

## CRONOLOGIA DELS TRAVERTINS DE LLORÀ (GIRONA)

Josep Mas<sup>1</sup>, Josep Trilla<sup>1</sup>, Lluïsa Valls<sup>1</sup> & Lluís Pallí<sup>1,2</sup>

1. Departament de Geologia (UAB). 08193 Bellaterra (Barcelona).

2. Unitat de Geologia, Estudi General de Girona (UAB). Pl. Hospital, 6. 17071 Girona.

Rebut 10-I-1990; acceptat 10-2-1990

---

### RESUM

Amb el propòsit d'establir la cronologia dels travertins de Llorà per radiocarboni, s'han analitzat les característiques químiques i isotòpiques de les aigües i dels travertins recents. La seva finalitat és valorar l'activitat actual en carboni 14 dels travertins. Aplicant el principi d'actualisme, ha estat possible determinar l'activitat inicial dels travertins antics. Amb aquesta metodologia es conclou que els travertins estudiats ofereixen una edat holocènica d'uns 4.000 anys BP.

### ABSTRACT

With the aim of radiocarbon dating Llorà travertines, chemical and isotopic data of stream water and present travertines have been analyzed. The purpose is to determine the radiocarbon activity of present travertines in order to assign an initial radiocarbon activity to the old ones. Applying this methodology we conclude that travertines are from Holocen age around 4.000 years BP.

---

**Key words:** Travertine, radiocarbon dating, Holocen.

## INTRODUCCIÓ

En els materials quaternaris que afloren a la Serralada Transversal destaquen diversos complexos travertínics adossats a vessants o disposats al llarg dels al·luvials de les rieres; es troben, per exemple, a les valls de Cogolls, del Brugent i de Llémna. La seva formació està relacionada amb unes condicions climàtiques i uns trets morfodinàmics particulars que permeten, de forma efectiva, la precipitació del carbonat de calci i l'edificació de formacions travertíniques.

El propòsit d'aquest estudi ha estat intentar datar els complexos travertínics de Llorà amb la finalitat d'aportar fites cronològiques absolutes a l'evolució morfòlò-

gica de la vall de la riera Llémena, en particular, i ensembles de la Serralada Transversal, en general. En funció d'aquest objectiu s'ha posat un especial èmfasi pel que fa a les consideracions hidroquímiques i isotòpiques necessàries per aplicar el mètode del carboni 14 a la datació de travertins (Srdoc, *et al.*, 1980).

La datació per carboni 14 aplicada als travertins ofereix resultats acceptables sempre i quan es tingui coneixement de les condicions en què precipitaren els travertins, a fi i efecte de determinar la seva activitat inicial en radiocarboni i, conseqüentment, poder valorar cronològicament l'activitat isotòpica que ara presenten.

D'antuvi, s'ha procedit a estudiar i cartografiar detalladament el complex travertínic i després s'han caracteritzat químicament i isotòpica els travertins

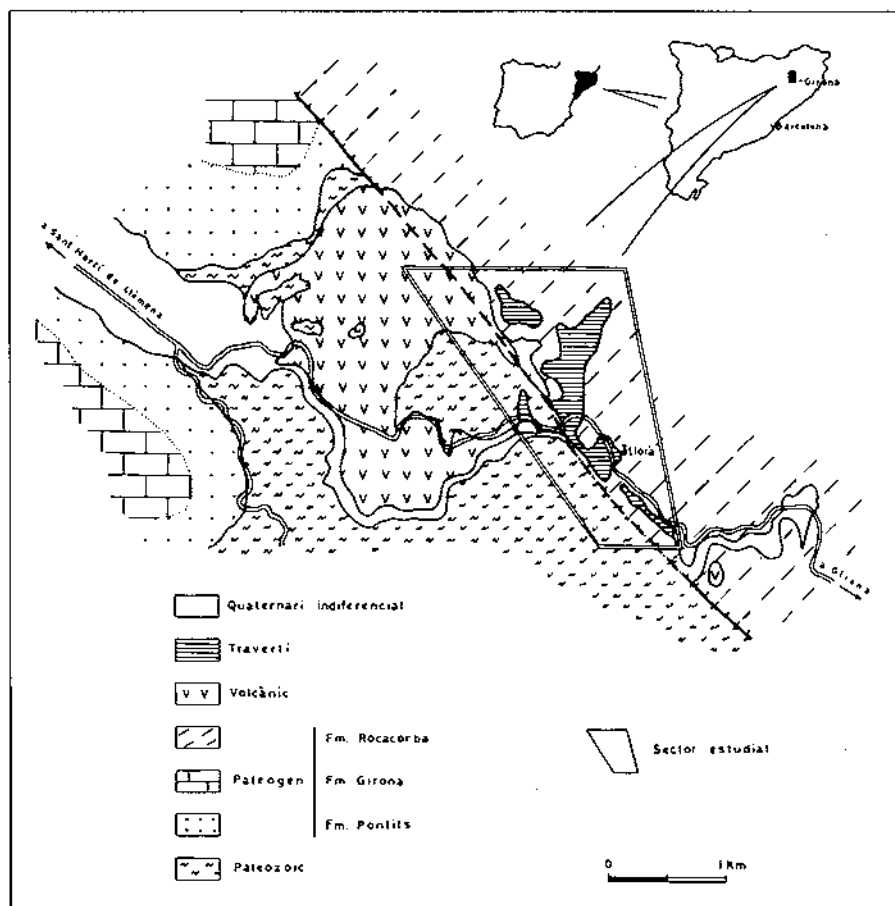


Figura 1. Situació geogràfica i geològica de la zona estudiada.

antics i recents i les aigües on precipiten. Així, per exemple, en el cas de Llorà els edificis travertínics actualment en formació permeten obtenir dades d'interès per valorar l'aplicació del mètode del radiocarboni en la datació d'aquests materials.

