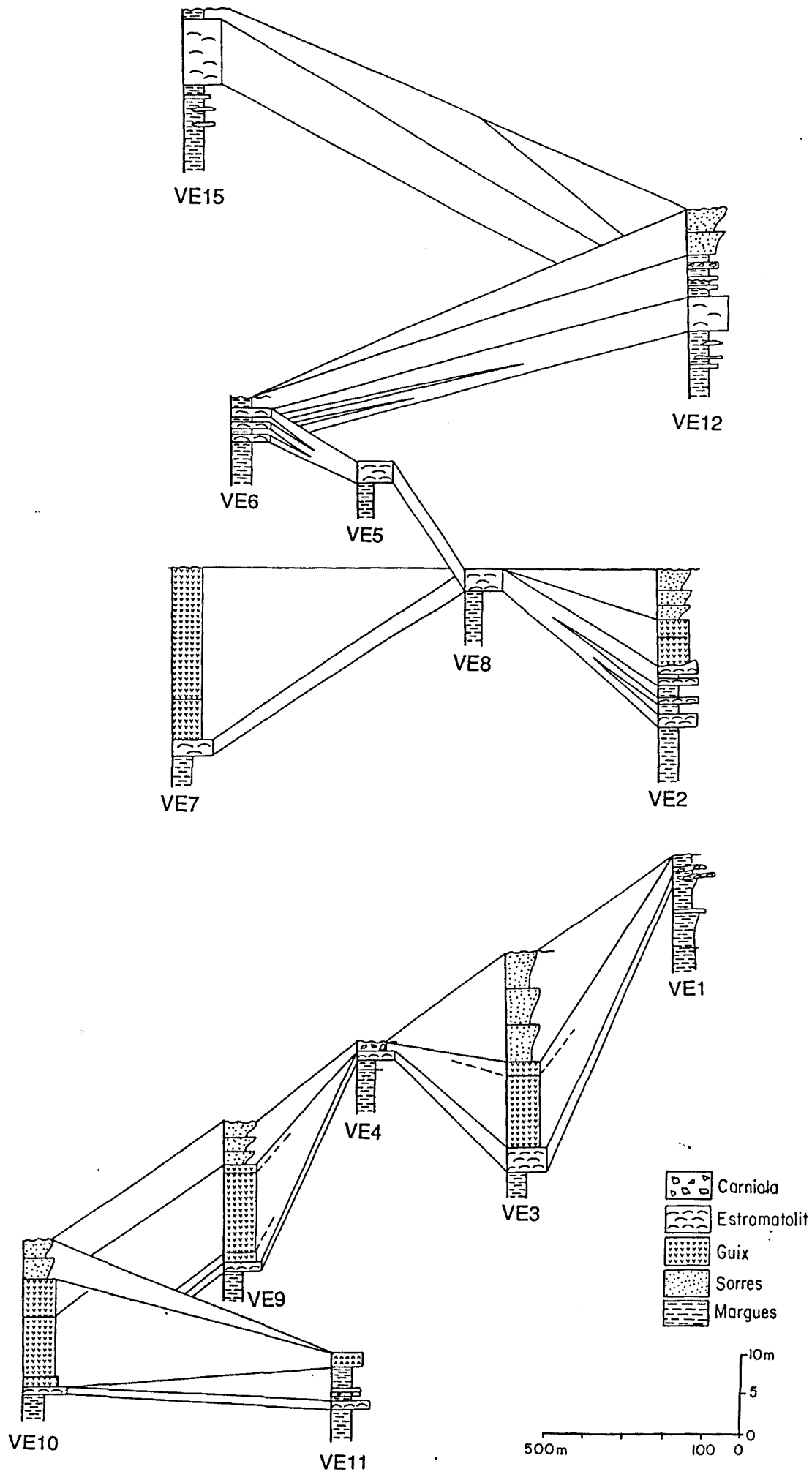


UNIVERSITAT DE BARCELONA  
Facultat de Geologia  
Departament de Geoquímica,  
Petrologia i Prospecció Geològica

***SEDIMENTOLOGIA, PETROLOGIA I GEOQUÍMICA  
(ELEMENTS TRAÇA I ISÒTOPS) DELS  
ESTROMATÒLITS  
DE LA CONCA EOCENA SUDPIRINENCA.***

**Anna Travé i Herrero**

**Barcelona'92**



## VORELL SUD (ZONA DE COLLSUSPINA - CALDERS - ARTÉS).

En aquest sector les microfàcies estromatolítiques tenen una potència màxima de 1.20 metres i mínima de 65 centímetres. Els estromatòlits s'estenen de manera contínua al llarg de 15 quilòmetres en direcció WSW-ENE, des de Collsuspina fins a Navarcles, i afloren novament en l'àrea d'Igualada (Puig Aguilera i Òdena) de manera puntual. En tot el vorell Sud els estromatòlits es desenvolupen recobrint les fàcies carbonatades amb foraminífers d'hàbitat epifític infrajacsents (veure capítol 3, unitats carbonatades Inferior i Mitja).

En aquest marge Sud, els components carbonatats formen la major part (prop del 100 %) de la roca estromatolítica, éssent els components detrítics molt secundaris.

Els estromatòlits que s'han reconegut en aquest vorell Sud són tots de tipus cianobacterià.

### MICROFÀCIES 1<sup>\*</sup>. - LAMINACIONS CIANOBACTERIANES.

Aquesta microfàcies es caracteritza per la presència de laminacions de gran continuïtat lateral, i grau d'herència de baix a moderat.

La microestructura està formada per l'alternança de làmines amb un gruix promig d'entre 0.75 mm i 1 mm, clares i fosques. En les làmines clares domina la microsparita, mentre que en les làmines fosques domina la micrita. No s'hi observen peloides ben definits. La morfologia de les làmines és d'ondulada a crenulada (Làm. XXXV, figs. 1 i 2).

Hi ha abundants estructures fenestrals amb morfologies irregulars.

El conjunt és molt pobre en fauna hi només s'hi ha reconegut, esporàdicament, algun ostràcode amb closca sense ornamentació, petits foraminífers aporcellanats (miliòlids i cornuspiràcids), i discòrbids.

S'han trobat, també, unes estructures esfèriques d'unes 10 µm de diàmetre, d'origen orgànic, amb una obertura terminal envoltada d'un coll (Làm. XXXVI, figs. 1 i 2) aïllades

enmig de la matriu micrítica, i d'altres de morfologia fuselada amb el coll en forma d'ampolla, que es presenten com a cadenes colonials (Làm. XXXVII, figs. 1 i 2).

#### Distribució:

Les columnes (Fig. 15) que presenten aquesta microfàcies són:

- Pedrera Moià.1 (VS1)
- Costat dret de la pedrera de Colluspina (VS2)
- Costat esquerre de la pedrera de Colluspina (VS3)
- Mostres esparses d'Artés i Navarcles

Es localitza en dos posicions:

1.- En els perfils de la zona compresa entre Moià i Artés (VS1, VS5), formant majoritàriament el nivell de l'estromatòlit carbonatat.

2.- En l'àrea de Colluspina (VS2, VS3) dins del paquet format per foraminífers aporcellanats.

#### Interpretació:

Les estructures orgàniques mostrades en les làmines XXXVI i XXXVII, les hem interpretat per la seva morfologia, el seu tamany, i la diversitat de formes trobades, com algues crisòfites (Ochromonadals).

Les algues crisòfites (marró-daurades) poden presentar-se com a coccoides i com a filamentoses, i es caracteritzen per ser sensibles als canvis ambientals, sobrevisquent els períodes desfavorables en forma d'estatospores (cists). Les estatospores representen un caràcter inequívoc per reconèixer aquest tipus d'algues. Una estatospora pot ser esfèrica, elipsoïdal, o ovalada, i la superfície externa pot ser llisa o ornamentada. Les estatospores es caracteritzen per tenir un porus envoltat per un collar.

## LÀMINA XXXV

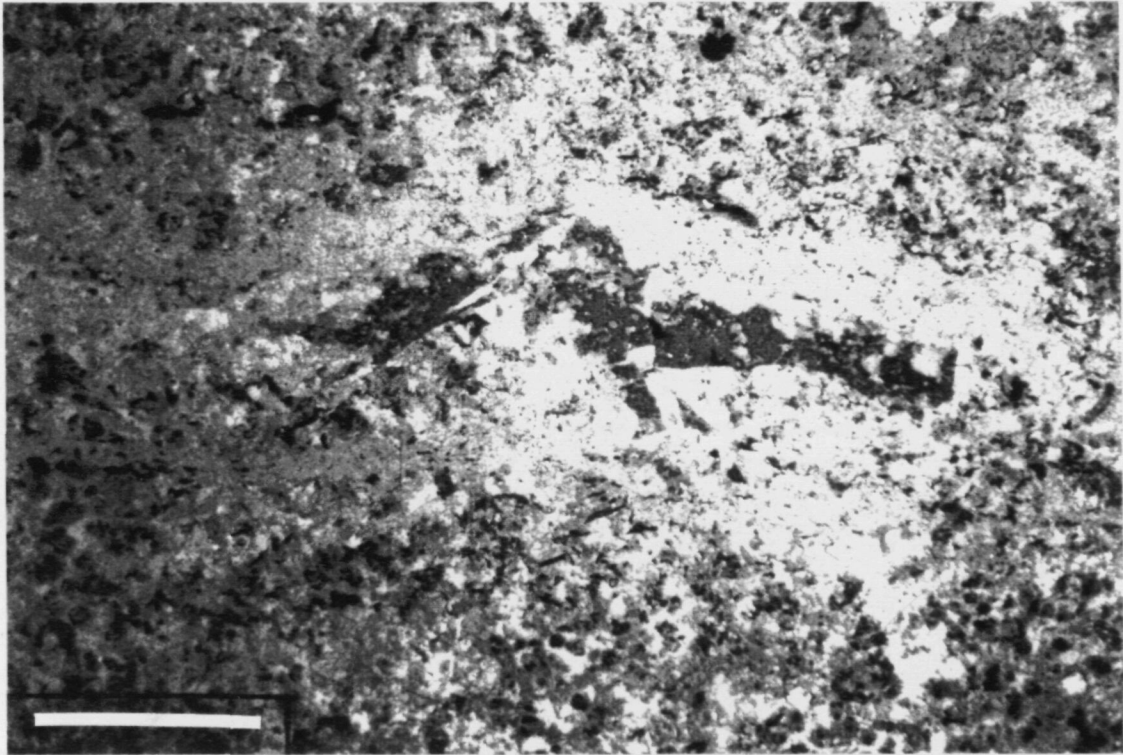


FIGURA 1 - (Zona de Colluspina, perfil VS3). Microfàcies 1\*: Laminacions cianobacterianes. Alternança de làmines fosques micrítiques i làmines clares microsparítiques. L'escala és de 0.5 mm.



Figura 2 - (Zona de Colluspina, perfil VS3). Microfàcies 1\*: Laminacions cianobacterianes. Alternança de làmines fosques micrítiques i làmines clares microsparítiques. L'escala és de 0.5 mm.

## LÀMINA XXXVI

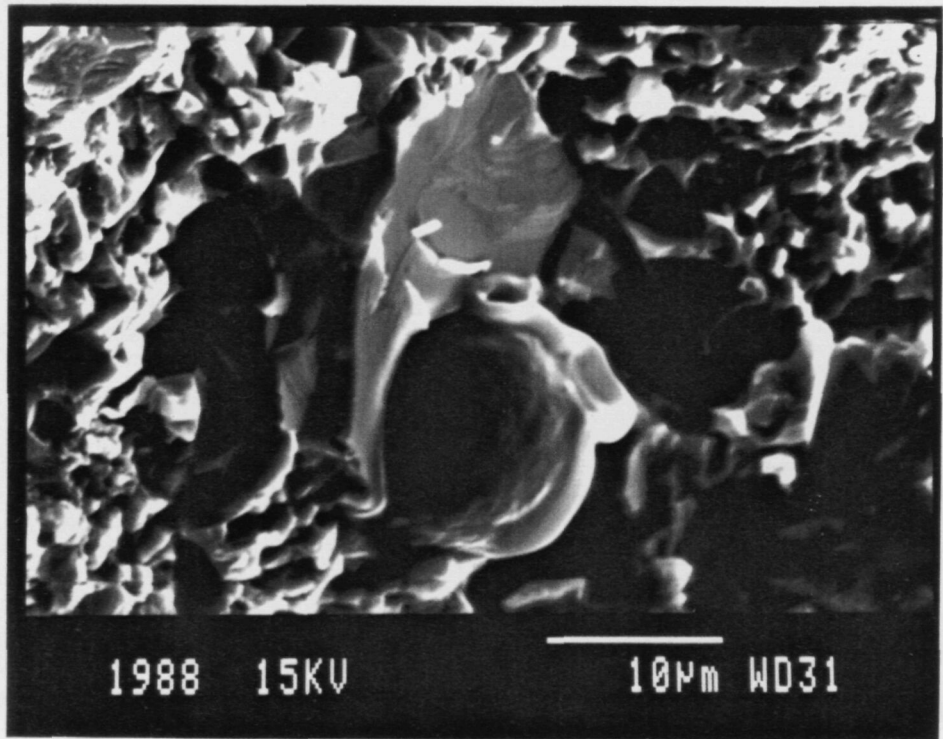


FIGURA 1 - (Zona de Colluspina, perfil VS3). Microfàcies 1\*: laminacions cianobacterianes. En la fotografia, feta amb SEM, s'observa una estatospora (cist) d'alga crisofícia, de morfologia esfèrica, d'unes 10 µm de diàmetre amb una obertura terminal envoltada d'un coll, i aïllada enmig de la matriu micrítica.

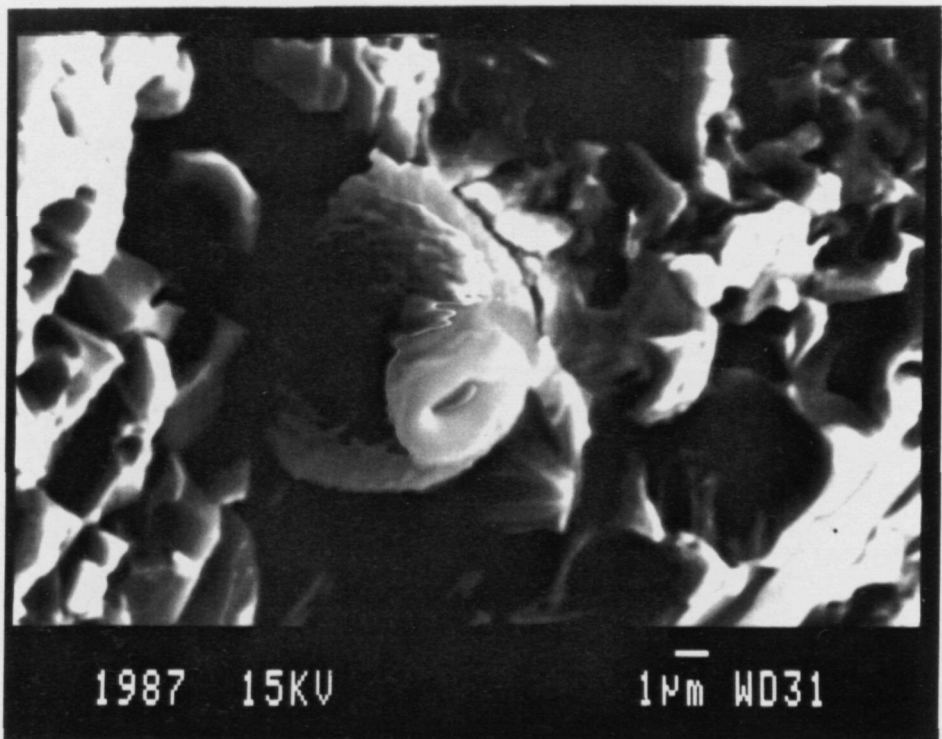


FIGURA 2 - (Zona de Colluspina, perfil VS3). Microfàcies 1\*: laminacions cianobacterianes. Microfotografia feta amb SEM. Estatospora d'alga crisofícia.

