

3.5. DIAGÈNESI DELS GRESOS

3.5.1. Enterrament i compactació

El Burdigalià del sector Vallès, en formar part dels primers estadis de reompliment del *semigraben* del Vallès-Penedès, és d'esperar que hagi sofert una certa compactació, si més no, a les parts més centrals de la conca. Aquest fet es manifesta als afloraments de ventalls al·luvials distals de la sèrie del Burdigalià en forma de petites flexions en alguns estrats o en la deformació dels dics de sorra (Fig. 3.5). Microscòpicament, s'observa que la compactació ha estat mecànica, indicat per la presència de pseudomatriu (Taula 3.3) i, en menor grau, química, indicat per la presència puntual d'algun contacte còncav-convex, exclusivament a favor de grans de mineralogia carbonàtica. Ambdós processos juntament amb la reorganització de l'esquelet han originat una petita reducció del volum intergranular de la roca (volum intergranular aprox. 25 % en mostres pobres en matriu; Taula 3.3).

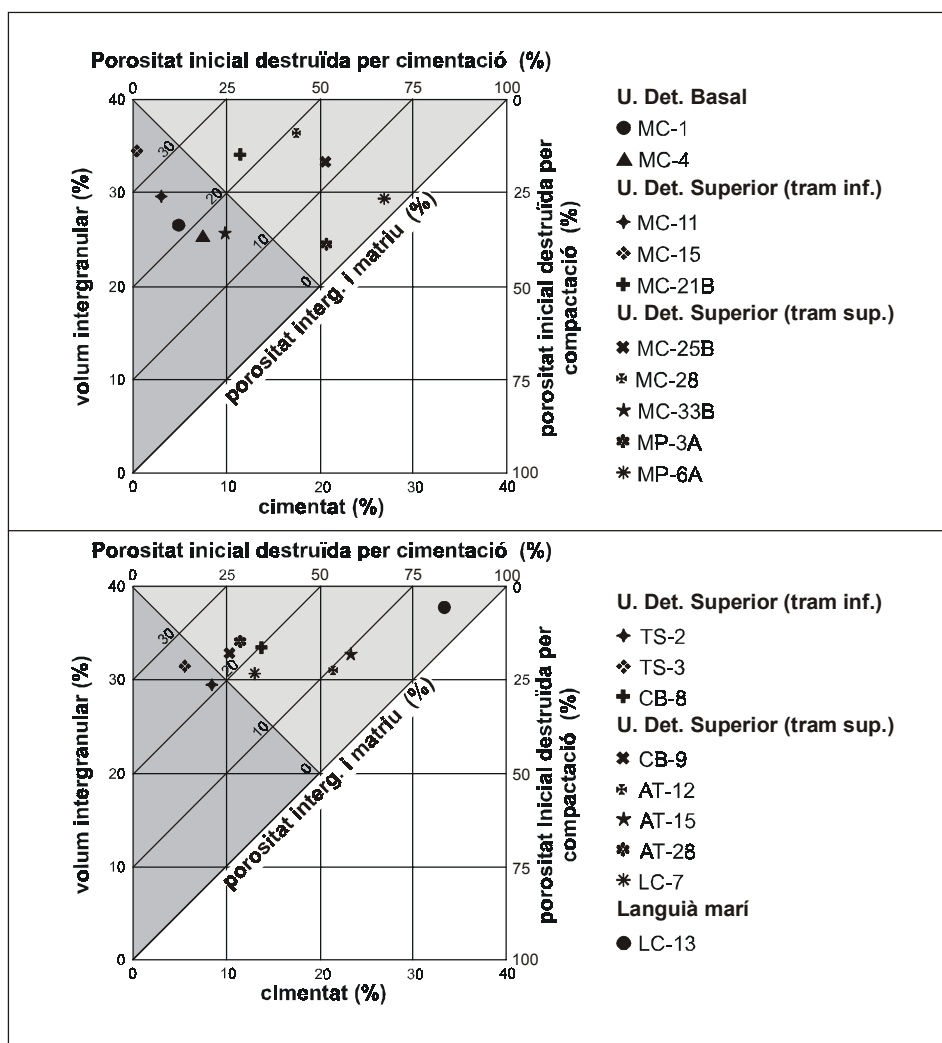


Figura 3.30.- Diagrama mostrant la relació % ciment-% volum intergranular (cf. Housecknecht, 1987) per a les mostres dels gresos del Burdigalià del sector Vallès. En general, les mostres de la Unitat Detrítica Basal i del tram inferior de la Unitat Detrítica Superior han patit una compactació superior a les mostres del tram superior de la Unitat Detrítica Superior i del Languià mari.

Al diagrama de Housecknecht (1987) es representa el percentatge de volum intergranular vs. percentatge de ciment al gres (Fig. 3.30). Segons el diagrama, les mostres que queden a l'àrea en gris obscur presenten una compactació superior a la cimentació, mentre que les mostres representades a l'àrea en gris clar, presenten una cimentació superior a la compactació.

Les mostres de gres de la Unitat Detrítica Basal i del tram inferior de la Unitat Detrítica Superior queden representades a l'àrea en gris obscur i, per tant, segons el diagrama, estan més compactades que les del tram superior de la Unitat Detrítica Superior les quals presenten una cimentació important (entre el 10 i el 30 %).

Tot i així, la diferència entre aquests dos grups de mostres es deu sobretot a que les mostres del tram superior de la Unitat Detrítica Superior són pobres en matriu i estan més ben seleccionades, de manera que es poden cimentar més fàcilment. La compactació, de totes maneres, també intervé en aquesta diferenciació, ja que si comparem les mostres MC-4 i MC-28, les quals presenten característiques similars en quant a percentatge de matriu i selecció (Taula 3.3) es pot apreciar com queden representades en àrees del gràfic completament oposades. En resum, es pot afirmar que, encara que la compactació del Burdigalià és feble, les mostres de gres de la Unitat Detrítica Basal i del tram inferior de la Unitat Detrítica Superior han patit més compactació que les del tram superior de la Unitat Detrítica Superior. Aquesta observació concorda amb la posició d'aquestes unitats dins de la sèrie del Burdigalià, ja que les unitats més compactades són també les més basals.

Tanmateix, la compactació observada en els materials burdigalians és mecànica, per tant l'enterrament d'aquests sediments no ha estat important. McBride *et al.* (1991) situen l'inici de la pèrdua de volum intergranular per compactació química a 914 m de profunditat, així, és d'esperar que els gresos del Burdigalià del marge sud del *semigraben* del Vallès hagin sofert un enterrament inferior a 900 m. Aquest fet implica que la diagènesi dels gresos del Vallès analitzats en aquest estudi pertany a les etapes d'eodiagènesi i mesodiagènesi primerenca (diagènesi superficial) segons la nomenclatura utilitzada per Choquette i Pray (1970).

3.5.2. Cimentació

Durant la diagènesi 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. La formació de minerals autigènics en un gres és condicionada essencialment per la mineralogia de la roca o sediment preexistent, per l'ambient diagenètic i pel tipus de fluid percolant (Morad *et al.*, 2000).

En el cas dels gresos i conglomerats del Vallès el sediment inicial és format dominantment per silicats, els quals, a condicions de baixa pressió i temperatura, no acostumen a interactuar amb el fluid percolant. A banda de silicats, també els òxids (de Fe, Mn, Ti...) i els carbonats (calcita i dolomita) són uns constituents importants de la roca. Tant els òxids com els carbonats poden condicionar la composició química del fluid percolant, per tant, comprendre el comportament geoquímic dels òxids i dels carbonats pot ser important per analitzar la diagènesi dels gresos burdigalians.

Quant a l'ambient diagenètic i al tipus de fluid percolant, com que l'enterrament que ha sofert la sèrie és poc important, cal esperar que la diagènesi dels sediments del Vallès sigui superficial. Possiblement, l'ambient diagenètic serà fortament condicionat pel mateix ambient de sedimentació. La paleogeografia de la conca i el grau de subsidència tindran un paper important en l'autigènesi de minerals dins dels gresos. Els fluids que han actuat durant la sedimentació

probablement jugaran un paper fonamental en la diagènesi immediatament posterior a la sedimentació.

L'estudi dels ciments de calcita del Burdigalià mitjançant catodoluminiscència, elements traça i isòtops estables permet d'especular sobre el seu origen i formació. En primer lloc, la catodoluminiscència ha permès d'identificar tres tipus diferents de calcita (tipus 1, 2 i 3; Taula 3.8). Respecte els elements traça, cadascun d'aquests ciments té una composició característica, la relació Mn/Fe aportarà informació sobre l'Eh i el pH del medi on precipità la calcita, els elements traça de la calcita també permeten postular sobre el tipus de fluid que la precipità. Pel que fa als isòtops, només s'han pogut analitzar els ciments de tipus 1 i 2, cadascun d'ells té un contingut isotòpic característic, el qual permet postular sobre l'origen dels fluids dels quals deriven.

