

Fig. 2.- Contenido en MgCO<sub>3</sub> frente a FeCO<sub>3</sub> para las fases cementantes distinguidas. Destaca el bajo contenido en Fe y Mg del cemento de calcita C2, respecto al cemento de calcita C1.

Fig 2.- Plot of MgCO<sub>3</sub> versus FeCO<sub>3</sub> content of carbonate phases. Note the lowest Fe and Mg content of C2 calcite cement.

de los sedimentos en las cuencas de antepaís. La existencia de zonas de fallas y cabalgamientos conectados a lo largo de grandes distancias implican un drenaje de fluidos desde las partes más internas del cinturón de cabalgamientos hacia las partes más externas (Travé *et al.*, 1997).

La presencia de indicios de petróleo asociados a fracturas cementadas por calcita, en la parte superior de la Formación Armàncies, proporciona un excelente marco para la caracterización de los tipos de fluidos implicados y el entendimiento de su origen y evolución. En este trabajo se estudia la relación entre los fluidos que precipitaron los cementos de calcita y la presencia de hidrocarburos líquidos.

### Marco geológico

El Pirineo presenta una deformación tectónica intensa como consecuencia de la colisión entre la placa Ibérica y la placa Europea. El sector Suroriental de los Pirineos tiene una estructura formada por una serie de cabalgamientos, apilados y vergentes hacia el Sur, que incluyen materiales de la cobertera sedimentaria y del basamento (Martínez *et al.*, 1997). Se pueden diferenciar dos sistemas de cabalgamientos: i) las unidades superiores constituidas por materiales del Mesozoico con un nivel de despegue situado en el Keuper, y ii) las unidades inferiores constituidas por materiales del basamento y sedimentos del Eoceno. Los materiales estudiados forman parte del manto del Cadí (Fig. 1), principal estructura cabalgante de las unidades inferiores, que está constituida por una potente serie del

Paleoceno y Eoceno inferior-medio discordante sobre el basamento (Martínez *et al.*, 1997). Los sedimentos del manto del Cadí (alóctono) y de la Cuenca del Ebro (autóctono) se pueden dividir en cuatro ciclos transgresivos/regresivos (Vergés *et al.*, 1998). El incremento de batimetría de la cuenca está representado por la deposición de facies de talud formadas por carbonatos, margas y arcillas con un espesor de hasta 700 m, correspondientes a la Formación Armàncies (Cuisiense). Esta formación aflora a lo largo de más de 100 km, desde las proximidades de Figueres al Este, hasta más allá de Bagá al Oeste. La parte inferior de esta formación (~220 m de espesor) está caracterizada por la existencia de un importante evento anóxico, que induce la sedimentación y preservación de materia orgánica (Permanyer *et al.*, 1988; Permanyer, 2004). En el sector Oeste, la parte superior de la formación se caracteriza por ser una ritmita carbonatada que pasa a techo a facies turbidíficas. Hacia el Este, por el contrario, la parte superior de la Formación Armàncies está formada por facies carbonatadas de plataforma (Martínez *et al.*, 1997; Vergés *et al.*, 1998). En el área de estudio, estos materiales presentan numerosos indicios de petróleo asociados a fracturas y a porosidad vacuolar.

### Metodología

Se han recogido un total de 25 muestras de calizas con fracturas rellenas por cementos de calcita e indicios de petróleo. Las muestras pertenecen a tres canteras del área de Terrades donde afloran las facies de pla-

taforma carbonatada. Se realizaron láminas delgadas doblemente pulidas para su estudio mediante microscopía convencional de luz transmitida y cátodoluminiscencia (12-16 kV de voltaje, una intensidad de 300-350 mA y 0.2-0.1 Torr de presión de vacío). La composición química de los cementos de calcita fue determinada mediante análisis puntuales de microsonda electrónica (20 kV de voltaje, una intensidad de corriente de 15 nA y 10 mm de diámetro del haz de electrones). El análisis de inclusiones fluidas fue llevado a cabo en tres muestras representativas. La composición isotópica de oxígeno (O) y carbono (C) fue analizada en 13 muestras de calcita extraída de la roca usando un microanalizador acoplado a un microscopio binocular. El procedimiento analítico seguido está descrito por Al-Aasm *et al.* (1990). Los resultados isotópicos de C y O están referidos al estándar Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB) y la precisión para ambos es mayor de 0.05 ‰. En siete muestras el petróleo líquido fue recuperado usando diclorometano. La fracción de hidrocarburos saturados C<sub>15</sub><sup>+</sup> fue analizada por cromatografía de gases y cromatografía de gases-espectrometría de masas.

