

## 4.5. DIAGÈNESI DELS GRESOS

Durant la diagenèsi és habitual el desenvolupament de minerals dins la roca o el sediment (autigènesi), fruit de la tendència d'aquest a restar en equilibri amb els fluids presents a l'ambient diagenètic on es troba. Els minerals autigènics es formen per precipitació a la porositat, o per transformació i recristal·lització de minerals preexistents. Aquests processos, juntament amb la dissolució i la compactació, afecten directament a la qualitat dels gresos com a roca magatzem (Marfil i De la Peña, 1992).

La naturalesa del sediment i dels fluids que percolen a través seu té una influència directa en els processos diagenètics i, per tant, en les mineralogies autigèniques desenvolupades en el sediment.

Pel que fa a la naturalesa dels fluids, la ubicació tectònica d'una àrea determinada condiciona els tipus de fluids que hi circularan, així com els mecanismes de circulació d'aquests fluids (Person i Garven, 1994). El mecanisme de transport de soluts influirà també en els processos diagenètics. Els soluts poden ser transportats per difusió o per advecció. En el primer cas, l'abast dels processos autigènics és limitat a pocs centímetres o metres en el medi. En el segon cas, la distribució d'aquests podrà ser important, essent funció del flux a través de la porositat de la roca (Bjørlykke i Egeberg, 1993). El fet que la circulació d'un fluid afecti al sediment dependrà de que la mineralogia original d'aquest sediment sigui capaç de registrar-ne els efectes.

L'anàlisi de la diagenèsi en un punt concret de la zona d'estudi pot no registrar tota la història diagenètica. És l'observació sistemàtica global dels processos diagenètics i de les relacions temporals entre ells permet realitzar una història diagenètica completa.

### 4.5.1. Enterrament i compactació dels gresos de Montjuïc

La disposició estructural de la muntanya de Montjuïc fa pensar que el soterrament d'aquestes roques ha estat escàs. Per una banda, els sediments postserraval·lians dipositats al *semigraben* de Barcelona (Tortonià) no excedeixen els 500 m (Alonso *et al.*, 1977; Roca *et al.*, 1999) i a aquests s'hi pot afegir, com a màxim, entre 50 i 100 m de dipòsits plio-quadernaris al sector de la ciutat de Barcelona. Per altra banda, textualment, l'únic criteri de compactació mecànica que s'observa és la deformació dels fragments dúctils generant pseudomatriu i sense cap evidència de compactació química.

Del diagrama de Houseknecht (1987) es dedueix que la compactació dels gresos de Montjuïc està limitada per una forta cimentació primerenca. Aquest diagrama permet fer una estimació visual, en els gresos amb una selecció entre bona i moderada i sense matriu, de la relativa importància de la cimentació respecte la compactació (Fig. 4.17). Assumint que la porositat inicial és del 40 %, l'observació del diagrama permet dir que als gresos de Montjuïc, la cimentació ha estat molt més important que la compactació, provocant una forta reducció de la porositat primària sense necessitat de reduir el volum intergranular.

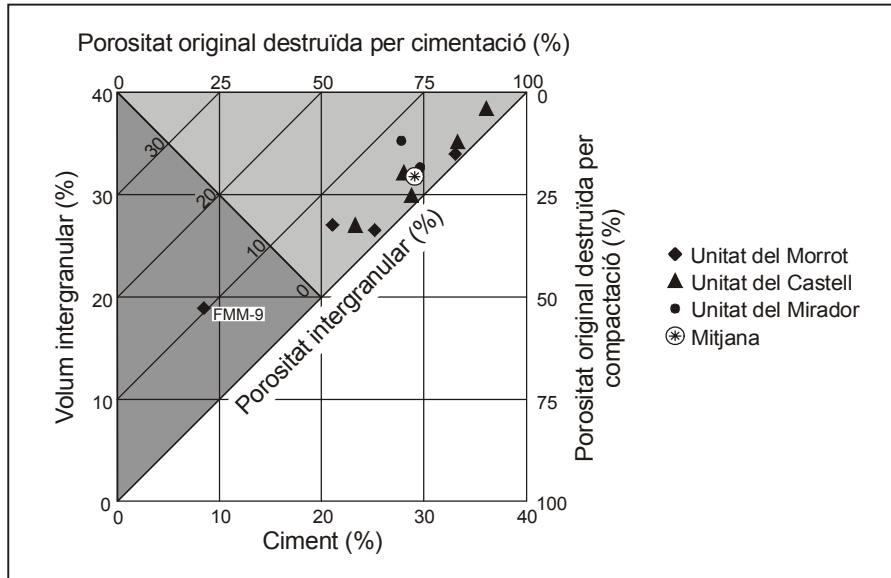


Figura 4.17.- Relació % ciment-% volum intergranular (segons Housecknecht, 1987) per a 10 mostres dels gresos de Montjuïc.

El volum intergranular de la majoria de mostres és preservat doncs per la forta cimentació (fins a 42 %; Taula 4.3). Sobre el diagrama s'observa com tres de les quatre mostres de la Unitat del Morrot tenen un volum intergranular inferior al 30 %, mentre que gran part de les mostres restants superen o igualen aquest valor. L'explicació d'aquest fet radica en què la selecció de gran part dels gresos de la Unitat del Morrot és més pobre que a la resta d'unitats, reduint lleugerament el volum intergranular respecte a la resta de mostres (Taula 4.3).

Tot i així, totes les mostres projectades al diagrama cauen a l'àrea on la porositat destruïda per cimentació és superior a la porositat destruïda per compactació, excepte a la mostra FMM-9 on gran part de la porositat inicial ha estat destruïda per compactació, la causa d'aquesta anomalia és que en aquesta mostra hi ha una gran quantitat de fragments de roca metamòrfics, els quals tenen una gran ductilitat i es deformen fàcilment (5 % de pseudomatriu) reduint ràpidament el volum intergranular (19 %).

#### 4.5.2. Autigènesi en els gresos de Montjuïc

La litificació dels gresos de Montjuïc és sobretot deguda a l'autigènesi de minerals del grup de la sílice (Faura i Sans, 1917; San Miguel i Masriera, 1970; Gómez-Gras *et al.*, 2001; Parcerisa *et al.*, 2001). Aquesta diagènesi silícica ha modificat fortament la composició dels dipòsits originals. Les alteracions poden ser també importants i afecten sobretot als feldspats, als fragments de fil·lita i a la matriu argilosa.

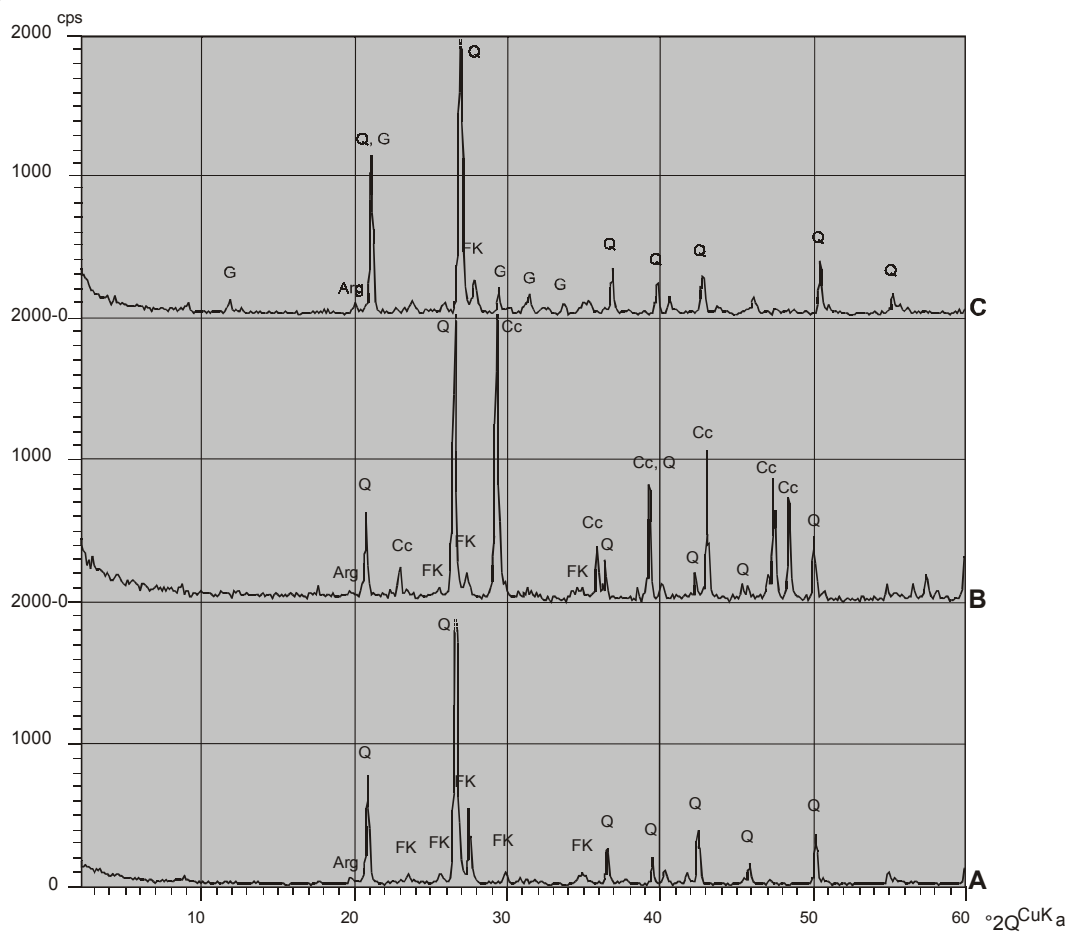
L'autigènesi de sílice en roques sedimentàries ha estat àmpliament documentada arreu del món: Austràlia (Thiry, M. i Milnes, A.R., 1991; Rayot, V., 1994), Texas (Murray, 1990), Kuwait (Khalaf, F.I., 1988), Àfrica del Sud (Summerfield, M.A., 1983; Smykatz-Kloss, W. i Joachim H., 1990), Mar del Nord (Haszeldine, R.S. *et al.*, 1984; Hendry, J.P. i Trewin, N.H., 1995), conques d'avantpaís a l'Atlas marroquí (Thiry, M. i Ben Brahim, M., 1997), Vaucluse (França; Roulin, F. *et al.*, 1986), Conca de Paris (Thiry, M. i Millot, G., 1987), Portugal (Meyer, R. i Pena dos Reis R.B., 1985), Conca del Tajo (Bustillo, 1976) i Conca del Duero (Molina *et al.*, 1997). Totes aquestes cites són exemples significatius de silicificacions en roques sedimentàries.

