

2.4. ORIGEN DELS CARBONATS INTRACONCAL

La importància dels carbonats intraconcal com a eina per a l'anàlisi de conques ha estat posada de manifest per Talbot (1990) en un article on fa una acurada revisió sobre la interpretació de les dades isotòpiques dels carbonats d'origen lacustre i dels oncòlits. De la lectura d'aquest mateix article, se'n desprèn que l'estudi geoquímic dels carbonats intraconcal no només és important per a l'estudi d'una conca sedimentària, sinó que, a més, aporta molta informació sobre la conca hidrogràfica que l'alimenta. La conca hidrogràfica es pot considerar, a tots els efectes, com l'àrea font potencial dels sediments detrítics que poden reomplir la conca sedimentària.

Per altra banda, entre d'altres autors Alonso-Zarza (*in press*) revisa el significat paleoambiental dels carbonats lacustres – palustres i de les calcretes. Pel que fa a la geoquímica de les calcretes, l'autora fa especial èmfasi en la seva importància com a indicadors de paleoclimatologia, de paleovegetació i de la concentració en CO₂ atmosfèric al llarg del temps geològic (Cerling, 1999).

En relació amb el que s'ha dit fins ara, en aquest apartat s'analitza la geoquímica dels carbonats intraconcal presents a les dues unitats oligocenes de Montgat amb l'objectiu d'extreure el màxim d'informació sobre les conques hidrogràfiques de cadascuna i sobre les característiques de les diferents aigües meteòriques que entraven a la conca sedimentària.

2.4.1. Breu introducció a la geoquímica dels carbonats intraconcal

Des del punt de vista geoquímic, cal diferenciar la interpretació de les dades dels carbonats lacustres–palustres i els oncòlits respecte a les dades obtingudes de l'anàlisi de les calcretes. Ambdós tipus de carbonats aporten informació diferent, però important, sobre el tipus de fluid que ha circulat per la conca sedimentària.

Carbonats lacustres i oncòlits

Els carbonats lacustres i oncòlits precipiten a partir de les aigües meteòriques que entren al llac des de la conca hidrogràfica, tant per precipitació directa com per precipitació a partir de diferents organismes (cianobacteris, caròfites, ostràcodes, mol·luscs...). Així, el principal mecanisme de control de la geoquímica dels carbonats lacustres serà la composició inicial de les aigües meteòriques que entren al llac (Talbot, 1990).

La composició elemental de l'aigua meteòrica que entra al llac determinarà la composició en elements traça de la calcita que precipiti en aquest llac. La composició de l'aigua meteòrica dependrà essencialment de les litologies presents a la conca hidrogràfica i de les condicions de Eh-pH, les quals poden alterar la presència en solució d'alguns elements com ara el Fe i el Mn.

Pel que fa als isòtops de carboni i d'oxigen cal tenir en compte dues situacions extremes (Talbot, 1990): (i) Si el llac és obert, el període de residència de l'aigua serà curt i, per tant, no estarà sotmesa a processos de fraccionament. D'aquesta manera, la calcita precipitant reflectirà la composició isotòpica de l'aigua meteòrica original (en general, valors negatius tant de carboni com d'oxigen). (ii) Per contra, si el llac és tancat el període de residència de l'aigua serà relativament llarg, i per tant, estarà sotmesa a un fraccionament isotòpic important per evaporació. L'evaporació és un procés que enriqueix l'aigua en els isòtops pesants, de manera que els valors de l'aigua i de la calcita precipitant tendiran a assolir valors cada cop més positius marcant trajectòries covariants (és a dir que $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ augmenten regularment seguint la trajectòria d'una recta). Dins d'aquesta trajectòria, la part més negativa correspon als períodes en

que el nivell del llac és alt i la composició isotòpica de les seves aigües és similar a les de l'aigua meteòrica original, mentre que la part més positiva de la trajectòria correspondrà als moments en que el nivell del llac és baix i l'aigua s'ha enriquit en els isòtops més pesants.