### Cemento de calcita en fracturas

#### Estructuras tectónicas estudiadas

La parte superior de la Formación Armàncies está afectada por un sistema de fracturas rellenas por cementos de calcita. Las relaciones de corte entre las diversas fracturas son complejas y no ha sido posible distinguir distintas generaciones. Sin embargo, las fracturas principales tienen una dirección N-NE, un buzamiento de 55° a 72°, un espesor de hasta 1 cm y una longitud de varios metros. En menor proporción aparecen otras estructuras también rellenas por cementos de calcita, tales como pequeñas fracturas (de espesor milimétrico), venas de tipo «écheleon» y porosidad vacuolar.

#### Petrología y geoquímica

Las facies de plataforma carbonatada de la Formación Armàncies están formadas por *wackestones* de foraminíferos, principalmente miliólidos. La micrita (roca caja de las fracturas estudiadas) muestra luminescencia de color rojo oscuro y tiene una composición química media de: (Ca<sub>0.980</sub>Mg<sub>0.010</sub>Fe<sub>0.001</sub>Mn<sub>0</sub>Sr<sub>0</sub>)(CO<sub>3</sub>) (n=3) (Fig. 2). Los valores de δ<sup>18</sup>O de la roca caja varían entre -4.4‰ y -3.8‰, mientras que los valores de δ<sup>13</sup>C varían entre -1.1‰ y -0.4‰ (Fig. 3). La porosidad asociada a las cavidades de los fósiles está completamente cementada por cristales limpios de calcita con textura en mosaico «drusy» (Ca<sub>0.977</sub>Mg<sub>0.020</sub>Fe<sub>0</sub>Mn<sub>0.001</sub>Sr<sub>0.002</sub>)(CO<sub>3</sub>) (n=5), y

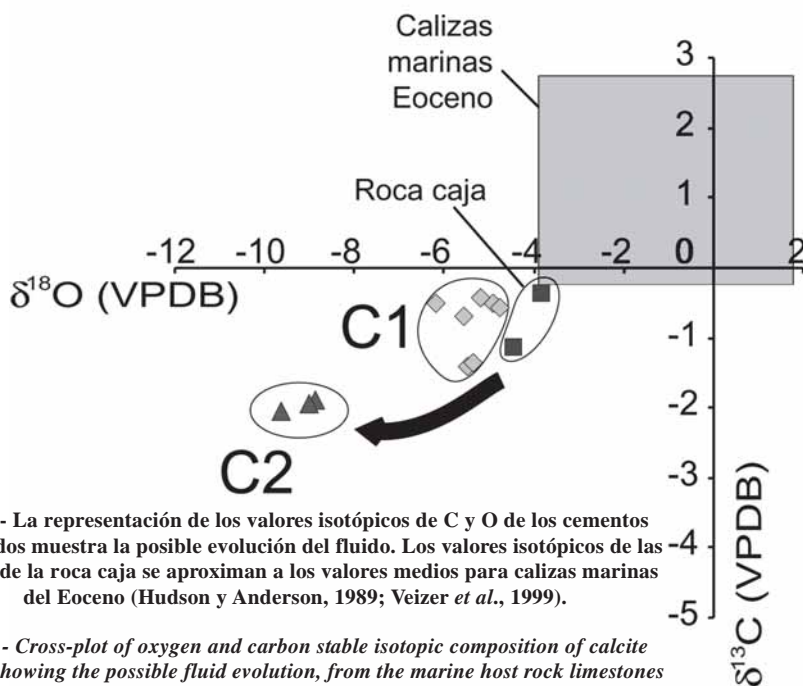


Fig. 3.- La representación de los valores isotópicos de C y O de los cementos estudiados muestra la posible evolución del fluido. Los valores isotópicos de las calizas de la roca caja se aproximan a los valores medios para calizas marinas del Eoceno (Hudson y Anderson, 1989; Veizer et al., 1999).

Fig. 3.- Cross-plot of oxygen and carbon stable isotopic composition of calcite phases showing the possible fluid evolution, from the marine host rock limestones to calcite cement filling fractures. \*Range for the Eocene marine limestones (Hudson and Anderson, 1989; Veizer et al., 1999).

muestran una luminiscencia rojo oscura, en ocasiones brillante.

