

1. INTRODUCCIÓ

1.1. INTRODUCCIÓ

El projecte en el qual s'ha emmarcat aquesta tesi té com a principal objectiu l'estudi dels fluids que van circular per les conques distensives de les Serralades Costaneres Catalanes durant el Miocè. Gran part de la recerca del projecte s'ha centrat en l'estudi de les circulacions de fluids a través de fractures a partir de l'anàlisi petrològica i geoquímica dels minerals precipitats en aquestes.

Tanmateix, amb el projecte també es pretenia esbrinar quin tipus de fluids van circular a través dels materials fracturats, és a dir, a través dels sediments que reompliren les conques sedimentaries miocenes. En aquest sentit, es va creure interessant fer una anàlisi de les mineralogies diagenètiques precipitades en aquests sediments, en concret, als gresos, ja que *a priori* són sediments prou permeables com per a permetre una bona circulació de fluids. A més els gresos tenen dues grans avantatges respecte a d'altres tipus de sediments: (i) per una banda, gran part del reompliment de les conques miocenes de les Serralades Costaneres Catalanes és format per sediments detrítics, sobretot gresos i, per l'altra, (ii) l'anàlisi de la diagènesi dels gresos es pot realitzar amb un volum relativament reduït de roca i es poden utilitzar multitud de tècniques analítiques (microscopi petrogràfic, microscopi de catodoluminiscència, microscopi electrònic (SEM), microsonda electrònica, difracció de raigs X...). És doncs en aquest marc que neix aquesta tesi.

Per a realitzar aquest estudi, es van escollir els sediments miocens des de Montjuïc fins a Montgat (Pla de Barcelona) i de la Depressió del Vallès (Miocè situat entre Rubí i Martorell). A banda de l'estudi de la diagènesi dels gresos s'ha hagut de realitzar una cartografia detallada i caracteritzar l'estratigrafia i la sedimentologia dels afloraments de Montgat i de Montjuïc, ja que els estudis precedents en aquests dos afloraments són antics i escassos. Això ja ha aportat alguna sorpresa interessant, sobretot pel que fa a la cronologia exacta dels afloraments: Montjuïc ha estat datat com a Serraval·lià, quan la majoria d'estudis precedents li assignaven una edat tortoniana i Montgat ha estat datat com a Catià (Oligocè superior), mentre que els estudis anteriors el situaven al Miocè.

Per altra banda, com que s'ha fet un estudi petrogràfic complet de tots els gresos, s'ha cregut interessant de fer-ne també una anàlisi de la procedència dels grans detrítics amb l'objectiu de caracteritzar la geologia dels principals relleus associats als sediments estudiats, és a dir, el massís de Collserola i, parcialment, els massissos del Garraf i del Montnegre. Per a complementar aquest estudi de procedència, en alguns casos s'ha analitzat també la composició dels sediments lutítics i conglomeràtics associats als gresos. D'aquesta manera, l'estudi de procedència es converteix en un segon eix de la tesi i és el que interrelaciona tots els afloraments estudiats, ja que les àrees font d'aquests sediments es situen en una mateixa zona i, per tant, el seu estudi donarà informació sobre com era la seva geologia i com va evolucionar al llarg del temps.

Així, en aquesta tesi es realitza un estudi de petrologia i diagènesi de gresos en tres afloraments. Els resultats obtinguts en l'estudi de cadascun d'aquests afloraments es tracten individualment en capítols amb entitat pròpia, és a dir, redactats des de la introducció fins a les conclusions finals:

- (i) *El Catià de Montgat.* A Montgat hi ha un dels pocs afloraments en superfície, juntament amb el Rupelià de Campins, de l'Oligocè relacionat amb les Serralades Costaneres Catalanes. Actualment tots els sediments d'edat oligocena relacionats amb Montgat i Campins reposen sota 6000 m de sediment i el seu estudi només és possible mitjançant sondeigs o d'altres mètodes indirectes (p. ex. sísmica). L'estudi de Montgat aporta informació sobre com era la geologia de la part SW del massís del Montnegre durant l'Oligocè superior i sobre com eren els fluids que van circular, durant aquesta època, a través dels sediments de les conques oligocenes.
- (ii) *El Burdigalià del Vallès.* El límit entre l'Aquitanià i el Burdigalià fou l'edat en que la distensió miocena s'inicià, això es traduí en la formació d'un seguit de conques de tipus *graben* com ara la conca del Vallès-Penedès. L'estudi dels sediments burdigaliàns del Vallès ens acosta a la geologia del massís de Collserola i de la part NE del massís del Garraf durant aquesta època i contribueix al coneixement de la dinàmica de fluids durant el *syn-rift* Miocè. A més, amb aquest estudi també es determina el moment en que la Serralada Prelitoral pren rellevància com a àrea font convertint-se en la principal subministradora dels sediments que reomplen tota la Depressió del Vallès.
- (iii) *El Serraval·lià de Montjuïc.* A partir del Burdigalià superior, s'atura l'etapa de *syn-rift* i s'inicia una etapa de *post-rift* caracteritzada per la disminució de la subsidència i per la fossilització dels antics relleus pels sediments d'aquesta edat. Durant aquesta època els sediments miocens envaïren la zona d'enllaç entre el massís de Collserola i el *semigraben* de Barcelona. En aquest context, el delta de Montjuïc erosionava el massís de Collserola la geologia del qual està enregistrada en els seus sediments;

d'altra banda, la peculiar diagènesi soferta per la muntanya de Montjuïc permet d'especular sobre la natura dels fluids que cimentaren la coneguda "pedra de Montjuïc".

L'estudi d'aquests tres afloraments ens ofereix un retrat de com era la geologia del massís de Collserola i relleus adjacents i de la dinàmica dels fluids establerta a les conques sedimentaries adjacents a aquests relleus des del Catià fins al Serraval·lià. Aquest lapse de temps comprèn els estadis de *pre-rift*, *syn-rift* i *post-rift* de l'etapa de distensió esdevinguda a les Serralades Costaneres Catalanes durant el Miocè. La història geològica de l'Oligocè superior al Miocè mitjà de la zona estudiada en aquesta tesi té una gran repercussió en la configuració del relleu actual.

1.2. OBJECTIUS

Aquest treball pretén ser una aportació al coneixement general de la geologia dels dipòsits miocens de la Depressió del Vallès i del Pla de Barcelona, dedicant especial atenció als aspectes petrològics i diagenètics dels gresos presents en aquests sediments. Per assolir aquest objectiu general s'han marcat uns objectius concrets a complir:

1. Caracteritzar l'estratigrafia i la petrologia generals de cadascun dels afloraments estudiats.
2. Concretar quina fou l'àrea font dels components detrítics, esbrinar durant quin període concret va funcionar aquest sistema i integrar aquestes dades en el context evolutiu del marge ibèric del solc de València.
3. Analitzar quins han estat els principals processos diagenètics que han actuat sobre aquests sediments i, concretament, sobre els gresos.
4. Realitzar un model geoquímic general de quins tipus de fluids intervingueren en la diagènesi dels gresos estudiats.

1.3. METODOLOGIA

Per tal d'assolir els objectius marcats en aquest estudi, s'ha elaborat un esquema de treball distribuït en una etapa de camp, una d'anàlisi en laboratori i una darrera de gabinet.

1.3.1. Treball de camp

Durant l'etapa de camp s'han confeccionat columnes estratigràfiques de tots els sediments estudiats. L'aixecament d'aquestes columnes s'ha fet paral·lelament amb la realització d'un mostreig sistemàtic de les capes de gres, prenent cura d'agafar mostres de granulometria mitja a grollera aptes per a l'estudi petrogràfic. A més, en alguns casos també s'ha fet un mostreig dels estrats lutítics i un comptatge qualitatiu dels components detrítics dels conglomerats. Per altra banda, a Montgat i a Montjuïc s'ha realitzat una cartografia geològica detallada (a escala 1:5000 a Montgat i a escala 1:500 a Montjuïc).

1.3.2. Treball de laboratori

Aquesta segona etapa ha consistit en una anàlisi de les mostres al laboratori aplicant diverses tècniques. Inicialment, s'ha realitzat un estudi de les mostres al microscopi petrogràfic. Per aquesta raó, s'han elaborat més de 300 làmines primes fent, en alguns casos, un tenyit selectiu amb cobalt-nitrit sòdic pels feldspats potàssics i de la resina (EpoFix amb Bisphenol-A-Diglycidylether i Triethylenetetramine) amb colorant blau per la porositat. De cadascuna de les tres àrees d'estudi s'han escollit algunes làmines primes (7 a Montgat, 23 a Rubí-Martorell i 17 a Montjuïc) representatives de totes les unitats per dur a terme un comptatge de 500 punts segons el mètode de Gazzi-Dickinson (Ingersoll *et al.*, 1984). Per a la realització d'aquest comptatge es van confeccionar unes taules de comptatge amb tots els elements de possible aparició a les làmines primes comptades (Taules 1.1, 1.2 i 1.3). Tots els ciments de calcita i els ciments de quars i feldspat potàssic de Montjuïc han estat estudiats en làmina prima al microscopi de catodoluminiscència Technosyn Cold Cathodoluminescence model 8200 MkII, operant entre 12 i 17 kV i amb una intensitat de la corrent de 350 μ m (Departament de Geoquímica, Petrologia i Prospecció Geològica. Facultat de Geologia. UB).

Per a la determinació qualitativa d'espècies minerals s'ha efectuat difracció de Raigs X en 75 mostres als laboratoris del Centre d'Informatique Geologique de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris. Les dades han estat obtingudes amb un difractòmetre Philips tipus 1710, utilitzant la radiació Ka ($1=1,54060 \text{ \AA}$) del Cu, a 40 kV i 20 mA. Els difractogrames han estat realitzats amb passos de $0.02^\circ 2\theta$ a una velocitat de $1^\circ/\text{Mn.}$ des de 2° a 60° . L'interpretació dels diagrames ha estat realitzada a partir de les fitxes A.S.T.M. (American Society for Testing and Materials) publicades per J.C.P.D.S. (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) el 1980 i seguint el mètode de Hanawalt. Aquest mateix mètode ha estat utilitzat en 32 mostres d'agregats orientats per a la determinació dels minerals de l'argila dels estrats lutítics del Burdigalià del Vallès i del Serraval·lià de Montjuïc. La separació dels minerals de l'argila ha estat realitzada per mètodes de suspensió i de cada mostra se n'ha obtingut 4 difractogrames: un de normal, un altre després d'haver escalfat la mostra a 600°C durant 2 hores, un tercer després d'haver estat 12 hores sota una atmosfera d'hidrasina i una darrer després d'haver estat 12 hores sota una atmosfera d'etilè-glicol.