Els valors en $\delta^{13}\text{C}$ de l'aigua meteòrica original dependran en gran mesura de la climatologia de la zona i del tipus de cobertura vegetal. A l'hora d'interpretar els resultats cal tenir en compte que aquells carbonats lacustres formats essencialment per closques d'ostràcodes i mol·luscs poden haver sofert un fraccionament important del carboni degut a efectes biològics. Pel que fa als valors de $\delta^{18}\text{O}$ de l'aigua meteòrica original dependrà de la latitud, alçada i continentalitat de la zona i pot informar sobre la composició isotòpica de les aigües de pluja regionals.

Calcretes

A diferència dels carbonats lacustres, els quals poden aportar molta informació sobre les característiques de la conca hidrogràfica d'on provenen les aigües meteòriques que alimenten el llac en qüestió, les calcretes reflectiran les característiques de les aigües de pluja caigudes *in situ* i de la seva interacció amb el sòl (litologia, vegetació...) on es forma la calcreta (Alonso-Zarza, *in press*).

Tenint això en compte, la interpretació de les dades de $\delta^{13}\text{C}$ i de $\delta^{18}\text{O}$ de la calcita de les calcretes cal fer-la en el mateix sentit que els carbonats lacustres, tot i que cal tenir en compte que aquests dos valors depenen fortament de la profunditat en el perfil. $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ decreixen ràpidament durant els primers centímetres del perfil per a esdevenir pràcticament constants a uns 50 cm per sota de la interfase sòl-aire (Quade *et al.*, 1989; Alonso-Zarza, *in press*) sobretot degut a processos d'equilibri entre l'aigua de pluja i el propi sòl.

2.4.2. Anàlisi geoquímica dels carbonats intraconcal de l'Oligocè de Montgat

L'anàlisi geoquímica dels carbonats intraconcal de l'Oligocè de Montgat, s'ha realitzat en mostres de les dues unitats descrites. A la Unitat del Turó de Montgat s'han realitzat anàlisis de microsonda electrònica i d'isòtops de carboni i d'oxigen dels oncòlits *sensu strictu* presents en forma de clasts dintre dels sediments detrítics d'aquesta unitat. A la Unitat del Pla de la Concòrdia també s'han realitzat anàlisis de microsonda electrònica i d'isòtops de carboni i d'oxigen dels oncòlits *sensu strictu* i, a més, s'ha realitzat l'anàlisi isotòpica dels oncòlits – tufa, dels carbonats lacustres-palustres i de les calcretes d'aquesta unitat (Taula 2.6 i 2.7 i Fig. 2.19).

Les dades de microsonda electrònica mostren diferències importants entre els oncòlits *sensu strictu* de les dues unitats. A la Unitat del Turó de Montgat els oncòlits *ss* són pobres en elements traça (Mitjana Mn, Sr i Na <l.d.; Mitjana Fe = 209 ppm; Taula 2.6) mentre que els oncòlits *ss* de la Unitat del Pla de la Concòrdia tenen quantitats remarcables de Fe (Mitjanes entre 1211 i 3315 ppm; Taula 2.6) i Sr (Mitjanes entre 1058 i 1943 ppm; Taula 2.6), aquest augment en Fe i Sr també s'observa al ciment oncolític que fa envoltas a alguns grans d'aquesta unitat (Taula 2.3).

Taula 2.6.- Anàlisis de microsonda realitzats per determinar la quantitat d'elements traça i de Mg als oncòlits de l'Oligocè de Montgat. Els oncòlits de la Unitat del Turó de Montgat estan empobrits en Fe i Sr respecte als de la Unitat del Pla de la Concòrdia. Cada mostra duu indicat entre parèntesis el nombre d'anàlisis realitzats, les dades estan expressades en ppm.