Se han diferenciado dos generaciones de cemento de calcita rellenando fracturas (Fig. 4). El primer cemento de calcita (C1) aparece en contacto con el borde de las fracturas y presenta cristales alargados con morfología en empalizada. La composición química media del cemento C1 es: (Ca<sub>0.980</sub>Mg<sub>0.012</sub>Fe<sub>0.006</sub>Mn<sub>0.001</sub>Sr<sub>0.001</sub>) (CO<sub>3</sub>) (n=18) (Fig. 2). Los cristales de este cemento muestran una luminiscencia roja con puntos brillantes dispersos, presentando valores isotópicos de δ<sup>18</sup>O desde -6.2‰ a -4.8‰ y de δ<sup>13</sup>C entre -1.4‰ y -0.4‰ (Fig. 3). La característica más típica del cemento C1 es la abundancia de planos de maclas e inclusiones que, microscópicamente, le confieren un aspecto anubarrado o sucio. En muestra de mano presenta colores grisáceos.

El segundo tipo de cemento de calcita C2 aparece en el centro de las fracturas, postdatando al cemento C1. El cemento C2 presenta grandes cristales equidimensionales de tipo «blocky», con un tamaño de hasta 500 μm, que en ocasiones muestran planos de macla (Fig. 4). Su composición química media es de: (Ca<sub>0.994</sub>Mg<sub>0.003</sub>Fe<sub>0.001</sub>Mn<sub>0</sub>Sr<sub>0.001</sub>) (CO<sub>3</sub>) (n=11) (Fig. 2). El valor de δ<sup>18</sup>O varía entre -9.6‰ y -8.9‰ y el de δ<sup>13</sup>C entre -2‰ y -1.9‰ (Fig. 3). A diferencia de C1, el cemento C2 es limpio y transparente al microscopio y de color blanco en afloramiento. Este cemento muestra una luminiscencia rojo-marrón oscura en el centro de los cristales, alternado hacia el borde con bandas amarillas brillantes. El cemento C2

no ocluye completamente las fracturas y la porosidad restante está ocupada por hidrocarburos líquidos.

*Petrografía y microtermometría de inclusiones fluidas*

Se han reconocido dos tipos de inclusiones fluidas asociadas a la segunda generación de cemento de calcita (C2): i) inclusiones ricas en hidrocarburos, y ii) inclusiones acuosas.

Las inclusiones ricas en hidrocarburos (15 inclusiones estudiadas) aparecen de manera aislada o en grupos de 2 individuos. Presentan tamaños entre 30 y 70 μm, morfologías subidiomorfas con caras rectas y en ocasiones cristales negativos. La temperatura eutéctica no ha podido ser estimada con exactitud, pero se han reconocido procesos de fusión a bajas temperaturas < -40°C. No se han observado procesos de fusión del último cristal de hielo por lo que no ha sido posible estimar la salinidad de las inclusiones. La existencia de rangos amplios de porcentaje de fase vapor (15-40%) junto con temperaturas de

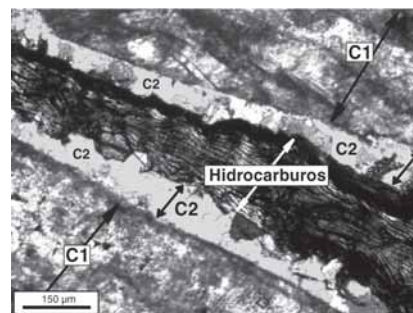


Fig. 4.- Aspecto al microscopio óptico de luz transmitida, con nícoles cruzados, de las dos generaciones de cemento de calcita y de los hidrocarburos asociados a las fracturas.

Fig. 4.- Optical photomicrographs of the two generations of fracture-fill calcite cement and the oil.

homogeneización entre 120° y 190°C parece indicar la existencia de procesos de rotura y modificación de estas inclusiones por eventos posteriores a su formación. Sin embargo, existe una población de inclusiones (en total 7) con una fase vapor de 20-25%, y temperaturas de homogeneización entre 120° y 145°C (moda=120°C) que pueden considerarse como de origen primario (Fig. 5).