L'observació detallada al microscopi petrogràfic de més de 100 làmines primes dels gresos de Montjuïc, ha permès identificar diferents tipus de gres en funció del conjunt de mineralogies autigèniques que s'hi observen. Les tipologies definides es poden dividir en silicificades i no silicificades.

#### *Gresos no silicificats*

Són gresos directament lligats a les litologies més fines i carbonàtiques (Fig. 4.5.C). El seu contingut en bioclasts pot ser important (fins un 10 %). Els feldspats solen ser potàssics i poden estar alterats a il·lita i caolinita, si no ho estan presenten petits sobrecreixements autigènics. L'alteració dels feldspats i de les fil·lites ha canviat la textura original de la roca augmentant el seu contingut en matriu (pseudomatriu). Els feldspats i els fragments carbonàtics poden ser dissolts originant porositat secundària. També es pot trobar alguna cimentació en forma de nòduls i petites capes cimentades per la precipitació de calcita en mosaic *equant* a la porositat intergranular (Fig. 4.9.A). Localment, s'ha observat la presència de pseudomorfs de pirita oxidats. Els gresos no silicificats estan poc fracturats i les fractures presents són reomplertes per calcita i guix.

L'anàlisi de raigs X d'aquests gresos dona difractograms constituïts per quars, feldspat i argila, que són les mineralogies principals dels components detrítics als gresos de Montjuïc (Fig. 4.18); amb aquesta tècnica també s'ha pogut detectar la cimentació de calcita i, minoritàriament, la de guix.



**Figura 4.18.-** Difractograms de raigs X per a gresos no silicificats (A: poc cimentat. Mostra FMM - 10; B: cimentat per calcita. Mostra FMM - 11; C: cimentat per guix. Mostra FMM - 9). Arg: Argila, Q: Quars, FK: Feldspat potàssic, Cc: Calcita, G: Guix.

*Gresos silicificats*

La sílice es pot presentar en diferents espècies minerals identificables al microscopi petrogràfic segons les seves propietats òptiques característiques, descrites a la Taula 4.11. La majoria de gresos de Montjuïc estan silicificats, excloent-ne els més fins i impermeables. Aquesta silicificació pot ser molt important, fins a ocupar el 55 % de la roca. La presència dins d'una mateixa mostra de diferents formes de la sílice i d'altres minerals autigènics associats (alunita, il·lita, caolinita, hematites i òxids de titani) permet identificar-ne diferents tipus.

*Taula 4.11.- Varietats de la sílice al microscopi petrogràfic.*

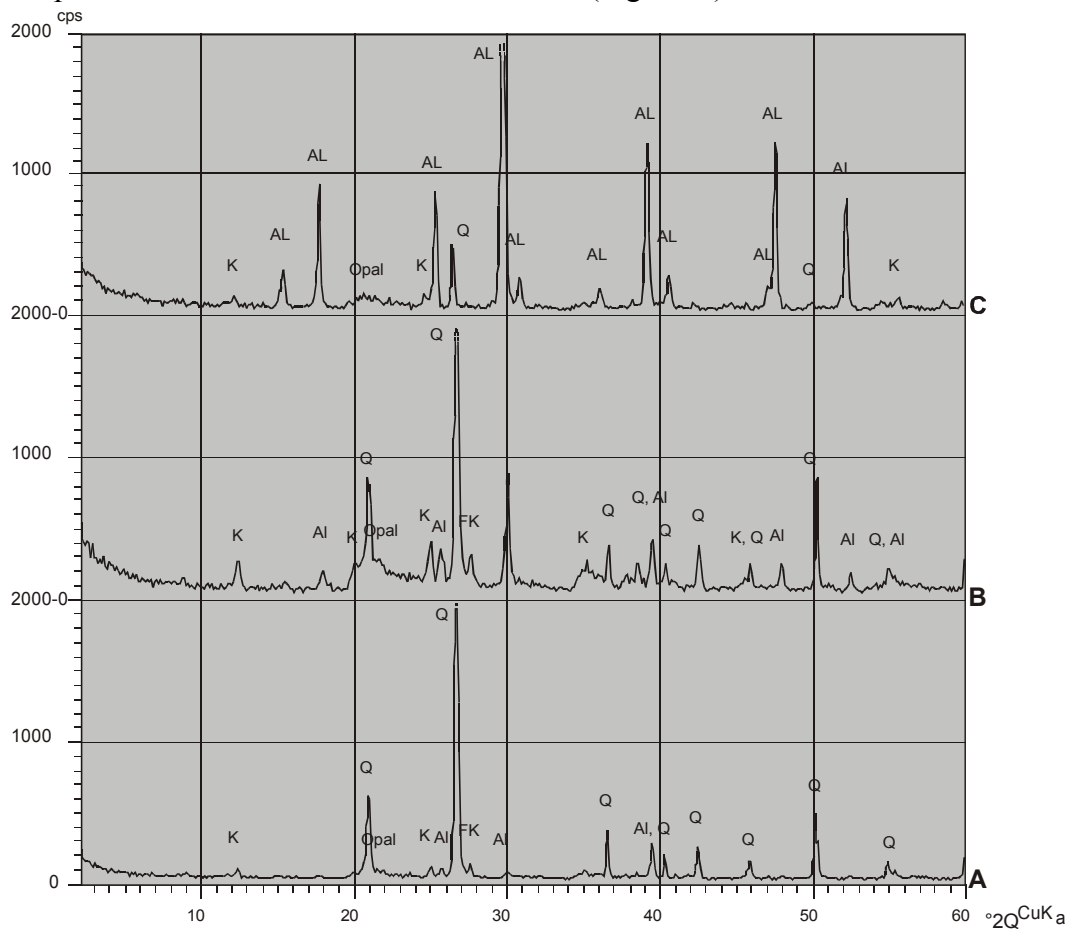
<b>Quars</b>	Mesoquars	Cristalls més grans de 20 µm.
	Microquars	Cristalls més petits de 20 µm (Fig. 4.9.D).
<b>Calcedònia (hàbit fibrós)</b>	Quarsina (length-slow chalcedony)	elongació positiva, eix c paral·lel a les fibres i birefringència constant a totes les fibres.
	Lutecita	forma dos sistemes de fibres entrecruades (hàbit en pinta de cabell), elongació positiva i eix c a 29° de les fibres.
	Calcedonita (length-fast chalcedony)	elongació negativa, eix c perpendicular a les fibres i birefringència variables entre fibres (Fig. 4.10.C).
	Calcedonita zebrada	elongació negativa, eix c amb disposició helicoidal i perpendicular a les fibres, birefringència variable al llarg d'una mateixa fibra (Fig. 4.10.D).
	Calcedònia taulell escacs (checkerboard chalcedony)	zones amb elongació negativa alternes amb d'altres d'elongació positiva, donant l'aparença d'un taulell d'escacs (Fig. 4.10.C).
<b>Òpal (amorfs)</b>	Isòtrop	aspecte granut, completament isòtrop i incolor a marró clar amb llum natural (Fig. 4.10.A i B).
	Lussatita	fibrós, elongació positiva i birefringència molt feble.

(i) *Gresos amb sobrecreixements autigènics.* Són gresos fortament cimentats per sobrecreixements de feldspat i de quars detrítics (Fig. 4.9.B). El ciment de feldspat potàssic és el primer a precipitar, formant aurèoles de sobrecreixement euèdric, sovint zonades, amb un gruix variable entre 10 i 150 µm. Aquests sobrecreixements de vegades es desenvolupen a la porositat deixada per la dissolució prèvia dels feldspats, a partir dels relictes detrítics. Els ciments sintaxials de quars es formen a continuació envoltant els grans detrítics amb quars i poden tenir de 20 a 160 µm d'espessor. De vegades, l'alineació de diminutes inclusions fluides permet observar làmines de creixement en els sobrecreixements de quars.