## CONTEXT GEOLÒGIC

Els travertins de Llorà —citats anteriorment per Ríos i Masachs (1953)— se situen en una conca afluent de la vall de Llémèna, d'uns 20 km<sup>2</sup> de superfície, a 15 km al NO de Girona, a la Serralada Transversal Catalana (Fig. 1).

Aquesta serralada està constituïda per materials sedimentaris paleogènics, concretament les sorrenques carbonatades de la Fm. Rocacorba (Pallí, 1972). Aquestes roques foren tectonitzades en els estadis distensius finals de l'orogènesi alpina. En la zona estudiada també hi afloren els materials paleozoics—pissarres i esquistes— del massís de les Guilleries.

L'estructura tectònica resultant està dirigida per falles orientades NO-SE, una de les quals imposa l'orientació de la vall de Llémèna. Aquestes fractures són de gran transcendència regional, ja que motivaren les manifestacions efusives quaternaries al sud de la regió volcànica d'Olot. Concretament, una d'elles, el volcà del Puig de la Banya del Boc, limita els afloraments travertínics pel NE.

Dins dels materials quaternaris, conjuntament amb les formacions travertíniques i productes volcànics, destaquen les acumulacions col·luvials en els vessants i l'existència de petites terrasses al·luvials penjades.

## LES FORMACIONS TRAVERTÍNiques

El complex travertínic de Llorà presenta una extensió d'1,2 km<sup>2</sup>, amb un desnivell de 170 m. Els seus edificis es recolzen damunt del vessant format per sorrenques carbonatades, les quals es troben intensament fracturades per la proximitat al llavi enfonsat de la fractura NW-SE que defineix l'orientació de la vall de Llémèna (Fig. 1 i 2).

Els afloraments travertínics estan limitats espacialment per dues rieres, el curs de les quals presenta una evident imposició estructural; la situada a l'oest, o torrent d'En Pere Boé, coincideix amb la falla esmentada i la de l'est, o torrent de Can Camps, transcorre per damunt d'una fractura d'orientació N-S. La cota màxima de l'aflorament se situa a l'alçada de 320 m s.n.m. i davalla pel vessant fins a intersectar la llera de la riera de Llémèna (150 m s.n.m.).

Morfològicament, les formacions travertíniques de Llorà corresponen a la tipologia de travertí en cascada adossat a un escarpat—waterfall tufa— (Chaffetz i Folk, 1984). Les característiques d'aquesta tipologia han estat descrites per Brusi *et al.* (1989) a la vall de Cogolls, propera a la zona estudiada. Segons aquests autors, en aquestes construccions és possible identificar, en la zona interna, unes fa-