## LÀMINA XXXVII

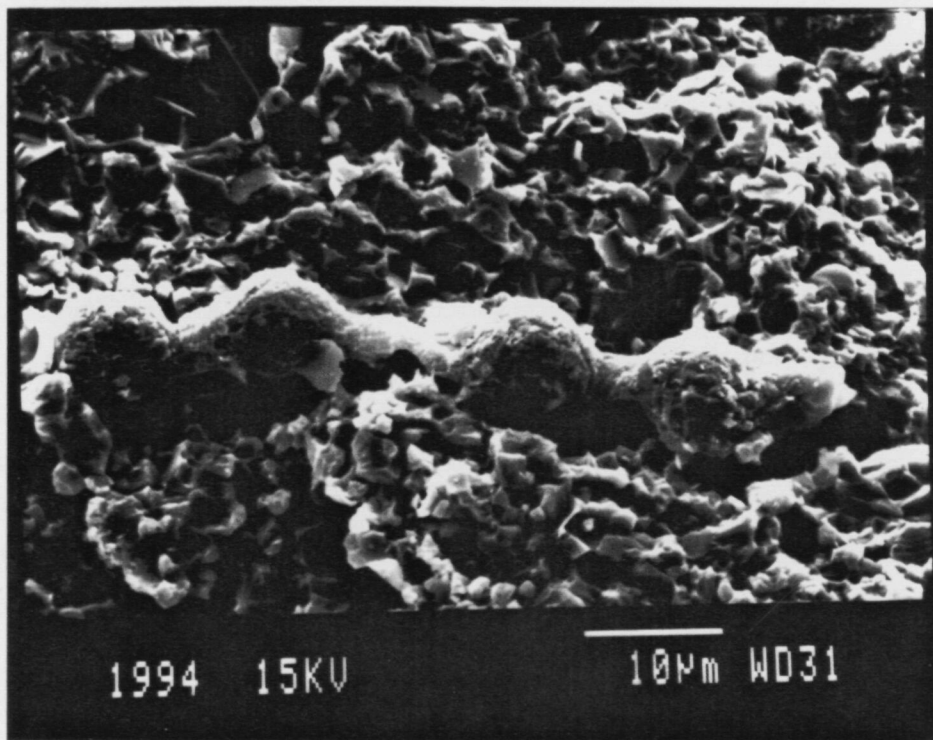


FIGURA 1 - (Zona de Colluspina, perfil VS3). Microfàcies 1\*: laminacions cianobacterianes. Microfotografia feta amb SEM. Cel·les individuals d'una colònia d'algues crisofícies, possiblement *Dinobryon* sp.

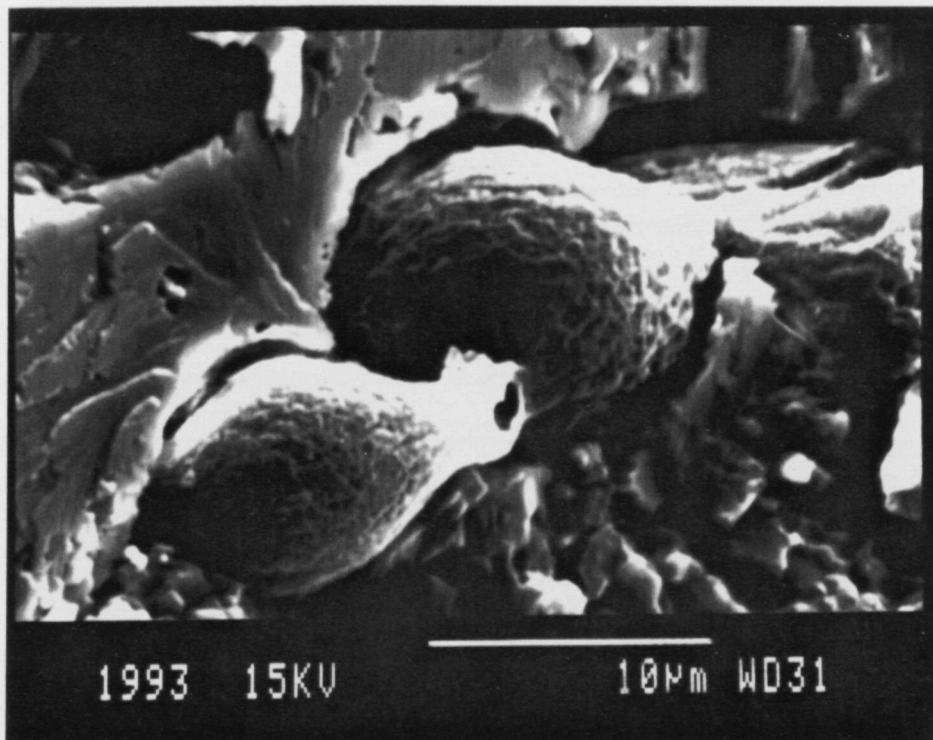


FIGURA 2 - (Zona de Colluspina, perfil VS3). Microfàcies 1\*: laminacions cianobacterianes. Microfotografia feta amb SEM. Detall d'una cel·la de *Dinobryon* sp.?. Observi's la disposició imbricada de les cel·les, la seva morfologia fuselada, i el coll en forma d'ampolla.

Dins les algues crisòfites, l'ordre Ochromonadales, mostra una progressió de les formes unicel·lulars a les colonials. Dins d'aquest ordre, el gènere *Dinobryon* sp. presenta un cicle vital (Fig. 20) en el qual hi intervenen estadis colonials (amb cel·les femella i cel·les mascle) i estadis d'estatospores (Sheath *et al.*, 1975; Sandgren, 1981).

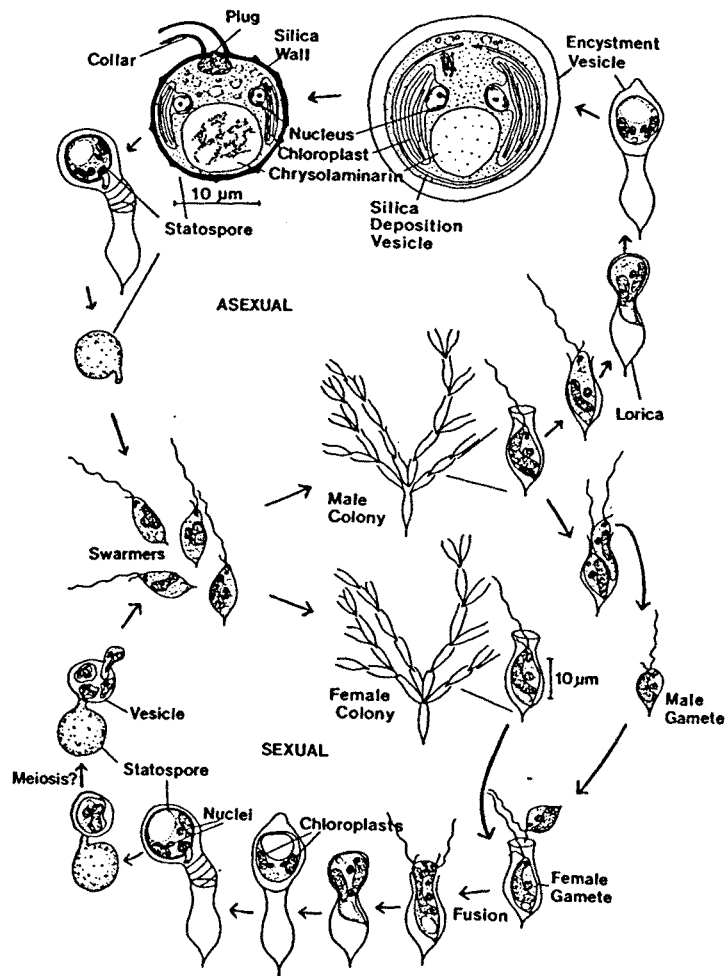


Fig. 20: Cicle vital de *Dinobryon* sp. (Segons Sheath *et al.* 1975, Sandgren, 1981, Lee, 1989)

En les mostres estudiades, els elements arrodonits amb porus terminal correspondrien a les estatospores (cists), mentre que els de morfologia més allargada correspondrien a cel·les individuals d'una colònia, possiblement de *Dinobryon* sp. (Hollande, 1952, Sandgren, 1981, Lee, 1989).



La importància de trobar aquest tipus d'algues en les mostres estromatolítiques estudiades recau en què la majoria de les espècies de crisòfits són d'aigua dolça (Lee, 1989), a més el fet de trobar almenys dues generacions del cicle vital d'aquesta alga indicaria que no han sofert transport, i que l'energia del medi era molt feble.

Aquesta microfàcies representa la colonització de tot el fons pels tapissos cianobacterians. La gran extensió i la geometria dels nivells caracteritzats per aquesta microfàcies en el vorell Sud de la Conca, indica l'existència d'una plataforma carbonatada molt soma colonitzada per aquests tapissos cianobacterians.

L'explicació i la interpretació d'aquesta microfàcies quan es troba dins del nivell carbonatat amb foraminífers d'hàbitat epifític es troba detallada en l'apartat 3.4.

## MICROFÀCIES 2\*.- PELOÏDAL LAMINADA

### Descripció:

Es caracteritza per l'alternança de làmines fosques de micrita amb peloides, i làmines clares microsparítiques sense peloides (Làm. XXXVIII, fig. 1). A l'interval de làmines microsparítiques també es troben peloides, però sempre més escassos que a l'interval micrític (Làm. XXXVIII, fig. 2).

Les làmines poden ser molt fines (0.75 mm) i pràcticament no presentar ondulacions, o bé amb gruixos de fins a 2 mm, i amb ondulacions.

Una variant d'aquesta microfàcies és la de làmines clares microsparítiques molt ben definides i d'un gruix de fins a 2 mm, i làmines fosques de fins a 5.5 mm de gruix poc definides, formades per peloides envoltats de microsparita o esparita.

S'hi troben ostràcodes, miliòlids, discòrbids i ocasionalment caròfits, i ooides.

Localment, i només a la part superior del paquet estromatolític, es troben alguns motlles lenticulars de guix de dimensions de fins a 3 mm.

## LÀMINA XXXVIII

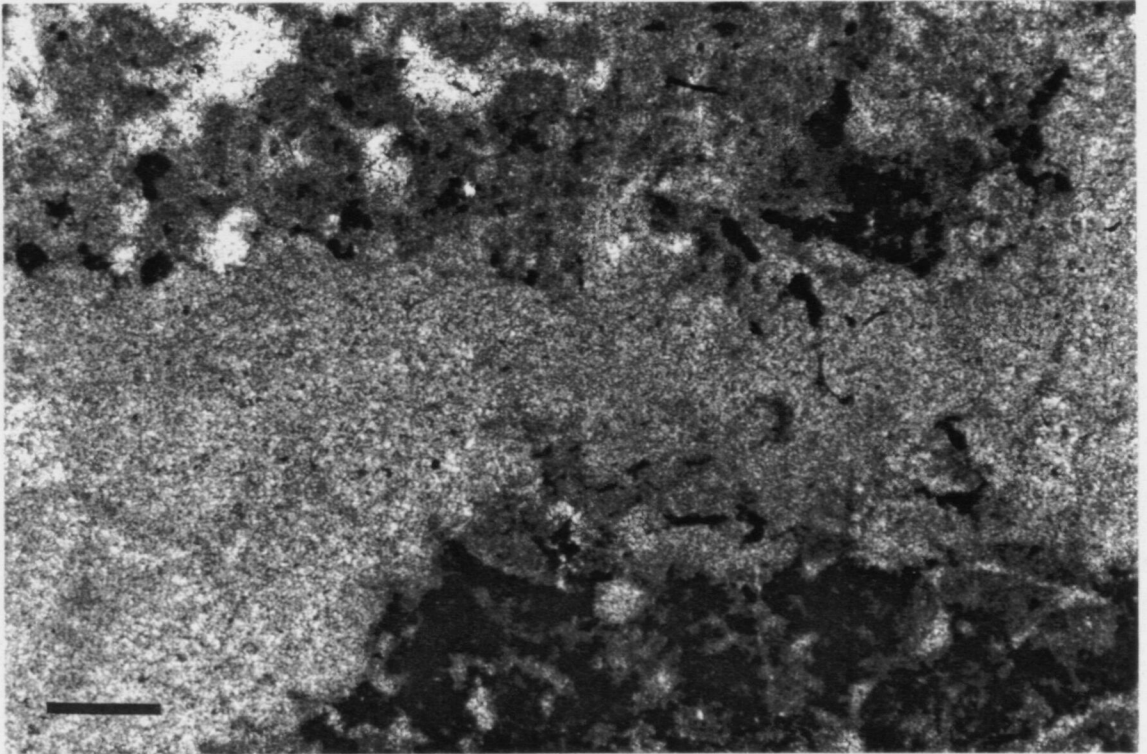


FIGURA 1 - (Zona de Colluspina, perfil VS3). Microfàcies 2\*: peloïdal laminada. A la fotografia s'observa una làmina clara molt contínua i ben definida formada per microsparita, i dues làmines fosques formades per peloides de micrita. L'escala és de 0.5 mm.

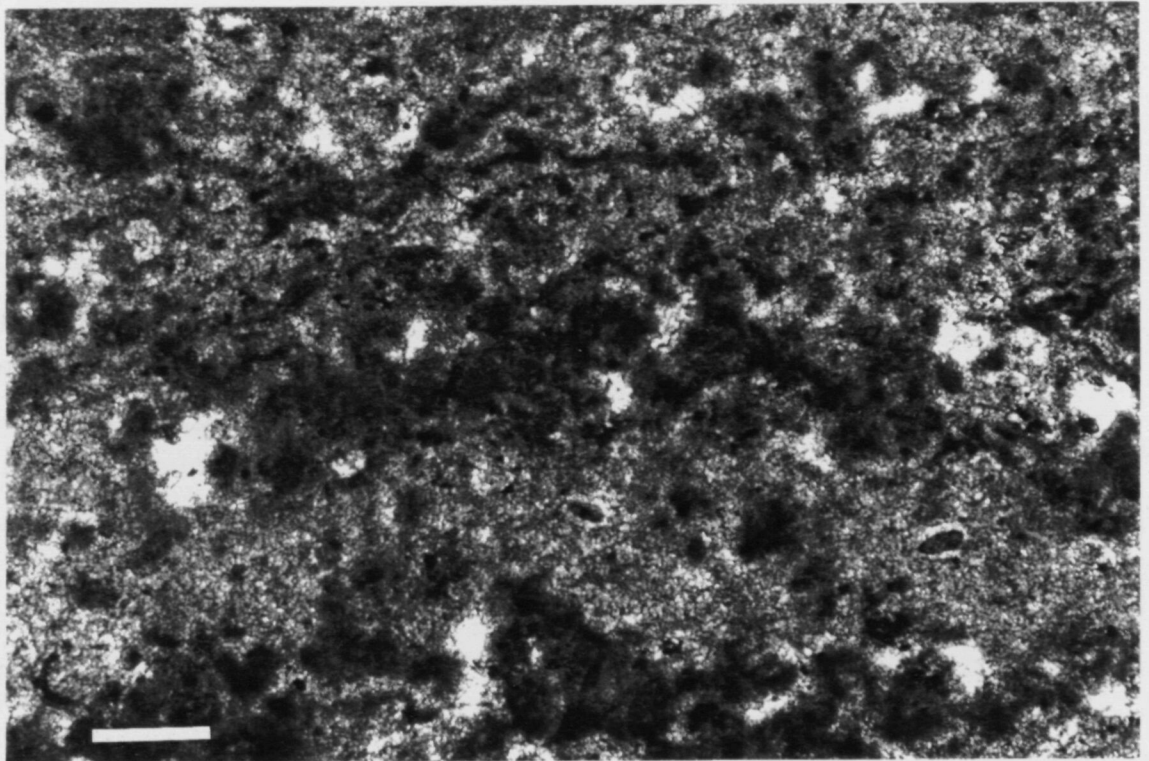


FIGURA 2 - (Zona de Colluspina, perfil VS4). Microfàcies 2\*: peloïdal laminada. Observi's que la diferenciació entre làmines fosques i làmines clares és menys definida que en la fotografia superior. L'escala és de 0.5 mm.

Els motlles de guix estan reblerts per microsparita amb peloides i fragments micrítics, que generalment es troben ocupant la part baixa (tipus estructura geopetal) mentre que la part superior dels motlles està ocupada per calcita esparítica. També es troben cristalls de dolomita reomplint aquestes cavitats.

- Distribució:

Les columnes on s'ha observat aquesta microfàcies són (Fig. 15):

- Pedrera Moià.1 (VS1)
- Costat dret de la pedrera de Colluspina (VS2)
- Costat esquerre de la pedrera de Colluspina (VS3)
- Barranc entre Colluspina i Moià (VS4)
- Mostres esparses d'Artés

Aquesta microfàcies, és la més abundant i característica de tot el vorell Sud i està present, a la vertical i a l'horitzontal, en tots els afloraments.

Interpretació:

Tal com s'ha exposat pel mateix tipus de microfàcies en la descripció del vorell Nord, l'origen dels peloides pot ser molt divers, i l'estat de coneixements no és suficient per atribuir aquest peloides a un o altre origen.

L'estructura peloïdal laminada és el reflex de dos períodes alternants. En èpoques de menor energia, es produiria el desenvolupament normal dels tapissos microbians, formant-se les làmines clares, i en èpoques de major energia es generà el retreballament d'aquests tapissos amb la corresponent formació dels peloides, i per tant, de les làmines fosques.

La presència de pseudomorfes de guix en la part alta del paquet estromatolític, indica un major grau d'evaporació i per tant, una major concentració de la salmorra.

### MICROFÀCIES 3\*.- PELOÏDAL GRUMOLLOSA

#### Descripció:

Es tracta també d'una fàbrica formada per peloides, distribuïts en grumolls de morfologies irregulars aïllats entre microsparita.