(ii) *Gresos amb quars microcristal·lí.* El volum intergranular d'aquests gresos conté elements de la matriu detrítica original (argiles, quars i feldspats), però sobretot és ocupat per quars microcristal·lí (Fig. 4.9.C i D) amb quantitats variables d'hematites i una mica d'alunita. L'alunita és escassa i tan sols detectable a la microsonda electrònica en forma de petits cristalls entre el microquars. L'hematites es troba en forma de petites esferulites (10-20 µm) entremig del microquars o envoltant els feldspats potàssics i els clasts metamòrfics. En alguns casos, els grans de feldspat i de quars presenten sobrecreixements irregulars. Els feldspats potàssics detrítics són en gran part reemplaçats per il·lita i caolinita.

(iii) *Gresos amb òpal*. A l'aflorament són gresos desagregables amb pàtines vermelles i blanques. Aquests gresos es caracteritzen per la presència d'òpal (òpal CT per determinació als Raigs X), alunita i esferulites d'hematites que ocupen el volum intergranular del gres. En els porus més grans es desenvolupen esferulites d'òpal (20-30  $\mu\text{m}$ ) i *pore-fillings* de caolinita. Els grans de quars i de feldspat poden presentar petits sobrecreixements que, en el cas del quars, tenen la vora irregular interpenetrada amb la matriu de l'espai intergranular. Una part dels feldspats potàssics ha estat reemplaçada per caolinita i les biotites han estat dissoltes, restant només motlles d'òxids de ferro i titani residuals. Puntualment, es troba caolinita, alunita i òpal en venes paral·leles a l'estratificació de fins a 2 cm de gruix.

L'anàlisi de raigs X de les mostres amb aquesta microfàcies mostra l'aparició d'òpal, alunita i caolinita, en forma de pics de baixa intensitat, a més dels minerals detrítics habituals. L'anàlisi d'una de les venes paral·leles a l'estratificació dona difractograms amb pics de caolinita i alunita d'alta intensitat (Fig. 4.19).



**Figura 4.19.-** Difractograms de raigs X per a gresos amb òpal (A: gres amb òpal i alunita. Mostra FMR - 31; B i C: vena amb òpal, caolinita i alunita. Mostra FMM - 31). K: Caolinita, Q: Quars, FK: Feldspat potàssic, AL: Alunita, Opal: Òpal.

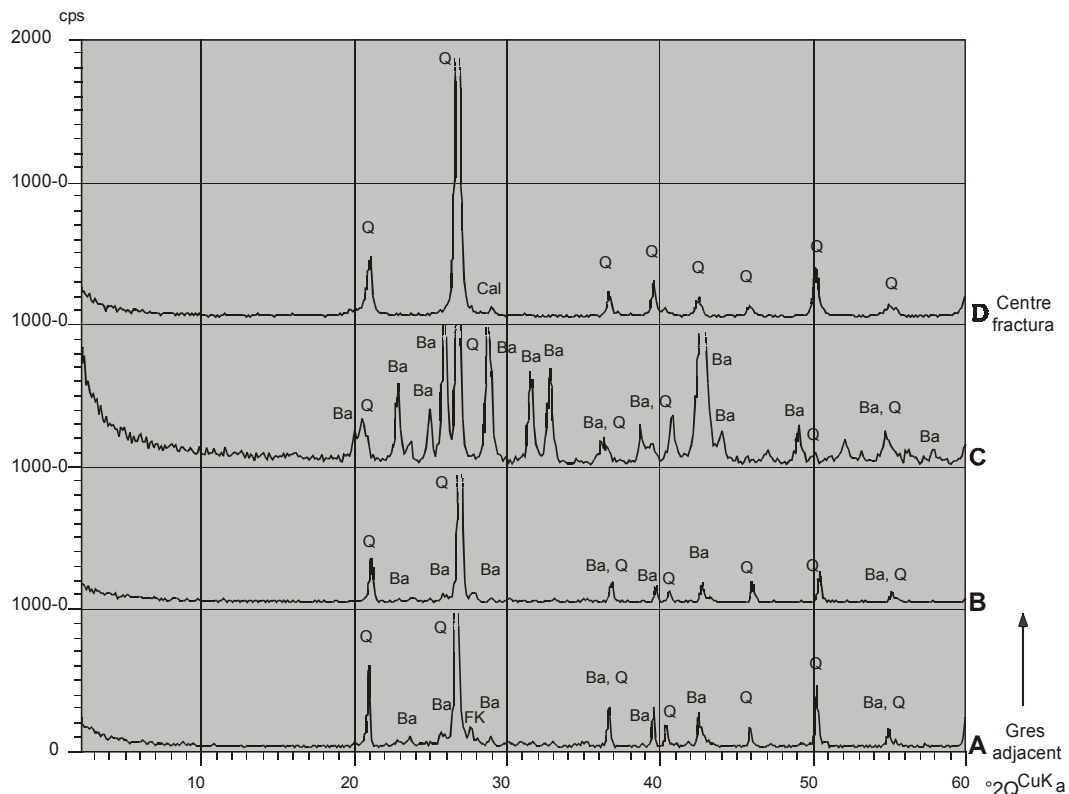
(iv) *Gresos amb carbonats silicificats*. Dins dels gresos silicificats, localment, trobem motlles de bioclasts total o parcialment dissolts. Les parts no dissoltes poden ser reemplaçades per quars amb preservació de la microestructura original. Les parts dissoltes poden ser ocupades per quars prismàtic que creix a partir de les parets de la porositat mòldica.

(v) *Altres tipus de gresos silicificats.* En algunes mostres s'observa que l'espai intergranular ha estat reomplert per cristalls de mesoquars amb morfologia prismàtica i disposats ortogonalment. Les anàlisis de microsonda indiquen que entre aquests prismes de quars hi ha òxids de ferro i titani, caolinita i alunita. Aquest hàbit del quars ha estat descrit com el producte de la silicificació de sulfats (Arbey, 1980). Podent ser en el cas de Montjuïc guix o baritina autigènics precipitats prèviament a la silicificació.

#### Autigènesi a les fractures

Com ja s'ha dit al capítol de petrologia les fractures dels gresos no silicificats poden estar reomplertes per calcita o per guix. D'altra banda, als gresos silicificats, trobem moltes fractures, les quals poden estar cimentades segons una zonació de minerals del grup de la sílice (Fig. 4.10.C). A la part superior de la Unitat del Castell és on aquest fenomen és més important i, a més de sílice, també hi ha baritina (Fig. 4.10.B). En algunes fractures apareixen bretxes de reompliment formades per fragments angulosos del gres encaixant. Les morfologies geotròpiques descrites anteriorment indiquen que les solucions que han silicificat les fractures han circulat en una zona vadosa i en sentit descendent.

L'anàlisi de raigs X de les diferents bandes de la vena ens permet veure la variació de les diferents mineralogies des del gres adjacent cap a la vena (Fig. 4.20). El difractograma del gres adjacent a la diàclasi mostra pics de baritina de baixa intensitat juntament amb quars i feldspat detrítics. Els difractogrames de la fractura mostren l'aparició de baritina en quantitats importants. A la darrera banda només apareixen els pics del quars, acompanyats d'un petit pic a 3,10 que caracteritza a la calcedònia.



**Figura 4.20.-** Difractogrames de raigs X per a les fractures silicificades (A: gres adjacent a la fractura. Mostra FMP - 2; B: franja de microquars i baritina. Mostra FMP - 4; C: franja de baritina. Mostra FMP - 4; D: calcedònia. Mostra FMP - 4). Q: Quars, FK: Feldspat potàssic, Ba: Baritina, Cal: Calcedònia (pic 3,10).

### 4.5.3. Relació amb les varietats constructives de la pedra de Montjuïc

Els termes utilitzats per a l'exploració dels gresos de Montjuïc (blanquet i rebuig), tenen una estreta relació amb els diferents processos diagenètics observats. El rebuig equival essencialment als gresos no silicificats o als gresos silicificats amb òpal els quals són fàcilment desagregables. Mentre que el blanquet engloba tots aquells gresos silicificats, sobretot aquells en que el principal producte autigènic és el quars.

La majoria d'antigues pedreres de la muntanya de Montjuïc es localitzen al vessant NW de la muntanya on només aflora la Unitat del Castell i, generalment, aprofiten el mateix nivell estratigràfic que sol ser el 5<sup>è</sup> cicle d'aquesta unitat (Fig. 4.1 i 4.4). En aquesta unitat les capes de gres i conglomerat solen estar completament silicificades, de manera que el blanquet equivaldrà a gresos silicificats amb quars i el rebuig a gresos silicificats amb òpal. Per contra, a les pedreres del vessant del Morrot es va extreure pedra essencialment de la part superior de la Unitat del Morrot, on el rebuig equivaldria als gresos no silicificats.

El nom de blanquet prové de que els gresos silicificats per quars, sobretot a la part superior de la Unitat del Castell, tenen un color blanquinós. Tot i així, aquests gresos poden tenir una gran gamma de coloracions entre el blanc, el roig i el violeta, de manera que el color del gres mai és indicatiu de les seves propietats físiques.