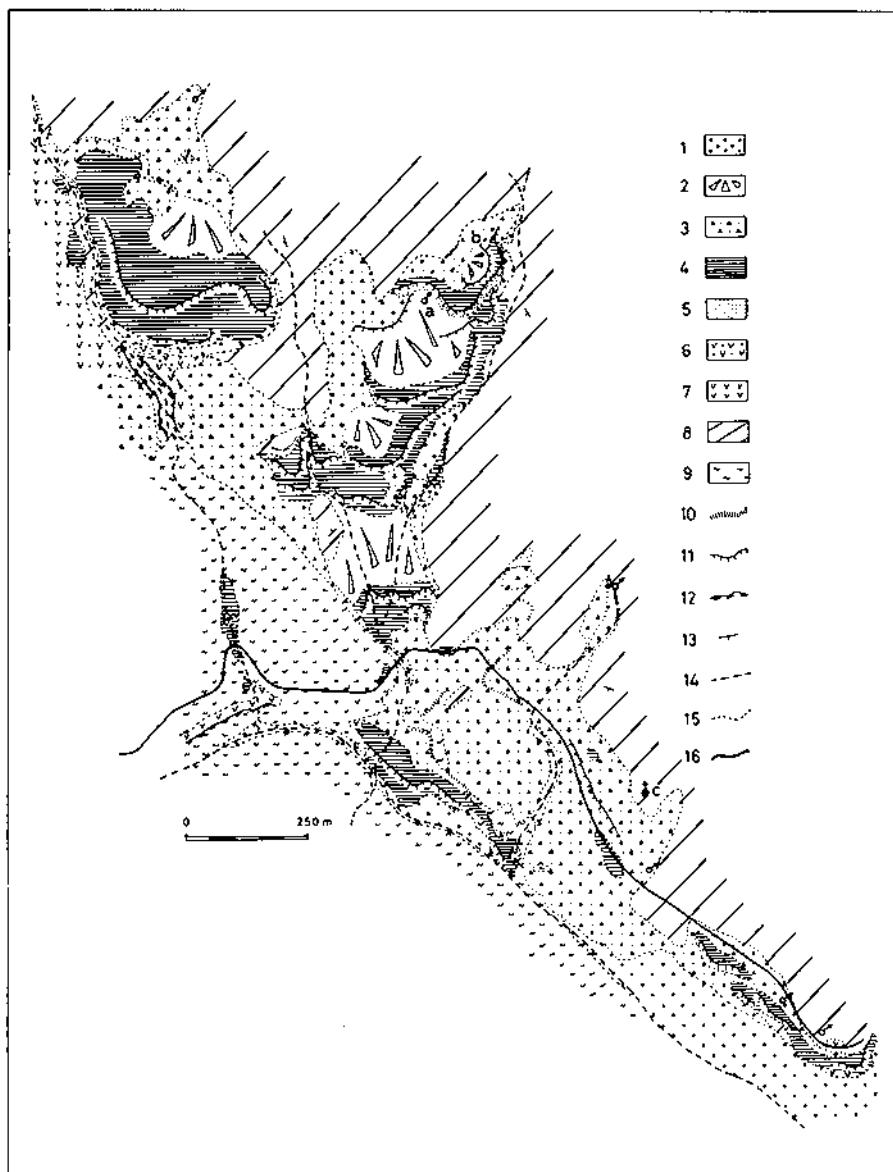


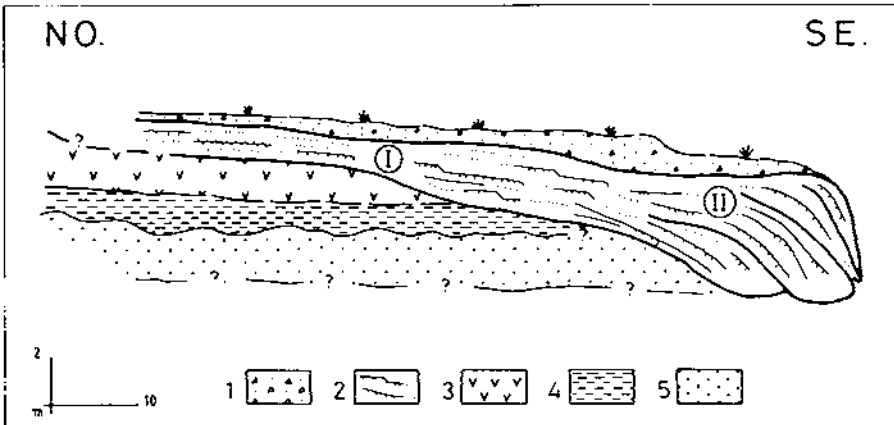
Figura 2. Mapa lito-morfològic del complex travertínic de Llorà. *Llegenda:*  
 1. Material al·luvial; 2. Recobriment de material col·luvial en replà de travertí subaflorant; 3. Material col·luvial; 4. Travertí; 5. Lims i argiles negres amb carbonat de calci; 6. Gredes volcàniques; 7. Basalt; 8. Sorrenques carbonatades eocèniques; 9. Esquistos paleozoics; 10. Canvi de pendent; 11. Ressalt de front de travertí; 12. Ressalt de colada basàltica; 13. Cabussament; 14. Rieres i torrents; 15. Contacte entre materials; 16. Carreteres. *Localitats:* a. Font d'En Dansa; b. Can Camps; c. Sant Pere de Llorà.

cies de làmines subhorizontals de travertí intercalades amb nivells sorrenco-llimosos; en la transició de la zona interna a la zona d'escarpat apareix un increment de la inclinació de les làmines travertíniques i, finalment, a l'escarpat pròpiament dit té lloc el desenvolupament de les fàcies de front de cascada vertical (Fig. 3).

En el cas que ens ocupa, el pendent del vessant on s'assenten els travertins, així com la seva compartimentació morfològica en blocs per causes estructurals, afavoreixen preferentment el desenvolupament d'estructures de cascada, en contrast amb les altres dues fàcies. D'aquesta manera, els edificis de travertí atorguen al vessant una morfologia accentuadament terrassada, amb l'existència de replans subhorizontals al dors de l'escarpat.

L'estructura interna dels edificis és fonamentalment bioconstruïda, amb l'existència de fàcies de cyanòfits, briòfits i troncs transportats, principalment, pròpies de zones amb escorrentia enllorada. També és possible identificar-hi estructures de precipitacions inorgàniques —crostes i làmines de calcita— produïdes en cavitats. Així mateix, en alguns casos, s'hi localitzen formes de dissolució i reprecipitació de carbonat.

En els replans esmentats, s'hi han identificat estructures de dics i basses (Golubic, 1969; Julià, 1983) evidenciant l'existència d'antigues lleres. Amb tot, la presència de làmines travertíniques de gruix centimètric i continuïtat lateral mètrica, intercalades en materials sorrenco-llimosos en aquests replans, ens permet identificar la presència d'escorrentia en mantell, amb precipitació de travertí mitjançant la col·laboració d'organismes vegetals.



**Figura 3.** Esquema de l'edifici en cascada a les proximitats de la Font d'En Dansa. **Llegenda:** 1. Materials col·luvials recents; 2. Travertins: I. Fàcies de làmines subhorizontals de travertins intercalades en nivells sorrenco-llimosos, II. Fàcies de front de cascada vertical; 3. Materials volcànics: gredes; 4. Argiles negres amb matèria orgànica i precipitació interna de carbonat de calci; 5. Llims amb precipitació interna de carbonat de calci.

A la base dels edificis travertínics es localitzen importants formacions col·luvials de potència mètrica, recobertes quasi completament de travertins. Puntualment, també es recolzen damunt de petites formacions al·luvials, caracteritzades per la presència de còdols rodats i dipòsits residuals de graves i sorres intercalats en llims i argiles. També cal destacar la presència d'acumulacions de gredes volcàniques, discontinües, arreu del vessant i recobertes de travertins. La colada est del volcà del Puig de la Banya del Boc també es troba recoberta d'aquests materials en les seves parts més baixes.

L'origen de les aigües que generaren els travertins és atribuïble a fonts situades a la cota superior del complex. La surgència de les aigües es realitzava mitjançant les fractures de les sorrenques carbonatades. Actualment, alguna d'aquestes surgències encara és activa i presenta un cabal continu al cap de l'any, amb les lògiques variacions estacionals, i alimenta els corrents superficials on precipita carbonat de calci.

A les parts superiors del complex, s'hi identifiquen dues zones de travertinització separades, les quals permeten assignar dues àrees de surgència ben definides. Ambdues construccions s'uneixen aigües avall per la convergència dels fluxos superficials que s'hi originaven.

Finalment, l'encaixament de la riera de Llémèna presenta en l'escarpat nord un recobriment de formacions travertíniques de cascada de grans dimensions al llarg d'una distància d'uns 350 m, paral·lela al curs de la riera. Aquests edificis situats a cotes inferiors estan deslligats dels edificis de vessant estudiats, malgrat que presenten estructures i fàcies similars. L'ur formació ve donada per les diferents rieres que, al llarg d'aquest tram, han anat desguassant a la Llémèna.