La composició química dels minerals detrítics i diagenètics ha estat analitzada en 49 làmines primes recobertes de carboni, utilitzant la microsonda electrònica dels Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona i dels laboratoris del Centre d'Informatique

Geologique de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris. Ambdues microsondes estaven equipades amb un detector d'electrons retrodifosos (BSE). Les condicions operatives foren d'un voltatge d'acceleració de 20 kV i d'un corrent de feix d'electrons de 22 kV. Per a l'anàlisi d'elements traça en els ciments de calcita els límits de detecció han estat de 116,9 ppm per al Mg, 380,9 ppm per al Mn, 199,7 ppm per al Fe, 128,5 ppm per al Na i 163,0 ppm per al Sr.

Per a complementar les observacions petrològiques i observar els hàbits i les relacions genètiques de les mineralogies diagenètiques, sobretot les de natura microcristal·lina, s'analitzaren 33 mostres recobertes amb carboni al microscopi electrònic de rastreig (SEM) model J-840 provist amb EDAX a un voltatge d'acceleració de 15 kV als Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona.

Per analitzar la composició dels isòtops estables de C i O als ciments de calcita intergranular dels gresos de Rubí-Martorell i de Montjuïc, s'han seleccionat diverses mostres després del seu estudi petrogràfic, totes elles amb un contingut en carbonat detrític inferior al 1 % i amb una sola generació de ciment de calcita (segons dades de catodoluminiscència). Mitjançant el comptatge de lamina prima s'ha calculat el percentatge de ciment present a la roca i s'ha molturat el pes de mostra necessari per a obtenir la quantitat mínima de ciment de calcita per a l'anàlisi isotòpica. En el cas dels oncòlits de Montgat i dels ciments de calcita en porositat mòldica de Montjuïc s'ha efectuat un mostreig amb un microtaladre de precisió. Per a l'anàlisi dels isòtops de C i de O s'ha fet una extracció de CO₂ seguint la tècnica estàndard de Craig (1965) i Claypool *et al.* (1980). Entre 0,5 i 1 mg de 48 mostres s'han fet reaccionar al buit amb H₃PO₄ al 103% durant 10 minuts a 90°C utilitzant un dispositiu ISOCARB connectat en línia a un espectròmetre de masses model VG-Isotech SIRA IITM. La qualitat dels resultats s'ha monitoritzat a partir de repetits anàlisis dels estàndards carbonatats interns i internacional (NSB-19) en condicions analítiques internes. La mitjana obtinguda ha estat de ±0,02 % per a δ¹³C i ±0,12 % per a δ¹⁸O, també s'ha analitzat un estàndard intern utilitzant els procediments estàndard (Craig, 1965). Els resultats estan expressats en valors de ‰ relatius al PDB estàndard (VPDB). Aquests anàlisis han estat realitzats als Serveis Científico-Tècnics de la Universitat de Barcelona.

Finalment, un total de 15 mostres del perfil d'alteració desenvolupat al substrat infrajacent del Burdigalià del Vallès han estat analitzades per fluorescència de raigs X (FRX) per a establir-ne la composició química i un total de 12 mostres han estat analitzades en un espectròmetre Mössbauer convencional per a caracteritzar-ne les fases magnètiques. Els espectres de Mössbauer ⁵⁷Fe han estat mesurats a acceleració constant amb una font de ⁵⁷Co en una matriu Rh i a una temperatura de 300°K (alguns espectres han estat mesurats també a 70 i 80°K).

1.3.3. Treball de gabinet

Finalment, la present memòria és el resultat de la tasca realitzada durant l'etapa de gabinet. Aquesta Tesi de Doctorat pretén conjuntar els resultats de tot el treball realitzat fins al moment i de les principals conclusions que se'n dedueixen amb l'objectiu de donar una visió global i completa sobre el subjecte d'estudi.

Taula 1.1.- Taula utilitzada per al comptatge de les làmines primes de Montgat. F.R. (Fragment de roca); Cc (Calcita).

NOM DE LA LÀMINA:

DATA:

MIDA DE GRA:

Nº DE PUNTS APROX.:

SELECCIÓ:

DETRÍTICS NO CARBONÀTICS EXTRAONCAL					
Quars detrític					
Quars monocristal·li					
Quars policristal·li groller					
Quars policristal·li fi					
Q amb inclusions de guix					
Quars en F.R. granític					
Quars en F.R. porfídic					
Quars en F.R. esquistós fresc					
Quars en F.R. limolítica					
Feldspat K detrític					
Feldspat K monocristal·li					
Feldspat K policristal·li					
Feldspat K en F.R. granític					
Feldspat K en F.R. porfídic					
Feldspat K en F.R. esquist.					
Plagiòclasi detrítica					
Plagiòclasi monocristal·lina					
Plagiòclasi policristal·lina					
Plagiòclasi en F.R. granític					
Plagiòclasi en F.R. porfídic					
Lítics fins (<0.062 mm)					
Chert					
F.R. pissarrós					
F.R. esquistós					
F.R. metamòrfic clorític					
F.R. granític fresc					
F.R. porfídic					
F.R. volcànic					
F.R. limolític					
Detritics accessoris					
Moscovita					
Moscovita F.R. granític fresc					
Biotita fresca					
Biotita clorititzada					
Biotita en F.R. granític					
Clorita					
Clorita en F.R. granític					
Turmalina					
Zircó					
Guix					
Alterita					
DETRÍTICS CARBONÀTICS EXTRAONCAL					
F.R. micrític					
F.R. esparític monocristal·li					
F.R. esparític policristal·li					
F.R. grainstone bioclàstic					
F.R. packstone bioclàstic					
F.R. wackestone bioclàstic					
F.R. microdolosparític					
F.R. dolosparític monocristal·li					
F.R. dolosparític policrist.					
F.R. dolosparític maclat					
F.R. dolosparític oolític					

Taula 1.1 (continuació)

DETRÍTICS CARBONÀTICS INTRACONCAL					
Oncòlits					
DETRÍTICS NO CARBONÀTICS INTRACONCAL					
Còdol tou					
MATRIU					
Protomatriu silicàstica					
Protomatriu carbonàtica					
PRODUCTES DIAGENÈTICS					
Pseudomatriu en metamòrfic					
Pseudomatriu en biotita					
Pseudomatriu en moscovita					
Pseudomatriu en clorita					
Epimatriu argilosa					
Il·lita en feldspat K					
Il·lita feldspat K FR granit..					
Sericita en plagiòclasi					
Sericita en plag en FR granític					
Coating Fe2O3					
Fe2O3 en Biotita					
Fe2O3 en Clorita					
Fe2O3 en feldspat K					
Fe2O3 en plagiòclasi					
Cc envolta micrítica					
Cc envolta oncolítica					
Cc intergranular esparítica					
Cc interg. esparítica precoç					
Cc interg. esparítica tardana					
Cc interg. esparítica bladed					
Cc interg. esparítica fractura					
POROSITAT					
Intergranular					
Intragranular. en oncòlit					
Intragranular en feldspat K					
Intragranular plagiòclasi					
Fractura					
Coordenades línia	Línia 1	Línia 2	Línia 3	Línia 4	Línia 5

Taula 1.2.- Taula utilitzada per al comptatge de les làmines primes de Rubí-Martorell. F.R. (Fragment de roca); Cc (Calcita).

NOM DE LA LÀMINA:

DATA:

MIDA DE GRA:

Nº DE PUNTS APROX.:

SELECCIÓ:

DETRÍTICS NO CARBONÀTICS EXTRAONCAL					
Quars detrític					
Quars monocristal·lí					
Quars policristal·lí groller					
Quars policristal·lí fi					
Quars amb sintaxial heretat					
Quars en F.R. granític fresc					
Quars en F.R. granític alterat					
Quars en F.R. porfídic					
Quars en F.R. esquistós fresc					
Quars en F.R. esquist. alterat					
Quars en F.R. limolítica					
Feldspat K detrític					
Feldspat K monocristal·lí					
Feldspat K policristal·lí					
Feldspat K F.R. granític fresc					
Feldspat K F.R. granític alterat					
Feldspat K en F.R. porfídic					
Feldspat K F.R. esquist. fresc					
Feldspat K F.R. esquist. alter.					
Plagiòclasi detrític					
Plagiòclasi monocristal·lina					
Plagiòclasi policristal·lina					
Plagiòclasi F.R. granític fresc					
Plagiòclasi en F.R. granític alterat					
Plagiòclasi en F.R. porfídic					
Plagiòclasi en F.R. volcànic					
Lítics fins (<0.062 mm)					
Chert					
F.R. pissarrós fresc					
F.R. pissarrós alterat					
F.R. esquistós fresc					
F.R. esquistós alterat					
F.R. metamòrfic clorític					
F.R. granític fresc					
F.R. granític alterat					
F.R. porfídic					
F.R. volcànic					
F.R. limolític					
Detritics accessoris					
Moscovita					
Moscovita F.R. granític fresc					
Moscovita F.R. granític alterat					
Biotita fresca					
Biotita alterada					
Biotita en F.R. granític fresc					
Biotita en F.R. granític alterat					
Clorita					
Clorita en F.R. granític fresc					
Clorita en F.R. granític alterat					
Turmalina					
Zircó					
Guix					
Alterita					

Taula 1.2 (continuació)

DETRÍTICS CARBONÀTICS EXTRAONCAL					
F.R. micrític					
F.R. esparític monocristallí					
F.R. esparític policristal·lí					
F.R. dolesparític monocristallí					
F.R. dolesparític policristal·lí					
F.R. pelmicrític					
F.R. oomicrític					
F.R. biomicrític					
F.R. biosparític					
DETRÍTICS CARBONÀTICS INTRACONCAL					
Calereta					
Bioclaste					
Bivalve					
Gasteròpode					
Equínid					
Foraminífer					
DETRÍTICS NO CARBONÀTICS INTRACONCAL					
Còdol tou					
MATRIU					
Protomatriu siliciclàstica					
Protomatriu argiles ferrugin.					
Proto. smectítica il·luviada					
PRODUCTES DIAGENÈTICS					
Pseudomatriu en metamòrfic					
Pseudomatriu en biotita					
Epimatriu d'íl·lita					
Epimatriu de caolinita fina					
Epimatriu de caolin. grollera					
Il·lita. en feldspat K					
Il·lita. en feldspat K FR grani.					
Caolinita en feldspat K					
Caolin. feldspat K F.R. grani.					
Calcita interg. esparítica					
Cc interg. esparítica bladed					
Cc interg. esparítica fractura					
Dolomita interg. esparítica					
Baritina intergranular					
Fe ₂ O ₃ en feldspat K					
Fe ₂ O ₃ en plagiòclasi					
Pore-filling Fe ₂ O ₃					
Coating Fe ₂ O ₃					
Glauconita					
Guix en porositat vug					
POROSITAT					
Intergranular					
Intragranular en bioclast					
Intragranular en feldpat K					
Intragranular en plagiòclasi					
Mòldica bioclaste					
Fractura					
Coordenades línia	Línia 1	Línia 2	Línia 3	Línia 4	Línia 5

Taula 1.3.- Taula utilitzada per al comptatge de les làmines primes de Montjuïc. F.R. (Fragment de roca); Cc (Calcita).