En algunes zones, aquests nuclis irregulars de peloides de mides molt diferents, es troben envoltats per bandes de microsparita més regulars, donant lloc a un pas lateral de la fàbrica grumullosa a la fàbrica peloïdal laminada.

Localment aquesta fàbrica es presenta molt recristal·litzada.

#### Distribució

Les columnes que presenten aquesta microfàcies són:

- Pedrera Moià.1 (VS1)
- Costat esquerre de la pedrera de Collsuspina (VS3)
- Barranc entre Collsuspina i Moià (VS4)

Aquesta microfàcies es troba al llarg dels diferents afloraments del vorell Sud.

#### Interpretació:

L'origen dels peloides pot ser divers, mentre que la repartició en grumolls la considerem deguda a l'activitat bioturbadora d'organismes.

### MICROFÀCIES 4\*.- PELOÏDAL PELSPARÍTICA

#### Descripció:

Es caracteritza per peloides molt homogenis, esfèrics o subesfèrics, de mida molt petita (0.15 mm de diàmetre), formats per micrita de color fosc, mes o menys aïllats i envoltats per ciment microsparític o esparític.

En aquesta microfàcies no s'observa cap mena de laminació.

Enmig dels peloides hi ha petits organismes com: miliòlids, ostràcodes de closca fina sense ornamentació, i discòrbids.

-Distribució:

La columna on s'ha observat aquesta microfàcies és:

- Pedrera Moià.1 (VS1)
- Barranc entre Collsuspina i Moià (VS4)

El desenvolupament màxim d'aquesta microfàcies, al llarg de tota la conca, es situa a l'àrea de Moià on arriba a formar paquets de fins a 50 centímetres de potència.

Interpretació:

Aquest tipus de peloides tan homogenis, petits i de coloració fosca, són típics de peloides d'origen fecal: pèllets.

## MICROFÀCIES 5\* - GRESOS SENSE FAUNA

Descripció:

Es tracta de nivells, de mil·limètrics a centimètrics, de gresos intercalats entre les laminacions estromatolítiques cianobacterianes.

Els components d'aquest gres són quars, plagiòclasis, i clastos metamòrfics. Molts dels clastos tenen envoltas micrítiques molt fines. La matriu és carbonatada micrítica.

Els únics organismes que s'hi ha reconegut són els miliòlids.

- Distribució:

En les zones proximals del vorell Sud, els nivells centimètrics de gres sense fauna es troben únicament a la part superior de l'estromatòlit.

En àrees properes a Colluspina, s'observa també una arribada de sediment detrític de les mateixes característiques entre el nivell carbonatat amb foraminífers d'hàbitat epifític i el desenvolupament de l'estromatòlit.

A mesura que ens apropem cap a la zona de Calders i Artés, gresos amb les mateixes característiques es troben nombroses vegades a la vertical per sota de l'estromatòlit cianobacterià, entre els diferents nivells carbonatats de foraminífers epifítics, i també entre els carbonats de foraminífers aporcellanats epifítics i la base de l'estromatòlit.

En la zona de Navarcles, i a l'est de Colluspina els gresos es disposen per sobre dels darrers estromatòlits.

Interpretació:

La disposició dels gresos per sobre dels darrers estromatòlits en l'àrea de Colluspina i en la de Navarcles, localitzades en els dos extrems de l'aflorament contínu d'estromatòlit del vorell sud, indica que l'arribada del sediment detrític va ser la causa física que va limitar lateralment el desenvolupament de tapissos.

L'arribada d'aquests sediments detrítics grollers a l'àrea, provoca que els microorganismes constructors de l'estromatòlit no siguin capaços de desenvolupar tapissos extensos i contínus, i per tant, representen la fi de la formació de les estructures estromatolítiques.

Els miliòlids observats en aquesta microfàcies podrien haver arribat amb el sediment, indicant una àrea font molt propera i de característiques semblant a l'àrea de diposició, o bé, ser autòctons, i la seva preservació indicaria que el corrent que va portar els sediments detrítics no devia de ser molt fort.

Considerem que l'arribada de sediment detrític, més o menys groller, a la conca respon al descens del nivell de la columna d'aigua, o bé a petits moviments tectònics en els vorells de la conca.

### RELACIÓ ENTRE LES DIFERENTS MICROFÀCIES DEL VORELL SUD (COLLSUSPINA - CALDERS - ARTÉS).

La microfàcies de laminacions cianobacterianes, la microfàcies peloïdal grumollosa, i la peloïdal laminada estan esteses al llarg de tot el vorell Sud.

La microfàcies peloïdal pelsparítica és especialment abundant en l'àrea de Moià.

I finalment, els nivells de gresos sense fauna es fan més abundants a mesura que ens apropem cap als marges dels afloraments de l'estromatòlit, és a dir, en la zona a l'est de Collsuspina i en la zona a l'oest d'Artés.

#### Interpretació:

El conjunt de les microfàcies descrites en aquest vorell Sud reflecteixen un medi molt homogèni al llarg de tot el vorell. La poca variació de les diferents microfàcies estromatolítiques implica el desenvolupament d'una plataforma molt plana i de poca pendent en la qual s'hi desenvoluparen els tapissos cianobacterians.

La presència de les algues crisofícies en les mostres estromatolítiques indica un ambient dominat, almenys temporalment, per aigües dolces. La poca abundància de pseudo-morfs d'evaporites implicaria un medi poc evaporat i poc concentrat respecte als altres vorells estudiats.

A mode de resum, les diferents microfàcies que hem definit són:

VORELL NORD (ZONA DE SANT BARTOMEU)

- 1.- Laminacions cianobacterianes
- 2.- Peloïdal laminada
- 3.- Peloïdal grumollosa
- 4.- Peloïdal pelsparítica
- 5.- Micrita laminada
- 6.- Biolaminoides
- 7.- Laminacions bacterianes
- 8.- Bretxa formada pel creixement d'evaporites
- 9.- Laminacions detrítiques
- 10.-Bretxa pedogènica
- 11.-Calcreta

VORELL EST (ZONA DE SANTA EULÀLIA DE RIUPRIMER-TONA)

- 1'.- Laminacions bacterianes
- 2'.- Dolmicrita
- 3'.- Micrita amb estructures microfenestrals
- 4'.- Micrita amb components detrítics i fauna
- 5'.- Bretxa formada pel creixement d'evaporites
- 6'.- Laminacions detrítiques
- 7'.- Laminacions guix-estromatòlit
- 8'.- Bretxa pedogènica
- 9'.- Calcreta
- 10'.-Carniola

VORELL SUD (ZONA DE COLLSUSPINA-CALDERS-ARTÉS)

- 1\*.- Laminacions cianobacterianes
- 2\*.- Peloïdal laminada
- 3\*.- Peloïdal grumollosa
- 4\*.- Peloïdal pelsparítica
- 5\*.- Gresos sense fauna



En el vorell Nord es troba la màxima diversitat pel que fa als tipus de microorganisme que forma l'estromatòlit: cianobacteris filamentosos, cianobacteris coccoides (biolaminoides) i, bacteris.

En el vorell Est l'únic microorganisme que s'ha reconegut com a formador d'estromatòlit són els bacteris.

Finalment, en el vorell Sud, sols s'ha reconegut estromatòlits formats per cianobacteris filamentosos.

L'utilitzar els mateixos noms per descriure microfàcies en els diferents vorells ha estat per la semblança que presentaven algunes de les textures. Tanmateix, alguns dels caràcters són suficientment diferents com per haver-les de definir de nou, i per tant, haver-les diferenciat com a variants.

Les microfàcies del vorell Sud (1\*, 2\*, 3\*, i 4\*) a les que els hi hem donat el mateix nom que algunes del vorell Nord (1, 2, 3, i 4), s'hi diferencien d'antuvi per la manca de pseudomorfs d'evaporites. Per contra, les microfàcies del vorell Est (1', 5') a les que els hi hem donat el mateix nom que algunes del vorell Nord (7 i 8), s'hi diferencien per que les primeres presenten una laminació més fina i un major nombre de pseudomorfs d'evaporites. Les laminacions detrítiques (9 i 6'), la bretxa pedogènica (10 i 8') i, la calcreta (11 i 9') són les microfàcies més semblants entre el vorell Nord i el Vorell Est.

La figura 21 mostra sintèticament les principals característiques de cada microfàcies, independentment del vorell en el que es troben:

Laminacions cianobacterianes	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
Peloidal laminada	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Peloidal grumolosa	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Peloidal pelsparífica	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Micrita laminada	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Biolaminoides	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Laminacions bacterianes	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Bretxa formada pel creixement d'evaporites	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Laminacions detrítiques	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Bretxa pedogènica	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Calcreta	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Dolmicrita	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Micrita amb estructures microfenestrals	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Micrita amb components detrítics i fauna	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Laminacions guix-estromatòlit	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Carniola	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Gresos sense fauna	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Figura 21: Esquema sintètic de les característiques principals de cada una de les microfàcies definides.

## GEOQUÍMICA DELS ESTROMATÒLITS

Ha estat en els darrers anys que l'estudi dels estromatòlits s'ha estès des dels aspectes més tradicionals (estudi de l'ambient deposicional, de la morfogènesi i de la biostratigrafia) cap a d'altres camps més actuals com són l'aplicació d'anàlisis geoquímiques d'elements traça i d'isòtops, que permeten determinar la història deposicional i diagenètica, així com la paleohidrologia i paleoclimatologia (Behrens i Frishman, 1971, Casanova *et al.*, 1987, Höhn *et al.*, 1989, entre altres).

En aquest apartat, i amb el coneixement previ de la composició mineralògica de cada una de les mostres per difracció de raigs X, tractarem aquests dos aspectes diferents: la composició en elements traça i la composició isotòpica dels estromatòlits.

La composició elemental dels carbonats depèn de la relació iònica i de la concentració de la solució de la qual precipiten, per tant, sempre que no hi hagi transformacions diagenètiques, el coneixement d'aquesta composició elemental ens donarà informació sobre les característiques del fluid original. En el cas d'haver-se produït transformacions diagenètiques, la composició elemental ens donarà informació del fluid diagenètic.

Per altra banda, la composició isotòpica<sup>1\*</sup> en  $^{18}\text{O}$  ( $\delta^{18}\text{O}$ ) donarà informació sobre el tipus d'aigua (continental, marina, mescla d'aigües, aigua fortament evaporada,..), i de la temperatura, mentre que la composició isotòpica<sup>2\*</sup> en  $^{13}\text{C}$  ( $\delta^{13}\text{C}$ ) donarà informació sobre quines eren les fonts del carboni del carbonat (dissolt en l'aigua en equilibri amb el  $\text{CO}_2$  atmosfèric, procedent de les reaccions de sulfato-reducció bacteriana, procedent dels sòls,...).

Per la natura dels estromatòlits cal tenir en compte tant per a la interpretació dels elements traça com per a la interpretació dels resultats isotòpics, que en els valors obtinguts hi pot haver contribucions més o menys importants de materials carbonatats detrítics al·lòctons, i de interaccions diagenètiques amb el fluid intersticial.

1\* - La composició isotòpica de l'oxigen és representada com  $\delta^{18}\text{O}$ , i és la relació existent entre l'abundància en  $^{18}\text{O}$  i en  $^{16}\text{O}$  d'una mostra respecte a una referència.

2\* - La composició isotòpica del carboni és representada com  $\delta^{13}\text{C}$ , i és la relació existent entre l'abundància en  $^{13}\text{C}$  i en  $^{12}\text{C}$  d'una mostra respecte a una referència.

## DETERMINACIÓ DELS ELEMENTS TRAÇA

### OBJECTIU

El principal objectiu que ens proposarem amb l'estudi dels elements traça era conèixer la composició de la calcita i de la dolomita que formen els estromatòlits, a fi de que un cop coneguda aquesta composició elemental, podríem conèixer els mecanismes de formació, l'ambient deposicional, i les possibles alteracions diagenètiques que han sofert aquests carbonats.

En primer lloc calia obtenir resultats que fossin, al màxim possible, pertanyents a un únic mineral, ja fos calcita o dolomita, i evitar mescles de diferents minerals que ens poguessin dur a interpretacions errònies.

Per aconseguir això es va establir una metodologia, formada per etapes successives, que permetés en cadascuna d'aquestes, dissoldre, en el possible, un sol mineral, de manera que la determinació catiònica de cada una de les successives dissolucions pogués ser atribuïda a un mineral determinat.

### MÈTODE ANALÍTIC

El procediment que s'ha seguit és el següent (Fig. 22):

Dos grams de mostra en pols es van dissoldre en 200 ml d'aigua, d'aquesta dissolució es va analitzar el sodi, el calci i l'estronci. El residu es va atacar amb 100 ml d'àcid acètic al 20 %, solució en la que es va analitzar el sodi, l'estronci, el magnesi, el manganès, i el ferro. Aquest segon residu resultant, es va atacar amb 100 ml d'àcid clorhídric al 50%, i s'hi va analitzar els mateixos elements que en el cas anterior. Finalment, es va fer difracció de raigs X a aquest darrer residu per conèixer la composició dels insolubles de cada mostra. El  $\text{Fe}^{2+}$  es va analitzar a partir dels dos grams inicials de la mostra.

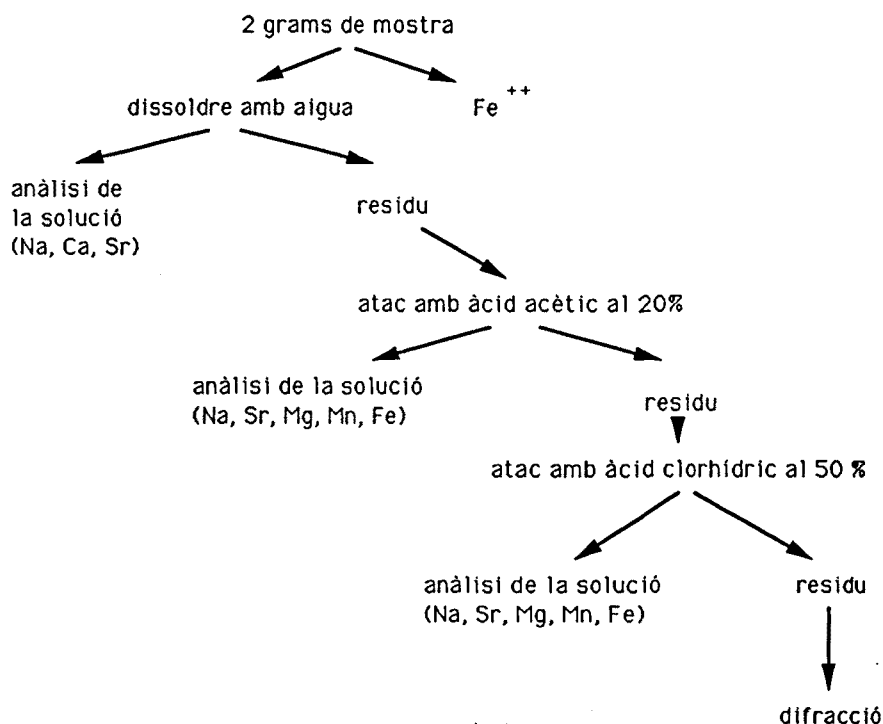


FIGURA 22.- Procés seguit per a l'anàlisi dels elements traça.

## TÈCNiques ANALÍTIQUES UTILITZADES

La determinació del sodi s'ha fet per espectrometria d'emissió atòmica, mentre que el calci, magnesi, manganès, estronci i ferro s'han fet per espectrometria d'absorció atòmica. L'aparell utilitzat ha estat en tots els casos un espectròmetre d'absorció atòmica Perkin-Elmer 603. El límit de detecció experimental per a cada un dels elements analitzats és de 10 ppb pel sodi, 0.5 ppm pel calci, 0.25 ppm pel estronci, 0.1 ppm pel magnesi, 0.1 ppm pel manganès, i 0.5 ppm pel ferro. L'anàlisi del  $\text{Fe}^{2+}$  de les mostres s'ha fet per colorimetria del complex que forma aquest ió amb l'o-fenantrolina.

## ADVERTIMENTS PREVIS SOBRE AQUEST MÈTODE

El plantejament del mètode que acabem de descriure és vàlid sempre i quan tinguem en compte els factors que poden modificar el comportament teòric. Per conèixer quins poden ser aquest factors, i per quantificar-los, es realitzaren un conjunt de proves de les quals a continuació presentem els resultats.

1.- El primer problema que sorgeix a l'analitzar els elements traça en els carbonats estromatolítics és degut a la pròpia natura dels estromatòlits. Com diu la seva definició,

els estromatòlits són el resultat de la precipitació de carbonat bioinduïdament i/o de l'atrapament de partícules pels bacteris o cianobacteris. Dins de les partícules que queden atrapades i retingudes, poden haver-hi de manera més o menys abundant, components terrígens, com són les argiles, el quars, i carbonats detrítics. Quan fem els successius atacs amb els àcids, al mateix temps que ataquem els components carbonatats també estem atacant, encara que en menor proporció, els minerals de les argiles, i per tant, els cations adsorbits en les argiles de manera superficial podran també ésser alliberats. Aquest fet és molt difícil d'evitar fins i tot fent un micromostreig molt acurat, per tant, cal que anem amb molta cura a l'hora d'interpretar els resultats.