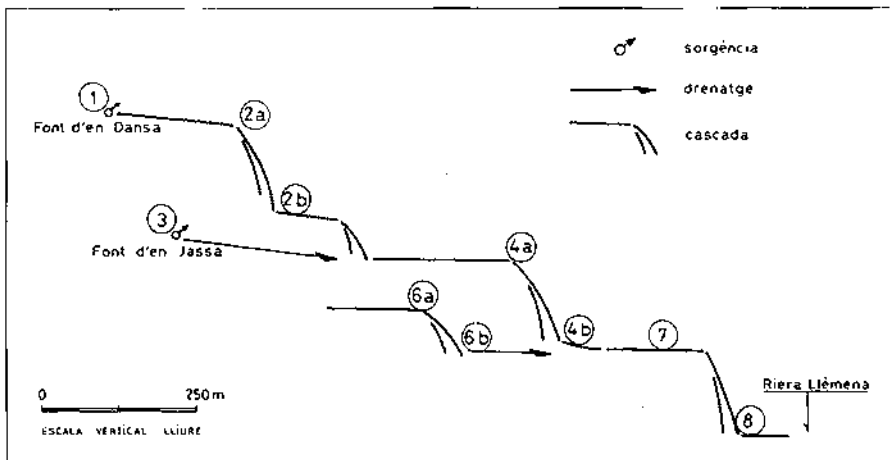


Figura 4. Perfil de la riera de Can Camps amb la situació dels punts de mostrari.

## METODOLOGIA ANALÍTICA

El mostrari de les aigües s'ha realitzat, amb periodicitat mensual, en 10 punts distribuïts al llarg del torrent de Can Camps (Fig. 4) en el qual, actualment, hi ha precipitació efectiva de travertí. Dos dels punts mostrejats corresponen a surgències (punt 1, font d'En Dansa, i punt 3, font de Jassa). Durant el període d'estiatge no ha estat possible de mostrear els punts 4a i 4b per manca de cabal.

Temperatura i pH han estat mesurades directament en el camp. La resta de les anàlisis s'ha realitzat en un període inferior a 8 hores des de la presa de la mostra. L'anàlisi de l'alcalinitat (bicarbonats) s'ha realitzat per valoració amb  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.02N. La duresa total i el calci han estat analitzats per complexometria i valoració amb EDTA sòdic 0.01N. Sodi i potassi s'han determinat per espectrometria a la flama. Els clorurs s'han analitzat pel mètode de Mohr i els sulfats per nefelometria amb espectrofotòmetre. Els resultats analítics han estat elaborats mitjançant el programa WATEQF (Plummer *et al.*, 1976) amb la finalitat d'obtenir els valors de l'activitat iònica, la pressió parcial de  $\text{CO}_2$  i l'índex de saturació respecte a la calcita.

Les anàlisis d'isòtops radioactius han estat realitzades en el Servei de Triti i Carboni 14 de la Universitat Autònoma de Barcelona. Les mostres d'aigua per a anàlisi de triti han estat enriquides electrolíticament. Per a les anàlisis de l'activitat en carboni 14 de les aigües s'ha precipitat el carbonat inorgànic dissolt amb l'addició de NaOH i  $\text{BaCl}_2$  en un volum de 100 l (I.A.E.A., 1984). El carbonat de bari precipitat de les aigües i les mostres de travertí han estat atacades amb  $\text{H}_3\text{PO}_4$  diluït. El  $\text{CO}_2$  obtingut s'ha sintetitzat a benzè. La mesura de l'activitat radiocarbònica s'ha realitzat pel mètode d'escintil·lació líquida amb comptador de baix fons.

Les anàlisis dels isòtops estables, carboni 13 i oxigen 18, han estat realitzades en el Laboratori d'Isòtops Lleugers Estables de la Universitat de Barcelona mitjançant espectrometria de masses.

## HIDROQUIMISME

Amb la finalitat de determinar les característiques hidroquímiques que permeten la precipitació de travertins s'ha realitzat un mostrari de les aigües des d'abril fins a octubre de 1989 en diversos punts repartits al llarg dels corrents superficials (Fig. 4). La composició de les aigües mostrejades presenta una certa uniformitat al llarg del període de mostrari, i manifesta les habituals variacions estacionals. Aquesta uniformitat ens permet oferir una mitjana dels resultats obtinguts (Taula 1) a fi de simplificar la seva presentació i interpretació.

El quimisme de la font d'En Dansa —punt 1— permet qualificar les aigües com bicarbonatades càlciques; aquestes presenten elevades concentracions dels compostos de carboni,  $\text{CO}_2$  aquós i  $\text{HCO}_3^-$ , i  $\text{Ca}^{2+}$ , i concentracions molt menors dels altres ions identificats:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$ . Concretament, la concen-

**Taula I.** Composició química mitjana de les aigües superficials en el torrent de Can Camps, durant el període de mostrari (abril-octubre 1989). La temperatura s'expressa en °C, les concentracions iòniques en mgr/l i el lg P(CO<sub>2</sub>) en atmosferes.

	T	pH	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ca <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	Cl <sup>-</sup>	IgpCO <sub>2</sub>	IS
1	16,5	6,85	400,83	135,51	107,73	30,02	21,57	-1,30	0,83
2a	16,0	7,66	372,74	21,81	98,30	30,08	19,52	-2,09	1,04
2b	16,42	7,69	345,07	17,35	83,50	27,80	20,59	-2,18	5,14
3	14,33	7,07	357,06	75,95	96,92	27,76	18,93	-1,58	4,04
4a	14,7	7,99	309,07	8,19	85,02	20,66	19,52	-2,53	7,23
4b	16,5	7,90	261,02	8,00	65,20	14,00	17,75	-2,50	6,80
6a	15,9	7,96	338,55	9,54	88,79	28,31	21,87	-2,44	7,81
6b	17,8	7,72	303,58	13,41	50,04	35,28	21,74	-2,27	2,62
7	14,3	8,21	299,66	5,06	84,16	46,86	26,62	-2,74	11,93
8	15,2	8,11	303,20	6,31	77,55	33,51	24,83	-2,64	9,02

tració de Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> i K<sup>+</sup>, no supera en cap cas 5 mgr/l. Amb els valors de temperatura, de pH i de la concentració de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> és possible calcular la pressió parcial de CO<sub>2</sub>, P(CO<sub>2</sub>), usant l'expressió

$$P(\text{CO}_2) = a(\text{H}^+) \cdot a(\text{HCO}_3^-) / K_0 \cdot K_1$$

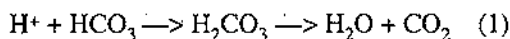
on a(X) és l'activitat iònica del compost X; K<sub>0</sub> és la constant del producte de solubilitat de CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O, i K<sub>1</sub> la constant de dissociació de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ambdues constants són funció de la temperatura.