NOM DE LA LÀMINA:
MIDA DE GRA:
SELECCIÓ:

DATA:
Nº DE PUNTS APROX.:

DETRÍTICS MAJORITARIS					
Quars detrític					
Quars monocristal·li					
Quars policristal·li groller					
Quars policristal·li fi					
Quars policristal·li allargat					
Chert					
Quars en F.R. granític					
Quars en F.R. aplític					
Quars en F.R. pegmatític					
Quars en F.R. porfídic FK					
Quars en F.R. porfídic Plag.					
Quars en F.R. fil·lític silíceic					
Quars en F.R. esquistós					
Quars en F.R. volcànic					
Quars en F.R. plutònic indet.					
Feldspat K detrític					
Ortosa					
Microclina					
Feldspat K policristal·li					
Feldspat K en F.R. granític					
Feldspat K en F.R. aplític					
Feldspat K en F.R. pegmatític					
Feldspat K F.R. porfídic FK					
Feldspat K F.R. porfídic Plag.					
Feldspat K en F.R. esquistós					
Feldspat K en F.R. plut. indet					
Plagiòclasi detrític					
Plagiòclasi					
Plagiòclasi en F.R. granític					
Plagiòclasi en F.R. aplític					
Plagiòclasi en F.R. pegmatític.					
Plagiòclasi F.R. porfídic FK					
Plagiòclasi F.R. porfídic Plag.					
Plagiòclasi F.R. metavolcànic					
Lítics fins (<0.062 mm)					
Radiolarita					
F.R. aplític					
F.R. porfídic amb feldspat K					
F.R. porfídic amb plagiòclasi					
F.R. fil·lita					
F.R. fil·lita silíceica					
F.R. esquistós					
F.R. metavolcànic					
F.R. limolític					
DETRÍTICS ACCESSORIS					
Bioclast					
Intraclast micrític					
Moscovita					
Biotita oxidada					
Biotita					
Clorita					
Moscovita en aplita					
Moscovita en pegmatita					
Moscovita en metamòrfic.					
Biotita en granític					
Biotita en aplita					
Biotita en pegmatita					
Clorita en volcànic.					
Clorita en plutònic					
Zoisita					
Turmalina					
Zircó					
Intraclast gresos					

Taula 1.3 (continuació)

Còdol tou					
Alterita					
MATRIU					
Matriu lutítica					
Matriu micrítica					
PRODUCTES DIAGENÈTICS					
Pseudomatriu en metamòrfic					
Pseudomatriu en epimatriu ill					
Cc intergranular esparítica					
Cc neomòrfica					
Cc en quars					
Cc en feldpat potàssic					
Cc en F.R.					
Cc en sintaxial de quars					
Cc en sintaxial de feldspat K					
Matriu de microquars					
Ciment de microquars					
Sintaxial de quars					
Ciment de quars drúsic					
Quars en feldspat K					
Quars en gra indeterminat					
Sintaxial en feldspat K					
Ciment de feldspat K en FK					
Il-lita intergranular					
Caolinita intergranular					
Pore-lining d'il-lita					
Il-lita en feldspat K					
Il-lita en FK en FR					
Caolinita en feldspat K					
Caolinita en FK en F.R.					
Sericita en plagiòclasi					
Sericita en plagiòclasi en F.R.					
Fe ₂ O ₃ en feldspat K					
Pore-filling Fe ₂ O ₃					
Coating Fe ₂ O ₃					
Rutil					
Pirita					
Glauconita					
Vermiculita					
DIAGENESI EN FRACTURES					
Baritina intergranular					
Ópal intergranular					
Calcedònia intergranular					
POROSITAT					
Intergranular					
Intragranular en bioclast					
Intragranular en feldspat K					
Intragranular en plagiòclasi.					
Intragranular en F.R.					
Intragranular gra indeterminat					
Fractura					
Mòldica					
Coordenades línia	Línia 1	Línia 2	Línia 3	Línia 4	Línia 5

1.4. SITUACIÓ GEOGRÀFICA

Les àrees estudiades en aquesta tesi es troben en dues zones diferents, l'una a l'W del massís de Collserola (Depressió del Vallès) a l'altra a l'E (Pla de Barcelona). Dins del Pla de Barcelona l'àrea de Montjuïc és al sud i la de Montgat al nord.

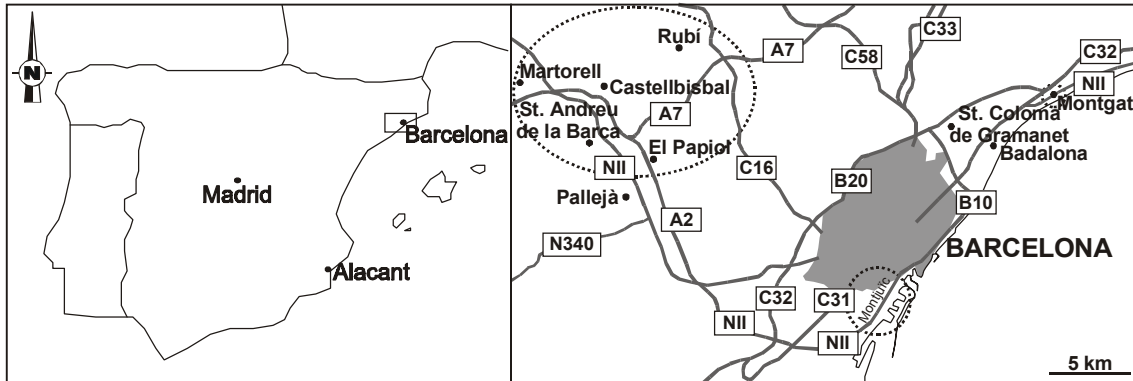


Figura 1.1.- Mapa amb les tres zones d'estudi (cercles) i les seves principals carreteres d'accés, també s'assenyalen les poblacions citades en aquest estudi.

Montgat està situat vora el mar a uns 10 Km al nord de la ciutat de Barcelona i emplaçat a cavall entre el massís del Montnegre i la mar Mediterrània. Morfològicament, és constituït per diferents turons, els quals no superen els 100 m d'alçada. En ser una zona propera a la ciutat de Barcelona la xarxa de carreteres és important i s'hi pot accedir fàcilment per l'autopista C32 (antiga A19) o per la carretera NII Madrid-França la qual travessa el municipi pel bell mig de l'àrea urbanitzada (Fig. 1.1). L'Oligocè de Montgat aflora sobretot als turons de Montgat i de Ribes, dos promontoris bessons d'uns 40 m d'alçada situats al SW del municipi. A més d'aquests afloraments, també hi ha un altre aflorament d'Oligocè al Pla de la Concòrdia situat a l'altra banda de l'autopista C32.

La Depressió del Vallès és una zona més o menys plana (amb altituds que oscil·len entre els 100 i els 200 m) situada al N del massís de Collserola i, en part, del massís del Garraf. En ser una àrea molt urbanitzada i industrialitzada té moltes vies d'accés a tots els afloraments miocens. Les principals carreteres que comuniquen aquesta zona són les autopistes A7 i A2 i l'autovia NII (Fig. 1.1). La base dels Burdigalià del Vallès es troba en petits afloraments adossats als massissos de Collserola i del Garraf, els principals afloraments són, de W a E, el Turó del Telègraf a Martorell, l'enllaç entre les autopistes A7 i A2 entre St. Andreu de la Barca i Pallejà, la Font del Revolt i el camí d'accés a Can Perera al Papiol i, tallats per l'autopista A7 al sud de Rubí i Castellbisbal els afloraments del Cementiri de Roques Blanques, de Mina Berta i del Puig Pedrós. La resta de sèrie del Burdigalià fins al contacte amb el Languià marí aflora abastament a la Depressió del Vallès entre Rubí i Martorell. Concretament, les dues columnes realitzades en aquest treball han estat mesurades una a Rubí entre els Torrents de Can Balasc i Can Tallafigueres i l'altra a Martorell seguint els escarpaments adossats al riu Llobregat (Fig. 3.6). Aquestes dues columnes segueixen, aproximadament, el mateix traçat de les columnes realitzades per Cabrera (1979).

La muntanya de Montjuïc s'alça entre el mar i la ciutat de Barcelona. Situada al S de la ciutat, constitueix un petit turó adossat a la costa que sobresurt de la plana del delta del Llobregat (Fig. 1.1). El seu perfil és escarpat al vessant E i suau al vessant W, té una altitud de 191,7 m (Castell de Montjuïc) i una extensió aproximada de 3,6 km². L'accés es realitza fàcilment des de diversos punts de la ciutat de Barcelona. Per visitar el vessant W cal sortir de la plaça Espanya.

Des d'aquest punt es pren l'Avinguda de Marquès i Comilles i l'Avinguda de l'Estadi, les quals fan un ampli recorregut per tot aquest vessant. Si hom vol visitar el vessant E de Montjuïc cal sortir des del Monument a Colom prenent el carrer Josep Carner. El carril central d'aquest carrer puja pels jardins Costa i Llobera cap a Miramar. En arribar a un revolt de pràcticament 180° cal prendre un corriol en sentit S que dóna accés al Morrot. Per accedir al Far de Montjuïc i al solar de l'antiga fàbrica textil Riviere S.A. es pren el Passeig de Zona Franca en direcció a Can Tunis des d'on, sense entrar a les instal·lacions portuàries, s'accedeix a la carretera que dóna accés a Riviere i que puja al Far.

1.5. CONTEXT GEOLÒGIC REGIONAL

La formació de les conques estudiades en aquesta tesi està associada a un període d'intensa extensió d'edat neògena que provocà l'obertura del mar balearic. Aquesta estructura extensiva és coneguda com a Solc de València (Banda i Santanach, 1992a i 1992b; Roca i Guimerà, 1992; Roca, 1994). Degut a aquest règim extensiu es formà, al límit NW del Solc de València, un *rift* constituït per diverses conques sedimentàries de tipus *graben* (Vallès-Penedès, Barcelona...) separades per elevacions estructurals o *horsts* els quals formen la Serralada Litoral (Collserola, Montnegre, Garraf) i la Serralada Prelitoral que, en conjunt, formen les actuals Serralades Costaneres Catalanes (Fig. 1.2).