Las inclusiones acuosas (19 inclusiones estudiadas) no presentan criterios suficientes como para asignarles un carácter primario. Se presentan en poblaciones de varias inclusiones, con tamaños generalmente menores que las ricas en hidrocarburos (<30 μm), y con morfologías desde irregulares a triangulares (caras de cristales negativos). Muestran unos valores eutécticos (~ -50°C) claramente por debajo de los característicos del sistema H<sub>2</sub>O-NaCl (~ -21,2°C), lo que denota la presencia de otras sales que rebajan esta temperatura eutéctica, como por ejemplo CaCl<sub>2</sub> (-52°C). No ha sido posible observar la fusión del último cristal de hielo y, ocasionalmente, se han observado movimientos bruscos de la fase vapor a temperaturas entre -1° y 0°C, lo que indicaría una salinidad muy baja (<1,5% peso eq. NaCl). Las inclusiones acuosas muestran un bajo contenido en fase vapor (<10%) y las temperaturas de homogeneización (temperaturas mínimas de

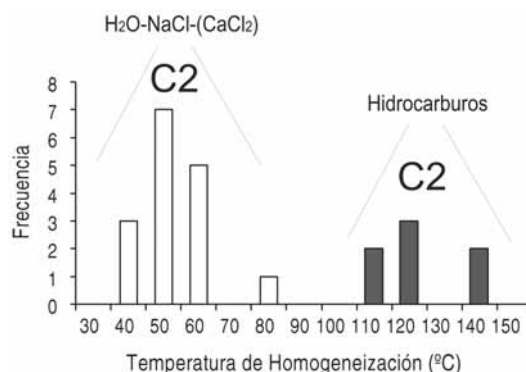


Fig. 5.- Histograma de las temperaturas de homogeneización de las inclusiones fluidas de la segunda generación de cemento de calcita (C2).

Fig. 5.- Histogram of homogenisation temperatures of the second calcite cement stage (C2) fluid inclusions.

atrapamiento) son sensiblemente menores que las de las inclusiones ricas en hidrocarburos, distribuyéndose en un estrecho rango entre 50° y 65°C (moda=50°C). Todo ello parece sugerir un origen secundario para estas inclusiones (Fig. 5).

### Composición de los indicios de petróleo

El petróleo presente en las fracturas y en la porosidad vacuolar se caracteriza por un predominio de n-alcenos en el rango nC17 a nC30, con relaciones pristano/fitano <1. Frecuentemente se observa una dominancia de los n-alcenos pares sobre impares, en el rango de nC22 a nC30, que puede atribuirse al carácter carbonático y reductor del ambiente sedimentario de la roca fuente y a una probable influencia de la roca caja (Permanyer, 2004). El grado de isomerización de los esteranos regulares se ha utilizado en el cálculo de la reflectancia equivalente de la vitrinita, de acuerdo con Bein y Sofer (1987). La reflectancia equivalente varía entre 0.73 y 0.82%, con una media de 0.77% (n=7). La temperatura estimada obtenida a partir de calibraciones empíricas (Barker y Pawlewicz, 1994) para el valor medio de la reflectancia equivalente de la vitrinita es de 115°C.

### Discusión

Dos tipos de fluidos migraron a través de las fracturas de la Formación Armàncies. El primer fluido precipitó el cemento de calcita C1 a partir de aguas meteóricas en condiciones reductoras, como sugieren los contenidos relativamente altos de Fe y Mg. En una segunda etapa, precipitó otro cemento de calcita (C2) a partir de un fluido con contenidos relativamente más bajos de Fe y Mg, en condiciones relativamente menos reductoras. El cemento C2 presenta un mayor empobrecimiento en  $\delta^{18}\text{O}$  que el cemento C1, plausible con una mayor temperatura del fluido (Emery, 1987) y probablemente relacionada con un origen o circulación más profunda de este segundo fluido cementante. Los valores de  $\delta^{13}\text{C}$  para ambos cementos sugieren una influencia de carbono derivado de la materia orgánica.

La abundancia de planos de macla en la primera generación de cemento de calcita C1 sugiere una deformación intracrystalina (Burkhard, 1993). Esta fase de cemento probablemente precipitó a partir de fluidos expulsados desde las láminas de cabalgamiento hacia la cuenca de antepaís, como consecuencia de la carga tectónica durante la orogenia Alpina (cf. Buschkuehle y Machel, 2002). La migración de fluidos a través de cabalgamientos en el cinturón de pliegues y

cabalgamientos sur-pirenaicos se considera que ha sido multiepisódica (Travé *et al.*, 2000). Por el contrario, la escasa presencia de planos de macla en la segunda generación de cemento (C2) podría estar relacionada con una etapa tectónica posterior.