Aplicant-la s'obté una pressió parcial de CO<sub>2</sub> elevada, de l'ordre de 10<sup>-1.30</sup> atm. L'índex de saturació, IS, expressat per

$$IS = a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-})_{\text{observada}} / a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-})_{\text{equilibri}},$$

ofereix en aquest punt un valor de 0.92 i evidència que aquestes aigües es troben en condicions properes a l'equilibri, on IS és igual a 1.0.

A partir del punt 1 i al llarg del torrent, les aigües mostren una forta disminució dels ions majoritaris (Fig. 5). Aquest canvi es produeix, primerament i de forma quasi immediata, per l'alliberament de CO<sub>2</sub> gasós a causa de la diferència de pressió parcial de CO<sub>2</sub> existent entre l'aigua i l'atmosfera. La reacció que el regula, com ja és ben conegut, és la següent,



La pèrdua de H<sup>+</sup> que esdevé en l'alliberament de CO<sub>2</sub> condueix a un increment del pH i a un augment de la concentració de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> a causa del reequilibrament dels composts de carboni davant el canvi en el quimisme. Aquest canvi permet que



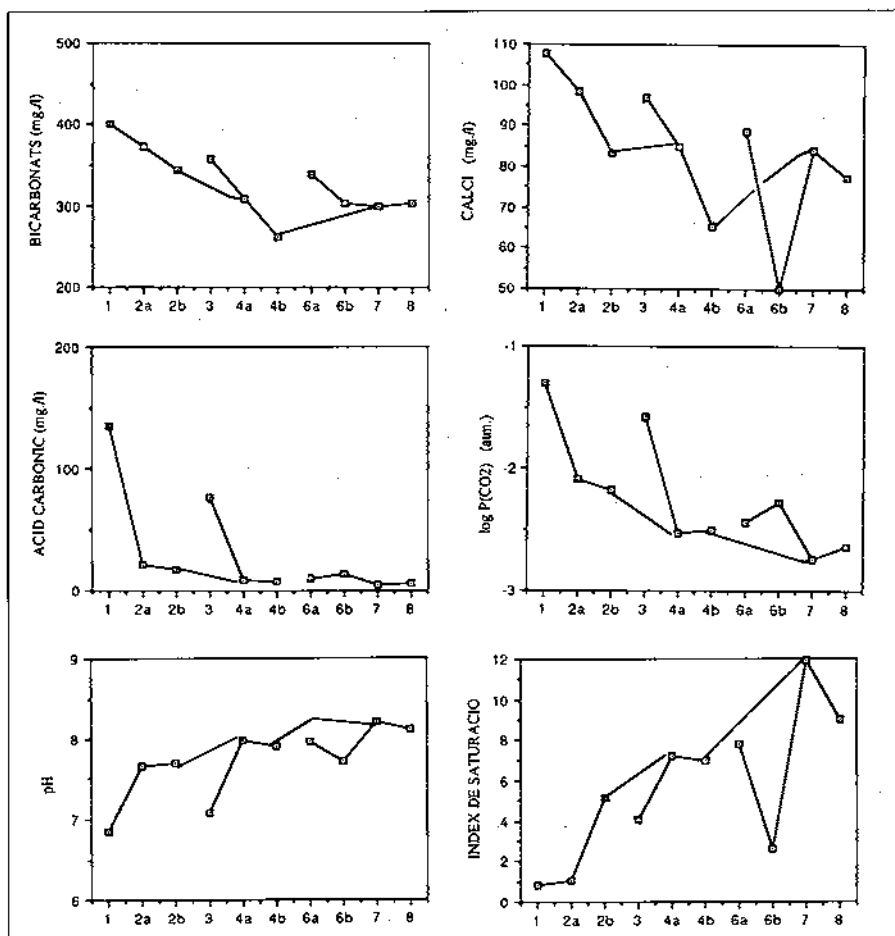
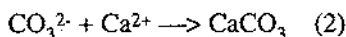


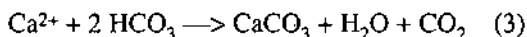
Figura 5. Variacions de quimisme al llarg de la riera de Can Camps. Les línies representen la trajectòria del corrent segons la fig. 4. Les abscisses corresponen als diferents punts de mostrejar.

l'equilibri químic es desplaça a condicions sobresaturades tot facilitant així la nucleació i accelerant la precipitació de la calcita (Jacobson i Usdowsky, 1975)



En el cas estudiat, la precipitació de la calcita no té lloc de forma evident fins al punt 2a. En ell, l'índex de saturació esdevé de l'ordre de 5.1 com a conseqüència del desequilibri produït per la pèrdua de  $\text{CO}_2$  i el consegüent augment de la concentració d'ió carbonat, possibilitant així la reacció (2) (Fig. 5).