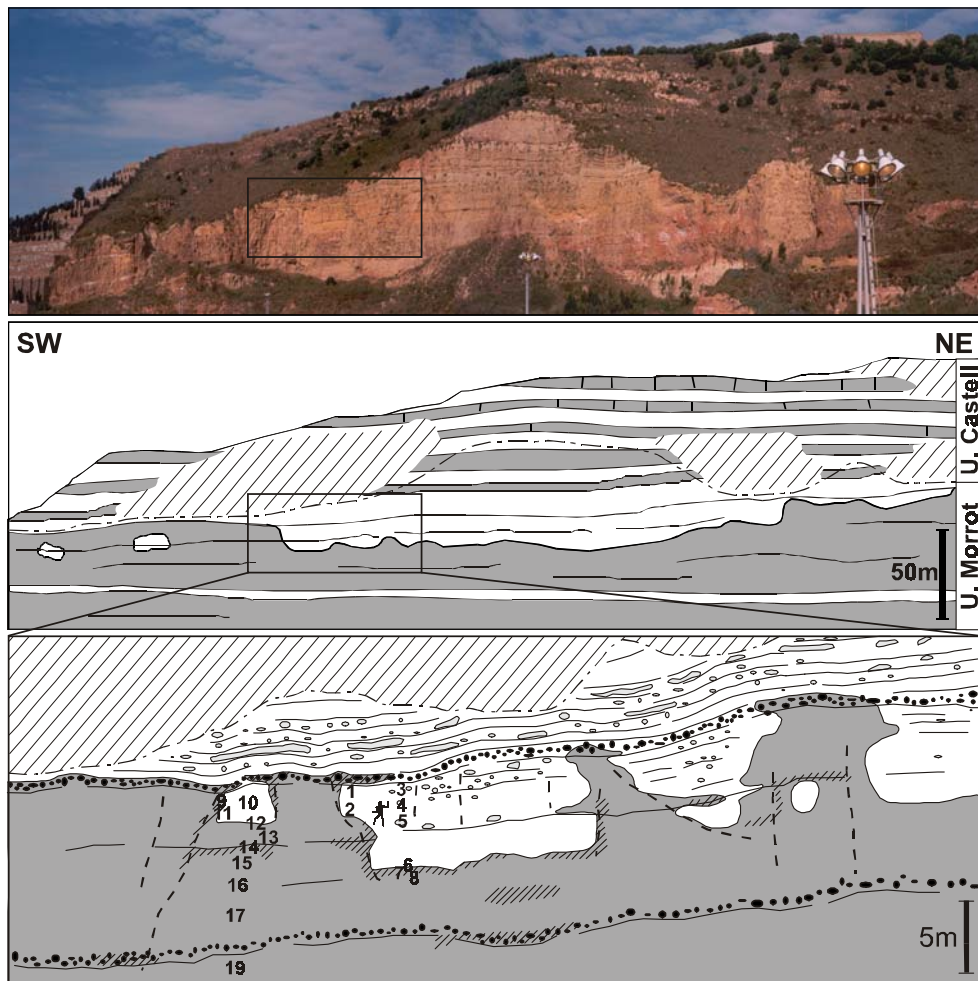
A banda de la varietat constructiva de la pedra de Montjuïc, aquesta muntanya ha estat explotada per a l'extracció de la "terra d'escudella". Aquesta és formada per llims no silicificats de color ocre i vermell, que contenen majoritàriament quars, feldspats i argiles. Les mines de la "terra d'escudella" es localitzen a la Unitat del Castell, concretament, a la base del cinquè cicle (p. ex. al Club de Natació de Montjuïc). La "terra d'escudella" era utilitzada com a sabó per rentar roba, ja que el quars actua com a abrasiu i les argiles com a absorbents (Calvet *et al.*, 2002).

### 4.5.4. Geometria de la silicificació

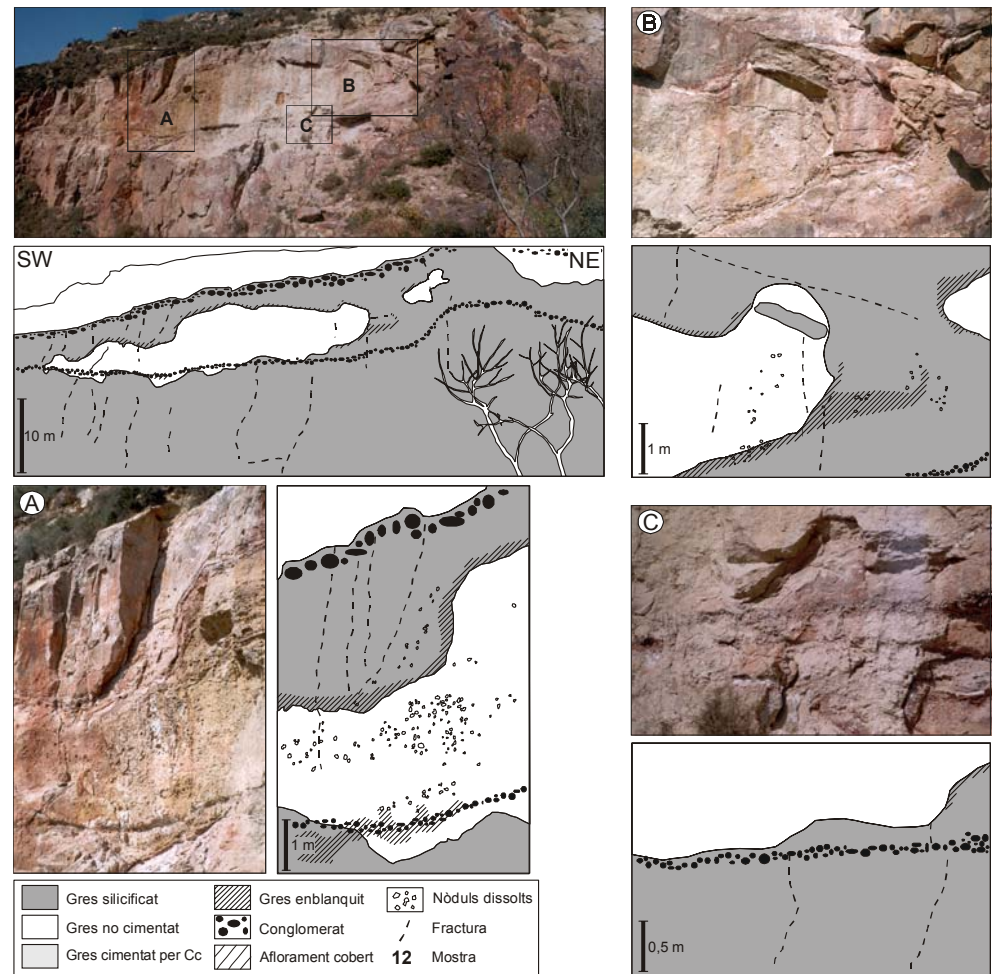
A la sèrie de Montjuïc la silicificació es concentra a les litologies gresoses i conglomeràtiques. En canvi, a les granulometries més fines (margues, lutites i gresos fins), la silicificació o bé és inexistent o bé es desenvolupa de manera parcial. La repartició espacial dels nivells massius il·lustra clarament aquesta geometria. La part inferior de la sèrie (Unitat del Morrot) està silicificada de manera massiva i només hi ha nivells no silicificats a la part superior d'aquesta unitat constituïda per gresos de granulometries fines. Per contra, a la Unitat del Castell, on els contrastos geològics estan més marcats, la silicificació no afecta a les capes més fines i/o margoses de la base dels cicles i es limita als nivells més grollers al sostre de cadascun d'aquests cicles. Cal assenyalar també que és en aquests nivells silicificats de la part superior de la sèrie on s'observen la majoria de fractures silicificades amb baritina (Fig. 4.21).

Observant en detall la geometria de la silicificació a la part superior de la Unitat del Morrot es veu com el contorn d'aquesta no és concordant amb l'estratificació. Això fa que, a l'interior dels nivells de gresos fins silicificats quedin cossos no silicificats de morfologia lenticular i de dimensions mètriques a decamètriques (Fig. 4.22). En aquest tram de la sèrie de Montjuïc les silicificacions estan guiades per fractures i per les intercalacions de nivells de granulometria més grollera. Aquesta silicificació preferent a partir de determinats estrats i de fractures, condueix al desenvolupament de fronts de silicificació on les zones lenticulars no silicificades són clarament residuals.





**Figura 4.21.-** Distribució de la silificació a la pedrera de Riviere de Montjuïc. Cal destacar el front de silificació que talla els nivells més fins de la part superior de la Unitat del Morrot. El pas dels gresos no silificats als gresos silificats ha estat mostrat en detall per tal d'observar les successions diagenètiques durant el procés de silificació. El ninot representa a Manolo López quan recollia les mostres. La llegenda és a la figura 4.22.



**Figura 4.22.-** Relació entre els gresos silificats i els no silificats a la part superior de la Unitat del Morrot. La silificació és discordant respecte l'estratificació provocant que les parts no silificades "residuals" prenguin morfologies lenticulars. El límit de la silificació és format per una vora emblanquida de dimensions centimètriques.



Sovint, en els primers centímetres del front de silicificació, els gresos estan emblanquits (Fig. 4.22). Per la seva disposició espacial, aquesta envolta emblanquida constitueix una zona de transició entre els gresos silicificats i els no silicificats. La composició mineralògica d'aquests gresos emblanquits es caracteritza per la presència d'òpal, alunita i caolinita.