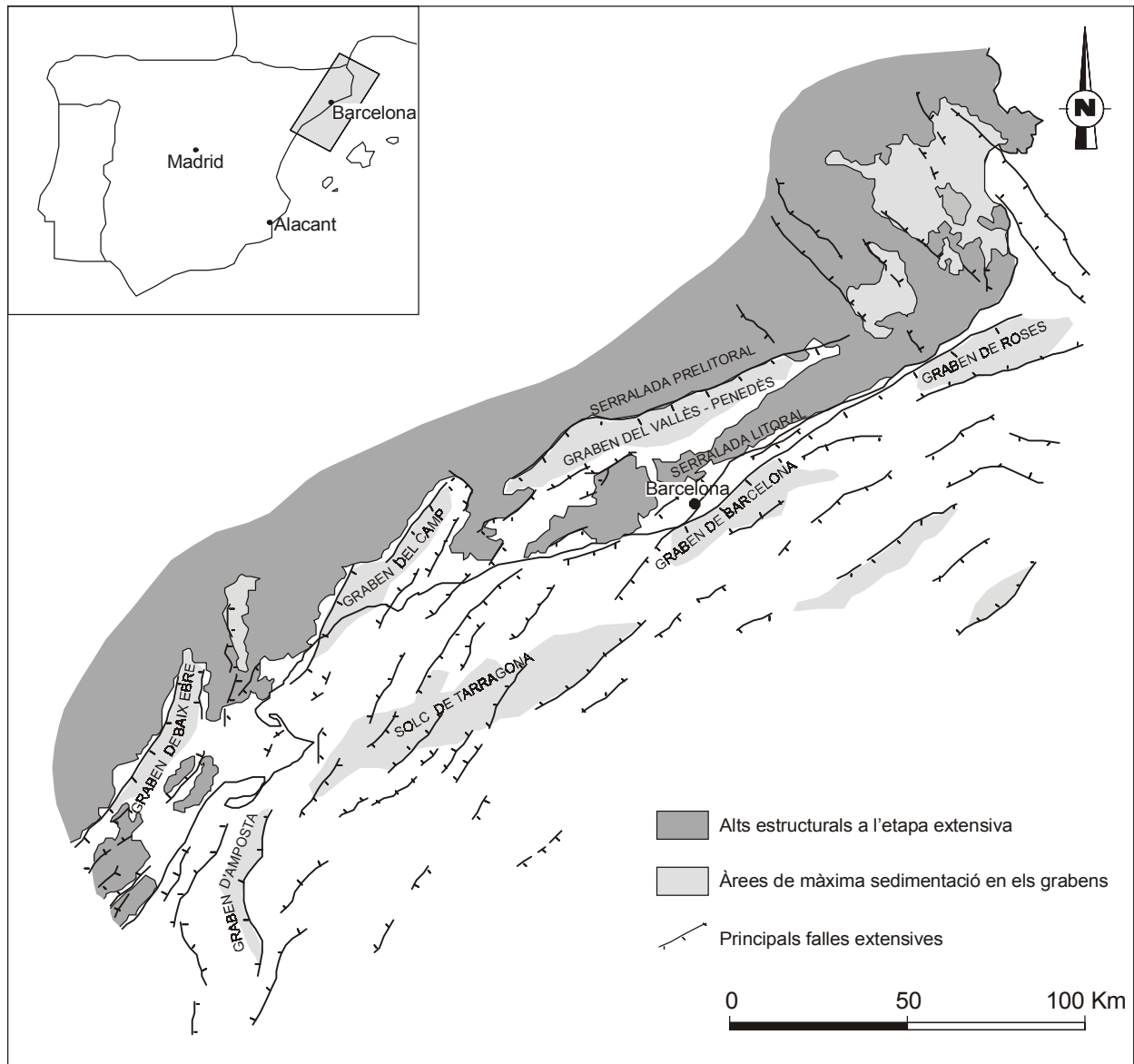


Figura 1.2.- Estructura del marge català del solc de València (modificat de Bartrina et al., 1992).

L'estructura d'aquest *rift* és dominada per falles longitudinals de sòcol amb orientació general NE-SW a ENE-WSW. Durant l'orogènia alpina, aquestes falles prengueren un comportament de *strike-slip* sinistre amb transpressió local. Així, a l'Oligocè, el Solc de València era una conca a coll-i-bè (*piggy-back basin*) en règim compressiu. Durant l'extensió

neògena, algunes d'aquestes falles foren reactivades com a falles normals (falla del Vallès-Penedès, falla del Camp).

Les Serralades Costaneres Catalanes estan formades per una cobertura d'edat mesozoica discordant sobre un sòcol hercinià. El sòcol està format fonamentalment per roques metamòrfiques i metasedimentàries del Paleozoic i per granits tardihercinians totes aquestes litologies, al contacte amb el Mesozoic, estan afectades per un perfil d'alteració rubefactant desenvolupats durant el Permià sota un clima tropical (Gómez-Gras i Ferrer, 1999). El Mesozoic (Triàsic, Juràssic i Cretaci) està constituït bàsicament per roques sedimentàries carbonàtiques (calcàries i dolomies) i, en menor mesura, per roques siliciclàstiques i evaporítiques.

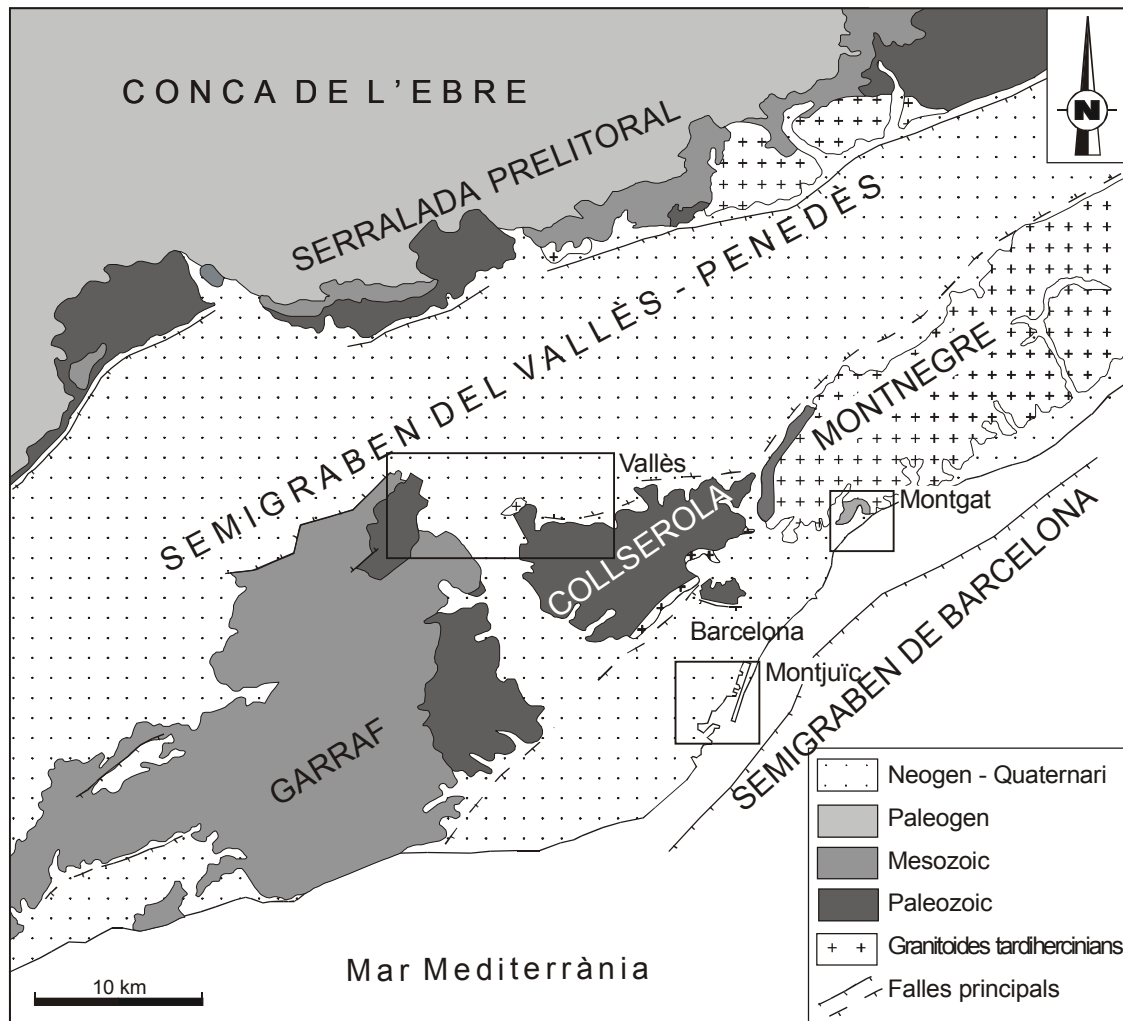


Figura 1.3.- Context geològic i situació de les tres àrees d'estudi.

A la part central de les Serralades Costaneres Catalanes hi ha dos *semigrabens* neògens: el *semigraben* del Vallès-Penedès i el *semigraben* de Barcelona, aquest darrer actualment roman submergit sota les aigües del Mediterrani. Ambdós estan separats pels *horsts* del Garraf i de Collserola-Montnegre (Fig. 1.3 i 1.4).

1.5.1. Els *semigrabens* de Barcelona i del Vallès-Penedès

El *semigraben* de Barcelona mesura aproximadament 60 km de longitud per 16 km d'amplada. Al NW està limitat per una falla extensional lítrica amb cabussament cap al SE i

amb un enfonsament que sobrepassa els 6 km. El marge SW està format per diverses falles normals de salt hectomètric (Bartrina *et al.*, 1992; Álvaro-de-Buergo i Meléndez-Hevia, 1994).

El reompliment d'aquest *semigraben* ha estat dividit en les següents unitats litostratigràfiques (Bartrina *et al.*, 1992): 1) Unitats del Paleogen-Aquitanià?, són formades per nivells de *red beds*, evaporites i carbonats bituminosos; 2) Unitats del Miocè Inferior i Mitjà (Aquitanià?-Serraval·lià inferior), compostes per dipòsits terrígens de plataforma i talús i localment plataformes carbonàtiques; 3) Unitats del Serraval·lià-Tortonià, constituïdes bàsicament per gresos i argiles marins.

El *semigraben* del Vallès-Penedès té uns 100 km de llargada i entre 10 i 14 km d'amplada (Fontboté, 1954; Bartrina *et al.*, 1992). El marge W del *semigraben* és limitat per la falla del Vallès-Penedès, la qual està orientada ENE-WSW a NE-SW (Fig. 1.2). Aquest marge de conca ha patit un enfonsament d'uns 3000 m. El marge E de la conca, adossat als horsts de Garraf i de Collserola-Montnegre, està afectat per diverses falles normals de salt hectomètric i amb orientació NE-SW.