Relació Mn-Fe en el ciment de calcita dels gresos del Burdigalià del sector Vallès

A la literatura, el contingut en Mn i Fe de la calcita (i, per defecte, del fluid que la va precipitar) ha estat utilitzat com a indicador de la geoquímica del medi (Barnaby i Rimstidt, 1989; Travé *et al.*, 2000). El Mn i el Fe són molt sensibles a les variacions geoquímiques (variacions de pH, Eh, a_{O_2} i a_{H_2S}) donant associacions minerals característiques per a cada tipus de medi geoquímic (Berner, 1981). Així la mobilitat del Mn i del Fe en el fluid dependrà d'aquestes variacions i governarà les seves concentracions a la calcita precipitant (Curtis i Coleman, 1986).

En el cas d'aquest estudi, s'observen comportaments ben diferenciats del Fe i el Mn a cadascuna de les unitats analitzades i, per defecte, en els tres tipus diferents de calcita (Figures 3.31, 3.32, 3.33 i 3.34). A la Unitat Detrítica Basal domina el ciment de calcita de tipus 1, caracteritzat per tenir una quantitat de Fe i Mn molt baixa (de vegades inferior als límits de detecció de la microsonda electrònica). A la Unitat Detrítica Superior domina el ciment de calcita de tipus 2, el qual és ric en Mn i al Complex Detrític-Carbonatat i al Languià marí domina la calcita de tipus 3, que és rica en Fe i amb una quantitat de Mn variable, però pobra en general.

Assumint que el Fe i el Mn de la calcita provenen dels propis òxids presents en els gresos, és interessant de veure les relacions entre l'estat d'oxidació del fluid, la remobilització d'òxids de Fe i Mn i la seva incorporació com a elements traça dins de l'estructura de la calcita. L'acurat anàlisi d'aquestes premisses permet d'acotar amb força seguretat el quimisme del fluid que precipità la calcita. S'assumeix també que hi ha igual disponibilitat de Fe i de Mn i condicions d'equilibri.

Les condicions de precipitació de la calcita de la Unitat Detrítica Basal (calcita de tipus 1) a l'àrea de Rubí foren molt oxidants, de manera que el Mn i el Fe quedaren atrapats en els òxids preexistents de la roca i el fluid restà empobrit en aquests constituents (punt A de la figura 1.7), conseqüentment les calcites precipitaren pobres en ambdós components (Fig. 3.31). A l'àrea de Martorell la Unitat Detrítica Basal és formada només per uns 10 m de bretxes basals i en aquest cas els microanàlisis són rics en Mn i pobres en Fe (calcita de tipus 2; Fig. 3.31), això implica unes condicions menys oxidants que a l'àrea de Rubí (punt B de la figura 1.7).

Al Complex Detrític-Carbonatat la majoria de microanàlisis de les calcites autigèniques presenten $Fe > Mn$ (calcita de tipus 3) podent arribar a altes concentracions de Fe (fins a 8000 ppm), tot i que hi ha un grup de microanàlisis que s'ajusten a una recta on $Fe \approx Mn$ (Fig. 3.32). En principi, la presència de Fe i Mn a la calcita indicaria que el fluid original era reductor (punt C de la figura 1.7).

A la Unitat Detrítica Superior el quimisme del fluid precipitant hauria estat lleugerament reductor, de manera que el Mn podia incorporar-se al fluid, mentre que el Fe continuava atrapat en els òxids de la roca, per això a la calcita s'observa un increment en la proporció de Mn respecte del Fe (calcita de tipus 2; Fig. 3.33 i punt B de la figura 1.7).

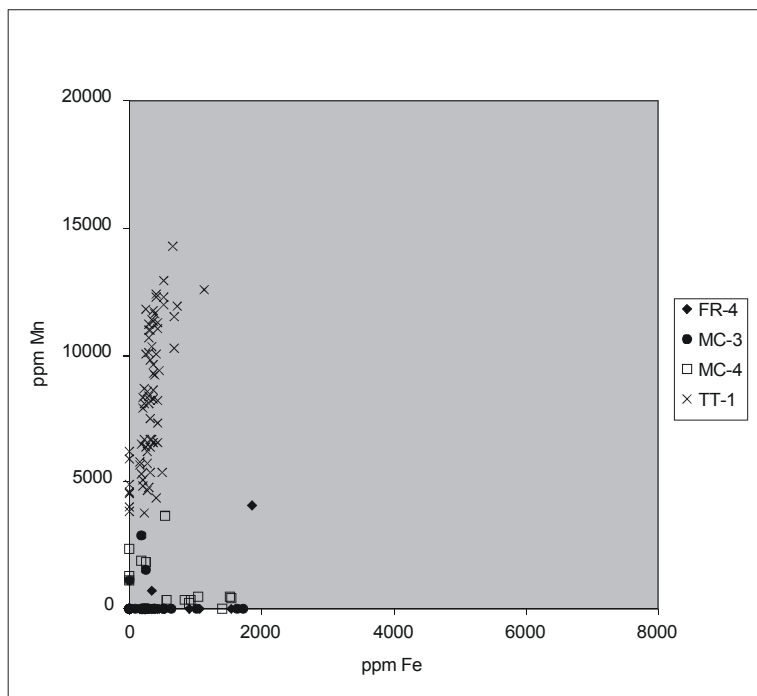


Figura 3.31.- Relació Mn/Fe als ciments de calcita dels gresos de la Unitat Detrítica Basal del Burdigalià de la conca del Vallès-Penedès. Les mostres de l'àrea de Rubí (FR-4, MC-3 i MC-4) són pobres en Fe i Mn (calcita de tipus 1), mentre que la única mostra de l'àrea de Martorell (TT-1) té una relació Mn/Fe molt elevada (calcita de tipus 2).

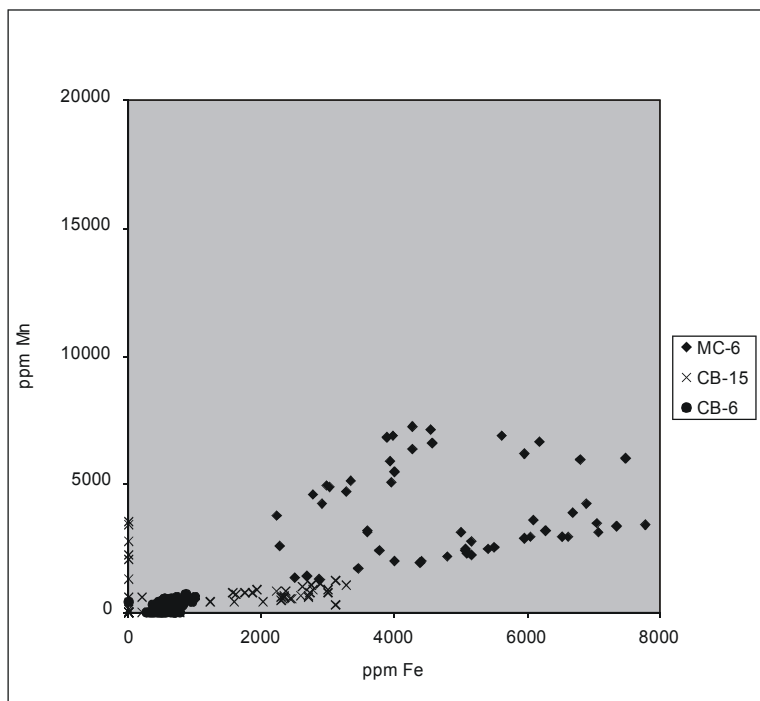


Figura 3.32.- Relació Mn/Fe als ciments de calcita dels carbonats del Complex Detrític-Carbonat (calcita de tipus 3) al Burdigalià de la conca del Vallès-Penedès. En general, totes les mostres presenten una relació Mn/Fe baixa i moltes s'alineen en una mateixa recta. Algunes de les anàlisis de la mostra de l'àrea de Rubí (MC-6) mostren una relació Mn/Fe superior a la resta d'anàlisis deguda a un augment en la quantitat de Mn.