#### 4.5.5. Successions diagenètiques

Per tal de precisar les etapes que han conduït a la silicificació massiva de la sèrie de Montjuïc s'ha realitzat un mostreig detallat a través dels fronts de silicificació de la part superior de la Unitat del Morrot (Fig. 4.21). La relativa impermeabilitat dels gresos fins d'aquesta part de la sèrie ha provocat que la silicificació sigui irregular de manera que, en un mateix estrat, es pot passar d'un gres silicificat a un gres no silicificat en molt poca distància (Fig. 4.21 i 4.22).

*Taula 4.12.- Evolució dels minerals presents a les mostres agafades a través dels fronts de silicificació de la part superior de la Unitat del Morrot (veure situació de les mostres a la figura 4.21). L'anàlisi s'ha realitzat per estimació visual en làmina prima i per evaluació semiquantitativa de difracció de raigs X sobre roca total.*

Núm. mostra	color	% Esquelet (làmina prima)							Ciments (làmina prima)					% Roca total (DRX)								
		Q	FK	FKalt	Mosc	Biot	Fil	Chert	Bioc	Cc	FK	Q	μQ	OxFe	Q	FK	Cc	OxFe	Arg	Alun	Òpal	Guix
<b>Gres no silicificat</b>																						
4	O	60	20	--	3	1	10	--	6	+	+	--	--	--	50	10	15	x	25	--	--	--
3	O	60	27	1	1	1	10	--	--	+	ε	--	+	--	30	10	45	--	15	--	--	--
5	O	55	10	--	1	1	7	1	24	+	--	--	--	--	30	10	50	--	10	--	--	--
10	O	66	19	4	1	--	9	1	--	ε	ε	--	--	--	60	10	X	--	30	--	--	--
<b>Vora ocre</b>																						
12	O	64	9	9	2	--	9	7	--	--	+	?	--	--	60	10	--	x	30	--	--	--
2	O-B	75	15	--	1	--	8	1	--	+	ε	ε	--	--	65	5	--	x	25	X	x	--
6	O	79	10	--	1	--	10	--	--	--	--	ε	--	--	60	15	--	x	25	X	--	x
<b>Vora emblanquida</b>																						
14	B-R	85	10	--	--	--	5	--	--	--	ε	ε	+	+	60	10	--	--	30	--	--	--
1	O-B	70	20	--	2	--	8	--	--	--	+	+	--	--	65	10	--	--	25	--	--	--
7	B-R	70	20	--	--	--	10	--	--	--	ε	?	--	--	65	10	--	--	25	?	x	--
9	B-R	80	5	5	1	--	5	4	--	--	ε	+	+	--	80	5	--	--	15	x	x	--
8	B	83	10	1	1	--	5	--	--	--	ε	+	+	--	80	10	--	--	10	--	x	--
11	B-R	75	10	4	1	--	9	1	--	--	+	+	?	--	75	10	--	--	15	--	x	--
<b>Gres silicificat massiu</b>																						
17	B-G	76	10	2	1	--	10	1	--	--	ε	+	+	--	85	10	--	--	5	--	5	--
16	B-G	74	14	5	1	--	5	1	--	--	+	+	+	+	80	10	--	--	10	--	--	--
15	R-G	82	10	2	1	--	5	--	--	--	+	+	+	+	85	10	--	--	5	--	--	--
13	R-V	78	8	8	1	--	5	--	--	--	+	+	+	+	80	10	--	x	10	--	--	--
19	R-G	75	10	4	1	--	9	1	--	--	+	+	+	+	85	10	--	--	5	--	--	--

Color: O (ocre), B (blanc), R (roig), G (gris), V (violeta).

Esquelet: Q (quars), FK (feldspat potàssic), Mosc (moscovita), Biot (biotita), Fil (fil·lita), Bioc (bioclast).

Ciments: Cc (calcita), Ox Fe (òxids de ferro), ε (feble); Roca total: Arg (argila), Alun (alunita); alt (alterat).

#### Composició del gres no silicificat

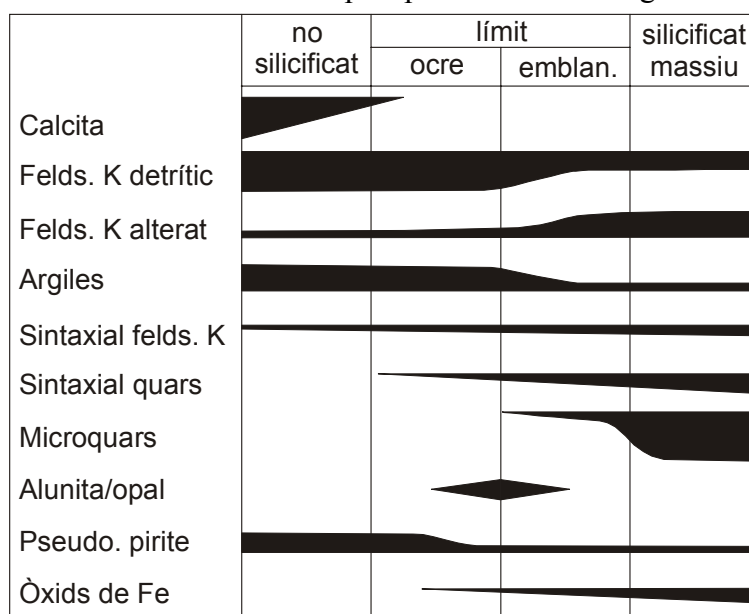
A la zona mostrejada, els grans detrítics dels gresos no silicificats estan formats per grans de quars, feldspat potàssic, moscovita, zircó, turmalina, biotites oxidades, chert, fil·lita i bioclasts (Taula 4.12) Aquests gresos no silicificats estan cimentats per calcita intergranular, la qual forma nòduls (la majoria centimètrics). Repartits regularment a l'interior d'aquests gresos hi ha pseudomorfs de pirita totalment oxidats. Els feldspats potàssics poden tenir petites aurèoles de sobrecreixement d'unes 10 μm d'espessor. Per altra banda, la difracció de raigs X mostra que aquests gresos contenen de l'ordre d'un 20 a un 30 % de minerals de l'argila formats essencialment per il·lita i, en menor quantitat, clorita i interstratificats de clorita-esmectita.

#### Evolució petrogràfica de les zones silicificades

Les mostres preses a través dels fronts de silicificació permeten de precisar quines transformacions texturals i mineralògiques acompanyen el desenvolupament de la silicificació (Taula 4.12 i Fig. 4.23). Aquesta successió diagenètica descrita espacialment es pot prendre també com una successió temporal de la silicificació:

- (i) El color de la mostra canvia d'ocre a les mostres no silicificades a blanc-vermell i finalment vermell-violeta i gris a les mostres silicificades.

- (ii) La composició de la fracció detrítica silicatada no es veu gaire modificada durant el transcurs de la silicificació. El quars, els fragments de roca i la resta de minerals accessoris resten estables. Només les biotites són totalment alterades i els feldspats potàssics són parcialment alterats a il·lita. En canvi, els bioclasts desapareixen totalment.
- (iii) Els fronts de silicificació (emblanquits o no) es caracteritzen per la desaparició total de la calcita intergranular i l'aparició de petites aurèoles ( $\approx 5 \mu\text{m}$ ) de sobrecreixement del quars detrític i quars microcristal·lí en els gresos més propers a la silicificació massiva. L'alunita i/o l'òpal CT apareixen sovint en aquesta vora de silicificació (Taula 4.12).
- (iv) Als gresos massivament silicificats, els sobrecreixements són més grans que al front de la silicificació i el quars microcristal·lí ocupa gran part del volum intergranular. Localment, s'observa com el microquars prové del reemplaçament del ciment de calcita esparítica i dels bioclasts, ja que es reconeixen fantasmes de romboèdres del ciment i de bioclasts. El contingut en argiles disminueix fortament, respecte als gresos no silicificats (5 a 10 %), aquests són formats principalment per il·lita, en part procedent de l'alteració *in situ* dels feldspats potàssics. Tenint en compte aquests dos fets es pot deduir que gran part de la matriu argilosa original ha estat transformada a microquars. També es troben esferulites d'òxids de ferro localitzades al voltant dels feldspats potàssics i dels fragments de fil·lita.



**Figura 4.23.**-Diagrama esquemàtic de les evolucions mineralògiques al llarg del front de silicificació, des dels gresos no silicificats fins als gresos massivament silicificats. Aquesta evolució ha estat efectuada en un mateix nivell sedimentari, és a dir, en un gres originalment homogeni.

#### 4.5.6. Mecanismes de cimentació

La diagenesi de Montjuïc és primerenca. Segons la classificació de Schmidt i M<sup>c</sup>Donald (1979), es parlaria d'eodiagenesi, o diagenesi esdevinguda a l'ambient deposicional. La sèrie de Montjuïc no ha estat mai subjecte a un soterrament notable (veure apartat 4.5.1). Per tant, la silicificació s'ha produït prop de la superfície; el context geològic i l'absència de compactació confirmen aquesta hipòtesi. Cal demanar-se doncs, quines són les condicions sota les quals es

pot haver desenvolupat la silicificació massiva que caracteritza als gresos de la sèrie de Montjuïc.