El Miocè al *semigraben* del Vallès-Penedès ha estat dividit en quatre complexos litostratigràfics (Cabrera *et al.*, 1991), de base a sostre són: (i) Complexos continentals inferiors d'edat Aquitanià?-Burdigalià; (ii) Complexos continentals i de transició amb plataformes carbonàtiques en escull d'edat languiana; (iii) Complexos continentals i de transició amb rampes mixtes carbonàtiques-siliciclàstiques d'edat serraval·liana i (iv) Complexos continentals superiors. Aquests darrers consisteixen en potents seqüències de *red beds* dipositades en ambients de ventalls al·luvials. L'edat d'aquesta unitat és entre Aragonià i Turonià (equivalent a Serraval·lià-Tortonià en sediments marins; Garcés *et al.*, 1996). El Messinià està representat per una superfície d'erosió regional que afecta als dipòsits infrajacentes.

1.5.2. Els horsts de Collserola-Montnegre i del Garraf

Els *horsts* de Collserola-Montnegre i del Garraf tenen una orientació aproximada NE-SW i estan separats per la vall del Llobregat, que té una direcció NW-SE (Fig. 1.3).

El *horst* de Collserola-Montnegre mesura aproximadament 75 km de longitud per 20 km d'amplada. La part SW del *horst* s'anomena massís de Collserola i està formada per roques paleozoiques de l'Ordovicià superior al Carbonífer i per granitoides (Vaquer, 1973; Gil Ibarguchi i Julivert, 1988; Julivert i Durán, 1990). La resta del *horst* és el massís del Montnegre compost essencialment per granitoides.

Els materials de l'Ordovicià i del Silurià són els més ben representats en aquesta àrea i presenten una gran diversitat de roques metamòrfiques de grau baix i mig (pissarres, fil·lites i quarzites) amb intercalacions de roques volcàniques (Durán *et al.*, 1984). Els granitoides formen part d'un important batòlit calcoalcalí (Enrique, 1990) i estan compostats per quars, plagiòclasi, feldspat potàssic i biotita (Vaquer, 1973). La intrusió d'aquests granitoides afectà les roques metamòrfiques encaixants donant lloc a aurèoles de contacte de més de 2 km amb el consegüent desenvolupament d'una gran varietat de cornianes (San Miguel de la Cámara, 1929; Vaquer, 1973; Gil Ibarguchi i Julivert, 1988). Els granitoides i les roques metamòrfiques són afectades per la intrusió de dics de pòfir, aplita i pegmatita.

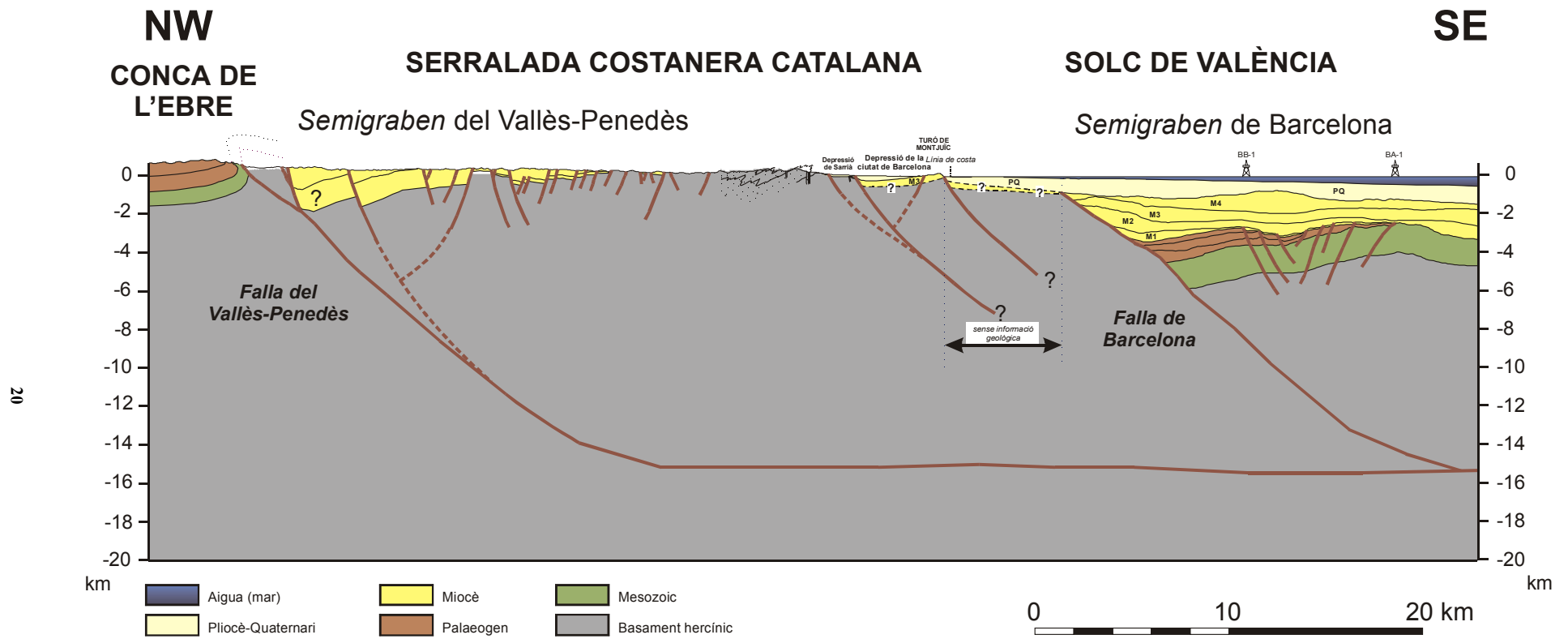


Figura 1.4.- Tall geològic de les Serralades Costaneres Catalanes on s'aprecien totes les unitats estructurals descrites en aquest apartat (el tall ha estat cedit per E. Roca).

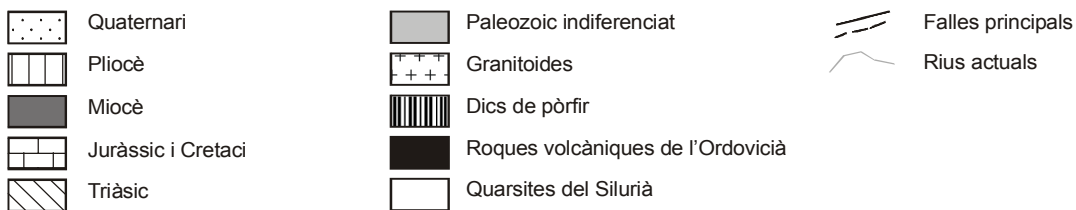
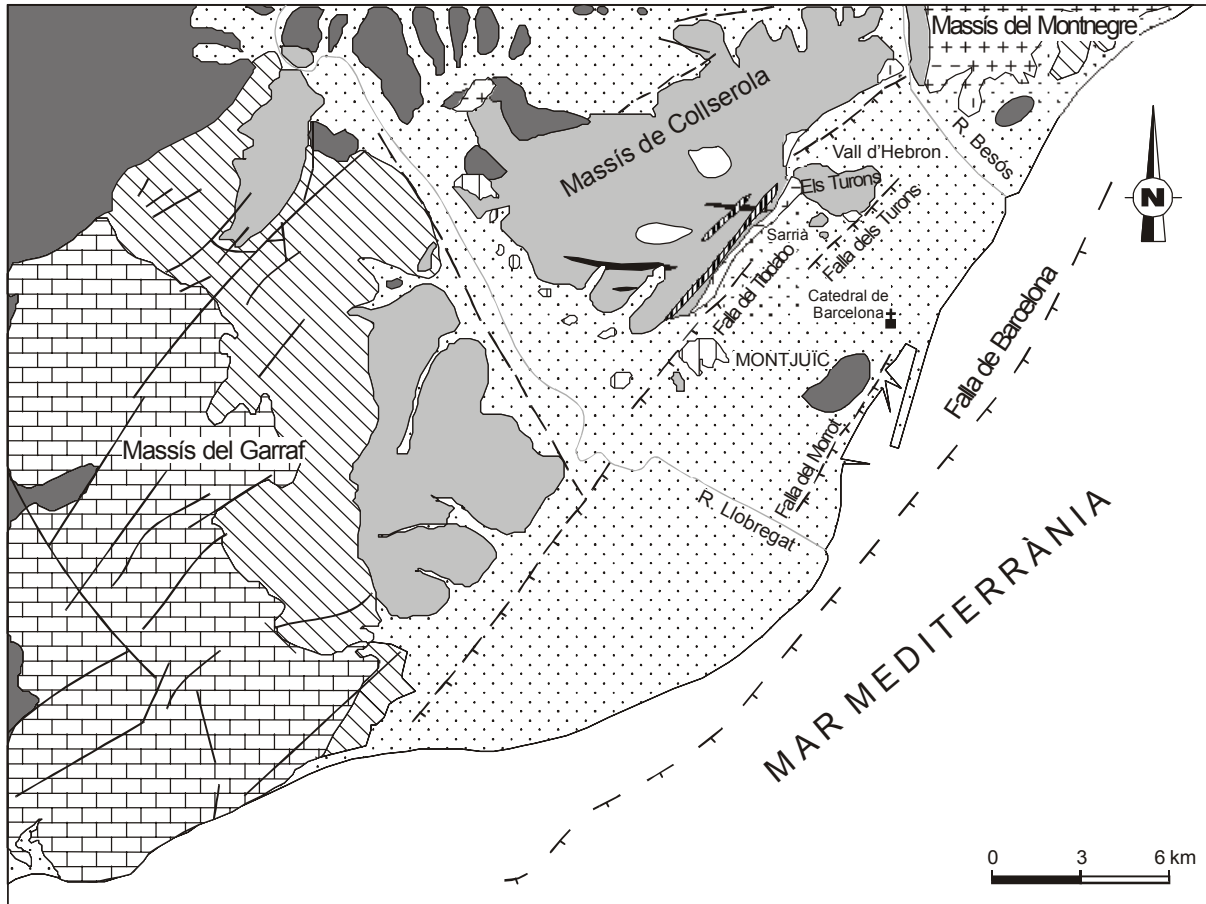


Figura 1.5.- Mapa geològic dels massissos del Garraf, de Collserola i del Pla de Barcelona.

En el context de las Serralades Costaneres Catalanes, alguns autors han realitzat datacions dels materials granítics, proposant edats de 284 ± 4 M.a. mitjançant K-Ar en biotites (Solé *et al.*, 1998) i de $287,2 \pm 1,1$ M.a. a $284,0 \pm 1,4$ M.a. mitjançant $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ en biotites y amfibols (Ferrés-Hernández *et al.*, 1997) que indiquen un ràpid refredament d'aquestes intrusions per sota dels 300°C , consistent amb el seu emplaçament superficial. Gil Ibarguchi i Julivert (1988) proposen una profunditat d'emplaçament per les granodiorites de l'àrea de Barcelona de no més de 4 km, amb unes condicions màximes de metamorfisme de contacte al voltant de 1,5 kbar i 700°C .