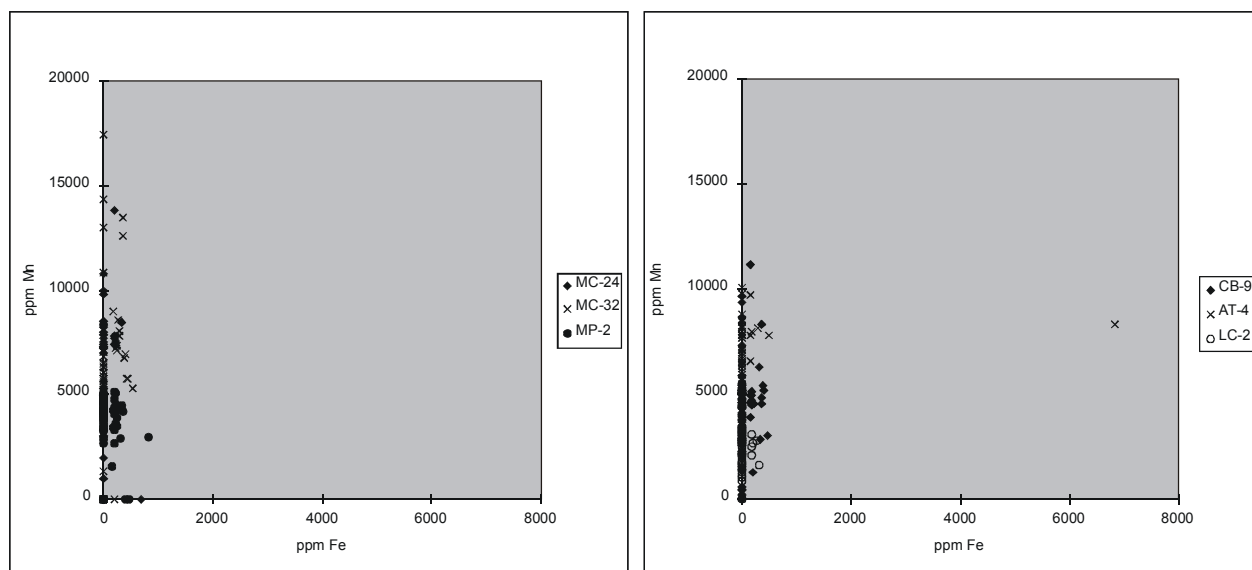


Figura 3.33.- Relació Mn/Fe als ciments de calcita dels gresos de la Unitat Detrítica Superior (calcita de tipus 2) al Burdigalià de la conca del Vallès-Penedès. S'observa una elevada relació Mn/Fe tant a les mostres de l'àrea de Rubí (MC-24, MC-32 i MP-2) com a les de l'àrea de Martorell (CB-9, AT-4 i LC-2), tots els ciments analitzats tenen molt Mn, mentre que, en la majoria de casos, el Fe no és detectable.

Finalment, en el Languià marí hi ha una forta disminució de la quantitat de Mn i un gran augment del Fe (calcita de tipus 3). La coincidència entre l'aparició d'una unitat marina i el canvi en la geoquímica de la calcita sembla indicar un canvi en el quimisme del fluid cimentant respecte a la unitat anterior. La calcita hauria precipitat en un ambient més reductor que a la unitat anterior (punt C de la figura 1.7), incorporant una elevada proporció de Fe (Fig. 3.34).

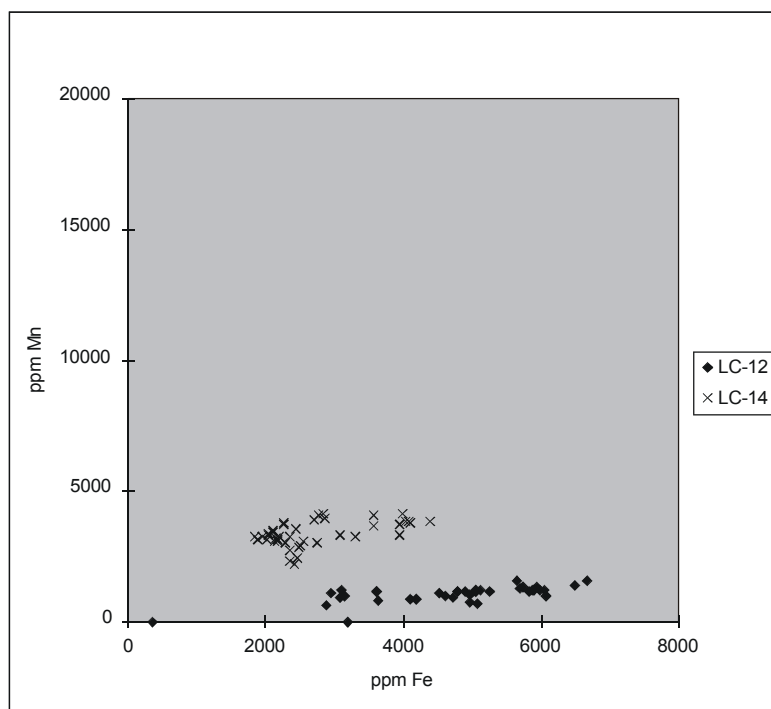


Figura 3.34.- Relació Mn/Fe en els ciments de calcita dels gresos del Languià marí de la conca del Vallès-Penedès. Les dues mostres analitzades corresponen a l'àrea de Martorell i mostren una relació Mn/Fe molt similar a les mostres del Complex Detrític-Carbonatat (calcita de tipus 3) amb dues rectes ajustables, una amb una relació Mn/Fe baixa i l'altra una mica més elevada.

Relacions elementals en el fluid precipitant

La sèrie sedimentaria del Burdigalià de la Conca del Vallès-Penedès té una litologia relativament homogènia. Les roques detrítiques són bàsicament siliciclàstiques, les proporcions relatives dels seus components varien però no hi ha grans canvis mineralògics Tanmateix, el Complex Detrític-Carbonatat conté nombrosos estrats carbonàtics, per tant, cal controlar si aquesta de les roques encaixants pot causar variacions en els elements traça dels ciments de calcita. Per altra banda, els coeficients de distribució es veuen alterats per diversos factors (pressió i temperatura, velocitat de precipitació, condicions d'equilibri...). La variació d'algun d'aquests factors pot alterar la incorporació d'elements traça al ciment de calcita. Si analitzem aquests factors per al cas concret dels gresos del Burdigalià:

- (i) *Velocitat de precipitació.* Petrogràficament no hi ha cap gran canvi textural en els ciments de calcita, tots els ciments són intergranulars. Això sembla indicar que les condicions de precipitació han estat semblants a tota la sèrie. Tot i així, els ciments del Burdigalià solen estar formats per cristalls d'unes 100 μm mentre que al Languià els cristalls del ciment de calcita són d'unes 50 μm (Taula 3.8), aquest canvi textural podria indicar que aquests últims es formaren a una velocitat de precipitació diferent (possiblement més alta).
- (ii) *Pressió i temperatura.* Com es veurà més endavant, els resultats de $\delta^{13}\text{C}$ i d^{18}O podrien indicar que les condicions de temperatura foren lleugerament diferents entre la Unitat Detrítica Basal i el tram superior de la Unitat Detrítica Superior. De la mateixa manera que en el punt anterior aquest fet ha pogut condicionar la incorporació d'elements traça del fluid a la calcita autigènica. Tot i així, segons les interpretacions realitzades, la diferència en la temperatura (i també en la pressió) durant la formació dels ciments de calcita no fou notable.

Entrant en detall en l'anàlisi de les proporcions Me/Ca calculades per al fluid precipitant a partir dels anàlisis de microsonda, es pot postular sobre les concentracions relatives de Mn, Fe, Mg i Sr en els fluids que precipitaren els tres ciments de calcita identificats a les mostres.

La relació Mn/Ca del fluid precipitant ha estat calculada utilitzant un coeficient de distribució $K_{\text{Mn}}=8$ (Dromgoole i Walter, 1990), els resultats s'exposen a la Taula 3.13 i a la figura 3.35. Evidentment, tant la calcita com el fluid que la va precipitar mostren les mateixes tendències, de manera que les característiques descrites per a la calcita a l'apartat 3.3.3 i en aquest mateix apartat (relació Mn/Fe) són les mateixes que presenta el fluid. El fluid del qual derivà la calcita de tipus 1 (**fluid 1**) presentava una relació Mn/Ca molt baixa, la mitjana de tots els anàlisis calculats és sempre igual o inferior a 0,0001 i els valors màxims no sobrepassen la xifra de 0,002. El fluid responsable de la precipitació de la calcita de tipus 2 (**fluid 2**) presenta unes característiques ben diferents pel que fa a la relació Mn/Ca, la mitjana de totes les mostres és sempre superior a 0,0005 podent arribar a 0,0019 (Mostra TT-1) i els valors màxims s'enfilen fins a 0,0041 (Mostra MC-32). En quant al fluid que precipità la calcita de tipus 3 (**fluid 3**), la seva relació Mn/Ca té valors intermedis entre els del fluid 1 i el fluid 2, les mitjanes es situen sempre entre 0,0001 i 0,0008 i els valors màxims que assoleixen les mostres varien entre 0,0004 i 0,0017. Simplificant tot el que s'ha dit fins ara es pot dir que el fluid 1 era pobre en Mn, mentre que el fluid 2 era ric en Mn i el fluid 3 contenia una certa quantitat de Mn.