### *Geoquímica*

Als gresos miocens de Montjuïc s'han diferenciat dos processos de cimentació. Per un cantó, la precipitació de calcita i per l'altre la silicificació. El fet de trobar nòduls amb cimentacions de feldspat potàssic i de calcita retreballats dins dels conglomerats de Montjuïc indica que els primers ciments que precipitaren en els gresos foren el de feldspat potàssic i el de calcita en forma de nòduls i de reompliment de motlles de bioclasts prèviament dissolts. Seguidament hi hagué una important silicificació de tota la sèrie i finalment la precipitació altre cop de calcita a la porositat residual deixada per la silicificació.

Pel que fa doncs, a la cimentació per calcita anterior a la silicificació, les dades d'elements traça (continguts elevats en Fe i Mn i absència de Sr i Na) i d'isòtops de C i O (valors sempre negatius) són típics de calcites precipitades a partir de fluids meteòrics (veure apartat 4.3.2; Tucker i Wright, 1990). El bandat observat als nòduls de calcita mitjançant catodoluminiscència indica que la geoquímica del medi on va precipitar la calcita patia oscil·lacions peròdiques del seu estat d'oxidació. Nòduls carbonàtics com els de Montjuïc han estat interpretats a la literatura com el resultat de la redistribució dels carbonats del sediment en el transcurs dels primers estadis de la diagènesi (McBride et al., 1995; Morad *et al.*, 2000). Així, poc després de la sedimentació del Miocè de Montjuïc i sota la influència d'un medi continental freàtic (no s'observen cimentacions gravitacionals) el carbonat present als gresos en forma de bioclasts es redistribuí dissolent-los i precipitant en forma de nòduls. La progressió d'aquest procés conduí al reompliment dels motlles prèviament dissolts i, localment, al reemplaçament dels bioclasts residuals en forma de calcita neomòrfica. Les oscil·lacions en l'estat d'oxidació podrien correspondre a oscil·lacions en el nivell freàtic.

Pel que fa a la silicificació, les mineralogies autigèniques i les alteracions mostren que hi ha un reemplaçament dels carbonats i de la matriu argilosa original per sílice i una important precipitació a la porositat primària intergranular en forma de sobrecreixements de feldspat i de quars. La presència d'alunita i d'òpal als gresos emblanquits és un indicador interessant de les condicions químiques que s'han establert al llarg del procés de silicificació. L'alunita es un mineral que, típicament, es forma sota condicions molt àcides, amb pH de 1,5 a 4 (Brown, 1971; Keith *et al.*, 1979; McArthur *et al.*, 1991; Stoffregen *et al.*, 2000). En aquestes condicions els minerals de l'argila i els feldspats s'alteren, l'alumini esdevé mòbil mentre que la solubilitat de la sílice no augmenta, així, la xarxa silícica de las argiles és parcialment lixiviada i es forma òpal CT (Goldbery, 1978; Rayot *et al.*, 1992). L'origen d'aquesta acidesa està probablement lligada a l'oxidació dels cristalls de pirita que hi havia al sediment original, tal i com ho testimonien els nombrosos pseudomorfs de pirita transformats a òxids de ferro a l'interior tant dels gresos silicificats com, sobretot, dels gresos no silicificats. Per altra banda, hi ha nombrosos exemples de sistemes naturals d'aigües freàtiques àcides i, en la majoria de casos, l'acidesa és deguda a l'oxidació de sulfats (Bigham i Nordstrom, 2000; Schreiber *et al.*, 2000; Benison i Goldstein, 2002; Risacher *et al.*, 2002). De tot el que s'ha dit fins ara se'n deriva també que la silicificació es produí en un medi de caràcter oxidant, per tal de poder oxidar la pirita. Tot i així, no hi ha cap paràmetre que pugui indicar quin tipus de fluid produí aquesta silicificació.

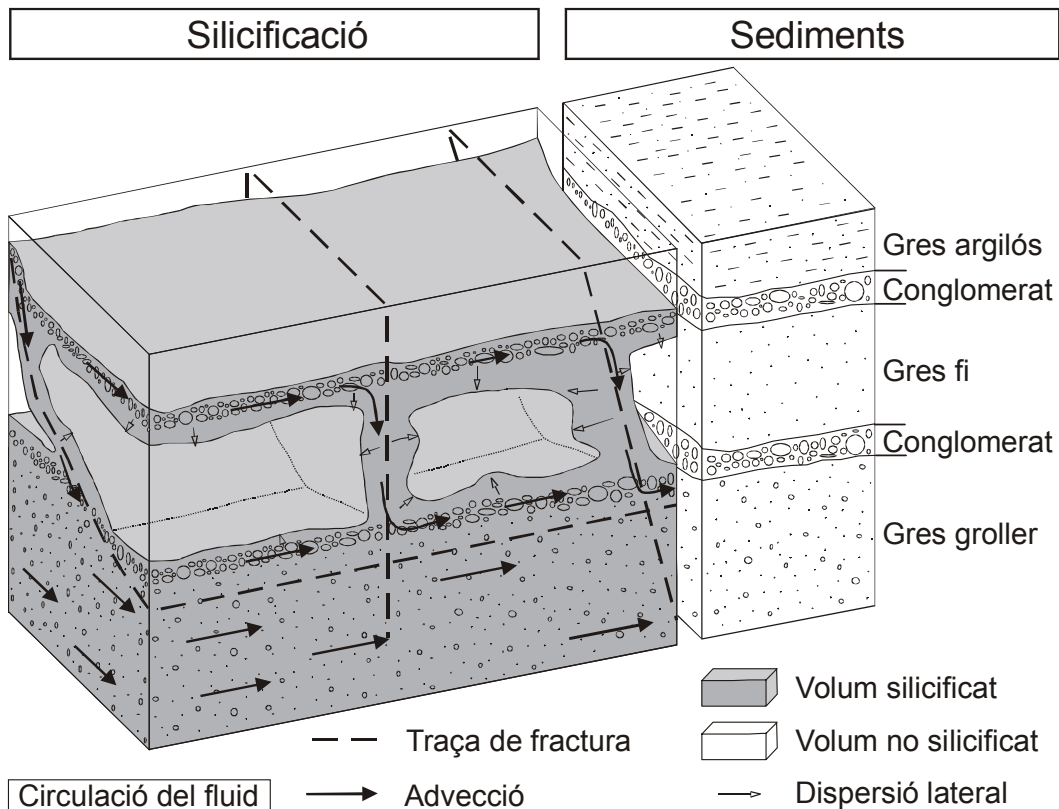
Finalment, les dades isotòpiques dels ciments de calcita posteriors a la silicificació indiquen que aquests derivaven d'aigües meteòriques. A diferència de la calcita primerenca, aquest ciment de calcita té valors en  $\delta^{13}\text{C}$  més negatius que possiblement es deuen a diferències en el tipus de cobertura vegetal que hi havia a Montjuïc abans i després de la silicificació.

*Circulació de fluids*

La transformació del sediment detrític original durant el transcurs de la silicificació ha estat profunda i el seu abast afecta, pràcticament, a tota la muntanya de Montjuïc. Els gresos de Montjuïc han estat massivament silicificats. Aquestes característiques són pròpies de medis amb una intensa circulació de fluids on l'advecció és el mecanisme de transport de soluts dominant (Bjørlike i Egeberg, 1993). En ser un procés superficial, la temperatura d'aquests fluids no podia ser molt elevada (<50°C segons el model de Person i Garven (1994)). A més, les silicificacions a altes temperatures tenen un abast molt reduït (Canals i Meunier, 1995).

Independentment dels mecanismes considerats, la silicificació amb desenvolupament d'importants aurèoles de sobrecreixement i sense dissolució aparent del quars detrític implica una important circulació de fluids per tal de renovar la sílice precipitada en el transcurs de la diagènesi. Per satisfer aquest balanç de matèria cal tenir en compte fluxos importants de sílice, els quals només poden ser subministrats per advecció (Bjørlykke i Egeberg, 1993 ; Canals i Meunier, 1995).

A l'escala de l'aflorament, l'advecció es produeix pels gresos més grollers i permeables i, als gresos més fins i impermeables, per les fractures. Els fronts de silicificació guiats per les fractures i els nivells més grollers a la part superior de la Unitat del Morrot il·lustren bé la intervenció d'aquest tipus de circulacions (Fig. 4.21 i 4.22). L'espessor dels gresos silicificats a banda i banda de les fractures (de 0,2 a 1,0 m) segurament es deu a fenòmens de dispersió del flux principal (Fig. 4.24).



**Figura 4.24.-** Esquema de la circulació de fluids durant la silicificació de la part superior de la Unitat del Morrot. El sentit de circulació del fluid a través de les fractures s'ha marcat com a descendent però també podria ser ascendent ja que no hi ha cap indicador de la polaritat de la circulació de fluids a escala de l'aflorament.