El *horst* del Garraf mesura aproximadament 50 km de longitud per 20 km d'amplada i és constituït per roques carbonàtiques del Mesozoic (Triàsic, Juràssic i, principalment, Cretaci) i, localment, materials del Paleozoic (roques ígnies i metamòrfiques).

1.5.3. La zona d'enllaç entre el massís de Collserola i el *semigraben* de Barcelona

L'estructura geològica d'aquesta zona d'enllaç, on bàsicament s'assenta la ciutat de Barcelona, és relativament complexa (Fig. 1.5), ja que la formen diverses unitats tectòniques menors afectades per falles normals: falla del Tibidabo, falla dels Turons, falla de Barcelona i

falla del Morrot. Aquestes falles tenen una orientació NE-SW i un salt superior als 300 m (Llopis, 1942b; Solé Sabarís, 1963; Medialdea Vega i Solé Sabarís, 1973; Alonso *et al.*, 1977; Roca i Casas, 1981).

Des del massís de Collserola fins a la mar Mediterrània es poden trobar les següents unitats: 1) Depressions de Sarrià i Vall d'Hebron (Llopis, 1942b), situades al peu del massís de Collserola i controlades per la falla del Tibidabo. Aquestes dues depressions estan separades pel bloc basculat dels Turons i són reblertes per materials quaternaris; 2) Bloc basculat dels Turons (Monteroles, Putxet, Vallcarca, Carmel), format essencialment per roques metamòrfiques fil·lítiques de l'Ordovicià i el Silurià i per roques carbonàtiques siluro-devonianes; 3) Depressió de Barcelona, amb més de 300 m d'espessor, controlada per la falla dels Turons al NW i per la falla de Barcelona al SE (Llopis, 1942b; Roca i Casas, 1981). Aquesta depressió ha estat reomplerta per sediments marins del Pliocè i per dipòsits continentals del Quaternari (Almera, 1894; Llopis, 1942b; Solé Sabarís, 1963; Alonso *et al.*, 1977; Roca i Casas, 1981); 4) Bloc basculat de Montjuïc delimitat al SE per la falla del Morrot i al N per una falla menor orientada E-W (Roca i Casas, 1981). Més al nord, entre el massís del Montnegre i la línia de costa encara hi ha un bloc basculat de Miocè que forma els turons de l'Hospital i de Carig entre Badalona i St. Coloma de Gramanet (Fig. 1.5).

1.6. INTRODUCCIÓ A LA GEOQUÍMICA DELS MINERALS AUTIGÈNICS

La diagènesi d'un gres implica multitud de processos, els quals han actuat més o menys contemporàniament en la transformació de la roca. El comportament químic dels diferents minerals involucrats en la diagènesi dóna idea de quins han estat els principals mecanismes que han actuat durant la diagènesi d'aquest gres i, en aquest sentit, és important de conèixer bé la geoquímica de cada mineral involucrat en la diagènesi. En aquest estudi, els principals minerals autigènics detectats són la calcita, la sílice en totes les seves varietats, els òxids de Fe i Mn, el feldspat potàssic, l'alunita i la baritina. Tot seguit es parlarà breument de les característiques geoquímiques d'aquests minerals.

1.6.1. Geoquímica de la calcita

La majoria de gresos, tant de composició dominantment siliciclàstica com carbonàtica, tenen una o més generacions de ciment de calcita. La formació d'aquest ciment és atribuïble a multitud d'ambients diagenètics i/o sedimentaris (Morad, 1998) i, encara que al microscopi petrogràfic totes les calcites semblen "iguals", existeixen mètodes per extreure informació sobre els mecanismes que han actuat durant la seva precipitació. Clàssicament, els ciments de calcita han estat estudiats mitjançant tres tècniques: (i) catodoluminiscència, (ii) l'anàlisi d'elements traça (Mg, Fe, Mn, Sr i Na bàsicament) i (iii) l'anàlisi d'isòtops estables ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) i d'isòtops radiogènics ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$). Més recentment, s'ha aconseguit realitzar datacions precises del moment de precipitació/recristal·lització de la calcita mitjançant U-Pb (Brannon *et al.*, 1996; Linge *et al.*, 2001).

Catodoluminiscència

S'anomena catodoluminiscència a la llum emesa per combinació de fluorescència i fosforescència per minerals sotmesos a una excitació electrònica (Amieux, 1982). Les causes d'aquesta emissió de llum són molt diverses i difereixen d'un mineral a un altre. En el cas de la calcita, la seva luminiscència és controlada per la quantitat de Fe i de Mn incorporats en la seva estructura (Amieux, 1982; Fairchild, 1983; Walkden i Berry, 1984; Machel, 1985; Budd *et al.*, 2000). La catodoluminiscència constitueix una eina molt útil per a efectuar una ràpida estimació visual de les característiques geoquímiques de la calcita (Amieux, 1982).

De fet, la luminiscència de la calcita és bàsicament controlada per la concentració relativa de Mn o de Fe dins de l'estructura de la calcita. El Mn és un agent activador, és a dir, un agent que indueix l'emissió de radiacions fotòniques d'una longitud d'ona coneguda, mentre que el Fe és un agent inhibidor, és a dir, que és capaç de retornar els electrons a una fase estable sense una transició radioactiva. Els inhibidors afebleixen o anul·len l'acció dels activadors. Així, el contingut en Fe i Mn és determinant en el tipus de luminiscència de la calcita, a grans trets, podem trobar tres situacions diferents: (i) Si la calcita és rica en Mn adquireix una forta luminiscència de color taronja, (ii) si, a més de Mn, conté Fe, la seva acció inhibidora fa que la luminiscència de la calcita es difumini de manera que només s'aprecia una feble tonalitat ataronjada (luminiscència de tipus *dull*) i (iii) si la calcita no conté Mn, independentment de la quantitat de Fe, aquesta no és luminiscent.

Com que la quantitat de Mn i Fe en la calcita és determinada per l'estat d'oxidació del fluid que l'ha precipitat, l'anàlisi de catodoluminiscència d'aquest mineral permet fer disquisicions sobre la geoquímica del medi en que es va formar. Moltes vegades, dins d'un mateix cristall de calcita alternen bandes paral·leles al creixement del cristall (Walkden i Berry,

1984) amb diferent luminiscència (calcita zonada), aquests bandats indiquen variacions en el quimisme del medi on es formà la calcita (Grover i Read, 1983).

Elements traça

Pel que fa als elements traça, des de la primera meitat del segle XX però sobretot a la segona meitat d'aquest, s'han realitzat multitud d'estudis sobre la seva incorporació a l'estructura de la calcita, tant en laboratori com en calcites naturals (Goldschmidt, 1937; McIntire, 1963; Ishikawa i Ichikuni, 1984; Howson *et al.*, 1987; Barnaby i Rimstidt, 1989; Banner i Hanson, 1990; Morse i Bender, 1990; Tucker i Wright, 1990; Carpenter i Lohman, 1992; Malone i Baker, 1999). La base de coneixement adquirida en aquests estudis ha servit per a complementar investigacions sobre la geoquímica de les roques carbonàtiques (Carpenter *et al.*, 1991; Tobin i Walker, 1998; Rossi i Cañaveras, 1999), de les fractures (Travé *et al.*, 1998 i 2000; Travé i Calvet, 2001) i també dels carbonats autigènics en roques no carbonàtiques (Irwin, 1980; Curtis i Coleman, 1986; Chow *et al.*, 1996; De Ros *et al.*, 1997; Wahab, 1998; Morad 1998).

La incorporació d'elements traça a la calcita és governada per la següent equació (McIntire, 1963):

$$\left(\frac{{}^m Me}{{}^m Ca} \right)_{Cc} = \kappa \left(\frac{{}^m Me}{{}^m Ca} \right)_{fluid} \quad (1)$$

${}^m Me$ (molaritat de l'element traça)

${}^m Ca$ (molaritat del calci)

κ (coeficient de distribució)

Cc (calcita precipitada)

fluid (fluid precipitant)

Així, assumint condicions d'equilibri químic, la quantitat d'element que entra a l'estructura de la calcita depèn de la seva activitat en el fluid i d'una constant (coeficient de distribució) que és pròpia per a cada element. Morse i Bender (1990) revisen la validesa d'aquest coeficient de distribució i mostren com aquest pot veure's alterat substancialment per l'activitat dels mateixos elements en solució, per les condicions de pressió i temperatura, per interaccions amb la fase sòlida i per la velocitat de precipitació de la calcita.

En resum, la coprecipitació d'altres elements amb el Ca a la xarxa de la calcita és un reflex dels mecanismes de precipitació i del medi de formació d'aquesta (Morse i Bender, 1990). El principal factor de control és l'activitat en el fluid dels elements coprecipitants, però també cal considerar les condicions d'equilibri químic, la pressió i la temperatura, les interaccions amb la fase sòlida i la velocitat de precipitació.

En el cas de les roques siliciclàstiques, les interaccions entre el fluid i la fase sòlida poden ser importants (hidròlisi de silicats, absorció d'elements a l'estructura d'alguns minerals i altres reaccions amb la roca encaixant) i poden alterar de manera apreciable els resultats esperats per l'equació (1). Els minerals autigènics poden representar la redistribució postdeposicional dels soluts *in situ* o bé ser el resultat d'un "esdeveniment químic" en el qual els soluts deriven de fora de la unitat sedimentaria en concret (Curtis i Coleman, 1986), en el moment d'analitzar i interpretar les dades d'elements traça en ciments de calcita de series siliciclàstiques cal dedicar especial atenció a aquest factor.

Isòtops estables

En el cas dels isòtops estables, el seu estudi en gresos és molt complex si no es disposa d'una microsonda iònica. Si no és així, cal realitzar una anàlisi sobre la mostra total. Aquest tipus d'anàlisi presenta diverses dificultats, de vegades insalvables. Per començar, en una mateixa mostra, hi poden haver diverses generacions de ciment de calcita (o de qualsevol altre carbonat) i cadascuna pot tenir una composició isotòpica pròpia i diferent de les altres. A més, també hi poden haver fragments de roca carbonàtica o al·loclasts carbonàtics, la presència dels quals alterarà els resultats esperats.