La relació Ca/Fe del fluid precipitant ha estat calculada amb un coeficient de distribució de $K_{\text{Fe}}=5$ (Dromgoole i Walter, 1990; Tucker i Wright, 1990), cal tenir en compte que, en aquesta relació Ca és el numerador i això implica que els valor més alts són els corresponents a

les mostres amb menys Fe. Les mostres del fluid 1 (Taula 3.13 i Fig. 3.35) si no tenen una mitjana per sota del límit de detecció (Mostra FR-4) tenen mitjanes superiors a 2900, els màxims calculats poden arribar fins a valors de 27774 (Mostra MC-3), aquest fet indica que el fluid 1 tenia una baixa concentració en Fe. Les mostres corresponents al fluid 2 tenen invariablement una mitjana per sota del límit de detecció, excepte la mostra TT-1 que té una mitjana de 7741, els valors màxims es situen entre 14000 i 18000, per tant la concentració en Fe del fluid inicial, igual que en el fluid 1 era baixa. En el cas del fluid 3, aquest presenta una relació Ca/Fe marcadament diferenciada respecte als fluids 1 i 2, les mitjanes són baixes, entre 500 i 1500 i els valors màxims també són baixos (entre 1200 i 14000), és a dir, que la concentració de Fe en aquest fluid era superior a la dels fluids 1 i 2.

Per al calcul de la relació Mg/Ca el coeficient de distribució varia sensiblement en funció de la temperatura a la que precipita la calcita. Experimentalment s'han obtingut coeficients de distribució de $K_{Mg}=0,012$ i $0,028$ per temperatures de 25 i 40°C respectivament (Mucci i Morse, 1983; Mucci, 1987), per a temperatures de 90°C el valor proposat és de $K_{Mg}=0,1163$ (Katz, 1973). Finalment, aquesta relació ha estat calculada prenent $K_{Mg}=0,012$ (Mucci i Morse, 1983; Mucci, 1987) (Taula 3.13 i Fig. 3.35), assumint que la cimentació dels gresos del Burdigalià del Vallès ha estat superficial i de baixa temperatura. La relació Mg/Ca no presenta cap correlació amb els tres fluids identificats fins ara (Taula 3.13 i Fig. 3.35). En general, tots els valors de les mitjanes són inferiors a 0,8, tot i així, algunes mostres (amb independència del tipus de ciment) presenten valors lleugerament més elevats. Les mostres MC-4, MC-6, TT-1, CB-15 i CB-6 presenten mitjanes iguals o superiors a 0,6, amb una gran dispersió de resultats (elevada desviació estàndard) i màxims molt elevats (entre 1,8 i 4,8). Totes aquestes mostres guarden una relació més o menys estreta amb el Complex Detrític-Carbonatat, les MC-6, CB-15 i CB-6 pertanyen a aquesta unitat i les MC-4 i TT-1 pertanyen a la part superior de la Unitat Detrítica Basal immediatament sota el Complex Detrític-Carbonatat. Sembla doncs que els fluids relacionats amb el Complex Detrític-Carbonatat tenien una mica més de Mg que els fluids que circularen per la resta d'unitats de la sèrie burdigaliana del Vallès. Aquest enriquiment possiblement està en relació amb el fet que la roca encaixant carbonàtica d'aquesta unitat és rica en Mg.

En la relació Sr/Ca s'ha utilitzat el coeficient de distribució $K_{Sr}=0,06$ (Kinsman, 1969; Katz *et al.*, 1972; Pingitore i Eastman, 1986; Stoessel *et al.*, 1987). Els resultats obtinguts són similars als de la relació Mg/Ca (Taula 3.13 i Fig. 3.35), és a dir, no s'observa cap correlació entre Sr/Ca i els diferents tipus de ciments. Totes les mitjanes de les mostres són inferiors a 0,007 i només s'intueix que les mostres pertinents al Complex Detrític-Carbonatat tenen uns valors uns mica més elevats de Sr/Ca. Les causes serien similars a les del cas de la relació Mg/Ca.

En resum, l'anàlisi d'elements traça de la calcita individualitza tres tipus de fluids diferents, els quals han precipitat els tres tipus de calcita identificats petrogràficament i geoquímica. De la mateixa manera que en els ciments de calcita, el Fe i el Mn són determinants per diferenciar entre aquests tres fluids. El fluid 1 presenta una relació Mn/Ca baixa i una relació Ca/Fe alta, el fluid 2 presenta una relació Mn/Ca alta i una relació Ca/Fe alta i el fluid 3 presenta una relació Mn/Ca baixa i una relació Ca/Fe baixa. Per altra banda les relacions de Mg/Ca i Sr/Ca són sempre molt baixes tot i presentar valors més elevats en les mostres relacionades amb el Complex Detrític-Carbonatat. En totes les mostres analitzades, el Na gairebé sempre està per sota dels límits de detecció.

Taula 3.13.- Mitjana de les relacions elementals calculades per al fluid que precipità els diferents tipus de ciment de calcita. Per a cada mostra s'han pres els microanàlisis vàlids (97 % < total < 102 %) i, sobre aquests anàlisis, s'ha calculat la mitjana i la desviació estàndard. A la taula també es presenta el valor màxim i el valor mínim per a cada mostra. Aquests mateixos resultats són projectats a la figura 3.35. U.D.B. (Unitat Detrítica Basal), C.D.C. (Complex Detrític-Carbonat) i U.D.S. (Unitat Detrítica Superior).

		Mostra	Mn/Ca			Ca/Fe			Mg/Ca			Sr/Ca		
			Mitjana±Desv. Std.	Màxim	Mínim	Mitjana±Desv. Std.	Màxim	Mínim	Mitjana±Desv. Std.	Màxim	Mínim	Mitjana±Desv. Std.	Màxim	Mínim
U.D.B. Papiol		FR-4	<l.d.	0,0009	<l.d.	<l.d.	17763	<l.d.	0,281±0,174	0,649	<l.d.	<l.d.	0,006	<l.d.
Rubí	U.D.B.	MC-3	<l.d.	0,0007	<l.d.	9630±6094	27774	<l.d.	0,397±0,223	0,989	0,048	<l.d.	0,004	<l.d.
		MC-4	0,0001±0,0005	0,0020	<l.d.	2935±4465	16262	<l.d.	0,737±0,485	1,802	0,129	<l.d.	<l.d.	<l.d.
	C.D.C.	MC-6	0,0008±0,0004	0,0017	0,0003	592±230	1255	348	1,318±0,542	2,297	0,232	0,007±0,007	0,032	<l.d.
		MC-24	0,0017±0,0007	0,0032	<l.d.	<l.d.	14333	<l.d.	0,456±0,223	0,950	<l.d.	0,004±0,003	0,009	<l.d.
	U.D.S.	MC-32	0,0015±0,0009	0,0041	<l.d.	<l.d.	15706	<l.d.	0,533±0,252	0,959	<l.d.	<l.d.	0,008	<l.d.
		MP-2	0,0009±0,0003	0,0019	<l.d.	<l.d.	17157	<l.d.	0,407±0,252	1,667	<l.d.	0,003±0,004	0,023	<l.d.
Martorell	U.D.B.	TT-1	0,0019±0,0007	0,0034	0,0009	7741±3999	16496	<l.d.	0,863±0,504	2,093	0,116	<l.d.	0,011	<l.d.
		C.D.C.	CB-15	0,0001±0,0002	0,0008	<l.d.	983±2483	13548	<l.d.	0,591±0,669	4,807	0,252	0,006±0,005	0,021
	CB-6		0,0001±0,0000	0,0002	<l.d.	4701±1576	10095	<l.d.	0,930±0,320	1,870	0,349	<l.d.	0,010	<l.d.
	U.D.S.	CB-9	0,0011±0,0005	0,0027	<l.d.	<l.d.	16923	<l.d.	0,349±0,271	2,190	<l.d.	0,003±0,003	0,012	<l.d.
		AT-4	0,0015±0,0004	0,0023	0,0007	<l.d.	17133	<l.d.	0,727±0,232	1,105	0,165	0,005±0,004	0,012	<l.d.
	Languià marí	LC-2	0,0006±0,0002	0,0013	<l.d.	<l.d.	16623	<l.d.	0,310±0,145	0,611	<l.d.	0,005±0,003	0,012	<l.d.
		LC-12	0,0003±0,0001	0,0004	<l.d.	569±1233	7948	418	0,630±0,194	1,105	0,320	0,007±0,005	0,015	<l.d.
		LC-14	0,0008±0,0001	0,0010	0,0005	1131±257	1510	618	0,514±0,145	0,892	0,223	<l.d.	0,010	<l.d.