La presencia de inclusiones fluidas ricas en hidrocarburos en el cemento de calcita C2 supone una evidencia del movimiento de hidrocarburos a través de las fracturas de la Formación Armàncies. Además, las temperaturas de homogeneización de estas inclusiones fluidas ricas en hidrocarburos son comparables con las temperaturas deducidas del grado de isomerización de los esteranos. Todo ello sugiere que la migración de hidrocarburos y la precipitación de la última fase cementante fueron sincrónicas (cf., Sellwood *et al.*, 1989; Munz *et al.*, 1999) y que la migración de hidrocarburos continuó produciéndose después de la precipitación de cemento de calcita, ocupando la porosidad restante.

### Conclusiones

Las fracturas de la Formación Armàncies en el área de Terrades fueron cementadas por calcita en dos etapas. El primer cemento de calcita precipitó a partir de un fluido en condiciones reductoras, durante una etapa de deformación intracrystalina. El segundo cemento de calcita precipitó a partir de un fluido menos reductor que el anterior, a mayor temperatura y con una menor deformación de los cristales. Además, este segundo cemento atrapó inclusiones fluidas de petróleo, lo cual evidencia el movimiento de hidrocarburos a través de las fracturas y sugiere un origen coetáneo con este cemento. La coincidencia entre las temperaturas de las inclusiones fluidas de hidrocarburos y las obtenidas para los hidrocarburos libres presentes en fracturas sugiere la existencia de una única fase de expulsión de hidrocarburos desde la roca madre, plausible con un único pulso migratorio.

### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el DURSI de la Generalitat de Catalunya (2005SGR00890 «Grup de Geologia Sedimentaria»), el proyecto BTE2003-06915 y el Programa «Juan de la Cierva» del Ministerio de Educación y Ciencia. Los autores agradecen a M. Sibila su colaboración en los análisis de geoquímica orgánica.

### Referencias

Al-Aasm, I.S., Taylor, B.E. y South, B. (1990). *Chemical Geology*, 80, 119-

125.  
Barker, C.E. y Pawlewicz, M.J. (1994). En: *Vitrinite Reflectance as a maturity parameter. Applications and limitations* (P.K. Mukhopadhyay, y W.G. Dow, Eds.). American Chemical Society Symposium Series, 570, 216-229.  
Bein, A. y Sofer, Z. (1987). *American Association Petroleum Geologists Bulletin*, 71, 65-75.  
Burkhard, M. (1993). *Journal of Structural Geology*, 15, 351-368.  
Buschkuehle, B.E. y Machel, H.G. (2002). *Journal of Marine and Petroleum Geology*, 19, 219-227.  
Dewaele, S., Muchez, P.H. y Banks, D.A. (2004). *Geofluids*, 4, 341-356.  
Emery, D. (1987). En: *Diagenesis of Sedimentary Sequences* (J.D. Marshall, Ed.). Geological Society of London, Special Publication, 36, 201-217.  
Hudson, J.D. y Anderson, T.F. (1989). *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, 80, 183-192.  
Martínez, A., Rivero, L. y Casas, A. (1997). *Tectonophysics*, 282, 303-329.  
Munz, I.A., Johansen, H., Holm, K. y Lachapagne, J.-C. (1999). *Journal of Marine and Petroleum Geology*, 16, 633-651.  
Moore, J.C. y Vrolijk, P. (1992). *Review of Geophysics*, 30, 113-135.  
Permanyer, A., Vallés, D. y Dorronsoro, C. (1988). *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 72, 1019.  
Permanyer, A. (2004). *Geo-Temas*, 6, 301-304.  
Qing, H. y Mountjoy, E. (1992). *Geology*, 20, 903-906.  
Sellwood, B.W., Shepherd, T.J., Evans, M.R. y James, B. (1989). *Sedimentary Geology*, 61, 223-237.  
Travé, A., Labaume, P., Calvet, F. y Soler, A. (1997). *Tectonophysics*, 282, 375-398.  
Travé, A., Calvet, F., Sans, M., Vergés, J. y Thirwall, M. (2000). *Tectonophysics*, 321, 73-102.  
Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G.A.F., Diener, A., Ebner, S., Godderis, Y., Jasper, T., Korte, C., Pawellek, F., Podlaha, O.G. y Strauss, H. (1999). *Chemical Geology*, 161, 59-88.  
Vergés, J. y Martínez, A. (1988). *Acta Geológica Hispánica*, 23, 95-106.  
Vergés, J., Marzo, M., Santaularia, T., Serra-Kiel, J., Burbank, D.W., Muñoz, J.A. y Giménez-Montsant, J. (1998). En: *Cenozoic foreland basins of western Europe* (A. Mascle, C. Puigdefàbregas, H.P. Luterbacher y M. Fernández, Eds.). Geological Society of London, Special Publication, 134, 107-134.