L'estudi d'isòtops estables es basa en el fet de que cada element químic és format per diferents isòtops, que són àtoms d'aquest element el nucli dels quals conté igual nombre de protons però diferent nombre de neutrons. Els isòtops dels elements amb nombres atòmics baixos es fraccionen (es separen) en el transcurs de certs processos físics i químics de la natura (evaporació, condensació, mescla, cristal·lització...; Faure, 1986). Aquest fraccionament és degut a lleugeres variacions en les propietats físicoquímiques dels isòtops i és proporcional a la diferència entre les seves masses. L'hidrogen, el carboni, l'oxigen, el nitrogen i el sofre són els elements en què el fraccionament és més important (Arthur *et al.*, 1983). A la calcita, i en tots els minerals carbonàtics en general, es pot estudiar el fraccionament dels isòtops del carboni (isòtops ^{13}C i ^{12}C) i de l'oxigen (isòtops ^{18}O i ^{16}O).

El fraccionament isotòpic de qualsevol element produït en el pas d'una fase A, a una altra fase B (degut a un procés físic o químic) es pot quantificar mitjançant la relació:

$$\alpha = \frac{R_A}{R_B} \quad (2)$$

α (fraccionament isotòpic produït entre les fases A i B)

R_A (relació isòtop pesant/isòtop lleuger a la fase A)

R_B (relació isòtop pesant/isòtop lleuger a la fase B)

Pel que fa al carboni i a l'oxigen (però també per als altres elements), per tal de poder estandarditzar la nomenclatura de les dades, s'han escollit patrons isotòpics internacionals amb una relació isotòpica constant i coneguda. Per al carboni s'utilitza el PDB (relació isotòpica del carboni present en els belemnits de *PeeDee Formation* a Carolina del Sud; $^{13}\text{C}_{\text{PDB}}/^{12}\text{C}_{\text{PDB}}=(11237,2\pm 2,9)\times 10^6$ cf. Craig (1957)). Per l'oxigen s'utilitzen dos patrons, d'una banda el PDB (relació isotòpica de l'oxigen present en els belemnits esmentats; $^{18}\text{O}_{\text{PDB}}/^{16}\text{O}_{\text{PDB}}=(2067,1\pm 2,1)\times 10^6$ cf. Craig (1957)), el qual s'utilitza bàsicament per carbonats, i per altra banda el SMOW (es refereix a la relació isotòpica en oxigen de l'aigua marina, *Standard Mean Ocean Water*; $^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}/^{16}\text{O}_{\text{SMOW}}=(2005,20\pm 0,43)\times 10^6$ cf. Hageman *et al.* (1970)).

Així, el fraccionament isotòpic d'una mostra m qualsevol, s'expressa en forma de tant per mil (‰) de la diferència entre la relació isotòpica de la mostra i la del patró considerat. Per donar un exemple concret, en el cas del carboni la fórmula s'expressa així:

$$\delta^{13}\text{C}_{PDB} = \left[\frac{\left(\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}}{m} \right) - \left(\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}}{PDB} \right)}{\left(\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}}{PDB} \right)} \right] \times 10^3 \quad (3)$$

$\delta^{13}\text{C}_{PDB}$ (fraccionament isotòpic de la mostra m)

$\left(\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}}{m} \right)$ (relació isotòpic de la mostra)

$\left(\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}}{PDB} \right)$ (relació isotòpica del patró)

D'aquesta manera, una mostra que tingui una relació isotòpica igual a la del patró tindrà un valor de $\delta^{13}\text{C}_{PDB}=0$. En canvi, si el valor de la mostra difereix respecte al patró, llavors el valor de $\delta^{13}\text{C}_{PDB}$ serà negatiu per les mostres enriquides en l'isòtop lleuger (^{12}C) i positiu per les mostres enriquides en l'isòtop pesant (^{13}C). De la mateixa manera es pot aplicar aquest raonament per a $\delta^{18}\text{O}_{SMOW}$, $\delta^{18}\text{O}_{PDB}$ i per a qualsevol altre element amb un fraccionament important dels seus isòtops.

En el cas de la calcita, el principal factor que determina la seva composició isotòpica és la composició isotòpica del fluid precipitant (Faure, 1986). Per altra banda, la composició isotòpica del $\delta^{13}\text{C}$ en el fluid pot experimentar variacions depenent de l'abundància de sòls orgànics i de si aquests s'oxiden (enriquiment en ^{12}C ; Cerling, 1984; James i Choquette, 1984; Hoefs, 1997) i la del $\delta^{18}\text{O}$ en funció de la temperatura de precipitació, salinitat i evaporació del medi entre d'altres (Craig i Gordon, 1965; Hoefs, 1997).

1.6.2. Geoquímica de la sílice.

Tot i que sovint es parla de la sílice com un silicat més que com un òxid (degut a l'estructura cristal·lina del quars com a silicat), la sílice (SiO_2) és un òxid. Per tant, la sílice, en entrar en contacte amb l'aigua, s'hidrolitza i forma un àcid dèbil anomenat àcid silícic (4 i 5).



La solubilitat de la sílice, a condicions estàndard (25°C i 1 atm), és aproximadament igual a la concentració d'àcid silícic i és diferent per a cada espècie del seu grup. La sílice amorfa (òpal) és més soluble que la calcedònia i, a la vegada, la calcedònia és més soluble que el quars (Iler, 1979). Això es deu a que els sòlids amb un grau d'ordenament intern menor tenen l'entropia més baixa i, per tant, es poden descompondre abans que aquells sòlids amb un grau d'ordenament intern més gran. Els factors més importants que afecten la solubilitat de la sílice són:

- 1 *pH*: Mantenint la resta de variables constants, per a $\text{pH}<9$ la solubilitat de la sílice és petita i constant, mentre que a partir de $\text{pH}>9$ la solubilitat de la sílice augmenta exponencialment (Fig. 1.6).
- 2 *Temperatura i pressió*: La solubilitat de tots els polimorfs de la sílice s'incrementa amb la temperatura. Un increment en la pressió també incrementarà la solubilitat de la sílice. Tanmateix, aquest fet va associat també al canvi de temperatura, així que els efectes de la pressió són normalment ignorats.
- 3 *Salinitat*: La solubilitat de la sílice pot disminuir sensiblement en presència de sals, clorurs i sulfats (Marshall, 1980; Delmas *et al.*, 1982; Thiry, 1997). L'increment en la salinitat d'un medi pot ser determinant en una silicificació. Per aquesta raó hi ha moltes silicificacions que estan relacionades amb dipòsits evaporítics (Folk i Pittman, 1971; Arbey, 1980).

4 *Tipus de nucleació*: La nucleació és un requisit indispensable per al creixement cristal·lí. Pot ser de dos tipus (Delmas *et al.*, 1982): (i) Homogènia, quan la nucleació es produeix dins de la solució (grau de sobresaturació elevat); o (ii) Heterogènia, quan el creixement cristal·lí aprofita la presència de nuclis preexistents (grau de sobresaturació baix).

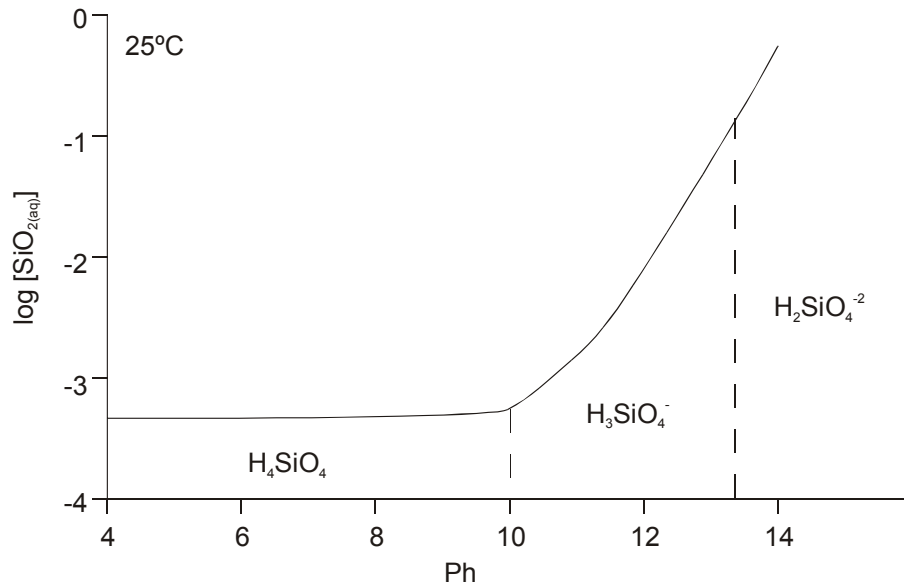


Figura 1.6.- Relació entre el Ph i la solubilitat de la sílice, segons la dissociació de l'àcid silícic.

L'autigènesi de la sílice es pot desenvolupar per tres mecanismes principals: precipitació, recristal·lització i reemplaçament (Thiry, 1997).

- 1 *Precipitació*: La precipitació del quarz sempre es produeix per nucleació heterogènia de solucions poc salines (Thiry, 1997), mentre que les varietats de baixa cristallinitat de la sílice (òpal i calcedònia) poden precipitar per nucleació homogènia en solucions molt concentrades.
- 2 *Recristal·lització*: La recristal·lització de la sílice actua des de les formes de baixa cristallinitat cap a les més cristallines. Es dona per successius processos de dissolució-precipitació i depèn de la velocitat de dissolució de la fase metastable, de la nucleació del mineral que precipita i de la seva velocitat de creixement.
- 3 *Reemplaçament*: Altres vegades, la sílice reemplaça minerals com ara sulfats (baritina o guix; Arbey, 1980) o carbonats (calcita o dolomita; Bustillo *et al.*, 1998; Thiry i Ribet, 1999). El reemplaçament es pot produir posteriorment a la dissolució, però, de vegades, es fa amb preservació de l'estructura del mineral original i el mecanisme és de dissolució-precipitació immediats, sense formació de porositat secundària.

1.6.3. Geoquímica dels òxids de Fe i Mn

El ferro pot romandre dissolt en forma d'ió ferrós (Fe^{2+}) o d'ió fèrric (Fe^{3+}). Aquests ions són estables a pH baix ($pH < 7$) i, pel cas de l'ió fèrric, a pH molt àcid i Eh (capacitat del medi de reaccionar amb l'oxigen) molt elevat, difícil de trobar en condicions naturals. Així, en la majoria de casos el ferro és transportat en solució en forma d'ió ferrós a pH neutre-àcid. El ferro pot precipitar en forma de diferents minerals. Si hi ha una davallada del Eh (medi reductor; trajectòria X, Fig. 1.7.A), precipitarà en forma de pirita (considerant que al medi hi ha suficient sofre) o, si hi ha un augment del pH, precipitarà en forma d'òxids i hidròxids (goethita, hematites o ferrihidrita; trajectòria Y, Fig. 1.7.A) o de carbonat (siderita) sempre que hi hagi suficient carbonat en el medi.

Sota condicions àcides i oxidants extremes el ferro tendeix a ser lixiviat de la roca i remobilitzat (Ferguson *et al.*, 1983; Milnes *et al.*, 1992) en forma de Fe^{3+} . En canvi sota condicions ambientals el ferro serà lixiviat en forma de Fe^{2+} . La seva precipitació, ja sigui en forma de sulfur, d'òxid o de carbonat dependrà de les variacions en pH i Eh del medi (Fig. 1.7).