2.- Al dissoldre les mostres amb aigua, hem trobat que algunes alliberaven grans quantitats d'estronci, de calci i/o de magnesi. Considerant que aquests cations no podien ser atribuïts a minerals que es dissolguessin amb l'aigua, i que per contra eren mostres que presentaven celestina, calcita i dolomita respectivament, varem procedir a fer un càlcul de quina hauria de ser la quantitat d'aquests cations presents en aquests tres minerals que es dissoldrien amb l'aigua a 25°C.

a) La quantitat d'estronci de la celestina que es dissoldrà amb aigua freda segons la seva solubilitat és:

Celestina ( $\text{SrSO}_4$ ) - Solubilitat = 0.012 g/100 ml en aigua freda (Weast, 1973-1974).

Per la metodologia utilitzada, i considerant el grau de dilució de les mostres en aigua que s'ha fet servir (2 g/200 ml), una mostra que contingui celestina pot arribar a donar 5726 ppm d'estronci en aquesta primera etapa. Quan la solució tingui aquesta concentració s'haurà saturat en Sr i la celestina ja no es dissoldrà. Tots els valors que estiguin per sota de 5726 ppm es poden considerar normals en les mostres que tenen celestina, i el valor variable dependrà de quina sigui la quantitat de celestina que hi hagi en la roca.

b) La quantitat de calci i de magnesi procedent de la dolomita que es dissoldrà amb aigua freda segons la seva solubilitat és:

Dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) - Solubilitat = 0.032 g/100ml en aigua freda (Weast, 1973-1974).

Per la metodologia utilitzada, i considerant el grau de dilució de les mostres en aigua que s'ha fet servir (2 g/200 ml), una mostra amb dolomita pot arribar a donar 6950 ppm de calci i 4220 ppm de magnesi en aquesta primera etapa. Quan s'hagi dissolt aquesta quantitat de calci i de magnesi, la solució ja estarà saturada i per tant, la dolomita ja no és dissoldrà més.

c) La quantitat de calci, procedent de la calcita, que es dissoldrà amb aigua freda segons la seva solubilitat és:

Calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) - Solubilitat = 0.0014 g/100 ml en aigua freda (Weast, 1973-1974).

Per la metodologia utilitzada, i considerant el grau de dilució de les mostres en aigua que s'ha fet servir (2 g/200 ml), una mostra que contingui calcita pot arribar a donar 560 ppm de calci en aquesta primera etapa. Quan la solució contingui aquesta quantitat de calci, la calcita ja no es seguirà dissolent.

Tots els valors de calci que estan per sota de 560 ppm són normals per les mostres que contenen calcita.

Quan el valor total del calci és superior al sumatori de la quantitat que es dissoldria de la calcita i de la dolomita, podem establir la hipòtesi que l'excedent prové del sulfat de calci (guix).

De totes les mostres estudiades químicament sols tres han donat resultats que indiquen la presència de guix (verificat també amb l'estudi petrogràfic).

3.- Quan en una mostra predomina la calcita fortament sobre la dolomita, podem considerar que l'atac amb àcid acètic al 20 % allibera únicament i exclusivament els cations presents en la calcita, donant una idea real de la seva composició. Però quan en una mostra es dona una mescla de calcita i dolomita, a mesura que el percentatge de calcita decreix, l'àcid acètic al 20 % és capaç d'atacar la dolomita i llavors els valors obtinguts ja no son representatius ni d'una fase mineral ni de l'altra. Aquest fet és totalment impossible d'evitar, donada la limitació de la quantitat de mostra en un estudi de microfàcies, doncs per a cada mostra on hi hagi mescla dels dos principals minerals carbonatats en diferents propor-

cions, hauriem d'utilitzar una concentració diferent d'àcid acètic, que no coneixeriem fins després d'haver realitzat múltiples i successives proves sobre una mateixa mostra utilitzant diferents concentracions.

Per aquest motiu, a l'hora d'interpretar els resultats ens centrarem únicament en les mostres que sols tenen calcita i en les mostres que sols tenen dolomita, deixant de banda les mostres que tenen ambdues fases minerals.

4.- En les mostres on sols hi ha dolomita, l'atac amb àcid acètic al 20 % allibera part dels cations de la dolomita però no tots, i la resta s'alliberen amb l'atac amb àcid clorhídric al 50%. Aquest problema es pot eliminar sumant els resultats dels dos atacs i atribuint-los a la xarxa de la dolomita.

## JUSTIFICACIÓ DEL MÈTODE

Com ja hem dit abans, el procés que acabem de descriure es va plantejar amb l'objectiu de què els resultats obtinguts en cada una de les successives etapes ens donés informació de la composició dels diferents minerals que formen l'estromatòlit, principalment calcita i dolomita.

El primer pas permetria que els cations obtinguts poguessin ser atribuïts als minerals que es dissolen amb l'aigua (principalment guix). Un cop dissolts aquests minerals dins d'una mostra, els resultats obtinguts en el segon pas es podrien atribuir als cations presents en la xarxa de la calcita. I finalment, un cop atacat tot el carbonat de calci, els elements analitzats en el tercer pas es podrien atribuir a la xarxa de la dolomita.

Les raons per haver triat els elements que s'han analitzat són:

**Sodi.**- Degut a la relació estable que existeix entre el contingut en Na i la salinitat, és considerat un indicador de paleosalinitat (Fritz i Katz, 1972; Land, 1970; Land i Hoops, 1973; Veizer i Demovic, 1974; Veizer *et al.*, 1977; Veizer i Garrett, 1978; i Janaway i Parnell, 1989).

**Estronci.**- És un bon indicador per reconèixer si es tracta d'aigua marina o d'aigua dolça (Friedman, 1969). A més, és també un bon indicador de salinitat (McCulloch *et al.*,



1989), i de la temperatura de precipitació (Kinsman, 1969). El contingut d'estronci en carbonats que han sofert diagènesi, tant si són calcites com dolomites, pot servir per conèixer si l'actual carbonat prové de la transformació d'aragonita o de calcita (Kinsman, 1969)

**Magnesi.**- A més de ser un element útil per reconèixer si es tracta d'aigua marina, aigua dolça, o aigua salobre (Friedman, 1969), també serveix per controlar el contingut en dolomita  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , i en calcita magnesiàtica (HMC), de les diferents mostres.

**Manganès.**- És un bon indicador per diferenciar entre els carbonats formats en aigua dolça, marina o salobra (Friedman, 1969). A més, la incorporació de manganès en la calcita depèn també de la velocitat de creixement del cristall i de la temperatura de cristallització. S'ha observat un increment en el contingut en manganès a mesura que disminueix la velocitat de precipitació o bé quan incrementa la temperatura (Dromgoole i Walter, 1990). Les condicions reductores afavoreixen la incorporació de manganès en la xarxa del carbonat (Pingitore, 1978; Shanmugam i Benedict, 1983; Prasada, 1990).

**Ferro.**- És un bon indicador per reconèixer si el carbonat és d'origen marí, d'aigua dolça, o d'aigua salobra (Friedman, 1969). La velocitat de precipitació i la temperatura juguen el mateix paper que amb el manganès (Dromgoole i Walter, 1990). A més, el ferro és també un indicador de l'estat redox del medi deposicional, de manera que sols en condicions reductores, quan es troba en el seu estat divalent ( $\text{Fe}^{2+}$ ), és capaç d'incorporar-se a la xarxa de la calcita (Pingitore, 1978; Shanmugam i Benedict, 1983; Prasada, 1990).

## RESULTATS

Aquest procés analític (disolució amb aigua, atac amb àcid acètic i atac amb àcid clohídric) s'ha aplicat a un total de 232 mostres.

### A.- RESULTATS OBTINGUTS AMB LA DISOLUCIÓ EN AIGUA

Els resultats analítics es troben en l'annex A. Cal entendre que els resultats que es donen en l'annex A representen la composició en la roca a partir de la fracció diluïda en aigua. La suma d'aquestes concentracions amb les dels dos atacs següents ens donarà la composició elemental total en la roca.

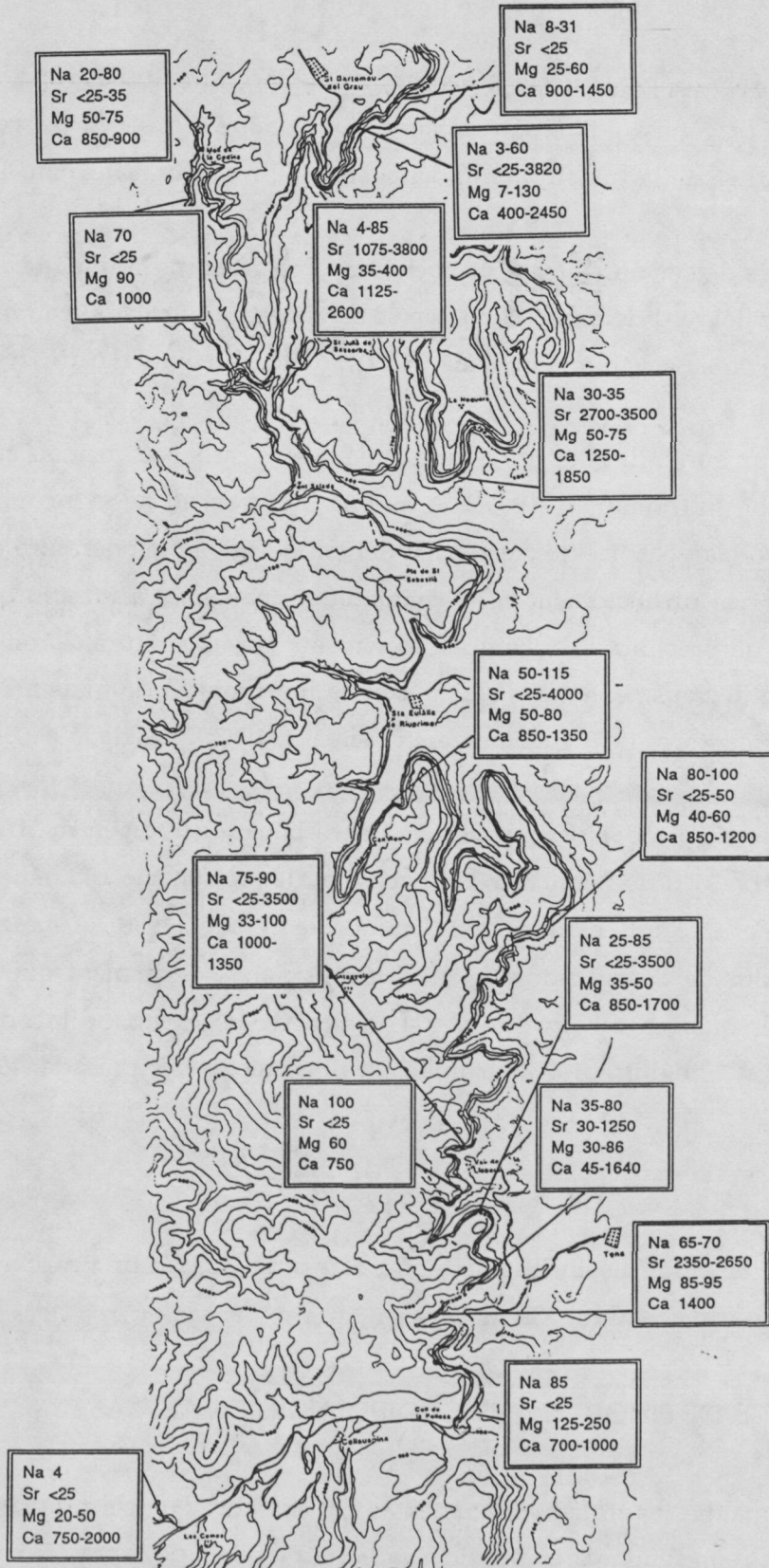


FIGURA 23- Continguts en ppm dels diferents elements, obtinguts en dissolució aquosa, en les diverses àrees del vorell de la conca.

Les principals observacions de la dissolució de les mostres en aigua són:

1.- El contingut en sodi de les mostres varia des de 3 ppm fins a 261 ppm. Amb una mitjana aritmètica igual a 37 i una mediana (valor mig de la distribució de freqüències) igual a 30. Les mostres que tenen els continguts més alts, són les pertanyents a les sèries VE5, VE6, VE8, VE10, VE11, VE12, i VE15 (Fig. 13), que representen les àrees més centrals aflorants de la conca. Les mostres que tenen valors més baixos són de les sèries VS1 i VS3 (Fig. 14) i VN1, VN2, VN3, VN4, VN16 (Fig.12), que representen les àrees més proximals de la conca (Fig. 23).

El sodi és, a les mostres estudiades, un element totalment dependent del tipus de microfàcies. El seu contingut augmenta en els diferents vorells de la conca de proximal a distal (Fig. 24).

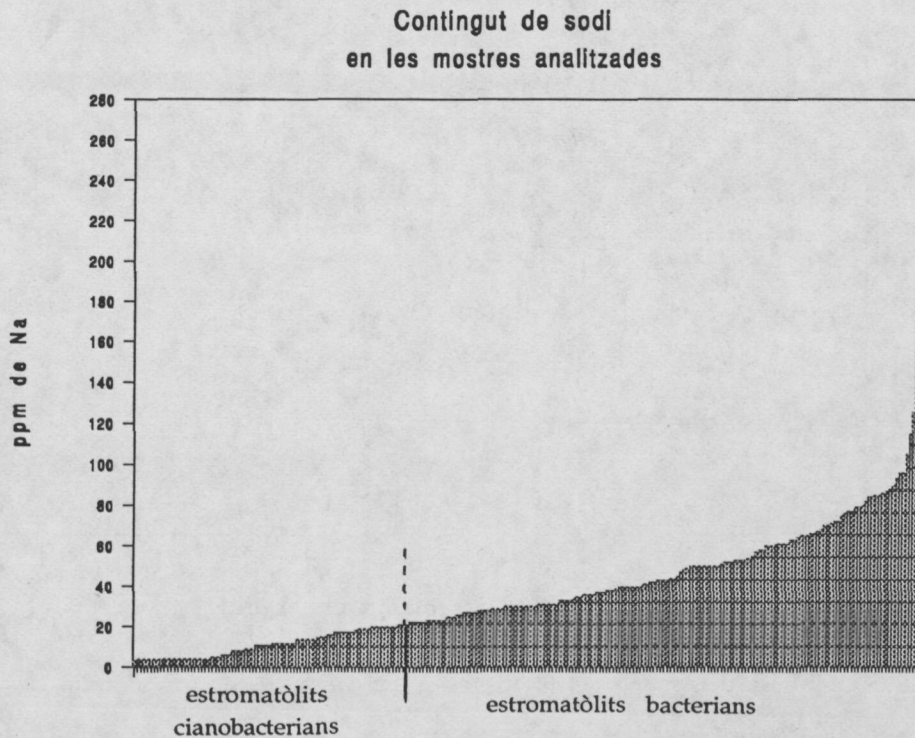


FIGURA 24: Distribució del contingut en Na en 232 mostres (en dissolució aquosa). L'eix Y representa el contingut en sodi, i en l'eix X hi ha representades cada una de les mostres analitzades. Degut a la impossibilitat de posar el nom de cada mostra, s'ha simplificat la llegenda de l'eix X, posant únicament el tipus d'estromatòlit al que pertanyen. Observi's com els estromatòlits cianobacterians mostren sempre continguts inferiors a les 20 ppm de sodi, mentre que en els estromatòlits bacterians el contingut és sempre major a 20 ppm.

En aquest gràfic podem observar la distribució dels diferents tipus d'estromatòlits en funció del seu contingut en sodi. Les mostres pertanyents als estromatòlits cianobacterians (VN1, VN2, VN3, VN4, VN16, VS1, i VS3, Figs. 8 i 9) tenen els valors de sodi més baixos, mentre que les mostres pertanyents als estromatòlits bacterians (VN7, VN8, VN9, VN10, VN13, VE5, VE6, VE8, VE10, VE11, VE12 i VE15) mostren un major contingut en aquest element.

La distribució del sodi a les columnes en que l'estromatòlit està format per un únic paquet, com és el cas de la columna VN12, el contingut en sodi augmenta progressivament de la base al sostre de l'estromatòlit (Fig. 25).