A escala regional, la situació geològica de Montjuïc, a cavall entre el horst de Collserola i el *semigraben* de Barcelona, permet d'especular sobre diferents mecanismes motors (*driving*

forces) de la circulació de fluids: (i) la circulació d'aigües meteòriques a partir dels relleus adjacents ja sigui per un descens en el nivell de base o per alguna altra causa, (ii) circulacions termo-convectives induïdes des del *semigraben* o (iii) l'expulsió de fluids per compactació des de les parts més profundes del *semigraben* (Fig. 4.25). Tanmateix, els fluids profunds, tant de compactació com termo-convectius són de caràcter reductor i, per tant, si no hi ha cap canvi en el seu quimisme, no poden explicar les oxidacions que acompanyen a la silicificació dels gresos de Montjuïc, només fluids de caràcter superficial poden satisfer aquesta condició.

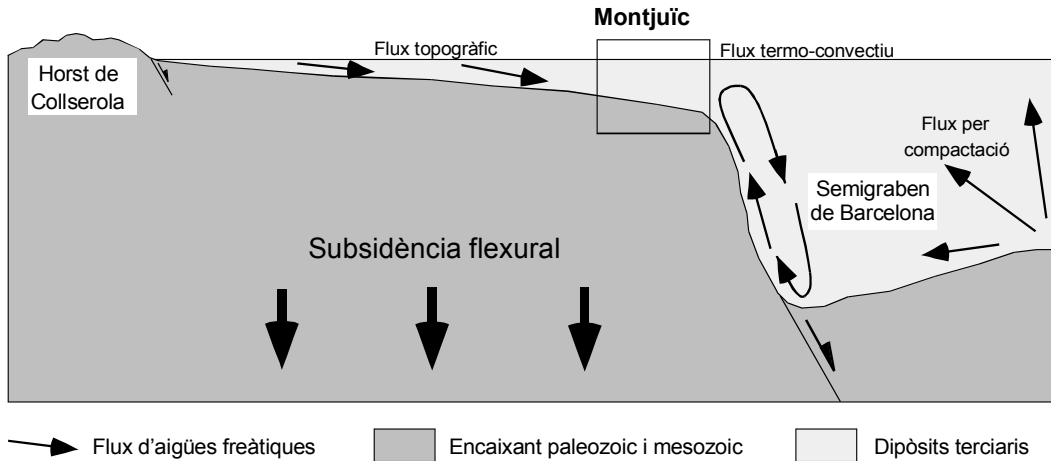


Figura 4.25.- Situació relativa de Montjuïc (Serraval·lià) respecte als tipus de fluxos dominants en un graben. Modificat de Person i Garven (1994).

### Precipitació de sílice a les fractures

La presència d'indicadors de geotropisme indica que les silicificacions de les fractures de la part superior de la sèrie es fan sota l'efecte de circulacions vadoses tardanes posteriors a la cimentació del gres, per caiguda del nivell freàtic o exhumació de la sèrie. En aquelles fractures on hi ha una cimentació més desenvolupada, aquesta comença amb la precipitació de prismes de baritina, segurament en un medi encara freàtic, els quals són recoberts per minerals de la sílice (òpal/microquars i calcedònia) amb disposicions clarament geotròpiques, indicant que, progressivament, s'està passant a un medi vadós, seria en aquest moment quan es produiria el col·lapsament i reompliment d'algunes fractures per bretxes (Fig. 4.26). D'aquesta manera, podria ser que la cimentació de les fractures fos un fenomen lligat a l'aixecament tectònic que donà lloc a la morfologia actual de la muntanya de Montjuïc. En la majoria de fractures, la successió aquí esquematitzada està incompleta.

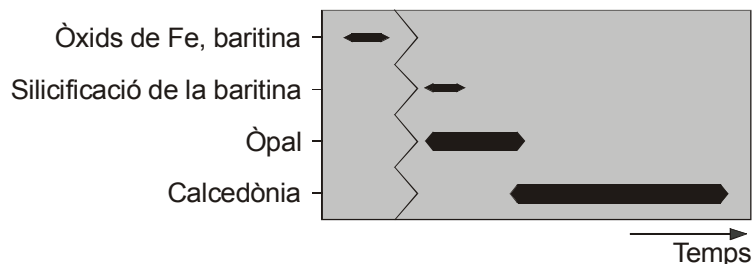


Figura 4.26.-Diagrama esquemàtic de la precipitació de minerals a les fractures de la sèrie de Montjuïc. La línia en zig-zag representa la brexificació en el moment de passar d'un medi freàtic a un medi vadós.

La seqüència de cristal·lització de la franja de sílice evoluciona de formes amorfes (òpal) cap a formes més cristal·lines (calcedònia). Aquesta evolució és característica de moltes silicificacions i és explicada per Thiry i Ben Brahim (1997): a l'inici de la silicificació en una fractura, les aigües estan en contacte amb els minerals de l'encaixant i es carreguen en cations,

que impedeixen el creixement de cristalls. Quan la precipitació prossegueix, el fluid és progressivament aïllat de l'encaixant i augmenta la cristal·linitat de la sílice.

#### 4.5.7. Modelització termodinàmica quantitativa de la silicificació

Hi ha molts programes informàtics que permeten fer una modelització geoquímica d'un sistema (p. ex. "React", Bethke (1992); "Chess", Van der Lee *et al.* (1999)), però en definitiva tots funcionen igual. Aquests programes es serveixen d'una base de dades creada *a priori* per l'usuari, en la qual hom defineix un estat inicial del sistema (components gasosos, líquids i sòlids i condicions d'entorn (pH, Eh, temperatura...)) i com ha d'evolucionar aquest al llarg del temps. A partir d'aquestes dades, el programa fa un càlcul matemàtic tenint en compte les lleis de la termodinàmica i/o de la cinètica i crea un arxiu amb les dades del sistema final. Les dades es poden representar mitjançant diagrames d'evolució del sistema (concentració dels components, pH, Eh...). Cal tenir en compte que aquest tipus de programes assumeixen que el sistema és homogeni i que està en equilibri. Aquesta assumptió és irreal, però una modelització en sistemes heterogenis involucraria tants paràmetres, que la seva operativitat esdevindria molt complexa.

A la literatura recent hi ha algun exemple de modelització de silicificacions superficials al Terciari d' Austràlia (Thiry *et al.*, 1995). La modelització geoquímica quantitativa de la silicificació dels gresos de Montjuïc ha estat realitzada amb J.M. Schmitt de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris, utilitzant el programa "React" (*Geochemical Workbench<sup>TM</sup>*; Bethke, 1992). Aquest programa permet simular una interacció progressiva entre una solució i una roca representada per un conjunt de minerals definits per l'usuari. Inicialment, es calcula l'estat d'equilibri entre l'aigua intersticial i la roca; a continuació, es va fent percolar la solució definida a través de la roca. A cada pas, el programa calcula un nou estat d'equilibri i la composició de la fase líquida i de la fase sòlida.

En el cas de la modelització dels gresos de Montjuïc (Parcerisa, 1999; Gómex-Gras *et al.*, 2000), no s'ha tingut en compte la cinètica i s'ha aplicat "React" segons les lleis de la termodinàmica. Aquest tipus de model és més simplificat que els models que inclouen les lleis de la cinètica, però és un sistema ràpid i efectiu per realitzar una modelització quantitativa.

#### *Composició de la roca inicial*

El conjunt de minerals que formen la roca inicial ha estat definit en funció de les característiques petrològiques generals dels gresos de Montjuïc: 50 g de quars, 15 g de feldspat potàssic, 30 g de moscovita (inclou la il·lita), 2 g de calcita, 1 g de nontronita i 0,5 g de pirita (Taula 4.14). La nontronita és imposada per les condicions del càlcul inicial degut a la presència de pirita en el sistema. La composició química del fluid intersticial en equilibri amb la roca és definit a la Taula 4.13. En equilibrar el fluid amb la roca s'obtenen unes condicions inicials de pH=7,5 i de Eh=-0,2. La temperatura a la que s'ha realitzat la modelització és de 25°C ja que s'assumeix que la silicificació de Montjuïc es produí a baixa temperatura i per tant s'ha escollit la temperatura de condicions estàndard, a la qual s'han obtingut la majoria de dades termodinàmiques experimentals.

#### *Composició de la solució percolant*

El fluid silicificant dels gresos de Montjuïc és un fluid que ha estat acidificat per l'oxidació de pirita, a més, la presència d'alunita podria indicar que aquest fluid tenia una certa salinitat. Tot i no conèixer la natura exacta d'aquest fluid, partint d'aquests fets, la solució percolant s'ha obtingut equilibrant un fluid amb la composició de l'aigua marina amb una

quantitat ínfima de pirita (0,125 g), la qual ha estat definida arbitràriament. En aquestes condicions l'oxidació de la pirita disminueix el pH de la solució fins a 2,9. La composició d'aquesta solució és definida a la Taula 4.13.