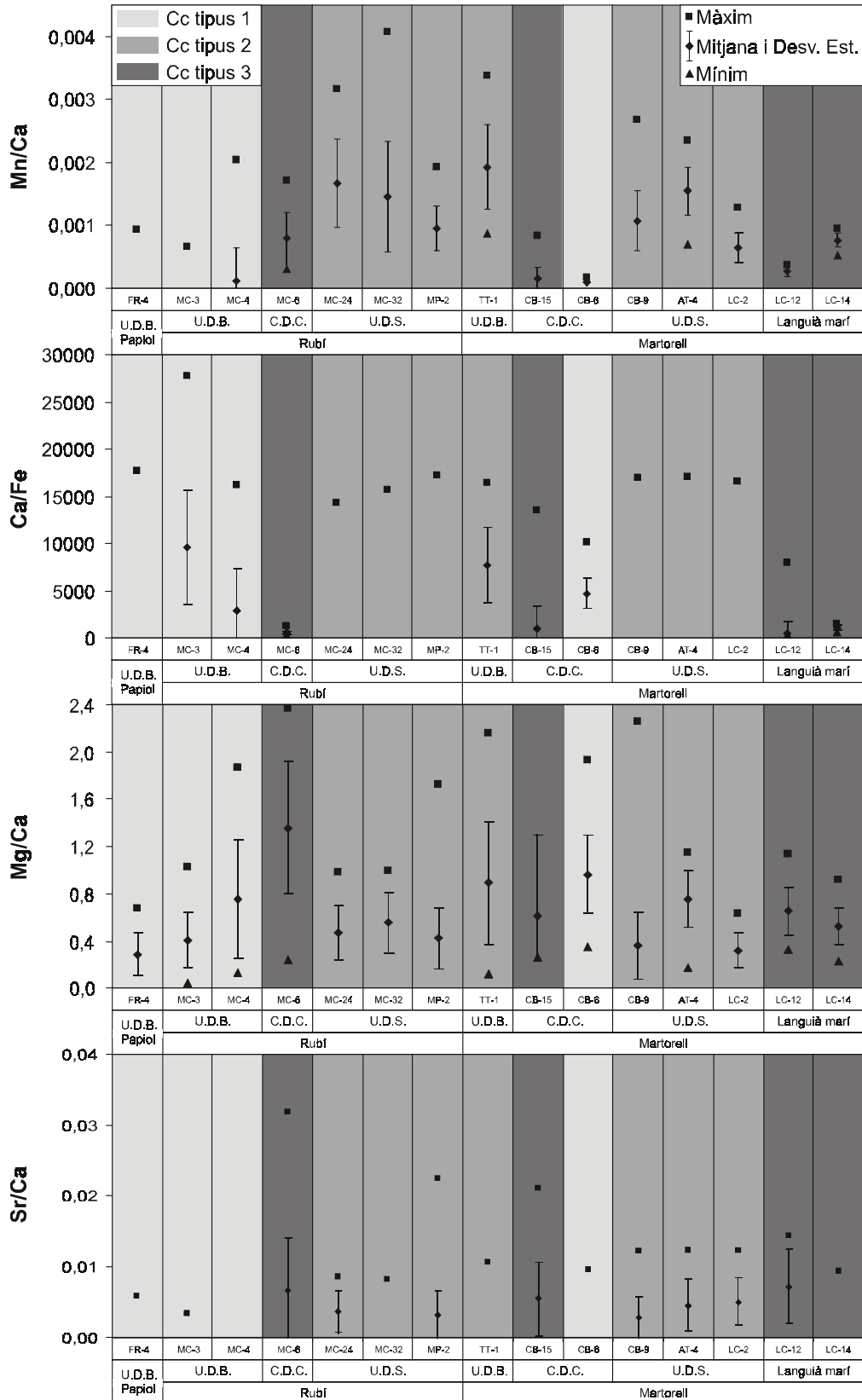


Figura 3.35.- Relacions elementals (M_{Me}/M_{Ca}) calculades per al fluid del qual precipitaren els diferents ciments de calcita dels gresos i carbonats lacustres del Burdigalià del Vallès. Es poden observar marcades diferències entre els diferents tipus de ciments i entre les unitats litostratigràfiques presents a la sèrie burdigaliana. Els símbols absents corresponen a valors <1.d. U.D.B. (Unitat Detrítica Basal), C.D.C. (Complex Detrític-Carbonat) i U.D.S. (Unitat Detrítica Superior).

Les dades obtingudes sobre el quimisme dels fluids diagenètics del Burdigalià del Vallès indiquen que aquests podien ser meteòrics o de formació (*cf.* Véizer, 1983; Tucker i Wright, 1990). Sovint, és difícil de discernir entre aquests dos tipus de fluids ja que les concentracions relatives de Mg, Fe, Mn, Sr i Na poden variar molt en funció de l'ambient sedimentari i/o diagenètic en que es troben (Berner, 1981 i Morad, 1998). Tot i així, en general, els fluids meteòrics (degut a la seva condició de superficials i oxidants) solen ser pobres en soluts, encara que si en tenen disponibilitat en el sediment i el temps de residència ho permet (Morad, 1998) poden enriquir-se en Mn en condicions de transició òxic-anòxic (Grover i Read, 1983). Per contra, els fluids de formació (degut a que solen estar en ambients més reductors que els fluids meteòrics) solen ser més rics en Fe i Sr (Tucker i Wright, 1990). Tanmateix, aquestes característiques en alguns casos es poden invertir, un fluid meteòric pot adquirir propietats típiques d'un fluid de formació i viceversa.

Segons aquestes premisses, el fluid 1 és pobre en Mg, Fe, Mn, Sr i Na, aquestes característiques concorden amb un fluid meteòric a condicions molt oxidants o amb poc temps de residència en el sediment. El fluid 2 és ric en Mn i pobre en la resta de soluts, aquestes característiques correspondrien a un fluid meteòric amb un cert temps de residència en el sediment i amb condicions de transició òxic-anòxic (punt B a la figura 1.7). El fluid 3, en canvi, presenta característiques pròpies de fluids de formació i/o d'ambients reductors ja que està enriquit en Fe.

En els materials burdigaliàns estudiats, el tipus de fluid i el ciment de calcita que en precipita estan en relació amb els diferents ambients de sedimentació. A les parts epicals dels ventalls al·luvials arribaven fluids meteòrics poc evolucionats, molt oxidants i pobres en soluts que van precipitar calcites pobres en soluts (fluid 1 i calcita de tipus 1 a la Unitat Detrítica Basal). Cap a parts mitges-distals dels ventalls, els fluids meteòrics portaven més temps de residència a la conca i havien pogut perdre part del seu poder oxidant, així, s'enriquiren en Mn i precipitaren calcites riques en aquest element (fluid 2 i calcita de tipus 2 a la Unitat Detrítica Superior). A les parts centrals de la conca es generaven sediments lacustres amb aigües periòdicament estancades i ambients reductors, els fluids presents en aquests ambients s'enriquiren en Fe degut al seu caràcter reductor i en Mg i Sr per interacció amb els estrats carbonàtics encaixants, així la calcita resultant estava enriquida en Fe, Mg i Sr (fluid 3 i calcita de tipus 3 al Complex Detrític-Carbonatat). L'augment en la relació Mg/Ca és reforçada pel fet que en el Complex Detrític-Carbonatat hi ha alguns estrats carbonàtics dolomítics (Anadón i Cabrera, 1986).

Per altra banda, a les unitats formades per sediments de transició marina-continental, la geoquímica dels elements traça indica que la seva cimentació és deguda a l'acció de fluids de tipus meteòrics o de formació en un ambient reductor, afavorint l'enriquiment en Fe dels fluids i generant calcites riques en Fe (calcita de tipus 3 al Languià marí). Aquest fet implica que la cimentació d'aquesta unitat ha estat posterior al Languià, probablement en relació amb l'emplaçament de grans sistemes de ventalls al·luvials al NW del *semigraben* del Vallès durant el Serraval·lià. La formació d'aquests ventalls comportà una gran entrada de fluids meteòrics a la conca els quals prendrien un caràcter reductor a les parts més distals i profundes de la conca, lixiviant tots els òxids presents a la roca i precipitant la calcita de tipus 3 rica en Fe.

$\delta^{13}C$ i $\delta^{18}O$ a la calcita autigènica

Els valors isotòpics de $\delta^{13}C$ i $\delta^{18}O$ han estat mesurats en la calcita de tipus 1 i la calcita de tipus 2. Totes les mostres es caracteritzen per presentar valors negatius tant en $\delta^{13}C$ com en $\delta^{18}O$, la qual cosa està d'acord amb la interpretació de que han precipitat a partir de fluids meteòrics.

Ambdós tipus de calcites tenen valors molt similars en $\delta^{13}\text{C}$, però es diferencien clarament en els valors de $\delta^{18}\text{O}$ (Fig. 3.17).

Pel que fa als valors de $\delta^{13}\text{C}$ de les calcites de tipus 1 i 2, estan compresos entre $-6,4$ i $-7,9$ ‰ (Fig. 3.17), valors d'aquest ordre han estat explicats a la literatura com el producte de la influència del carbó orgànic derivat dels sòls (Cerling, 1984; Morad *et al.*, 1998; Garcia *et al.*, 1998; Travé i Calvet, 2001), aquest fet concorda amb la naturalesa oxidant dels fluids que han cimentat els gresos de la sèrie del Burdigalià.