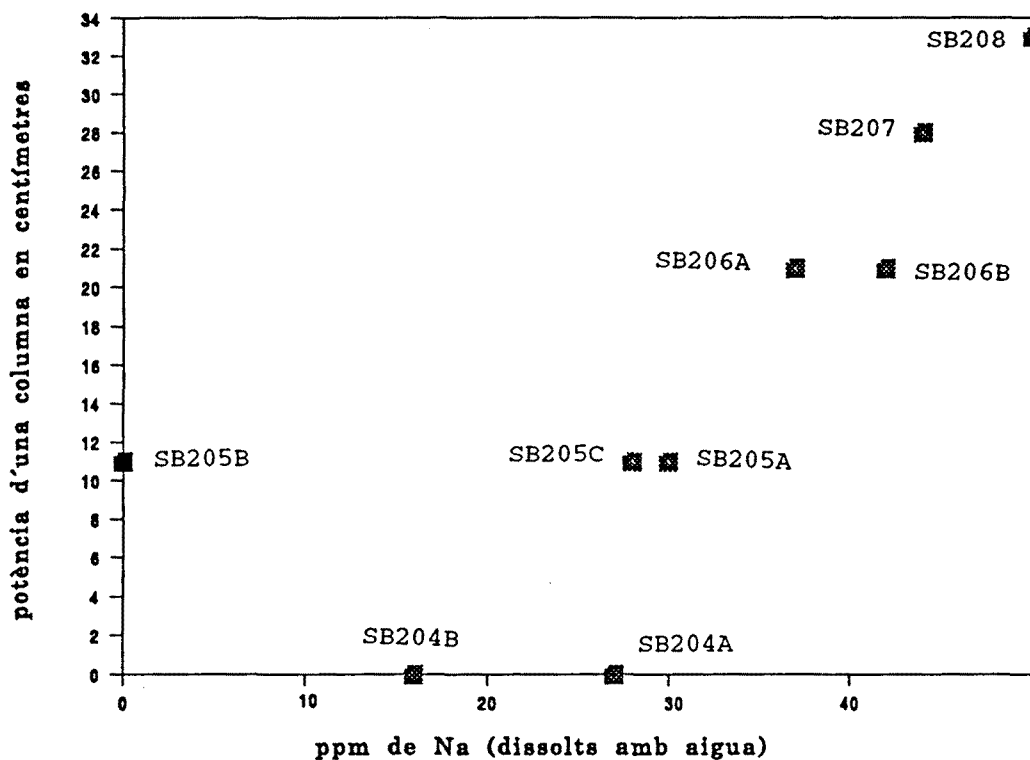


FIGURA 25: Distribució del contingut en Na (de la dissolució aquosa) de la base al sostre de la sèrie VN12.

2.- L'estronci varia entre un límit inferior a les 25 ppm (límit de detecció amb el mètode utilitzat segons la dilució que hem fet) i les 4050 ppm. Amb una mitjana igual a 479 ppm i una mediana de 25ppm. Aquesta diferència entre els dos estadístics ens mostra que el contingut d'estronci és molt variable i amb pocs valors intermedis. Això és degut a que les mostres, segons que presentin o no celestina, tindran continguts totalment diferents en estronci. Com ja hem vist, una mostra que contingui celestina pot arribar a donar fins

a 5726 ppm d'estronci (per la seva solubilitat). Les mostres que tenen celestina es reparteixen entre el nivell carbonatat superior de Sant Bartomeu del Grau (Fig. 8), la sèrie VN13 (Fig. 13), i algunes mostres aïllades dins de les sèries del vorell Est (VE4, VE6, VE8, VE9, VE13, VE14, i VE15). En la figura 23 es pot veure la distribució de les columnes al llarg dels vorells de la conca segons el seu contingut en estronci.

La distribució de l'estronci en les mostres no sembla dependre de les microfàcies, i per tant podem pensar que és un producte diagenètic. En aquest sentit, una possible font d'estronci podria ser la transformació de l'aragonita a calcita, dels esculls coral·lins del vorell de la conca.

3.- El contingut en magnesi varia des de 6 ppm fins a 1016 ppm, amb una mitjana de 75 i una mediana de 46. Les mostres amb un major contingut en magnesi són aquelles en que l'estromatòlit està dolomititzat, pertanyents a les sèries VE10 i VE11 (Fig. 13), a més de les de la sèrie VE1 (Fig. 13) que corresponen a calcretes. Les mostres amb continguts més baixos són les de les sèries VS1, VS2, VS3, VS4 (Fig. 14), i les de les sèries més proximals de la zona de Sant Bartomeu (VN1, VN2, VN3, VN4, i VN16, Fig. 12). La distribució del magnesi depèn, doncs en primer lloc, de la presència o absència de dolomita en les mostres. Les mostres que no presenten dolomita tenen un contingut en magnesi inferior, i força variable.

4.- El contingut en calci varia des de 46 ppm fins a 67164 ppm. Amb una mitjana de 1685 ppm i una mediana de 977 ppm. Els valors més baixos corresponen a les mostres de carniola de la sèrie VE4 i el més alt a les mostres esparses que contenen guix (D1, SB226, i N2), seguit de les sèries del vorell Sud (VS1, VS2, VS3 i VS4) i del nivell carbonatat superior de Sant Bartomeu (Fig. 8).

Les mostres que tenen guix i/o celestina són les que més es dissolen quan són rentades amb aigua, alliberant respectivament grans quantitats de calci i d'estronci. Aquests dos elements són els més variables dins de les diferents mostres, passant de 3106 ppm de calci com a valor més alt per a les mostres que no contenen guix fins a 67164 ppm en una mostra amb guix, i passant de 87 ppm d'estronci com a valor més alt per les mostres sense celestina fins a 4050 ppm en una mostra amb aquest mineral. Totes les mostres que tenen valors alts d'estronci també tenen valors alts de calci, tanmateix algunes de les mostres amb contingut alt de calci no presenten pràcticament estronci.

## B- RESULTATS OBTINGUTS DE L'ATAC DEL RESIDU ANTERIOR AMB ÀCID ACÈTIC AL 20 % (ANNEX B).

Les principals observacions són:

1.-El contingut en sodi varia des de 19 ppm fins a 352 ppm. Amb una mitjana de 184 ppm i una mediana de 174 ppm. Les mostres amb un contingut més baix són les de les sèries que tenen dolomita (VE10 i VE11, Fig. 13), seguit de les de les sèries VS2 i VS3 (vorell Sud, Fig. 14), VN1, VN2, VN3 i VN4 (vorell Nord, Fig. 12). Les mostres que tenen continguts més alts en sodi són les pertanyents al vorell Nord de les sèries VN7, VN8, VN9, VN10, i VN13 (Fig. 26). Així, les sèries que tenen un contingut més baix en sodi, correponen segons l'estudi petrogràfic, a les microfàcies de laminacions cianobacterianes, mentre que les que tenen un contingut més alt en sodi corresponen a les microfàcies de laminacions bacterianes.

En totes les columnes en què l'estromatòlit està format per un únic paquet, hi ha en la vertical, un augment progressiu de la quantitat de sodi des de la base cap al sostre del paquet estromatolític (Fig. 25). En canvi, en les columnes en què l'estromatòlit està diferenciat en dos paquets, el màxim contingut en sodi es troba en la part més alta del primer (Fig. 27).

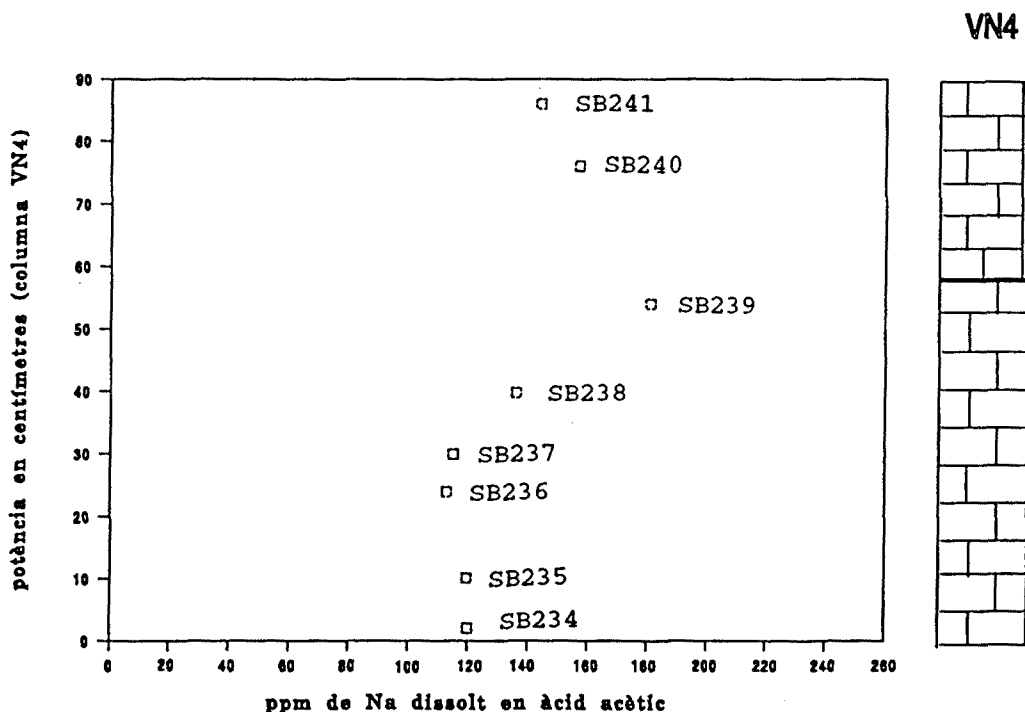


FIGURA 27.- Distribució del contingut en Na (obtingut de l'atac amb àcid acètic) de la base al sostre de la sèrie VN4. Observi's que el màxim contingut en Na es troba en la part alta del paquet inferior, i que disminueix cap a dalt a partir d'aquest punt.

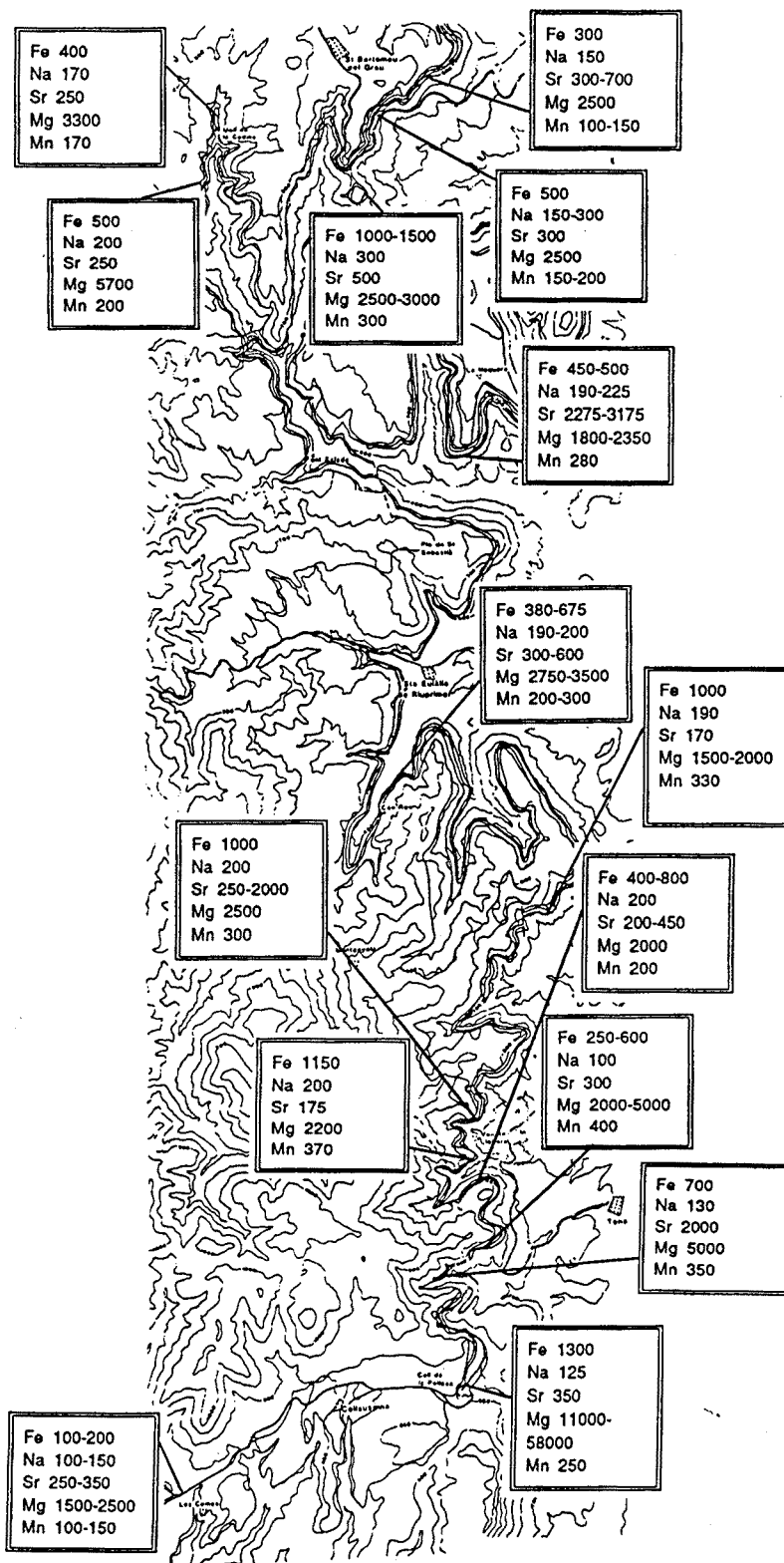


FIGURA 26.- Continguts en ppm dels diferents elements obtinguts en l'atac amb àcid acètic, en les diverses àrees del vorell de la conca.

2.- El contingut en estronci varia des de 30 ppm fins a 3169 ppm. Amb un promig de 476 ppm i una mediana de 318 ppm. Les mostres amb un contingut més baix d'estronci són les pertanyents a les sèries (VE10, VE11, VS1, VS2, VS3, i VS4, Fig. 13 i 14). Les mostres amb continguts més alts en estronci són les que ocupen una posició més central en la conca (VE6, VE8, VE9, VE13, i VE14), totes amb continguts variables de celestina (Fig. 29).

Donat que la celestina presenta una distribució irregular, tan geogràficament com dins d'una mateixa columna, la seva presència la podem interpretar com a un producte diagenètic. Pensem que la celestina s'hauria produït a partir del  $\text{SO}_4^{2+}$  procedent de l'alteració del guix o dissolt en l'aigua intersticial, i de l'estronci alliberat en el pas d'aragonita a calcita dels esculls coral·lins infrajacs.

En les sèries estratigràfiques estudiades, en que no s'ha trobat celestina, s'observa una disminució del contingut en estronci de la base al sostre del paquet estromatolític (Fig. 28).

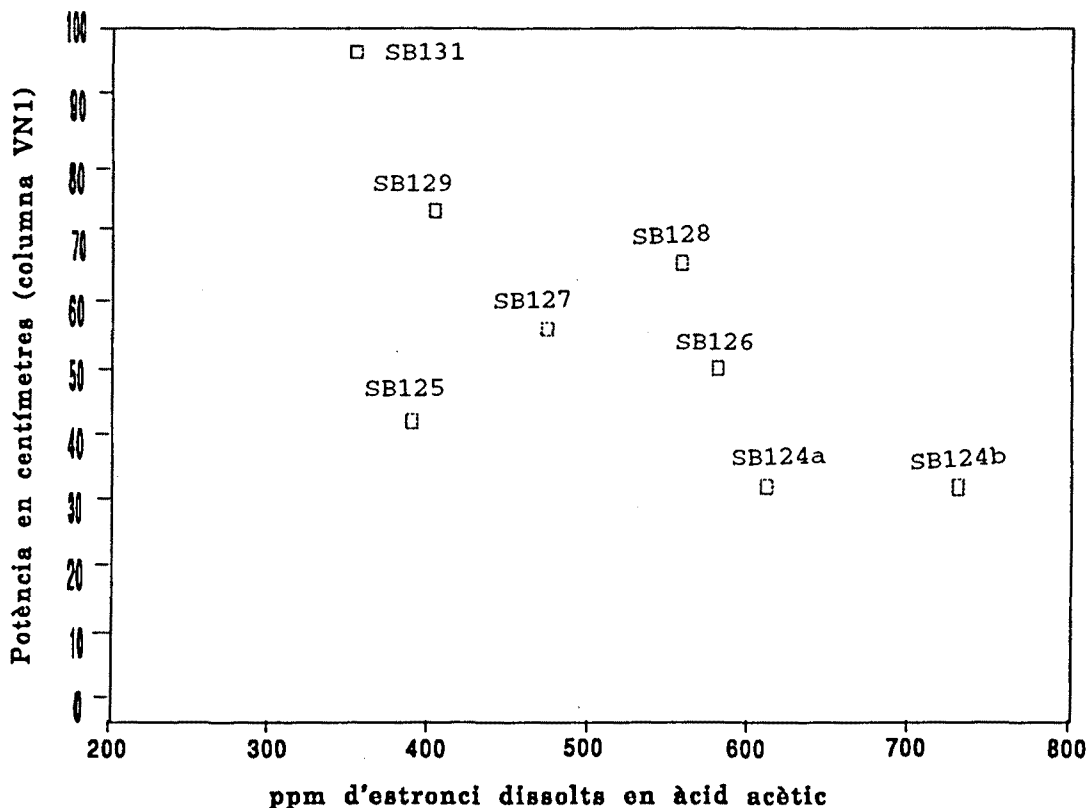


FIGURA 28: Distribució del contingut en Sr (obtingut en l'atac amb àcid acètic) de la base al sostre de la sèrie VN1.