El ritme en què es produeixin ambdues reaccions dependrà de la pressió parcial de  $\text{CO}_2$  inicial i de les característiques dinàmiques de l'escorrentia superficial (agitació i turbulència). Altres factors, com l'evaporació de l'aigua i l'acció biològica, poden incrementar el ritme de sobresaturació i, per tant, de precipitació. La reacció conjunta d'ambdós estadis s'expressa de la manera següent:



En l'evolució del quimisme entre els punts 1 i 2b, on no hi ha interferència amb altres aportaments hídrics, destaca la pèrdua de  $\text{CO}_2$  aquós, amb una mitjana d' $1.94 \cdot 10^{-3}$  M com a resultat de la reacció (1). Tanmateix, la davallada de les concentracions de bicarbonat i calci s'ha xifrat amb una mitjana d' $1.01 \cdot 10^{-3}$  M i  $0.54 \cdot 10^{-3}$  M, respectivament, reflectint de forma aproximada la relació estequiomètrica 2:1 expressada en la reacció (3). D'aquesta manera, partint de les dades anteriors, la precipitació de  $\text{CaCO}_3$  en la cascada compresa entre 2a i 2b amb un desnivell de 15 m i una extensió en lateral de 3-4 m és de  $0.54 \cdot 10^{-3}$  mols per litre de cabal, és a dir 54 mgr/l. Amb un cabal aproximat d'1 l/s, resulta una precipitació de l'ordre de 4.6 kg de carbonat de calci per dia. Certament, aquest càlcul és aproximat i no creiem oportú emprar-lo per calcular el temps necessari per a la precipitació de la massa total del complex travertínic.

## DATAció DELS TRAVERTINS

En aquest treball s'ha intentat aplicar el mètode de datació absoluta dels travertins que ens ocupen mitjançant el carboni 14. Aquest mètode aplicat a aquests materials comporta motius d'incertesa perquè hom desconeix, d'una banda, els possibles canvis diagenètics en el carbonat de la mostra amb posterioritat a la seva formació i, de l'altra, el valor concret de l'activitat inicial en carboni 14 de la mostra.

El primer punt és evitable mitjançant una tria acurada de la mostra basada en criteris petrogràfics. En canvi, el valor de l'activitat inicial depèn del tipus de reservori aquós on precipità el carbonat i de la seva dinàmica hidroquímica i isotòpica.

Per solventar aquest problema en el cas dels travertins de Llorà, s'ha analitzat l'activitat en carboni 14 i la dotació en isòtops estables carboni 13 i oxigen 18 dels travertins precipitats actualment i les de les aigües on es produeixen; és a dir, hem fet ús del principi de l'actualisme amb la finalitat de projectar els resultats a la datació absoluta dels travertins antics.

Els resultats de les anàlisis isotòpiques s'expressen a la Taula 2.

### Determinació de l'activitat inicial dels travertins antics

Les aigües surgents en el punt 1 presenten una activitat en carboni 14 mitjana de 95 pmc (pmc o percentatge en carboni modern respecte a l'activitat de l'estàndard

**Taula 2.** Datacions en  $\delta^{13}\text{C}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  en les aigües i els travertins de Llorà.

Punt	Aigua				Travertí			
	Juliol		Octubre		Modern		Antic	
	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
1	-14,5	-9,6	-14,2	-7,3	—	—	—	—
2a	-12,9	-8,2	-12,9	-7,2	-11,1	-6,2	-11,2	-6,2
2b	-12,1	-9,4	-12,7	-8,7	—	—	—	—
4b	—	—	-10,5	-7,4	-9,9	-5,9	-9,8	-5,9

Nota.  $\delta^{13}\text{C}$  i  $\delta^{18}\text{O}$  s'expressen en tant per mil (‰) respecte a PDB i l'error és al voltant de  $\pm 0,05\%$ . El travertí antic es denomina 2a i 4b per haver estat mostrejat a distàncies similars del seu hipotètic nivell de surgència a les dels travertins actuals del mateix nom.

NBS, de 100 pmc) i una dotació en carboni 13, expressada per la notació  $\delta^{13}\text{C}$ , de  $-14\%$  respecte a l'estàndard PDB. Ambdós valors són inferiors als propis de l'atmosfera, la qual posseeix una activitat en carboni 14 igual a 116 pmc a Catalunya (J.S. Mestres i G. Rauret, com. pers.) i una dotació  $\delta^{13}\text{C}$  igual a  $-7\%$  (Rightmire i Hanshaw, 1973). Teòricament, la dotació isotòpica depèn de la proporció i dotació original en què tant el diòxid de carboni com els carbonats de l'encaixant rocós aporten carboni a les aigües durant la seva dissolució. En el cas concret del carboni 14, Münnich (1957) admetia que el carboni derivat de les calcàries és exempt en carboni 14 (atesa la pèrdua total d'activitat radiocarbònica per radiació en el temps), i produeix així la dilució de l'activitat inicial del carboni dissolt respecte a la de l'atmosfera. Ara bé, també cal considerar la possibilitat que l'intercanvi isotòpic entre el carboni dissolt i el  $\text{CO}_2$  gasós pugui aproximar el valor de l'activitat radiocarbònica de les aigües a un valor semblant al de l'atmosfera (Wigley, 1975).

De les dades exposades (Taula 2), s'evidencia com els continguts en carboni 14 i carboni 13 augmenten a mesura que ens allunyem del punt de surgència. Efectivament, l'escorrentia superficial permet que les aigües entrin en contacte amb l'atmosfera i possibilitin de nou el procés d'intercanvi isotòpic. En el cas que ens ocupa, l'activitat en carboni 14 de les aigües augmenta al voltant de 9 pmc i  $\delta^{13}\text{C}$  en  $+3.75\%$ .

Aquesta variació es manifesta també en les anàlisis isotòpiques dels carbonats precipitats. En aquests, el valor de l'activitat en carboni 14 augmenta des de 94 pmc en el punt 2a fins a 100 pmc a 4b; i el valor de  $\delta^{13}\text{C}$  s'incrementa des de  $-12.7\%$  fins a  $-9.9\%$ .