Els resultats de $\delta^{18}\text{O}$, per la calcita de tipus 1 comprenen l'interval de $-6,2$ i $-6,5$ ‰ i per a la calcita de tipus 2 els valors són més negatius, entre $-8,7$ i $-10,5$ ‰. Aquesta diferència pot tenir dues causes principals: (i) un fraccionament per precipitació de la calcita de tipus 2 a una temperatura més elevada que la calcita de tipus 1 (Craig i Gordon, 1965; Friedman i O'Neil, 1977) o bé; (ii) la precipitació de la calcita de tipus 2 a partir d'un fluid amb valors més negatius en $\delta^{18}\text{O}$ que el fluid que precipità la calcita de tipus 1.

Pel que fa a la possibilitat d'un fraccionament per temperatura, la calcita de tipus 2 precipità a més profunditat que la calcita de tipus 1 i, per tant, podria haver-se format a més temperatura. Tot i així, no deixa de ser un ciment superficial, de manera que la diferència de temperatura no hauria estat prou significativa com per causar un fraccionament isotòpic.

Per altra banda, si es considera la possibilitat que el fluid que precipità la calcita de tipus 2 tingués un $\delta^{18}\text{O}$ més negatiu que el de la calcita de tipus 1 els factors que hi podrien intervenir són diversos: (i) barreja amb fluids d'origen glaciari (Tullborg *et al.*, 1999); (ii) procedència dels fluids d'una àrea topogràficament més elevada (Zamarreño *et al.*, 1997); (iii) interacció important entre el fluid i la roca (Banner i Hanson, 1990; Andrews *et al.*, 1993 i 1994; Parente *et al.*, 1998) i; (iv) un canvi en la climatologia de la zona (Gasse *et al.*, 1998). La primera opció es pot descartar per la baixa latitud de l'àrea d'estudi. La segona opció és possible, sobretot, per al ciment de calcita de tipus 2 present al tram superior de la Unitat Detrítica Superior, ja que per sota d'aquest tram els fluids meteòrics procedien de la Serralada Litoral, mentre que, en aquesta part de la sèrie, els fluids meteòrics passen a provenir de la Serralada Prelitoral (Fig. 3.36.A i B), una diferència de 1000 m en l'alçada topogràfica d'aquestes dues àrees podria provocar una caiguda de un 3 ‰ en els valors de $\delta^{18}\text{O}$ (*cf.* Cruz-San Julián *et al.*, 1992), actualment la diferència d'altitud entre aquestes dues serralades és d'aquest ordre (Fig. 1.4). La tercera opció és satisfactoria per la calcita de tipus 2 tant del tram superior com del tram inferior de la Unitat Detrítica Superior, ja que les dades geoquímiques assignen temps de residència llargs al fluid que l'ha precipitada. Finalment, respecte a la quarta opció, els valors més lleugers en $\delta^{18}\text{O}$ podrien ser deguts a un canvi cap a un clima més càlid i humit tal i com ha estat postulat per Travé i Calvet (2001) per a ciments de calcita en fractures de la mateixa àrea d'estudi.

En resum, es pot afirmar que el fet que la calcita de tipus 2 tingui valors més negatius en $\delta^{18}\text{O}$ respecte a la calcita de tipus 1 és degut a diversos factors, principalment: (i) un major temps de residència a la roca del fluid que la precipità; (ii) un canvi de l'àrea de procedència del fluid cimentant vers una zona més elevada i; (iii) un canvi climàtic cap a condicions més càlides i humides.

Formació dels altres ciments minoritaris

Pel que fa a la resta de ciments, són molt minoritaris. Bàsicament, a més de la calcita, les altres mineralogies autigèniques són guix, caolinita i baritina.

El guix es troba associat al Complex Detrític-Carbonatat i està en relació amb l'estancament d'aigües en ambient lacustre evaporític (Anadón i Cabrera, 1986). La dissolució i remobilització d'aquest guix primari provoca el reompliment de guix fibrós secundari que apareix a les fractures del Complex Detrític-Carbonatat.

La caolinita es troba com una alteració de determinats grans de l'esquelet. Normalment la caolinita resulta de la hidròlisi dels feldspats detrítics dels gresos. La hidròlisi és l'alteració dels minerals per l'aigua i és el mecanisme fonamental d'alteració dels silicats (Millot, 1964). L'alteració dels feldspats s'inicia amb la ràpida substitució dels ions Na^+ , Ca^{2+} i K^+ per ions H^+ . El mineral secundari variarà segons la intensitat en el lixiviat del cations. Si el lixiviat no és molt intens, el mineral secundari serà una il·lita o una montmorillonita, mentre que, si el lixiviat és intens, es perden tots els cations i s'obté caolinita. Exemples similars al dels gresos del Burdigalià són interpretats a la literatura com el producte de la diagènesi primerenca per circulació de fluids meteòrics (Morad *et al.*, 1994; Morad *et al.*, 1998).

Cimentacions disperses de baritina es citen com a producte de l'eodiagènesi en els gresos (Morad *et al.*, 1995; Mátyás, 1998), però aquests autors no donen una explicació a la geoquímica que promou el desenvolupament d'aquest ciment.

Font dels ions autigènics

El principal ciment autigènic dels gresos del Vallès és la calcita, en quant al Ca, al Mg i al carbonat necessaris per a precipitar la calcita, aquests ions abunden molt i, per tant, no és difícil trobar-los en fluids meteòrics. Pel que fa a la resta d'elements traça de la calcita, l'Sr i el Na es troben en concentracions molt baixes, però el Fe i, sobretot, el Mn arriben a tenir concentracions anòmalament elevades dins de la calcita. L'origen del Fe i el Mn pot ser divers, assumint que ambdós elements provenen de la mateixa font, el principal interrogant és esbrinar si el seu origen és extraconcal o intraconcal.

El Fe forma part de gran quantitat de roques, en canvi el Mn ja no és tant abundant i per tant pot servir per acotar quines roques poden haver-ne subministrat. Les principals roques que poden ser l'origen del Fe i del Mn de la calcita són: a nivell extraconcal, les pissarres i els granitoides de l'àrea font i a nivell intraconcal la matriu argiloferruginosa dels mateixos *red beds* burdigaliàns. Si es realitza una anàlisi de fluorescència de Raigs X d'aquestes tres roques (Taula 3.14), s'observa com les concentracions més elevades de Mn (i també de Fe) es troben en els gresos vermells (*red beds*) del Burdigalià. Les pissarres no contenen Mn, el granitoide sí que conté Fe i Mn però en percentatges inferiors als dels gresos, a més, cal tenir en compte que les biotites dels granitoides tenen una gran quantitat de Fe retingut en la seva estructura. Així, la opció més raonable és pensar que el Fe i el Mn de la calcita tenen un origen intraconcal.

Taula 3.14.- Anàlisi d'elements majoritaris per fluorescència de Raigs X (FRX) realitzats sobre roques que potencialment poden haver subministrat Mn i Fe als fluids que han cimentat els gresos del Burdigalià. S'observa com la roca que conté més Fe i Mn és el mateix gres del Burdigalià. Les pissarres motades tenen un cert percentatge de Fe, però la quantitat de Mn està per sota del límit de detecció de FRX, els granitoides contenen una certa quantitat de Fe i Mn, tot i que, probablement una gran quantitat d'aquests està acumulada dins de l'estructura de les biotites. Aquest anàlisi, tot i ser molt poc estadístic, permet postular sobre el possible origen intraconcal del Fe i Mn del ciment de calcita.

Tipus de Roca	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	Total
Pissarra motada	2,80	--	0,69	0,56	0,23	0,33	78,54	11,07	0,19	--	94,87
Granitoide	3,76	0,06	0,60	1,96	4,54	0,26	66,04	15,43	1,23	2,85	96,74
Red bed Burd.	4,43	0,14	0,68	9,54	2,47	0,17	57,85	10,98	1,99	--	89,04

Buurman (1980) ja parla de la segregació de Fe i Mn en *red beds* degut a l'alternança de condicions reductores i oxidants. Hi ha hagut autors que han parlat de la relació entre la segregació de Fe i Mn i la precipitació de calcita, però sense fer un anàlisi geoquímic d'aquest mineral (Pipujol i Buurman, 1994 i 1997). Per altra banda, altres autors analitzen la geoquímica

dels ciments de calcita i donen com a possible font del Fe i del Mn els propis òxids de la roca sense analitzar en detall les evidències de segregació d'òxids de Fe i Mn a la roca (Milliken, 1998).