Utrilla (1985) en l'estudi de les seqüències d'evaporació en les salines actuals ha observat que:

a) En l'interval en què sols precipita carbonat, el contingut en estronci augmenta a mesura que va augmentant la salinitat.

b) En l'interval en que precipita carbonat i guix, el punt de màxim contingut en estronci correpon al punt en què comença a precipitar el guix, després, el contingut en estronci disminueix a mesura que va precipitant el guix.

Aquesta relació entre l'evolució de la seqüència d'evaporació i el contingut en estronci, explicaria la disminució del contingut en aquest element de la base al sostre del paquet estromatolític. Així, quan el tapís microbià encara fos tou, els cristalls de guix que precipitarien intersticialment absorbirien l'estronci dissolt en la salmorra i es reduiria el contingut en aquest element que romandria disponible per fixar-se al carbonat.

3.- El contingut en magnesi varia des de 252 ppm fins a 66497 ppm. Amb un promig de 5888 i una mediana de 2547. Les mostres amb un contingut més baix de magnesi són les de la sèrie (VE4, Fig. 13), corresponents a una calcreta, i totes les corresponents al vorell Nord (Fig. 12). Les mostres amb un contingut més alt de magnesi en la xarxa de la calcita són les de les sèries VE1, VE10, i VE11 (vorell Est, Fig 26).

Dins d'una mateixa sèrie estratigràfica, de la base al sostre, el contingut en magnesi varia a l'atzar sense poder-se observar cap ciclicitat ni tendència. Les mostres amb continguts més alts en magnesi, en l'atac amb àcid acètic, corresponen a mostres que tenen dolomita, cosa que corrobora el fet de què quan el contingut en calcita és baix, l'atac amb àcid acètic al 20% és capaç d'atacar part de la dolomita de la mostra. Si no considerem les mostres que presenten dolomita, i tenint en compte que el contingut en magnesi en la xarxa de la calcita depèn, entre d'altres factors, de la temperatura de formació de la calcita, part de les variacions del contingut en magnesi podrien atribuir-se a canvis en la temperatura de formació.

4.- El manganès varia entre 29 ppm i 549 ppm. Amb un promig de 221.5 i una mediana de 210. Les mostres més pobres en manganès es troben a la base de les series més properes al vorell de conca (VN1, VN2, VN3, VN4 VN16, VS1, VS2, VS3, i VS4). Les

mostres més riques en manganès són les mostres d'estromatòlits bacterians i el nivell carbonatat superior de Sant Bartomeu (Fig. 26).

A més, també ocorre que dins d'una mateixa columna estratigràfica el contingut en manganès augmenta de la base al sostre (Fig. 29).

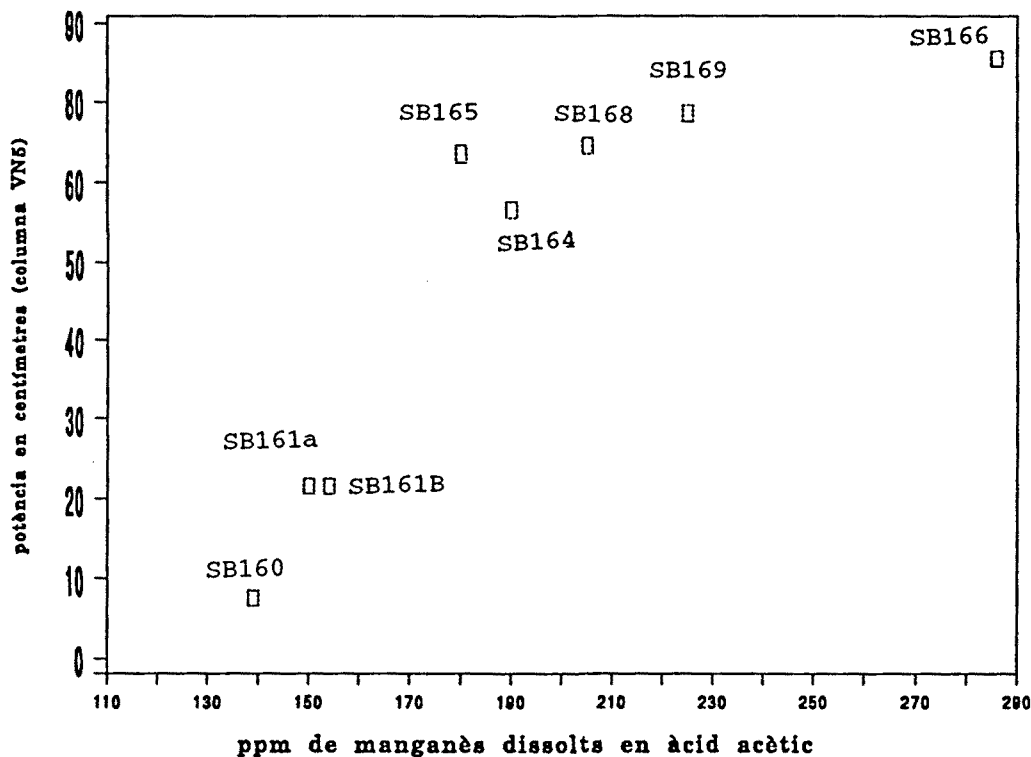


FIGURA 29: Distribució del contingut en Mn (obtingut de l'atac amb àcid acètic) de la base al sostre de la sèrie VN5.

5.- El contingut total en ferro varia des de 37 ppm fins a 6114 ppm. Amb una mitjana de 1006 i una mediana de 656. Tot i que els valors més alts en ferro d'algunes mostres poden procedir de la lixiviació de les argiles, s'ha observat que les mostres més empobrides en ferro es troben a les parts més inferiors de les sèries fetes en les zones més proximals, tant del vorell Nord com del vorell Sud, mentre que les mostres amb més alt contingut en ferro són per una banda les mostres que tenen dolomita (dolomita fèrrica segons la difracció de raigs X), i les representades pels estromatòlits més allunyats del vorell de la conca (Fig. 26). S'observa també que hi ha un increment en ferro des de la base cap al sostre a totes les sèries estudiades.

Per a les mostres que no presenten dolomita, el ferro és un altre element lligat al tipus de microfàcies. En la figura 30 s'observa que un augment en el contingut en ferro correspon a un augment en el contingut en manganès.

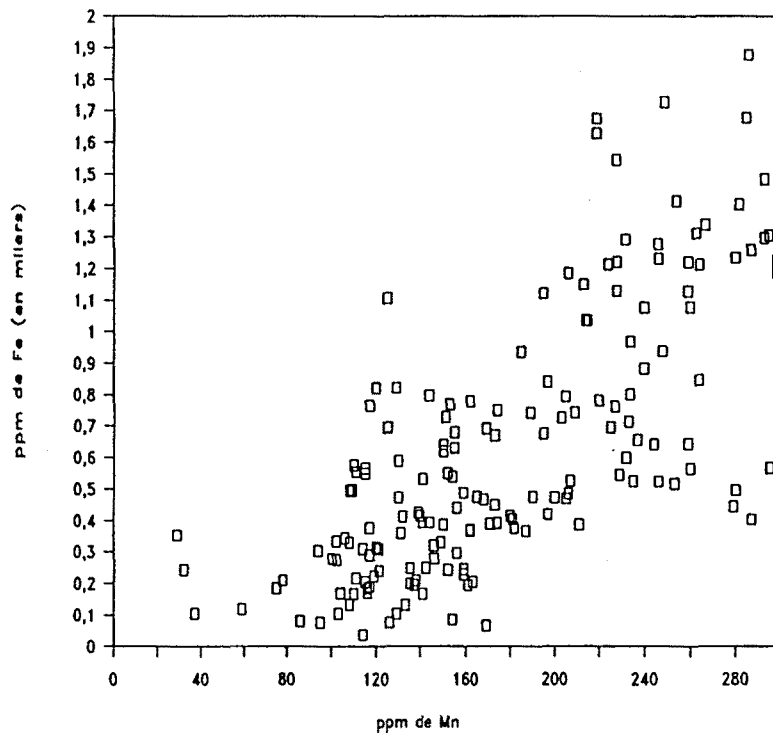


FIGURA 30: Gràfic on es relaciona de correlació entre el contingut en ferro i el contingut en manganès (obtinguts de l'atac amb àcid acètic) de 232 mostres. Degut a que la major part de les mostres contenen continguts en ferro inferiors a les 2000 ppm, i continguts en Mn inferiors a les 300 ppm, tot i havent-hi mostres que superen aquests valors, a fi de poder observar millor la dispersió de les mostres hem representat en l'eix Y, únicament els continguts en ferro entre 0 i 2000 ppm, i en l'eix X, únicament els continguts en manganès entre 0 i 300 ppm.

### C- RESULTATS DELS CONTINGUTS CATIÒNICS OBTINGUTS DE L'ATAAC DEL RESIDU ANTERIOR AMB ÀCID CLORHÍDRIC AL 50 % (ANNEX C)

Els principals resultats analítics són:

1.- El contingut en sodi varia des d'1 ppm fins a 638 ppm. Amb una mitjana de 30.5 ppm i una mediana de 15 ppm.

2.- El contingut en estronci varia des de menys de 25 ppm. (límit de detecció segons la dilució utilitzada) fins a 8547 ppm. Degut a que la majoria de les mostres estan per sota del límit de detecció (menys de 25 ppm), fer un càlcul de la mitjana i de la mediana seria totalment erròni.

3.- El contingut en magnesi varia des de 37 ppm fins a 4.2 % Amb una mitjana de 3056 ppm i una mediana de 897 ppm.

4.- El contingut en ferro varia entre 458 ppm i 3.1 % Amb una mitjana de 7622 ppm i una mediana de 6216 ppm.

5.- El contingut en manganès varia entre 1 ppm i 304 ppm. amb una mitjana de 42 ppm i una mediana de 25 ppm.

Com ja hem explicat a l'inici del capítol, aquesta tercera etapa del procés analític ens permetrà conèixer el contingut catiònic de les dolomites. Les mostres que tenen una mescla de calcita i dolomita, depenent de quina sigui la proporció d'ambdós minerals, seran atacades de diferent manera per l'àcid acètic al 20 % i per l'àcid clorhídric al 50 %. Per això, i per tal d'interpretar els resultats d'aquesta darrera etapa de la manera més precisa possible, només considerarem les mostres en què l'únic mineral carbonatat present és la dolomita. De no fer-ho així, les interpretacions a què podríem arribar serien possiblement errònies.

De totes les mostres estromatolítiques estudiades només onze presenten únicament dolomita. Per a conèixer la composició catiònica d'aquestes dolomites, hem sumat els resultats obtinguts en la segona i tercera etapa del procés analític, doncs, com hem explicat en

la introducció al mètode, tant en l'atac amb àcid acètic com en l'atac amb àcid clorhídric s'ha atacat la dolomita. El resultat d'aquesta suma és la taula 1:

Taula 1: Sumatori dels continguts catiónics obtinguts en els atacs amb àcid acètic i amb àcid clorhídric de les mostres dolomititzades de l'estromatòlit (els continguts s'expressen en ppm). Veure la situació de les mostres en les columnes VE10 i VE11 del vorell Est.

mostra	Na <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>
N2	340	92	103207	428	7253
N3	303	103	103982	461	7018
N4	300	211	102409	465	6998
N5	274	92	81290	559	16504
N6	246	71	83327	552	17981
O1	263	133	100668	425	6964
O2	245	118	100352	486	6565
O3	254	175	100588	401	5708
O5	329	143	89147	424	8287
O7	225	159	56942	313	4436
O9	273	86	79254	460	6462

Aquestes dolomites es caracteritzen per un baix contingut en sodi i estronci, i un alt contingut en manganès (comparant-les amb dades bibliogràfiques, i.e. Tucker, 1990).

Aquestes mostres es localitzen en el marge sudoriental de la conca (sèries VE10 i VE11), on l'estromatòlit està dolomititzat. Petrogràficament es tracten de dolomites microcristal·lines que conserven la laminació original de l'estromatòlit.

El mecanisme que expliqui la formació d'aquest tipus de dolomita haurà de tenir en compte els següents punts:

- (1) una font pel magnesi que produeix la dolomitització
- (2) els alts continguts en Fe<sup>2+</sup> i Mn<sup>2+</sup>,
- (3) la poca extensió regional d'aquestes dolomites, i
- (4) la baixa concentració en estronci.

La proximitat de dipòsits evaporítics en els sediments suprajacents a les dolomites, podria suggerir un origen per reflux evaporític. Tanmateix, la poca extensió de l'àrea dolomititzada enfront de l'existència de nivells evaporítics per sobre de l'estromatòlit al llarg de tot el vorell Est de la conca, i la composició química d'aquestes dolomites (baix contingut en estronci, i alt contingut en ferro i manganès), fan poc probable aquest origen.

Segons Tucker i Wright (1990), la dolomita precipitada d'aigua marina, o de més d'un 5 % de mescla d'aigua marina i meteòrica, presenta un mínim de 550 ppm d'estronci, basant-nos en les nostres dades (taula 1) el model de mescla d'aigües no és aplicable. A més, les dolomies estudiades presenten valors de la  $\delta^{18}\text{O}$  al voltant de  $-3 \text{ ‰}$  PDB, i aquest valor no correspon a l'evaporació d'aigua marina. En conseqüència, tots aquells models de dolomitització que impliquin evaporació d'aigua inicialment marina no seran aplicables en el nostres cas.

D'altra banda, els baixos continguts en estronci i els alts continguts en ferro i manganès suggereixen un origen per aigua meteòrica (Kinsman, 1969; Land i Hoops; 1973; i Land *et al.*, 1975).

Els dos processos que expliquen la dolomitització per aigües meteòriques són:

1.- Segons Gregg (1985) i McHargue i Price (1982) la dolomitització es pot originar durant l'enterrament profund pel pas de l'esmeclita i dels interestratificats d'esmeclita/il.lita a il.lita. Aquesta transformació allibera grans quantitats de magnesi, i origina potents i extensos nivells de dolomita. Durant l'enterrament es produeix un augment de la temperatura i la dolomita originada és de gra groller, amb valors negatius de la  $\delta^{18}\text{O}$ , seguint una tendència progressiva cap a valors més negatius a mesura que augmenta la temperatura.

El tipus de dolomita estudiada (de gra fi), la seva reduïda extensió, i els seus valors isotòpics ( $\delta^{18}\text{O}$  igual a  $-3 \text{ ‰}$ , i  $\delta^{13}\text{C}$  igual a  $0 \text{ ‰}$ ) no coincideixen amb una dolomita formada a alta temperatura com la que s'originaria en aquest procés.

2.- L'altre procés de dolomitització relacionat amb aigües meteòriques és aquell en el qual la font del  $\text{Mg}^{2+}$  són les argiles circumdants. El paper que poden jugar les argiles

en la formació de dolomita està explicat per Kahle (1965) i, McHargue i Price (1982). Es tracta d'un procés diagenètic primerenc, relacionat amb la compactació de les margues, previ a la litificació del sediment. L'aigua atrapada, la matèria orgànica i el  $Mg^{2+}$  absorbit provoquen la dolomitització (Friedman *et al.*, 1973, Gebelein i Hoffman, 1973). La dolomita que precipita a fondàries per sota de la zona de sulfato-reducció bacteriana, té continguts alts en ferro i manganès, donada l'absència de  $H_2S$  que reaccioni amb aquests dos elements i per tant, s'incorporen al cristall de la dolomita (Taylor i Sibley, 1986; Burns *et al.*, 1988). També fóra possible en aquest procés que el magnesi es trobes present en la salmorra intersticial, atrapada en el sediment estromatolític.

Segons el que acabem d'exposar, les dolomites estudiades en aquest treball s'haurien originat a partir d'aigües meteòriques, que haurien aportat les altes concentracions en ferro i manganès. El magnesi provindria de les argiles circumdants degut a la seva compactació durant la diagènesi primerenca o bé estaria present en la salmorra intersticial (Fig. 31).

Com hem vist, aquest tipus de dolomitització origina paquets poc potents i de poca extensió de dolomites, i això justificaria el fet de que sols trobem l'estromatòlit dolomititzat en una àrea determinada dins de tots els vorells estudiats de la conca.