La variació de l'activitat en carboni 14 que té lloc al llarg del corrent superficial permet deduir que, en complexos travertínics de gran extensió, no és possible extrapol·lar una mateixa activitat inicial a mostres que precipitin contemporàniament en diferents punts del complex; sinó que caldrà adoptar un valor creixent a mesura que la mostra de travertí correspongui a punts més allunyats de la surgència.

Els resultats de carboni 13 ens permeten observar la relació existent entre la dotació isotòpica de les aigües i la del carbonat precipitat. Des del punt de vista teòric, la dotació de carboni 13 ha d'ésser més elevada en el carbonat de calci a causa dels processos de fraccionació isotòpica que tendeixen a enriquir al mineral en l'isòtop pesat. En el cas de Llorà, aquesta relació es manté en cada un dels punts mostrejats i l'increment és a 2b de +1.7‰ i a 4b de +0.5‰.

Respecte a l'activitat en carboni 14, la relació és contrària a l'esperada. Així a 4b, l'activitat del travertí és menor que la de l'aigua. La manca de concordança entre els resultats experimentals i els enunciats teòrics pot atribuir-se al fet que l'activitat de l'aigua representa un instant precís de mostrari, en tant que l'activitat del travertí comprèn un període de temps més ampli —probablement d'uns quants anys— i, per tant, ofereix un valor ponderat.

Prèviament a l'aplicació del valor de l'activitat inicial en carboni 14 mesurada experimentalment a la datació dels travertins fòssils, és necessari corregir-la de l'enriquiment isotòpic que ha sofert l'atmosfera per les proves nuclears realitzades fins a la dècada dels '60. Admetent una activitat actual atmosfèrica de 116 pmc, la correcció al valor de 100 pmc—pròpia de l'atmosfera abans de les interferències antròpiques i corresponent per convenció al valor de l'estàndard NBS— és la següent:

$$A^{\circ}T(2a) = (94.2 / 116) \cdot 100 = 81.2 \text{ pmc}$$

$$A^{\circ}T(4b) = (99.8 / 116) \cdot 100 = 86.0 \text{ pmc}$$

on  $A^{\circ}T$  indica l'activitat inicial del travertí corregida al valor de 100 pmc en els punts 2a i 4b, respectivament.

### Dotació en isòtops estables dels travertins antics

En la Taula 2, on s'exposen els resultats de les anàlisis isotòpiques, es manifesta com els continguts en isòtops estables, carboni 13 i oxigen 18, mesurats en els travertins antics presenten una notable semblança amb la corresponent als travertins actuals.

Pel que fa al carboni 13, aquesta similitud ens permet deduir que les aportacions de carboni des del pol biogènic, en forma de  $\text{CO}_2$  gasós, i des del pol mineral,  $\text{CaCO}_3$ , no han presentat una variació significativa des de la precipitació del travertí antic fins al moment actual.

D'altra banda, essent la dotació en oxigen 18 representativa de la temperatura del reservori on precipità el travertí i, en certa manera, reflex de les condicions climàtiques, és factible deduir que les característiques ambientals del sistema han estat similars tant en el moment de formació del travertí antic com de l'actual.

En síntesi, els travertins antics i els recents es formaren en un context ambiental similar; per tant, serà lícit emprar el valor de l'activitat actual en carboni 14 del carbonat de calci com a activitat inicial dels travertins antics.

### Datació absoluta del complex travertínic

Atesa la variació que té lloc en l'activitat en carboni 14 del travertí precipitat esmentada anteriorment, els fragments de travertí fòssil a datar han estat mostrejats a una distància i a un desnivell respecte a la cota màxima del complex travertínic similar a l'existent entre els punts de mostrari de travertí actual (punts 2a i 4b). Tanmateix, s'han mostreat en ambdós casos fragments de travertí amb estructures de cianòfits, que presentessin la mínima evidència de processos diagenètics i corponents a la part superficial dels edificis travertínics. Aquest rigor en la presa de les mostres ens permet aplicar el valor de les activitats actuals en carboni 14 corregides com a activitats inicials dels travertins antics.

El càlcul de l'edat s'ha realitzat mitjançant la fórmula del decreixement de l'activitat per radiació en funció del temps,

$$A = A^{\circ} \cdot \exp(-\alpha \cdot t),$$

on  $A^{\circ}$  és l'activitat de la mostra en el moment inicial,  $t = 0$ ;  $A$  és l'activitat al cap d'un temps  $t$ ; i  $\alpha$  és la constant de semidesintegració pròpia del carboni 14. Substituint el valor de  $A^{\circ}$  per  $A^{\circ T}$  calculat per cada cas i  $A$  per l'activitat mesurada en les mostres de travertí, s'obté una edat absoluta d'ambdues mostres propera als 4.000 anys BP (*Before Present*, Abans del Present) (Taula 3).

La concordança existent entre les dues dades sembla confirmar els supòsits establerts el llarg de l'acotació de l'activitat inicial. Amb tot, el mateix caràcter de "supòsit" obliga a considerar de forma prudent la similitud entre ambdues datacions.

Així, prenent com a base les datacions absolutes és possible concloure que el complex travertínic de Llorà presenta una edat holocènica d'uns 4.000 anys BP pel que fa a les seves parts més externes, d'on s'han seleccionat les mostres datades, les quals representen els estadis més moderns de la seva formació. La morfologia del complex revela un posterior encaixament dels cursos superficials en els travertins. Actualment, la precipitació del carbonat de calci té lloc al fons de les lleres i, principalment, als salts d'aigua generats per escarpats recolzats

Taula 3. Resultats de les activitats en carboni 14 dels travertins emprats en el càlcul de la datació.

	A	$A^{\circ}$	$A^{\circ T}$	Datació
Travertí 2a	49,8 ± 5	94,2 ± 8	81,2	3939 ± 80 anys BP
Travertí 4b	51,3 ± 5	99,8 ± 8	86,0	4150 ± 80 anys BP

A. Activitat en carboni 14 del travertí antic.  $A^{\circ}$ . Activitat en carboni 14 del travertí actual.  $A^{\circ T}$ . Activitat inicial en carboni 14 dels travertins antics.