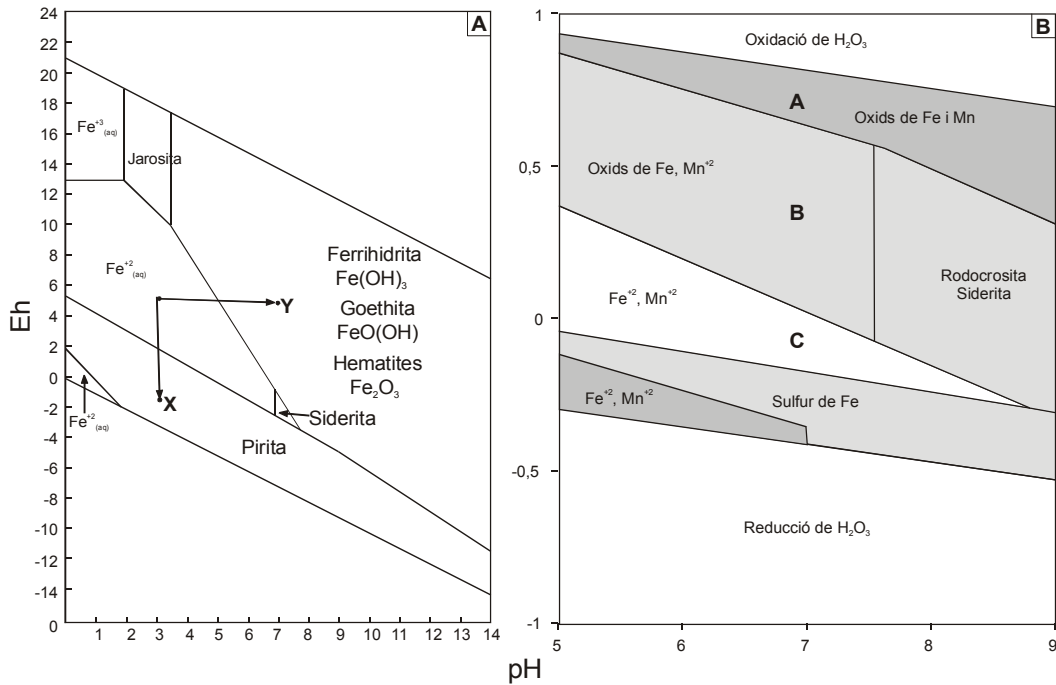


Figura 1.7.- (A) Diagrama Eh-Ph per a minerals de Ferro a 25°C, assumint activitats de 10^{-4} per ferro dissolt, 10^{-4} per potassi dissolt i 10^{-2} per sofre dissolt i assumint un $\text{PCO}_2=10^{-2}$ (sensu Nordstrom i Munoz, 1986). (B) Diagrama d'estabilitat de Mn i Fe segons pH entre 5 i 9 i Eh entre 1 i -1 (diagrama basat en Quinby-Hunt i Wilde, 1996).

La presència d'òxids en un sediment o roca (òxids de Fe i també de Mn), és un excel·lent marcador del tipus de diagènesi que ha esdevingut en aquest. Hi ha diverses raons que fan molt interessant l'anàlisi detallat dels òxids d'una roca:

- (i) D'una banda, els òxids de Fe actuen com a pigment de la roca, de manera que, en percentatges molt baixos (aproximadament un 2 %; Buurman, 1980) ja són detectables a simple vista degut a les evidents coloracions vermelles que pren la roca, essent així, hom pot fer una ràpida diagnosi de camp sobre la seva presència o absència.
- (ii) Per altra banda, tant els òxids de Fe com els de Mn són molt sensibles a canvis en l'Eh i el pH del medi (Figura 1.7.B). Petites variacions d'aquestes dues variables poden provocar la precipitació o dissolució d'aquests òxids i això permet fer conjectures sobre l'Eh i el pH dels fluids que han circulat a través d'una roca. A més, la remobilització d'òxids de Fe produeix un bandat de la roca (marmorització) que permet de postular sobre la trajectòria seguida pels fluids que han circulat a través de la roca o sediment. La figura 1.7.B il·lustra en detall el comportament químic dels òxids de Fe i de Mn. Prenent un pH constant de 7 i d'una manera simplista, podem identificar tres zones diferents dins del gràfic. La zona A representa medis molt oxidants, on ambdós òxids són estables i precipiten, per tant Fe^{+2} i Mn^{+2} no es poden trobar en solució. La zona B representa medis menys oxidants, en els quals els òxids de Mn són inestables i es dissolen passant a Mn^{+2} , mentre que els òxids de Fe es mantenen estables i/o precipiten. Finalment, la zona C representa medis reductors, en aquests medis els òxids no són estables i es dissolen, el Mn^{+2} i el Fe^{+2} resten en

solució, tot i que, en unes condicions de Eh i pH determinades, el Fe pot precipitar en forma de sulfur.

- (iii) Per últim, el Fe i el Mn s'incorporen com a elements traça dins de l'estructura de la calcita (Tucker i Wright, 1990). D'aquesta manera, si precipita calcita en ambients reductors aquesta estarà enriquida en Fe i Mn, mentre que en medis oxidants la calcita romandrà empobrida en aquests elements. Tanmateix, cal considerar que la incorporació de Fe i Mn a l'estructura de la calcita estarà sempre condicionada per la disponibilitat d'aquests elements en el medi (Morad, 1998). Així, a la literatura hi ha nombrosos treballs que relacionen el lixiviat i precipitació d'òxids de Fe i Mn amb la precipitació coetània de calcita autigènica (Pipujol i Buurman, 1994 i 1997 i Milliken, 1998).

1.6.4. Geoquímica del feldspat potàssic.

Autigènesi

La cimentació de feldspat potàssic no és diagnòstica d'unes determinades condicions químiques ni d'un medi diagenètic (Kastner *et al.*, 1979). Els principals requisits per a la seva precipitació són: un medi sobresaturat en quars, ric en potassi i amb un pH no gaire baix (Fig. 1.8). Morad *et al.* (1989) citen un cas de cimentació superficial de feldspat potàssic al Buntsandstein de la Serralada Ibèrica.

Hidròlisi

Sovint, els feldspats detrítics dels gresos són hidrolitzats a caolinita i il·lita. La hidròlisi és l'alteració dels minerals per l'aigua i és el mecanisme fonamental d'alteració dels silicats (Millet, 1964). La reacció fonamental d'alteració de qualsevol mineral es pot descriure com (Chanley, 1989):

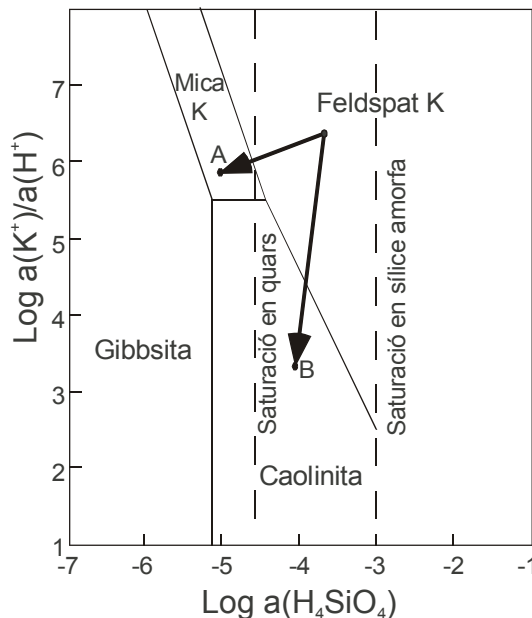
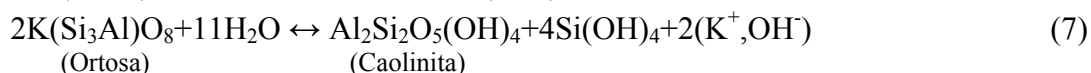
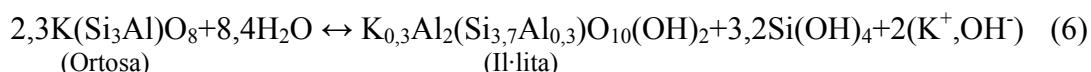


Figura 1.8.- Diagrama d'activitat per al sistema $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ a 0° (segons Kastner i Siever, 1979). A i B són diferents trajectòries d'hidròlisi del feldspat potàssic.

L'alteració dels feldspats potàssics s'inicia amb la ràpida substitució dels ions K^+ per ions H^+ . El mineral secundari variarà segons la intensitat en el lixiviat del K^+ (6 i 7).



Si el lixiviat de K^+ no és molt intens, el mineral secundari serà una il·lita (trajectòria A, Fig. 1.8), mentre que, si el lixiviat és intens, es perd tot el K^+ i s'obté caolinita (trajectòria B, Fig. 1.8). La intensitat de la hidròlisi del feldspat potàssic és directament proporcional a l'acidesa del medi (Wollast, 1967).

1.6.5. Geoquímica de l'alunita

L'alunita és un sulfat de potassi i alumini hidratat. La seva precipitació es dona en medis àcids ($\text{pH} \leq 4$; Saavedra *et al.*, 1981). En un medi àcid l'alumini és més soluble que el silici ($\text{pH} < 5$; Millot, 1964) i, per tant, hi ha un intens lixiviat d'aquest element de l'estructura dels aluminosilicats. Aquest lixiviat i la presència d'un fluid relativament salí amb K^+ i SO_4^{-2} faciliten la precipitació d'alunita.

L'alunita és un mineral que ha estat clàssicament interpretat com a hidrotermal, però també hi ha exemples d'autigènesi d'alunita superficial a baixa temperatura (Goldbery, 1978 i 1980; McArthur *et al.*, 1991) que en alguns casos està lligada a silicificacions (Saavedra *et al.*, 1981; Meyer *et al.*, 1985; Thiry i Milnes, 1991).

1.6.6. Geoquímica de la baritina

El bari és molt poc soluble en presència de sulfat ($K \approx 10^{-14}$) de manera que la precipitació de baritina es deu a la mescla d'aigües no sulfatades riques en bari amb aigües sulfatades. La baritina no és diagnòstica d'un medi concret, ja que pot precipitar en condicions molt variables. De vegades s'ha trobat associada a silicificacions (Meyer *et al.*, 1985).

Una altra possibilitat de precipitar baritina sense necessitat d'apel·lar a una procedència diferent del sofre i del bari, és la de transportar bari i sofre junts en un medi reductor, en el qual el sofre es troba en forma d'àcid sulfhídric. Si aquest medi passa a condicions oxidants el sofre s'oxida, passa a sulfat i immediatament precipita baritina.