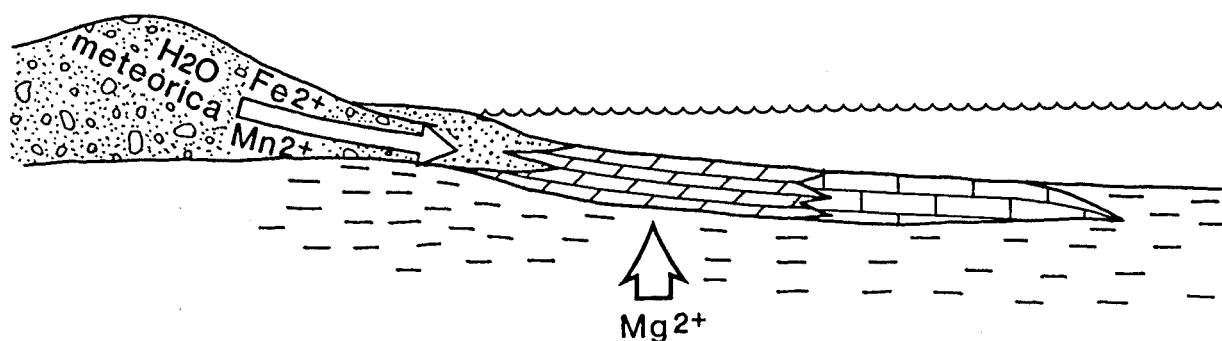


FIGURA 31.- Model esquemàtic de la dolomitització dels estromatòlits estudiats.

Recordem un cop més, que cada un dels tres atacs successius que hem fet sobre la mostra sols ens allibera part dels cations que hi ha en la roca. Per conèixer la composició iònica total de la roca cal sumar els resultats que hem obtingut en els tres passos.

## RESULTATS DE LES ANÀLISIS DE $Fe^{2+}$ (ANNEX D)

Aquestes anàlisis han estat realitzades en 208 mostres.

El contingut en  $Fe^{2+}$  de les mostres estudiades, analitzat per colorimetria, pot variar des del 0.25 % (en pes) fins al 2.85 %, amb una mitjana del 0.85 % i una mediana del 0.73%. Les mostres més riques en  $Fe^{2+}$  són les calcretes i les carnioles de les sèries VE1 i VE4 (Fig. 13) respectivament, i les més pobres són les de les sèries VN1, VN2, VN3, VN4, VN16, VS1, VS2, VS3, VS4 (Figs. 12 i 14) és a dir, les sèries més proximals tant del vorell Nord com del vorell Sud (Fig. 26).

Els estromatòlits bacterians presenten continguts més alts en  $Fe^{2+}$  que els estromatòlits cianobacterians, el que indica la presència d'un medi més reductor en el lloc on es formaren els estromatòlits bacterians respecte al lloc on es formaren els estromatòlits cianobacterians.

## ESTUDI ESTADÍSTIC DELS RESULTATS OBTINGUTS DELS ELEMENTS TRAÇA EN LA XARXA DE LA CALCITA.

Aquest estudi s'ha aplicat als valors obtinguts de l'atac de les mostres amb àcid acètic.

El mètode estadístic emprat és l'anàlisi factorial. Aquest tipus d'anàlisi estableix a partir d'unes variables inicials, unes noves variables teòriques anomenades "factors" que són funció lineal de les variables inicials, en nombre inferior a aquestes i suficients per a explicar un percentatge elevat de la seva variància. El resultat són uns pocs factors que expliquen quasi tota la variabilitat observada, o el que és el mateix, quasi tota la informació inicial. L'avantatge de reduir totes les variables originals a uns pocs factors compensa la variabilitat residual no explicada.

Per poder representar en un gràfic binari tota la variabilitat, s'han de reduir les variables inicials a dos factors. El càlcul d'aquests dos factors es realitza a partir de la matriu de correlació obtinguda entre les variables inicials (Taula 2).



Taula 2: Matriu de correlació entre els cations analitzats en l'atac amb àcid acètic de 232 mostres.

	Na <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
Na <sup>+</sup>	1.0000	0.0924	-0.0650	0.1770
Sr <sup>2+</sup>	0.0924	1.0000	-0.1144	0.2012
Mg <sup>2+</sup>	-0.0650	-0.1144	1.0000	0.1745
Mn <sup>2+</sup>	0.1770	0.2012	0.1745	1.0000
Fe <sup>2+</sup>	0.0686	0.0778	0.2572	0.6059

La manera en què cada una d'aquestes variables inicials està representada en els dos factors finals és l'expressada en la taula 3.

Taula 3: Factors obtinguts en l'anàlisi factorial. Els valors indiquen la influència de cada catió en cada un dels dos factors resultants.

	Factor 1	Factor 2
Na <sup>+</sup>	0.26731	0.54091
Sr <sup>2+</sup>	0.27734	0.65582
Mg <sup>2+</sup>	0.40593	-0.66875
Mn <sup>2+</sup>	0.87016	0.08720
Fe <sup>2+</sup>	0.84895	-0.15418

De la taula 3 és dedueix que els dos elements amb més importància en la definició del factor 1 (eix horitzontal) són el manganès i el ferro, seguit del Mg, de l'estronci, i del sodi. Mentre que per al factor 2 els elements que discriminen més són l'estronci i el sodi seguits del manganès. A major proporció de magnesi i ferro menor serà el valor del factor 2.

Els valors dels dos factors per a cada una de les mostres es pot veure en l'annex E. En el gràfic resultant (Fig. 32) està representada cada una de les mostres en funció dels dos factors calculats. Aquest gràfic té els dos avantatges següents:

1.- Hi són representades totes les mostres

2.- Hi són representades totes les variables d'una manera objectiva.

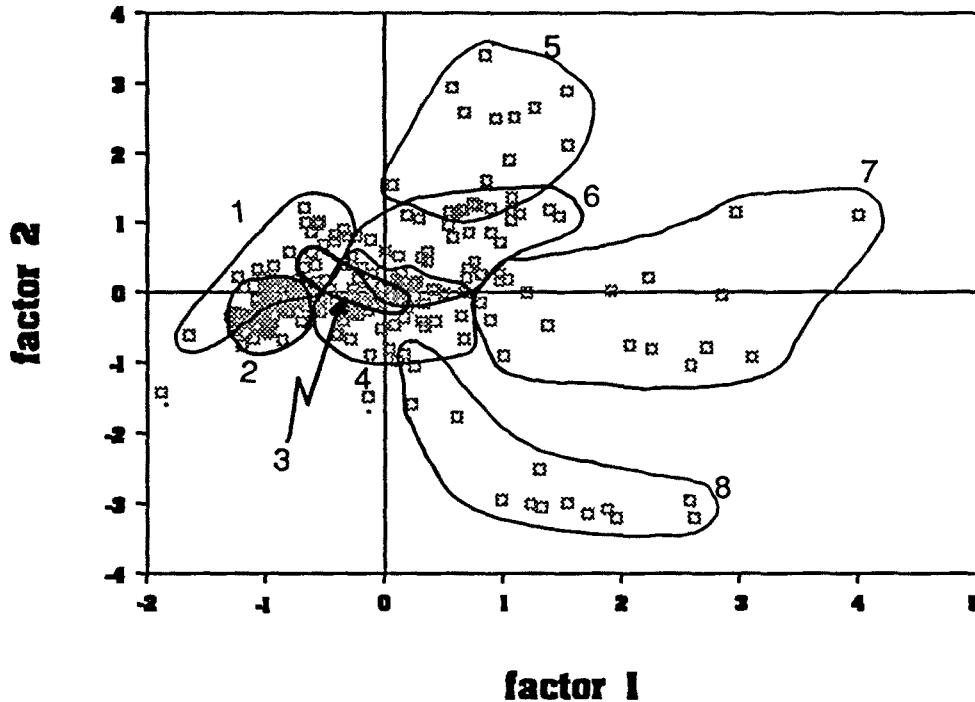


FIGURA 32.- Projecció de les 232 mostres estudiades en funció dels dos factors obtinguts en l'anàlisi estadística.

Cadascun dels camps es pot interpretar com un tipus determinat d'estromatòlit, format en un tipus d'aigua amb unes característiques pròpies, o bé, alterat per un fluid diagenètic diferent. Els camps que s'observen corresponen a:

- (1) estromatòlits cianobacterians del vorell Nord
- (2) estromatòlits cianobacterians del vorell Sud
- (3) biolaminoides
- (4) estromatòlits bacterians del vorell Est sense celestina
- (5) estromatòlits bacterians del vorell Est amb celestina
- (6) estromatòlits bacterians del vorell Nord
- (7) estromatòlits bacterians de la unitat superior de Sant Bartomeu
- (8) estromatòlits bacterians dolomititzats.
- (.) les mostres esparses corresponen a calcretes.

El gràfic mostra:

1<sup>er</sup>.- L'eix d'abscisses (factor 1) discrimina conjunts segons els tipus d'estromatòlits (cianobacterians, biolaminoides i bacterians). Així, si representem en un gràfic (gràfic 33) únicament el tipus d'estromatòlit, podrem observar aquesta separació.

Per veure la situació en el gràfic de cadascun dels diferents tipus d'estromatòlits hem extret d'aquest gràfic general el gràfic de la figura 33.

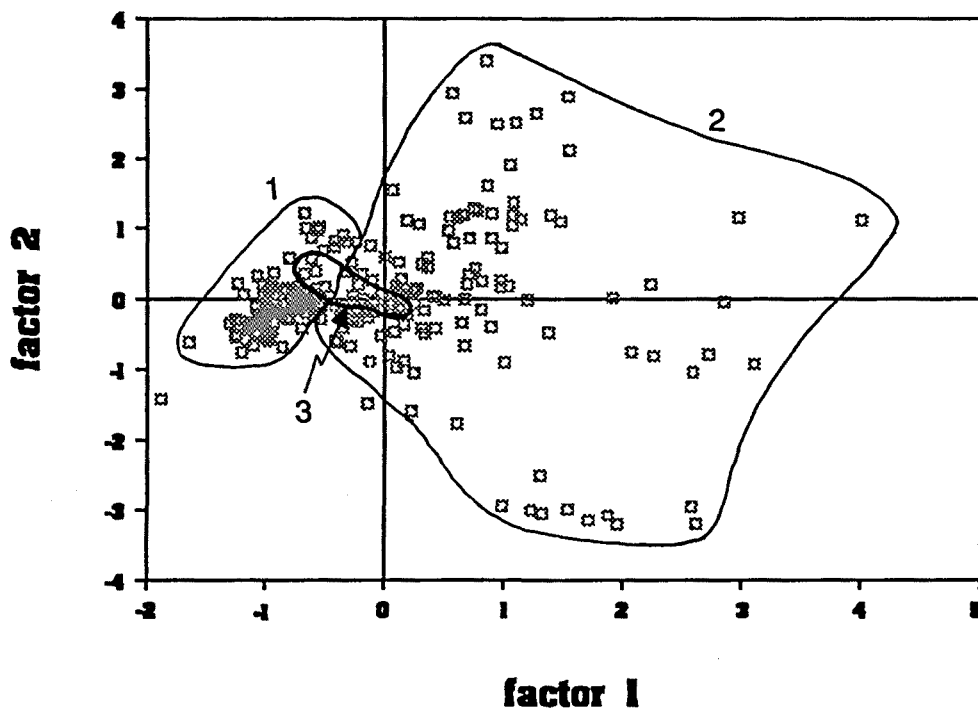


FIGURA 33.- Simplificació del gràfic de la figura 32, on sols s'assenyala el tipus d'estromatòlit (cianobacteriana (1), bacteriana (2), i biolaminoides (3))

Els estromatòlits cianobacterians es situen en l'àrea de la zona esquerra del gràfic. Els estromatòlits bacterians que no tenen celestina ni dolomita (tant del vorell Nord com del vorell Est) es situen en el centre del gràfic, i els biolaminoides es situen en una posició intermèdia entre els estromatòlits bacterians i els estromatòlits cianobacterians.

Les mostres del nivell carbonatat superior de Sant Bartomeu (columnes VN7, VN8, VN9 i VN11; i Fig. ), que ens defineixen el camp situat més a la dreta del gràfic, i per tant, amb una composició rica en ferro i manganès, podrien haver-se originat, segons el

seu contingut catiònic, per l'entrada d'aigua continental en la conca. Així, la composició iònica d'aquestes mostres no seria el resultat de processos diagenètics sinó que mostraria la composició de la solució original en la qual es va formar aquest nivell.

Les mostres esparses pertanyen a calcretes. El contingut catiònic d'aquestes mostres (continguts baixos en Na i Sr, i alts en Fe i Mn) estaria d'acord amb l'origen pedogènic sota condicions subaèries que se'ls hi ha atribuït.

2<sup>on</sup>.- L'eix d'ordenades (factor 2) discrimina en funció del tipus de productes diagenètics (dolomita i celestina)

Així, si únicament representem la composició tant dels fluids originals com dels diagenètics obtindrem el gràfic de la figura 34:

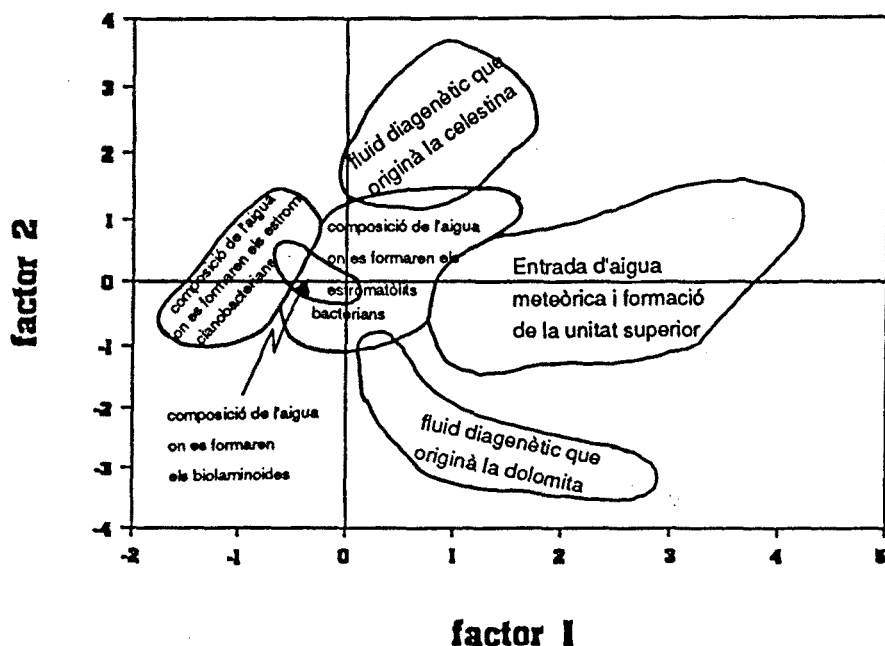


FIGURA 34.- Simplificació del gràfic de la figura 32 on únicament s'assenyala els tipus de fluids, tant els originals, com els diagenètics que formaren la celestina i la dolomita.

Les mostres que queden representades en l'interval de -1 a +1, pel que fa al factor 2, reflecteixen la composició química original i per tant el medi deposicional. Totes aquestes mostres estarien dins d'una línia evolutiva d'evaporació i concentració. Les mostres en què el factor 2 és menor que -1 corresponen als estromatòlits dolomititzats, i les mostres amb el factor 2 més gran que +1 corresponen a les mostres amb celestina.

Les mostres de les sèries VE10 i VE11, situades en la part més inferior del gràfic, presenten continguts alts en ferro, magnesi i manganès. La relació iònica d'aquestes mostres reflecteix la composició del fluid dolomititzant: pobre en estronci i sodi (no hipersalí), i fortament enriquit en magnesi i en ferro.

Les mostres que tenen celestina, situades en la part més superior del gràfic, ens reflecteixen els resultats dels processos diagenètics que han donat lloc a la formació de la celestina (continguts elevats en estronci i sodi).

3<sup>er</sup>.- L'eix d'ordenades (factor 2) discrimina també en funció dels diferents vorells de la conca (Nord, Est, i Sud).

Així, si representem en un gràfic les mostres estudiades en funció del vorell a que pertanyen obtindrem el gràfic de la figura 35:

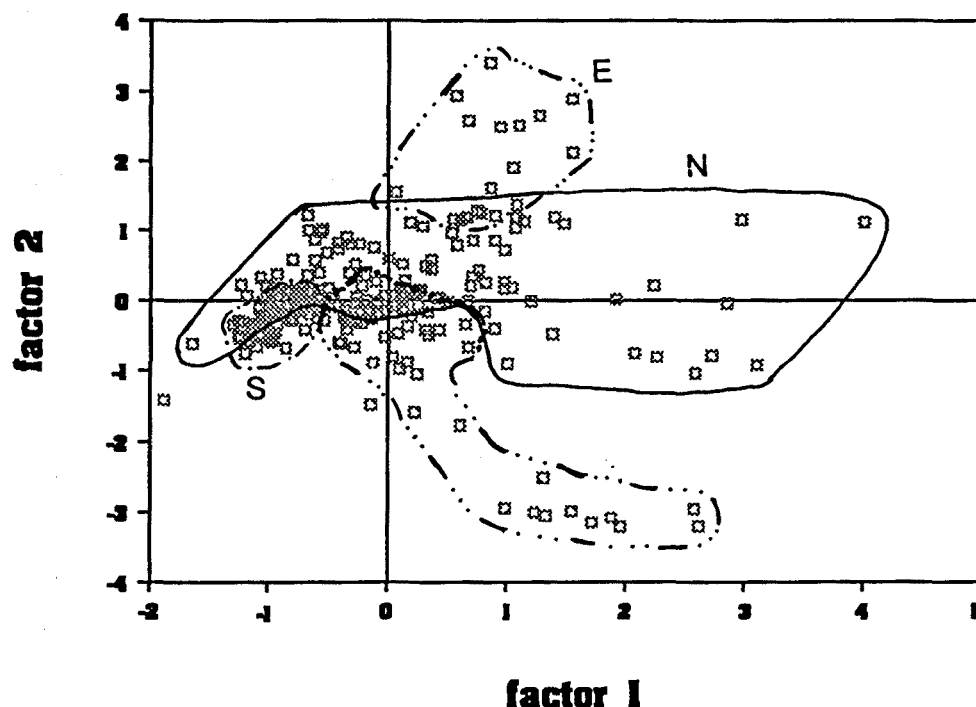


FIGURA 35: Simplificació del gràfic de la figura 32 on únicament s'assenyala la situació de les mostres en la conca, segons els vorells Nord (N), Est (E), i Sud (S).