Cal destacar que, en els gresos del Burdigalià del Vallès l'aparició de ciments de calcita rics en Mn i Fe sempre està acompanyada de marques de reducció de color gris-blavós a la roca (segregació dels òxids de Fe i Mn). A la Unitat Detrítica Basal només hi ha marques de reducció a l'àrea de Martorell i en aquell punt el ciment de calcita és ric en Mn (calcita 2). Per contra, a l'àrea de Rubí no hi ha cap evidència de segregacions i el ciment està empobrit en aquests dos elements (calcita 1). Al Complex Detrític-Carbonatat abunden les marques de reducció i segregació en forma de sòls hidromòrfics i, tal i com és d'esperar, el ciment és ric en Fe i Mn (calcita 3). A la Unitat Detrítica Superior hi ha marques de reducció i segregació a la base i al sostre d'alguns estrats i als dics de sorra, tot i que la majoria de sediments són vermells. Aquest fet indicaria que els fluids que han percolat per aquesta unitat vorejaven el límit òxic-anòxic, fet que ve refermat per la presència de calcita rica en Mn (calcita 2). Finalment al Languià marí els sediments estan totalment desprovistos de coloració vermella, indicant ambients molt reductors i els ciments de calcita són rics en Fe i Mn (calcita 3). Es pot afirmar amb rotunditat doncs, que existeix un lligam entre la segregació d'òxids de Fe i Mn de la matriu dels gresos i la precipitació del ciment de la calcita

Respecte a l'origen del Ba i del sulfat per a la baritina, en cal una quantitat molt escassa ja que el ciment de baritina és molt minoritari. El Ba pot derivar de la hidròlisi d'alguns silicats del mateix gres (feldspats potàssics) i el sulfat pot tenir el seu origen en el lixiviat dels sulfats del Complex Detrític-Carbonatat.

3.5.3. Correlació entre els ciments de calcita dels gresos burdigaliàns i de les fractures

Travé *et al.* (1998) analitzen les fractures reomplertes per ciment de calcita dels sediments del Burdigalià (Unitat Detrítica Basal) i dels relleus adjacents (massís del Garraf). En concret, defineixen 7 tipus diferents de fractures entre l'Eocè i el Pliocè, cada tipus de fractura és relacionat amb la tectònica regional (estadis de *pre-rift*, *syn-rift* i *post-rift*). Els estadis de *syn-rift* i de *post-rift* primerenc que caracteritzen als sediments del Burdigalià del Vallès és caracteritzen per una important circulació de fluids de caràcter meteòric, aquest fet concorda amb les característiques dels ciments de calcita que hem descrit per als gresos del Burdigalià. A més, hi ha una bona correlació entre les dades isotòpiques obtingudes en aquest treball i les citades per Travé *et al.* (1998) corresponents a les fractures de *syn-rift*. En concret, els $\delta^{13}\text{C}$ sovint tenen valors negatius, interpretats com la influència del carbó orgànic derivat de sòls i els valors de $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ també són negatius i s'interpreten com el resultat de la precipitació de calcita per aigües meteòriques en un ambient meteòric freàtic superficial.

Travé i Calvet (2001) fan un estudi centrat exclusivament a la Unitat Detrítica Basal de l'àrea de Rubí, on analitzen els ciments de calcita de les fractures. Les fractures d'aquesta unitat són reomplertes per dues generacions de calcita. La primera generació és formada per espeleotemes de calcita precipitats per fluids meteòrics en un ambient vadós, mentre que la segona generació és formada per cristalls de calcita precipitats per fluids meteòrics en un ambient freàtic. Ambdós tipus de ciments han precipitat abans del Serraval·lià, ja que la calcita és afectada per estries degudes a una petita fase compressiva serraval·liana.

Les dades de catodoluminiscència i geoquímiques presentades per Travé i Calvet (2001) permeten de correlacionar el primer reompliment de les fractures amb la calcita de tipus 1 dels gresos de la Unitat Detrítica Basal i el segon reompliment de les fractures amb la calcita de tipus

2 dels gresos de la Unitat Detrítica Superior. Essent així, la cimentació dels gresos del Burdigalià del Vallès hauria tingut lloc abans del Serraval·lià. Aquest fet concorda amb les interpretacions realitzades anteriorment conforme a les quals el ciment de calcita dels gresos és de caràcter primerenc i està estretament lligat a l'ambient de sedimentació de cada unitat. El ciment de calcita de tipus 2 pràcticament no queda registrat a la Unitat Detrítica Basal perquè la calcita de tipus 1 reomplí tota la porositat existent, mentre que a les fractures de la Unitat Detrítica Basal no fou així i es registraren ambdós ciments. Tanmateix, en alguna mostra de gres de la Unitat Detrítica Basal s'ha observat com la calcita de tipus 2 reomplia la porositat residual (Taula 3.8). Per tant la geoquímica dels ciments de calcita dels gresos i de les fractures que les afecten és perfectament correlacionable indicant que els medis geoquímics que han actuat en els uns i en els altres són els mateixos. A més també indica que els fluids que van circular canalitzats per les fractures també ho van fer de manera general a través de l'espai intergranular del sediment encaixant.

3.5.4. Model qualitatiu de circulació de fluids

Pel que s'ha vist en aquests darrers apartats, l'emplaçament d'un sistema de ventalls al·luvials a la conca del Vallès-Penedès comportà una forta entrada de fluids meteòrics, aquest fet condicionà la diagènesi primerenca dels sediments que la reomplen. El principal control en el quimisme dels fluids que circulaven per aquesta conca i dels minerals autigènics resultants és l'ambient sedimentari. Tot i que el principal mineral autigènic és la calcita, s'han observat diferències en el contingut isotòpic i en els elements traça del ciment de calcita a cada unitat (Taula 3.8). Un dels principals índex del quimisme de la calcita és la relació Mn vs. Fe, afavorida per la disponibilitat d'aquests dos elements en els mateixos *red beds* del Burdigalià del Vallès.

Així, durant la sedimentació de la Unitat Detrítica Basal i del Complex Detrític-Carbonatat (Fig. 3.36.A) els ventalls al·luvials estaven poc desenvolupats i es passava ràpidament de fàcies al·luvials proximals a fàcies al·luvials distals i lacustres. A la part proximal dels ventalls (Unitat Detrítica Basal) hi havia una important entrada de fluids meteòrics superficials amb un fort caràcter oxidant (fluid 1) els quals precipitaren una calcita pobra en soluts (calcita 1) (Fig. 3.36.A). A la part distal dels ventalls (Complex Detrític-Carbonatat) els fluids arribaven majoritàriament per escorrentia superficial i s'estancaven en llacs, en aquest ambient els fluids meteòrics originals prenen un caràcter reductor (fluid 3) i precipitaven una calcita rica en Fe (calcita 3) (Fig. 3.36.A).

En canvi, els ventalls al·luvials de la Unitat Detrítica Superior estaven ben desenvolupats i, tot i que actualment només afloren les parts mitges-distals d'aquests sistemes, cal suposar que també tenien una part proximal i una part distal (Fig. 3.36.B). En aquests sistemes, hi havia una forta infiltració de fluids meteòrics superficials i oxidants a través de les parts proximals, aquests fluids formaven sistemes d'aigües freàtiques que, en arribar a les parts mitges-distals prenen un caràcter de transició òxic-anòxic (fluid 2) i precipitaven una calcita rica en Mn (calcita 2) (Fig. 3.36.B).

Amb la diagènesi observada al Burdigalià del Vallès es pot realitzar un model ideal de diagènesi d'un ventall al·luvial on les fàcies al·luvials proximals serien equiparables a la Unitat Detrítica Basal, les fàcies al·luvials mitges-distals correspondrien a la Unitat Detrítica Superior i, finalment, les fàcies al·luvials distals i lacustres serien el Complex Detrític-Carbonatat (Fig. 3.37).