Nota. Els valors de  $A$  i  $A^{\circ}$  han estat corregits al valor  $\delta^{13}C$  de l'estàndard NBS. Els valors de  $A$ ,  $A^{\circ}$  i  $A^{\circ T}$  s'expressen en p.m.c. L'error correspon a una desviació estàndard ( $1\sigma$ ).

damunt els travertins antics, on es desenvolupen avui dia importants edificis en cascada.

Finalment, a partir de les dades isotòpiques no s'evidencia cap relació entre l'existència d'un vulcanisme quaternari i les formacions de travertins estudiades. En el cas d'existir actualment una aportació de  $\text{CO}_2$  magmàtic significativa, hi hauria evidència d'una dilució important de l'activitat radiocarbònica juntament amb un augment de la relació  $\delta^{13}\text{C}$ , ja que el  $\text{CO}_2$  amb aquesta procedència és exempt de radiocarboni i enriquit en carboni 13 (Faure, 1980, pg. 502). Els resultats obtinguts presenten la tendència contrària: alta activitat radiocarbònica i  $\delta^{13}\text{C}$  baix. D'altra banda, són coherents amb un sistema hidrològic sense influències magmàtiques. La semblança evidenciada pel carboni 13 permet deduir que els travertins antics tampoc no reberen aquest tipus d'influència.

## CONCLUSIONS

La datació per radiocarboni dels travertins de Llorà ha estat possible per la semblança existent entre la dinàmica de precipitació actual i la que originà el complex travertínic.

Mitjançant l'estudi isotòpic de les aigües i del carbonat de calci precipitat s'ha valorat l'activitat en carboni 14 dels travertins actualment en formació. En ell es manifesta que aquesta activitat en carboni 14 està determinada, primerament, per l'activitat de les aigües de l'aqüífer que alimenten el drenatge superficial i, en segon lloc, per la turbulència i agitació de l'escorrentia superficial que defineixen el ritme dels canvis químics i isotòpics en el carboni dissolt, els quals, a la vegada, fan variar l'activitat en carboni 14 de les aigües superficials al llarg del corrent.

La semblança d'estructures internes i de morfologia entre els edificis travertínics moderns i antics, i també la similitud entre llurs continguts en isòtops estables,  $^{13}\text{C}$  i  $^{18}\text{O}$ , han permès projectar els resultats de l'activitat actual com a valor de l'activitat inicial en els travertins antics. L'ús d'aquest valor queda limitat a la datació del complex estudiat, ja que els factors esmentats en el paràgraf anterior són propis de cada sistema hidrològic i, en conseqüència, els resultats no són extrapolables directament a altres edificis travertínics de la mateixa Serralada Transversal.

Finalment, els travertins antics, seleccionats amb criteris de mostrar rigorosos a fi de garantir l'aplicabilitat de l'activitat inicial mesurada, ofereixen una edat de formació holocènica d'uns 4.000 anys BP.

### Agraïments

Aquest treball de recerca ha rebut el suport de la CIRIT, mitjançant un «Ajut a projectes de recerca d'investigadors joves», convocatòria de 1988.

**Bibliografia**

- BRUSI, D.; MAS, J.; PALLÍ, L. & TRILLA, J. (1989). Las formaciones travertínicas del valle de Cogolls (Girona): caracterización y relaciones con la dinámica de la cuenca. *II reunió del Cuaternario Ibérico*, Madrid, 25-29 Septiembre 1989. (En premsa).
- CHAFFETZ, H.S. & FOLK, P.L. (1984). Travertines: depositional morphology and the bacterially constructed constituents. *J. Geol.*, 62: 115-149
- FAURE, G. (1980). *Principles of Isotope Geology*. John Wiley & Sons, NY. 2ª ed.
- GOLUBIC, S. (1969). Cyclic and noncyclic mechanisms in the formation of travertine. *Proc. Int. Ass. Theor. Appl. Limnol.*, 17: 956-961.
- IAEA (1984). Muestreo de aguas para análisis de carbono 14. *Isotope Hydrology Section*. Lab. reprint.
- JACOBSON, R.L. & USDOWSKY E., (1975). Geochemical controls on a calcite precipitating spring. *Contrib. Miner. Petrol.*, 51: 65-74.
- JULIÀ, R. (1983). Travertines. In: *Carbonate depositional Environments*, (Ed. P.A. Scholl, D.G. Bebout, C.H. Moore). *Mem. Am. Ass. Petrol. Geol.*, 33: 64-72.
- MÜNNICH, K.O. (1957). Messung des C-14-Gehaltes von hartem Grundwasser. *Naturwissenschaften*, 44: 32-34.
- PALLÍ, L. (1972). *Estratigrafia del paleogeno del Empordà y zonas limitrofes*. Publ. Universitat Autònoma de Barcelona, nº 1.
- PLUMMER, N.L.; JONES, B.F. & TRUESDELL, A.H. (1976). WATEQF - A FORTRAN IV version of WATEQ. *U.S. Geol. Surv. Water Res. Invest.*, 76-13, 61 pp.
- RIGHTMIRE, C.T. & HANSHAW, B.B. (1973). Relationship between the carbon isotope composition of soil CO<sub>2</sub> and dissolved carbonate species. *Water Res. Res.*, 9: 958-967.
- RÍOS, J.M. & MASACHS, V. (1953). Mapa geològic de Espanya, E 1:50.000, Bañolas, hoja nº 295. *I.G.M.E.*, Madrid.
- SRDOC, D; OBELIC, B. & HORVATINCIC, N. (1980). Radiocarbon dating of calcareous tufa: How reliable data can we expect? *Radiocarbon*, 22,3: 858-862.
- WIGLEY, T.M.L. (1975). Carbon 14 dating of groundwater from closed and open systems. *Water Res. Res.*, vol. II, nº 2: 324-328.