Unitat	Mostra		Mg (ppm)	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Sr (ppm)	Na (ppm)
U. Turó de Montgat	MG-13 (4)	Min.-Max.	3644-3955	<l.d.	<l.d.-647	<l.d.-864	<l.d.-247
		Mitjana	3759	<l.d.	209	<l.d.	<l.d.
U. Pla de la Concòrdia	MG-27 (22)	Min.-Max.	1901-4888	<l.d.-750	2060-7281	186-1466	<l.d.-243
		Mitjana	3124	<l.d.	3287	1058	<l.d.
	MG-27 (13)	Min.-Max.	1201-5013	<l.d.-624	<l.d.-3393	264-2468	<l.d.-424
		Mitjana	2650	<l.d.	1211	1943	146
MG-27 (12)	Min.-Max.	1816-6328	<l.d.-530	1904-23316	<l.d.-1905	<l.d.-308	
	Mitjana	3603	<l.d.	3315	1299	128	

Taula 2.7.- Valors isotòpics dels carbonats intraconcal de l'Oligocè de Montgat. La situació de les mostres s'indica a les figures 2.5. i 2.6.

Unitat	Mostra	Tipologia	$\delta^{13}\text{C}\text{‰}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}_{\text{SMOW}}$
U. Turó de Montgat	MG-19	Oncòlits ss	-5,3	-4,8	25,9
			-5,1	-4,0	26,7
	MG-20		-5,8	-6,0	24,7
U. Pla de la Concòrdia	MG-49	Oncòlits ss	-5,6	-4,8	25,9
			-5,9	-9,1	21,5
	MG-46b	Oncòlits-tufa	-5,9	-8,6	22,0
			-6,7	-6,5	24,2
	MG-28	Lacustre	-6,8	-6,6	24,1
			-6,5	-9,2	21,4
	MG-29		-6,6	-9,6	20,9
			-6,0	-9,0	21,6
	MG-38	Calcretes	-6,0	-9,2	21,4
			-7,0	-7,3	23,4
-7,0			-7,4	23,2	
MG-39		-6,5	-6,7	24,0	
		-6,6	-7,3	23,4	

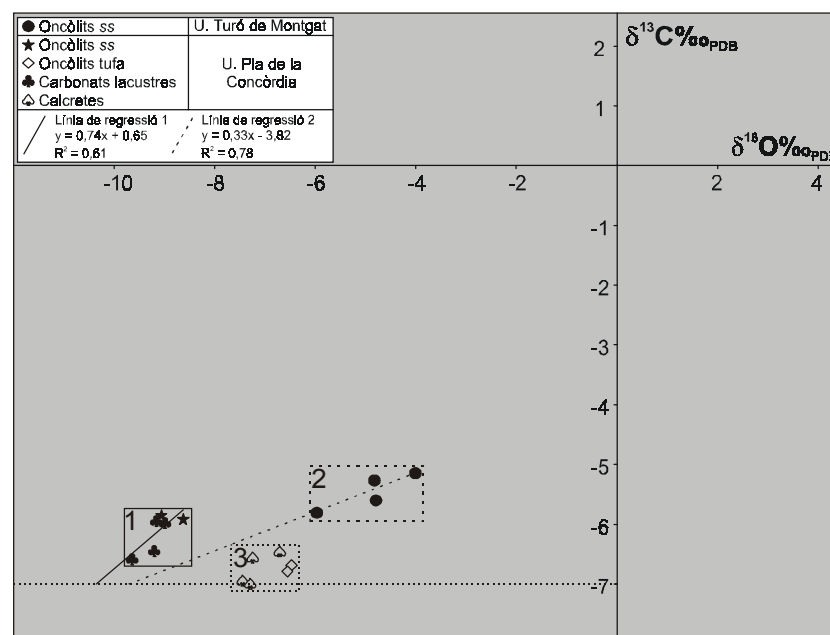


Figura 2.19.- Diagrama d'isòtops de C i O dels carbonats intraconcal de l'Oligocè de Montgat presents a la Unitat del Turó de Montgat i a la Unitat del Pla de la Concòrdia. S'observa com les mostres d'oncòlits ss i de carbonats lacustres s'ajusten a dos rectes de pendent positiu.