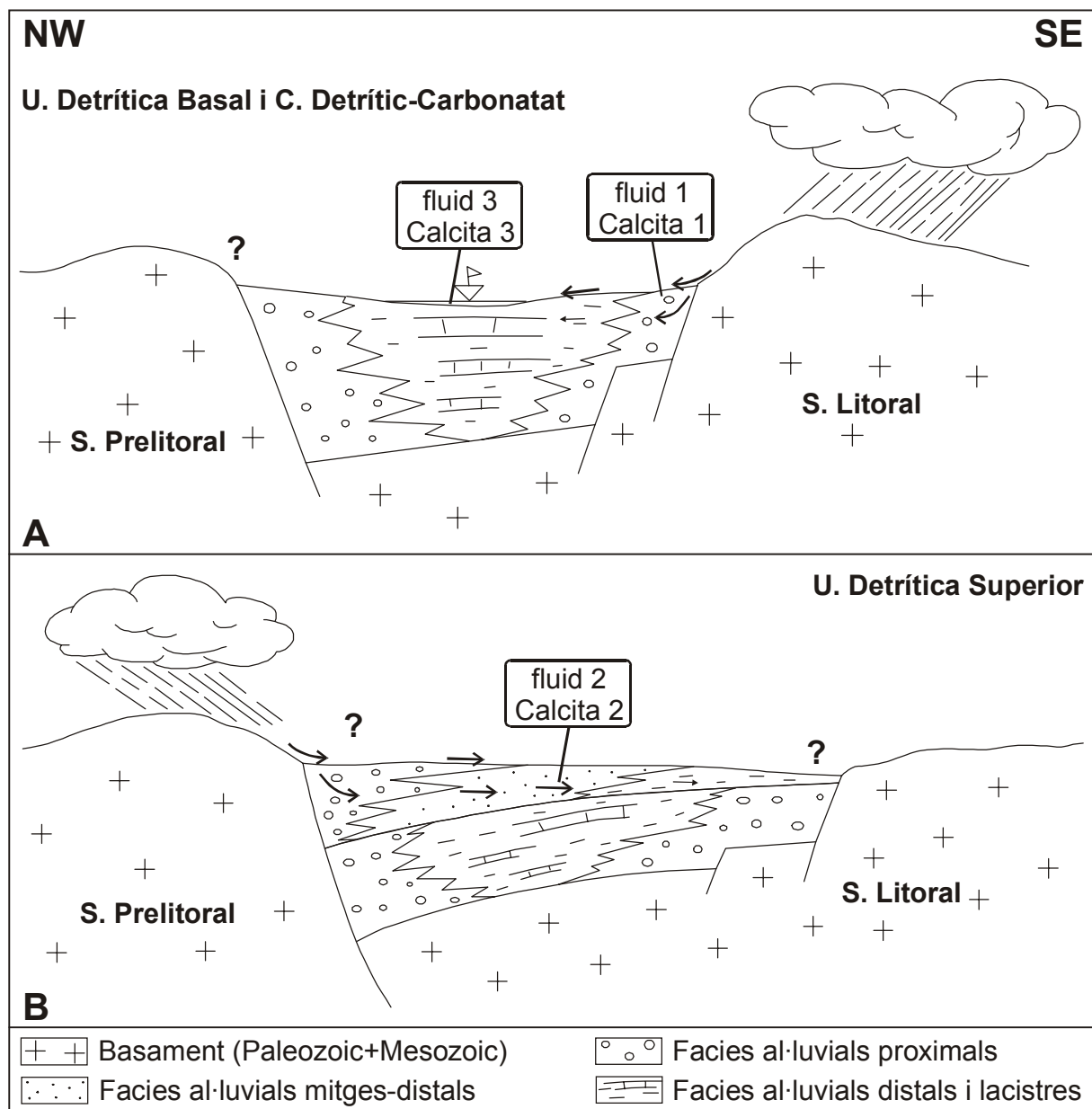


Figura 3.36.- Esquema de la circulació de fluids que cimentaren la Unitat Detrítica Basal i el Complex Detrític-Carbonatat (A) i a la Unitat Detrítica Superior (B).

A la part més proximal dels ventalls (=Unitat Detrítica Basal) hi ha la principal entrada de fluids meteòrics procedents dels relleus adjacents. Aquests fluids, amb un baix temps de residència en el sediment, tenen un marcat caràcter oxidant i superficial i això es tradueix en una absència d'estructures de remobilització d'òxids de Fe i Mn i en la precipitació de calcita pobra en elements traça i isotòpicament lleugera (calcita 1; Fig. 3.37). Els valors en $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ són típics de fluids meteòrics.

A la part mitja-distal dels ventalls (=Unitat Detrítica Superior) els fluids meteòrics ja tenen un major temps de residència en el sediment i s'organitzen, a més profunditat, en relació a mantells freàtics. Aquests fluids han perdut part del seu poder oxidant i es comencen a observar estructures de segregació d'òxids de Fe o Mn en els *red beds* (decoloracions a la base i sostre d'alguns estrats i en els dics de sorra), probablement promogudes per la reducció local de matèria orgànica. La calcita que precipita en aquest ambient geoquímic és rica en Mn, pobra en

la resta d'elements traça i isotòpicament lleugera, amb un descens en els valors de $\delta^{18}\text{O}$ (calcita 2; Fig. 3.37). L'augment en Mn és degut al caràcter més reductor de l'ambient geoquímic i el descens en $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ s'atribueix essencialment a tres factors: un major temps de residència del fluid a la roca encaixant, una procedència del fluid de zones topogràficament més elevada i un possible canvi climàtic cap a condicions més càlides i humides.

A la part distal dels ventalls (=Complex Detrític-Carbonatat) s'estableixen llacs efímers de naturalesa evaporítica (Anadón i Cabrera, 1986) on circulen fluids superficials amb un fort caràcter reductor promogut per l'acció de la matèria orgànica. Hi ha una forta abundància d'estructures de segregació d'òxids de Fe i Mn (sòls hidromòrfics i decoloracions irregulars) i la calcita que en resulta conté importants quantitats de Fe i, en menor grau, Mn i també presenta un augment en el contingut en Mg i Sr respecte als altres tipus de calcita.

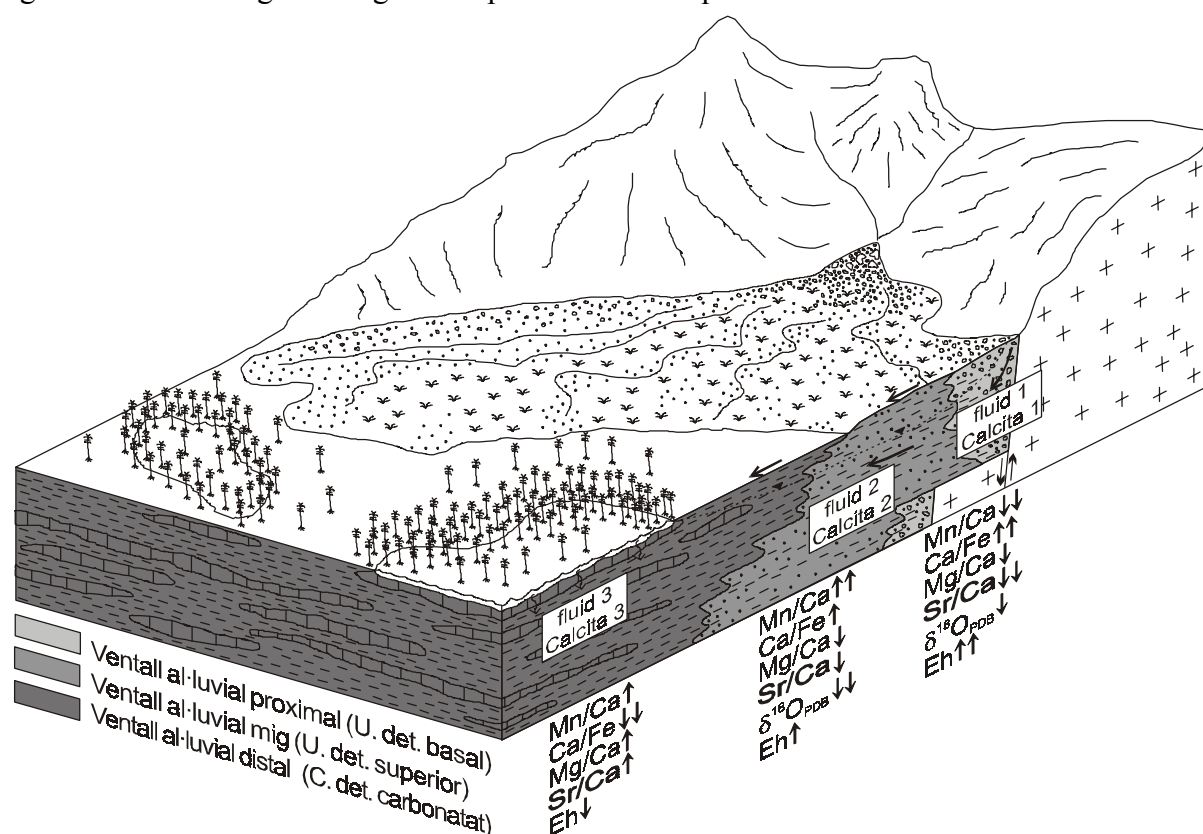


Figura 3.37. - Esquema ideal de la dinàmica de fluids durant la diagenèsi primerenca en un ventall al·luvial. La part més proximal del ventall representa la Unitat Detrítica Basal on circulen fluids oxidants (fluid 1). A continuació, a la zona mitja-distal del ventall circulen fluids a més profunditat i temperatura i una mica més reduïts (fluid 2). Finalment, a la part més distal del ventall, en ambients lacustres, dominen fluids de caràcter fortament reductor i superficial.

Segons aquest model la cimentació per calcita del Burdigalià és primerenca, fet que n'inhibeix la compactació, i esdevingué durant el mateix Burdigalià, aquest fet concorda amb les observacions estructurals realitzades per Travé i Calvet (2001) a les fractures cimentades per calcita en aquesta àrea. Pel que fa als ciments de calcita del Languità marí, la geoquímica d'elements traça indica que el fluid cimentant era d'origen meteòric i s'ha interpretat que la seva precipitació esdevingué durant el Serraval·lià. En aquest període hi hagué una forta sedimentació de ventalls al·luvials al nord de la conca, els quals facilitaren l'entrada de nous fluids meteòrics a la conca. Aquests fluids, en arribar als materials languians (situats a la part central de la conca i a una certa profunditat) prengueren un caràcter reductor i remobilitzaren tots els òxids de la roca, conferint-li el seu color ocre característic i precipitant una calcita rica en Fe i Mn.