Els dos camps d'estromatòlits cianobacterians (vorell Nord i vorell Sud) es sobreposen parcialment, però es discriminen pel factor 2.

En tots aquests gràfics és poc visible el paper que juga el contingut en sodi en la distribució dels diferents tipus d'estromatòlits. Això és degut a què en el factor 1, el ferro i el manganès són els que hi tenen una major representació, mentre que el contingut en sodi hi juga un paper molt secundari. Com ja hem vist abans, el contingut en aquests dos elements (ferro i manganès) és també dependent de la microfàcies i per tant del tipus d'estromatòlit. En el factor 2, on el sodi té un paper important, aquest és compartit amb l'estronci i amb el magnesi, els quals tenen un rang de variabilitat molt més gran que el sodi i per tant, arriben a emmascarar la seva distribució.

## COMPOSICIÓ QUÍMICA DE L'AIGUA EN LA QUE ES VAN DESENVOLUPAR ELS DIFERENTS TIPUS D'ESTROMATÒLITS:

### 1.- INTRODUCCIÓ ALS COEFICIENTS DE DISTRIBUCIÓ:

La incorporació d'un element traça en la cel.la del  $\text{CaCO}_3$  està controlada pel coeficient de distribució (D) segons McIntire (1963) i Kinsman (1969):

$$\frac{m\text{Me}_s}{m\text{Ca}_s} = D \frac{m\text{Me}_w}{m\text{Ca}_w}$$

on "m" indica les concentracions molars  
 "Me" l'element traça  
 "s" la fase sòlida ( $\text{CaCO}_3$ )  
 "w" la fase líquida (aigua)

Aquesta relació només és vàlida quan el sistema està en equilibri, i l'aigua i la fase sòlida no mostren gradients de concentració en l'element traça (Me) durant la precipitació (Gordon *et al.*, 1959).

Quan  $D > 1$ , la fase sòlida precipitada conté, en relació al calci, concentracions més altes de Me que l'aigua de la qual ha precipitat. Quan  $D < 1$  la fase sòlida precipitada conté concentracions més baixes de l'element traça que la fase líquida en la que ha precipitat.

D pot variar en funció de la temperatura, de la velocitat de precipitació, i d'altres factors cinètics (Lorens, 1981). A més, quan la precipitació del carbonat té lloc degut a factors biològics, ja siguin directes, com és el cas de la formació dels esquelets i/o closques, o indirectes com per exemple els canvis de pH, es produeix un fraccionament que pot conduir a la disminució o a l'augment de les concentracions dels elements traça en els carbonats. Els elements més influïts per aquest fraccionament biològic són el magnesi i l'estronci (Veizer, 1983). Per tots aquests motius el valor de D cal entendre'l com un ordre de magnitud i no com un valor absolut. Tanmateix, les incerteses

en els valors del coeficient de distribució "D" no impedeixen utilitzar-lo com una aproximació en l'estudi dels elements traça (Veizer, 1983). El coneixement d'un D exacte sols és important per a càlculs de la composició exacta de l'aigua on ha precipitat un carbonat. En molts casos, només coneixent l'ordre de magnitud de D es poden donar estimacions de la composició de l'aigua.

Alguns dels coeficients de distribució "D" recomanats per Veizer (1983, p.3-6) segons dades de molts autors, per als elements que nosaltres hem analitzat en la calcita són: sodi (0.000025), estronci (0.13), magnesi (0.013 a 0.06), manganès (6), ferro (1 a 20). Aquests coeficients de distribució tenen en compté tant carbonats de precipitació inorgànica com carbonats d'origen orgànic.

## 2.- APROXIMACIÓ AL TIPUS D'AIGUA ON ES VAN DESENVOLUPAR ELS ESTROMATÒLITS ESTUDIATS:

En aquest apartat veurem a partir de la composició en els elements traça dels carbonats estromatolítics estudiats, en quin tipus d'aigua es formaren (aigua marina o aigua meteòrica).

Per estudis previs es conèix:

- 1.- La composició de l'aigua de mar
- 2.- La composició promig de l'aigua dolça
- 3.- La composició de les calcites formades en aigua marina

1.- Segons Drever (1982) i Friedman (1969) la composició de l'aigua de mar en els següents elements és:

Na	10760 ppm
Sr	8 ppm
Mg	1290 ppm
Ca	411 ppm
Mn	0,001 a 0,010 ppm
Fe	0,002 a 0,020 ppm

2.- Segons Veizer (1983) la composició promig d'aquests elements en aigua dolça és:

Na	5,1 ppm
Sr	0,06 ppm
Mg	3,8 ppm

Ca	14,6 ppm
Mn	0,02 ppm
Fe	0,04 ppm

Cal tenir en compte que la composició de l'aigua dolça pot ser molt variable.

3.- Segons Veizer (1983) les diferents concentracions d'equilibri dels elements traça en les calcites d'origen marí són:

Na	200 a 300 ppm
Sr	1000 ppm
Mg	16300 a 75400 ppm
Mn	1 ppm
Fe	2 - 39 ppm

Els resultats obtinguts en aquests elements, dins de la xarxa de la calcita, de les mostres analitzades per nosaltres són:

Na	entre 63 i 352 ppm augmentant de forma progressiva.
Sr	entre 230 i 550 ppm sense considerar les mostres amb celestina
Mg	entre 1500 i 3300 ppm sense considerar les mostres amb dolomita
Mn	entre 100 i 400 ppm augmentant progressivament
Fe	entre 100 i 1700 ppm augmentant de forma progressiva.

D'antuvi, comparant aquestes dades amb les exposades abans s'observa que la composició elemental de les mostres estudiades no correspon a la composició teòrica de les calcites marines, amb el que deduem que es s'haurien format en aigües no marines.

Per això, el pas següent va ser calcular la composició teòrica de les calcites formades en aigua dolça.

Com que no disposavem de les anàlisis del Ca, no podiem calcular el valor absolut de la concentració dels diferents elements en l'aigua en la que va precipitar el carbonat. Tanmateix, coneixent la composició de l'aigua marina i de l'aigua dolça en aquests elements, llurs pesos atòmics, i llurs coeficients de distribució (segons dades bibliogràfiques), vam



realitzar un càlcul de quina hauria de ser la composició ideal de cadascun d'aquests elements en funció del calci, en la calcita, per als dos tipus d'aigua. Les dades i els càlculs es troben en l'annex F:

Els resultats obtinguts són:

Pels carbonats formats en aigua marina:

$$\text{Na/Ca} = 6.54 \times 10^{-4}$$

$$\text{Sr/Ca} = 2.5 \times 10^{-3}$$

$$\text{Mg/Ca} = 0.094$$

$$\text{Mn/Ca} = 2.9 \times 10^{-5}$$

$$\text{Fe/Ca} = 1.22 \times 10^{-4}$$

Pels carbonats formats en aigua dolça:

$$\text{Na/Ca} = 8.6 \times 10^{-6}$$

$$\text{Sr/Ca} = 5.3 \times 10^{-4}$$

$$\text{Mg/Ca} = 7.8 \times 10^{-3}$$

$$\text{Mn/Ca} = 8.2 \times 10^{-3}$$

$$\text{Fe/Ca} = 4.9 \times 10^{-3}$$

D'aquests càlculs observem que a les calcites formades en aigua marina l'element més abundant és el magnesi, seguit de l'estronci, del sodi, i finalment del ferro i manganès. Mentre que en els carbonats formats en aigua dolça els elements més abundants són el manganès, el magnesi i el ferro, seguits de l'estronci, i finalment del sodi.

Si comparem les dades calculades a partir de la bibliografia amb els resultats de les nostres anàlisis observem que els valors obtinguts en totes les calcites analitzades presenten valors més semblants a les formades en una aigua d'origen continental que a les formades en una aigua d'origen marí. L'únic element que presenta valors anormalment alts, tractant-se d'una aigua continental, és el sodi, el qual es pot relacionar amb una evaporació i concentració progressiva a partir d'una aigua inicialment mesclada amb aigua marina.

La bona relació entre el tipus de microfàcies i el contingut en ferro, manganès, i sodi (tots ells progressivament més abundants des de les mostres de les sèries més proximals al vorell de la conca, corresponents als estromatòlits cianobacterians, cap a les mostres de les sèries més allunyades del vorell, corresponents als estromatòlits bacterians), responen a les condicions ambientals sinsedimentaries originals. Tanmateix, i degut a la situació d'aquestes mostres en un ambient litoral, podria ocórrer que aquesta senyal original estés barrejada amb una senyal que reflectís les interaccions entre el mineral carbonatat i la salmorra intersticial en una fase diagenètica molt primerenca. En aquests cas, l'aigua intersticial seria meteòrica procedent del continent.

### Conclusions

1.- La correlació entre el baix contingut en sodi de les laminacions cianobacterianes i l'alt contingut en sodi de les laminacions bacterianes pot interpretar-se com una resposta a la diferent salinitat de les aigües on es desenvoluparen els diferents tipus de microorganismes (bacteris i cianobacteris) constructors dels estromatòlits. Els estromatòlits bacterians s'haurien format en unes aigües de major salinitat que els estromatòlits cianobacterians.

2.- En les columnes en què l'estromatòlit està format per un sol paquet, sense nivells margosos intercalats, s'observa en la vertical un augment progressiu de la quantitat de sodi des de la base cap al sostre del paquet estromatolític, indicant un augment de la salinitat. Per contra, en les columnes en què l'estromatòlit està format per dos paquets diferenciats, el màxim contingut en sodi es troba en la part més alta del primer paquet estromatolític, i per tant, després de la formació d'aquest i abans del desenvolupament del segon paquet, s'enregistraria una dilució del medi

3.- La quantitat de manganès està relacionada als diferents tipus de microfàcies. L'augment de manganès de la base al sostre de les sèries estratigràfiques, així com la major quantitat d'aquest element en els estromatòlits bacterians respecte als estromatòlits cianobacterians, ens indicaria un augment de les condicions reductores de la base al sostre de l'estromatòlit, i també unes condicions més reductores en l'àrea de formació dels estromatòlits bacterians que en l'àrea on es formaren els estromatòlits cianobacterians.

Segons Bencini i Turi (1974) el manganès sembla no respondre a canvis importants durant la diagènesi, i per tant pot ser utilitzat com un indicador paleoambiental del carbonat original.

4.- A l'igual que s'observa amb el contingut en sodi, en aquelles columnes en què l'estromatòlit està representat per dos paquets ben diferenciats, separats o no per margues, hi ha un màxim de manganès en el sostre del primer paquet, que interpretem com un moment de màximes condicions reductores. La formació del segon paquet estromatolític hauria tingut lloc després d'una dilució del medi.

5.- S'observa que a major contingut en sodi, major és el contingut en manganès. El fet de que la quantitat de manganès variï directament amb la quantitat de sodi es pot explicar per una relació entre unes aigües més evaporades i concentrades (hipersalines), i unes condicions més reductores. Els estromatòlits bacterians, amb valors més alts de sodi i de manganès, s'haurien format possiblement en unes aigües sotmeses a unes condicions més reductores (major contingut en manganès) i més salines (major contingut en sodi), que no pas les aigües en les quals s'haurien desenvolupat els estromatòlits cianobacterians. Aquesta relació del manganès amb el sodi, ens fa excloure la possibilitat de què la font del manganès fos una entrada d'aigües meteòriques, ja que això implicaria una disminució del contingut en sodi per dilució.

6.- Els estromatòlits bacterians presenten continguts més alts en  $Fe^{2+}$  que els estromatòlits cianobacterians, el que podria indicar un medi més reductor en el lloc on es formaren els estromatòlits bacterians respecte el lloc on es formaren els estromatòlits cianobacterians.

7.- La bona relació entre el tipus de microfàcies i el contingut en ferro, manganès, i sodi (tots ells progressivament més abundants des de les mostres de les sèries més proximals al vorell de la conca, corresponents als estromatòlits cianobacterians, cap a les mostres de les sèries més allunyades del vorell, corresponents als estromatòlits bacterians), responen a les condicions ambientals sinsedimentaries originals. Tanmateix, i degut a la situació d'aquestes mostres en un ambient litoral, podria ocórrer que aquesta senyal original estés barrejada amb una senyal que reflectís les interaccions entre el mineral carbonatat i la salmorra intersticial en una fase diagenètica molt primerenca. En aquests cas, l'aigua intersticial seria meteòrica procedent del continent.

8.- L'element més abundant en les calcites formades en aigua marina és el magnesi, seguit de l'estronci, del sodi, i finalment del ferro i del manganès. Mentre que en els carbonats formats en aigua dolça els elements més abundants són el manganès, el magnesi i el ferro, seguits de l'estronci, i finalment del sodi. Les variables que coneixem de les mostres estudiades no corresponen a la composició teòrica de les calcites marines. L'únic element que presenta valors anormalment alts, tractant-se d'una aigua continental, és el sodi, el qual es podria relacionar amb una evaporació i concentració progressiva a partir d'una aigua inicial mescla de aigua marina i meteòrica.

9.- Excloent aquelles mostres que tenen celestina, a partir del moment en què comencen a aparèixer motlles de guix, l'estronci disminueix de la base al sostre del paquet estromatolític.

10.- La distribució irregular de les mostres que contenen celestina, fa pensar que es tracta d'un producte diagenètic. El seu origen podria ser l'estronci procedent de la transformació de l'aragonita a calcita dels esculls coral·lins, i el  $\text{SO}_4^{2-}$  present en el medi aquós intersticial o procedent de l'alteració del guix.

11.- En les mostres estudiades la celestina va sempre acompanyada de guix, però no a l'inrevés. Considerem que el guix correspon a un producte diagenètic primerenc (o sinsedimentari) i la celestina a un producte diagenètic que es formaria amb posterioritat al guix. La font del  $\text{SO}_4^{2+}$  de la celestina podria ser la mateixa alteració del guix, o bé, el  $\text{SO}_4^{2+}$  present en la pròpia aigua, mentre que la font d'estronci podria ser la transformació d'aragonita a calcita en la diagènesi dels esculls. La distribució irregular de les mostres que contenen celestina, reforça la hipòtesi de què es tracta d'un producte diagenètic.

12.- La quantitat de magnesi és molt variable i ens assenyala en primer lloc les mostres que tenen dolomita. En aquelles mostres que no tenen dolomita, el contingut en magnesi pot ser la resposta als canvis de temperatura durant la precipitació, doncs aquest factor és un dels principals controladors del contingut en aquest element que es fixa en la xarxa de la calcita.

13.- La dolomitització de l'estromatòlit genera dolomites amb valors baixos de sodi, valors molt baixos d'estronci, valors alts de manganès, i valors alts de ferro, composició

química que suggereix un origen per aigua meteòrica (Kinsman, 1969; Land i Hoops, 1973; i Land *et al.*, 1975). Una possible font del  $Mg^{2+}$  que origina la dolomita pot ser la deguda, en la diagènesi primerenca, a la compactació de les argiles circumdants, les quals alliberen el  $Mg^{2+}$  absorbit (Kahle, 1965; McHargue i Price, 1982).

El baix contingut en estronci de les dolomites estudiades fa pensar que provenen de la transformació de la calcita, i no de l'aragonita (Veizer i Demovic, 1974; Prasada i Naqui, 1977).

El model que proposem per explicar aquesta dolomitització està relacionat amb les aigües meteòriques, que aportarien concentracions elevades en ferro i manganès, i baixes en estronci, i amb l'expulsió del  $Mg^{2+}$  en la compactació de les argiles circumdants durant la diagènesi primerenca.

14.- Les mostres del nivell carbonatat superior de Sant Bartomeu (Fig. 8), que ens defineixen un camp clarament diferent en el tractament estadístic (figs. 32 i 34), mostren una composició rica en ferro i manganès. Pel seu contingut catiònic, aquest nivell carbonatat pot haver-se originat després d'una entrada d'aigua continental a la conca, rica en aquests dos cations.