En quant a les dades de $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$, aquestes són sempre negatives (Taula 2.7) i queden projectades en tres petites àrees (Fig. 2.19): (i) **L'àrea 1** engloba els oncòlits *sensu strictu* i els carbonats lacustres-palustres de la Unitat del Pla de la Concòrdia ($-6,6 < \delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} < -5,9$ i $-9,6 < \delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} < -8,6$; Taula 2.7), (ii) **L'àrea 2** correspon als oncòlits *sensu strictu* de la Unitat del Turó de Montgat ($-5,8 < \delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} < -5,1$ i $-6,0 < \delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} < -4,0$; Taula 2.7) i (iii) **L'àrea 3** comprèn els oncòlits-tufa i les calcretes de la Unitat del Pla de la Concòrdia ($-7,0 < \delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} < -6,5$ i $-7,4 < \delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} < -6,5$; Taula 2.7). A les àrees 1 i 2 el carboni i l'oxigen mostren trajectòries covariants ajustables a rectes de regressió amb pendent positiu (Fig. 2.19).

2.4.3. Interpretació de les dades

De l'anàlisi de microsonda electrònica realitzat sobre els carbonats intraconcal es poden individualitzar dues famílies o grups composicionals: els oncòlits *ss* de la Unitat del Turó de Montgat i els oncòlits *ss* de la Unitat del Pla de la Concòrdia (Taula 2.6). La principal diferència entre ells és el contingut en Fe i Sr, el qual és baix en els primers i entre moderat i alt en els últims.

La incorporació d'elements traça a la calcita és funció d'un coeficient de distribució (McIntire, 1963; veure apartat 1.6), que regula com un element present a l'aigua passa a formar part de l'estructura cristal·lina, aquest coeficient és constant i característic de cada element. Per tant, les aigües que van formar els oncòlits *ss* de la Unitat del Pla de la Concòrdia possiblement estaven enriquides en Fe i Sr respecte a les aigües que van formar els oncòlits *ss* de la Unitat del Turó de Montgat. Si es té en compte que la petrologia de les roques detrítiques d'ambdues unitats mostra que a la Unitat del Pla de la Concòrdia l'àrea font (=conca hidrogràfica) és formada essencialment per roques carbonàtiques, mentre que l'àrea font de la Unitat del Turó de Montgat és formada també per roques metamòrfiques i granitoides, probablement, les litologies presents a les conques hidrogràfiques de les respectives unitats controlaven el quimisme de les aigües que hi circulaven. Així, l'enriquiment en Sr dels oncòlits *ss* de la Unitat del Pla de la Concòrdia estaria directament lligat amb el fet que les roques carbonàtiques presents en aquesta conca hidrogràfica solen estar enriquides en Sr (Hem, 1970). Quant a l'enriquiment en Fe dels oncòlits *ss* de la Unitat del Pla de la Concòrdia respecte als de la Unitat del Turó de Montgat, podria tenir un origen similar al Sr o bé podria ser degut a diferències en el Eh de les aigües de cada conca hidrogràfica.

L'anàlisi isotòpica de carbonats intraconcal ha estat utilitzada per a molts autors en l'estudi de diferents conques sedimentàries (Brancaccio *et al.*, 1986; Oberhänsli i Allen, 1987; Casanova i Nury, 1989; Janaway i Parnell, 1989; Bellanca *et al.*, 1992; Platt, 1992; Anadón i Utrilla, 1993; Andrews *et al.*, 1993; Zamarreño *et al.*, 1997; Alonso-Zarza, 1999; Alonso-Zarza i Calvo, 2000). Els resultats de les anàlisis realitzades sobre tots els tipus de carbonats intraconcal presents a la sèrie oligocena de Montgat donen sempre valors negatius en $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ i $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ indicant un origen a partir d'aigües meteòriques (Hoefs, 1997), tot i així, es distingeixen tres àrees diferents i ben delimitades dintre d'un diagrama $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}-\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ (Fig. 2.19).