*Taula 4.13.- Principals components químics del fluid en equilibri amb els gresos de Montjuïc i de la solució percolant en mg/l.*

	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NaCl <sub>(aq)</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	CO <sub>2(aq)</sub>	SiO <sub>2(aq)</sub>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>+2</sup>	Mg <sup>+2</sup>	Fe <sup>+3</sup>	Fe <sup>+2</sup>	Ph	Eh
Fluid inicial (mg/l)	4704	5762	1268	167	1011	46,62	5,93	108	17,87	--	--	0,03	7,5	-0,2
Fluid percolant (mg/l)	10210	18560	0,01	989	1330	21,93	6,00	380	360	981	0,003	--	2,9	1,0

### Resultats de la modelització

La modelització ha consistit en simular el pas de 100 l de solució a través de 100 g de roca (Fig. 4.27). En el transcurs de la reacció, el pH esdevé progressivament més àcid i apareixen diferents equilibris minerals en funció de la quantitat total de solució percolada. Les reaccions d'equilibri tamponen el pH de manera que aquest s'estabilitza durant el transcurs d'aquestes, mentre que pateix baixades brusques en el moment en que desapareix algun component mineral del sistema. Immediatament després d'una davallada del pH apareix una nova fase que torna a equilibrar el sistema i tampona el pH. D'aquesta manera el pH va disminuint fins arribar a 5 al final de la simulació, tot i que, si es proseguís amb la modelització, s'arribaria fins al pH de 2,9 de la solució percolant.

*Taula 4.14.- Quantitat de mineral precipitat (grams) durant la simulació de la percolació d'un fluid d'origen marí acidificat a través dels gresos de Montjuïc.*

1 solució/100g roca	Inici	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
<b>Quars SiO<sub>2</sub></b>	49,98	54,80	56,07	57,38	58,72	59,40	59,95	59,95	60,22	60,22	60,78
<b>Feldspat K K(AlSi<sub>3</sub>)O<sub>8</sub></b>	15,02	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
<b>Moscovita KAl<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>AlO<sub>10</sub>(OH,F)<sub>2</sub></b>	30,01	35,50	36,33	33,90	26,32	15,86	6,31	--	--	--	--
<b>Caolinita Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub></b>	--	--	--	1,52	10,76	20,51	29,64	34,03	32,50	28,97	25,82
<b>Alunita KAl<sub>3</sub>[(OH)<sub>6</sub>/(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]</b>	--	--	--	--	--	--	--	1,18	5,28	9,61	14,54
<b>Pirita FeS<sub>2</sub></b>	0,50	0,44	0,33	0,19	0,12	0,04	--	--	--	--	--
<b>Hematites Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	--	--	--	--	--	--	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
<b>Calcita CaCO<sub>3</sub></b>	2,00	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
<b>Dolomita Mg,Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	--	1,19	0,32	--	--	--	--	--	--	--	--
<b>Nontronita Na<sub>0,3</sub>Fe<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>nH<sub>2</sub>O</b>	1,00	1,09	1,12	--	--	--	--	--	--	--	--
<b>Celadonita K(Mg,Fe)(Fe,Al)Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub></b>	--	0,09	--	--	--	--	--	--	--	--	--
<b>TOTAL</b>	98,50	93,10	94,17	92,99	95,91	95,80	95,90	95,16	98,01	98,80	101,14
<b>pH</b>	7,5	6,7	6,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5	5	5	5

En el moment d'iniciar la simulació, el fluid percolant comença a circular a través de la roca, i el pH baixa bruscament fins a equilibrar-se amb el sistema. Aquesta baixada brusca provoca la desaparició total de la calcita i una forta disminució del feldspat potàssic per hidròlisi. Per a equilibrar el sistema, durant la infiltració dels 10 l inicials de solució, apareixen noves fases minerals imposades pel mateix programa: la dolomita per a compensar la desaparició de la calcita i la celadonita en molt petites proporcions (màxim de 1,36 g) per compensar la hidròlisi del feldspat potàssic. Respecte a la resta de minerals del sistema, la pirita disminueix progressivament ja que el fluid percolant és oxidant (Eh=1) i la moscovita augmenta lleugerament a l'inici de la simulació. Respecte al quars cal esmentar dues consideracions pel que fa el seu comportament:

1. La figura 4.27 és un gràfic semilogarítmic respecte a la quantitat de mineral precipitat que és expressat en log (mols). Això implica que els minerals amb concentració propera a 0 log (mols) no experimenten forts canvis de pendent en variar la seva concentració. És el cas del quars, sembla molt estable, però des de l'inici de la simulació fins al final augmenta en 10,8 g (un augment del 10 %; Taula 4.14).



2. Degut a la relativa salinitat del sistema la solubilitat del quars i de la sílice amorfes són similars (Thiry *et al.*, 1995). S'ha utilitzat el quars perquè la solubilitat de la sílice amorfa no és controlable. Tot i així, el comportament del quars en aquesta simulació equival a la de qualsevol espècie del grup de la sílice.

A mesura que avança la simulació van desapareixent alguns minerals del sistema inicial (feldspat potàssic i nontronita). També desapareix la dolomita, provocant una baixada brusca del pH fins a 5,5. Després d'aquesta davallada de pH apareix la caolinita, la qual provoca que la moscovita comenci a disminuir. El moment en que desapareix la moscovita ( $\approx 65$  l de solució percolats) provoca un reequilibri del sistema, amb una caiguda del pH fins a 5 i l'aparició de l'alunita. D'altra banda, la pirita disminueix degut a l'augment del Eh de la solució intersticial (degut a la infiltració de la solució percolant, que té un Eh elevat) i finalment desapareix, en aquest punt és quan apareix l'hematites, quan ja han percolat 50 l de solució a través de la roca.

Finalment, quan han percolat 100 l de solució, el sistema final és format per 61 g de sílice, 26 g de caolinita, 14 g d'alunita i 0,01 g d'hematites. La neoformació d'aquestes espècies minerals sota les condicions definides compleix les lleis de la termodinàmica clàssica i és molt similar al model conceptual realitzat per a explicar la silicificació dels gresos de Montjuïc.

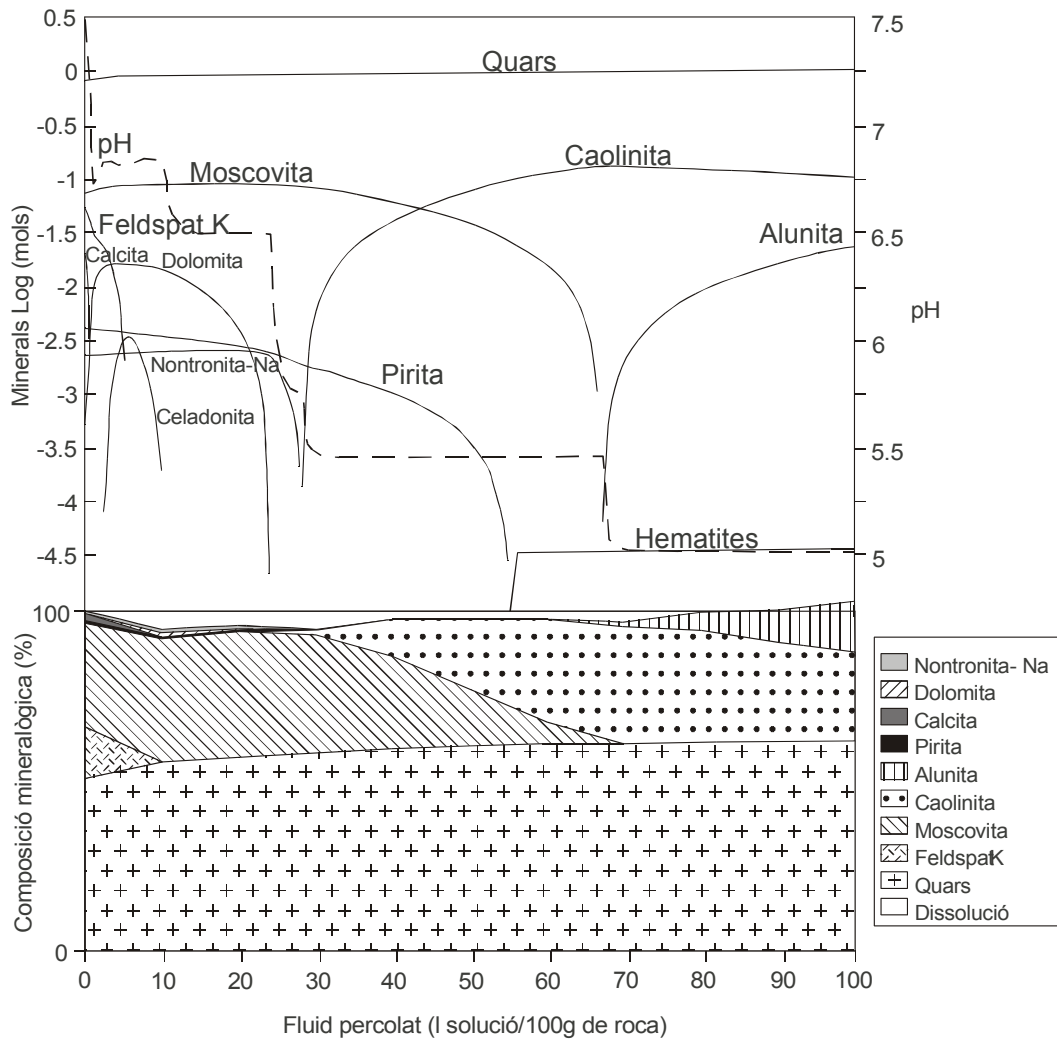


Figura 4.27.- Successió mineral precipitada durant la simulació de la percolació d'un fluid d'origen marí acidificat a través dels gresos de Montjuïc. Pendent positiu = precipitació; pendent negatiu = dissolució i sense pendent = estabilitat.