L'àrea 1 correspon als carbonats intraconcal formats a partir d'aigües procedents de la conca hidrogràfica de la Unitat del Pla de la Concòrdia (carbonats lacustres-palustres i oncòlits *ss* de la mateixa unitat), l'àrea 2 és formada per carbonats intraconcal originats per aigües procedents de la conca hidrogràfica de la Unitat del Turó de Montgat (oncòlits *ss* d'aquesta unitat) i, finalment, l'àrea 3 és constituïda per aquells carbonats intraconcal precipitats a partir de les aigües de pluja caigudes directament sobre la conca sedimentària (calcretes i oncòlits-tufa de la Unitat del Pla de la Concòrdia).

Dins de les àrees 1 i 2, les anàlisis realitzades mostren covariància entre $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$, de manera que es poden ajustar rectes de regressió a cadascuna d'aquestes dues àrees (Fig. 2.19). En principi, aquesta covariància indicaria, tal i com ja s'ha explicat anteriorment, que els oncòlits *ss* i els carbonats lacustres-palustres s'haurien format en llacs tancats on es produiria un fraccionament isotòpic degut a l'evaporació. Les parts més negatives de la recta serien les que s'aproximarien més a la composició original de les aigües meteòriques (Talbot, 1990).

Assumint que, durant l'Oligocè superior, la climatologia era la mateixa a les conques hidrogràfiques i a la conca de sedimentació i despreciant l'efecte d'un possible fraccionament d'origen biològic, les diferències en els valors de $\delta^{13}\text{C}$ de cada àrea podrien ser degudes a processos d'evaporació que haurien empobrit les aigües en isòtops lleugers o bé a diferències en el tipus de cobertura vegetal entre les dues conques hidrogràfiques i la mateixa conca sedimentària. Les diferències entre els valors de $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$, tenint en compte que els efectes de latitud i continentalitat seran similars per a cada àrea, es podrien deure a un efecte d'altitud. Per a comparar les dades de $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ i tenint en compte que hi ha hagut un empobriment en isòtops lleugers per causa del fraccionament per evaporació, s'ha establert un valor de $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ fix (-7 ‰) corresponent als valors més negatius obtinguts (els quals són els més propers a les aigües meteòriques originals). Així, els valors de $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ calculats per a les dues rectes de regressió són (Fig. 2.19):

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{‰PDB}} \text{ regressió 1} = -10,3 \text{ ‰}_{\text{PDB}} \text{ Oncòlits } ss \text{ i carb. lacust.-palust. (U. Pla de la C.)}$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{‰PDB}} \text{ regressió 2} = -9,6 \text{ ‰}_{\text{PDB}} \text{ Oncòlits } ss \text{ (U. Turó de Montgat)}$$

A la Península Ibèrica actualment un increment en 1000 m d'altitud correspon a una disminució de 3 ‰_{PDB} en els valors de $\delta^{18}\text{O}$ (Cruz-San Julián *et al.*, 1992). Segons aquesta relació, aquests valors indicarien que la conca hidrogràfica de la Unitat del Pla de la Concòrdia estaria aixecada uns 240 m per damunt de la conca hidrogràfica de la Unitat del Turó de Montgat. Així mateix, tenint en compte que el valor més negatiu en $\delta^{18}\text{O}_{\text{‰PDB}}$ de l'àrea 3 és de -7,3 ‰_{PDB}, la diferència d'alçada entre la conca sedimentària i la conca hidrogràfica de la Unitat del Turó de Montgat seria de 770 m. Per altra banda, els valors més negatius en $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ dels carbonats intraconcal de Montgat concorden amb els valors obtinguts per Anadón i Utrilla (1993) als carbonats intraconcal de l'Oligocè de Campins indicant la possibilitat de que les alçades de les conques hidrogràfiques respectives fossin similars.

