

## MODELIZACION GENETICA DE NODULOS SILICEOS: APLICACION AL DEVONICO DE TABUENCA (CORDILLERA IBERICA, ESPAÑA). I: CARACTERIZACION MORFOLOGICA Y COMPOSICIONAL

F. J. Torrijo Echarri\*, \*\*, J. Mandado Collado\*\* y M. E. Bona Artazos\*\*\*

### RESUMEN

Se han caracterizado morfológica y composicionalmente los nódulos silíceos que aparecen en los materiales pelíticos de la Formación Hoya (Devónico superior), en las proximidades de la localidad zaragozana de Tabuena. Los nódulos se localizan entre capas de lutitas, y están compuestos por cuarzo criptocristalino, minerales arcillosos (caolinita principalmente), minerales opacos y restos fósiles.

El estudio morfológico llevado a cabo revela que estas estructuras son esferas y esferoides, de color gris y con diámetro variable entre 0,3 y 9,6 cm. Además es destacable que se presentan con la misma orientación que la estratificación. Su morfología se explica producida por la estructura isótropa del sedimento hospedante, y ello indica que estas estructuras crecieron mediante un mecanismo de difusión y un transporte relativamente corto.

La existencia de una laminación deformada alrededor de ellos mostraría que su parte central fue cementada, antes que la parte exterior, de manera pasiva mediante un mecanismo de crecimiento por relleno de porosidad.

**Palabras clave:** *nódulos silíceos, geoquímica sedimentaria, Cordillera Ibérica, modelo genético, diagénesis, Devónico, morfología de nódulos.*

### ABSTRACT

Siliceous nodules of the Devonian deposits in the «Hoya Formation» (Tabuena-Zaragoza) have been studied. The nodules are included in lutites, and contain quartz, opaque minerals and clays. The cement is cryptocrystalline quartz.

Our morphologic study reveals that these are spheres and spheroids, with a gray colour and 0.3 to 9.6 cm of diameter, and grade into the direction of stratification. This spherical morphology is the result of isotropic structure of host sediment, and it indicates a growth mechanism by diffusion and a short transport mechanism. The existence of distorted lamination indicate that its central section was cemented before its outer section, and that its growth was passive, by a mechanism of porosity-growth filling.

**Key words:** *siliceous nodules, sedimentary geochemistry, Iberian Range, genetic model, diagenesis, Devonian, morphology of nodules.*

### Introducción

Los materiales devónicos de la Formación Hoya presentan, en la zona de Tabuena, nódulos silíceos dispersos en materiales pelíticos, predominantemente limolíticos. Estos materiales han sido escasamente estudiados, ya que únicamente Gozalo (1984, 1986 y 1994), Bauluz (1997), Bauluz *et al.* (1995a, b y

2000), Gozalo *et al.* (2001), Valenzuela-Ríos *et al.* (2002) y Torrijo (2003) los han analizado en detalle. En general, los estudios sobre la zona son de ámbito regional y de cartografía geológica, como se sintetiza en Gozalo (1994) y Torrijo (1999, 2003).

Este trabajo se centra en el estudio morfológico, petrográfico, geoquímico y mineralógico de los nódulos, que aportan datos para discernir su origen

\* Departamento de Ingeniería del Terreno. ETSICCP, U.P.V. Camino de Vera, s/n, 46022 Valencia fratorec@trr.upv.es.

\*\* Área de Petrología y Geoquímica. Departamento de Geología. Universidad de Zaragoza. C/ Pedro Cerbuna, 12, 50009 Zaragoza.

\*\*\* Departamento de Geología y Geotecnia. Ibergeotecnia, S.R.L. C/ Don Jaime I, 35, 50003 Zaragoza.

y establecer un modelo genético, basado en el modelo de clasificación propuesta por Torrijo (2003) y Torrijo *et al.* (2004a, *in press*). Este modelo genético se establecerá en la segunda parte de este trabajo, en función de un buen número de factores que influyen en la génesis de estas estructuras.

## Localización geográfica y marco geológico

### Localización geográfica

La región de estudio se sitúa dentro del Sistema Ibérico, el cual comprende la Sierra de la Demanda, Cadenas Ibéricas y Cadenas Hespéricas. Por su parte, las Cadenas Ibéricas se dividen, a su vez, en Cadena Ibérica Oriental o Rama Aragonesa y Cadena Ibérica Occidental o Rama Castellana.

En concreto, la región de estudio se sitúa en la Rama Aragonesa de las Cadenas Ibéricas, en contacto con la Depresión del Ebro. Se localiza en las comarcas de Borja y Epila, concretamente en los términos municipales de Ainzón, Ambel, Borja, Epila, Fuendejalón, Mesones de Isuela, Rueda de Jalón y Tabuena.

Dentro del área de estudio, la única población existente es Tabuena; aunque también se encuentra el Santuario de Rodanas y la urbanización adjunta al mismo. La región se sitúa en las hojas de Tabuena (352), Pedrola (353) y Épila (382) del Mapa Topográfico Nacional a escala 1:50.000.

### Marco geológico

El área de estudio se sitúa dentro de materiales paleozoicos, en el límite de la Cadena Ibérica Oriental y la Depresión del Ebro; en concreto, se sitúa en la Unidad de Herrera, en su parte más nororiental y constituye, a excepción de Puig Moreno, la alineación más oriental de la misma. Dentro de esta unidad, Vilchez (1986) definió varias zonas estructurales, una de las cuales era la zona estructural de Tabuena (fig. 1).

En esta zona, los materiales terciarios cubren los últimos afloramientos mesozoicos así como parte del afloramiento paleozoico, al cual dividen en dos partes (fig. 2). Los contactos de los materiales paleozoicos con los triásicos y, ocasionalmente, jurásicos, son de tipo mecánico en su mayoría, aunque en algunos puntos están en discordancia angular.

Los afloramientos paleozoicos se encuentran separados por una fosa tectónica rellena de materiales triásicos (facies *Buntsandstein* y, puntualmente, facies *Muschelkalk*), con una potencia que puede llegar a ser de 400 m (Arribas, 1985 y 1986).

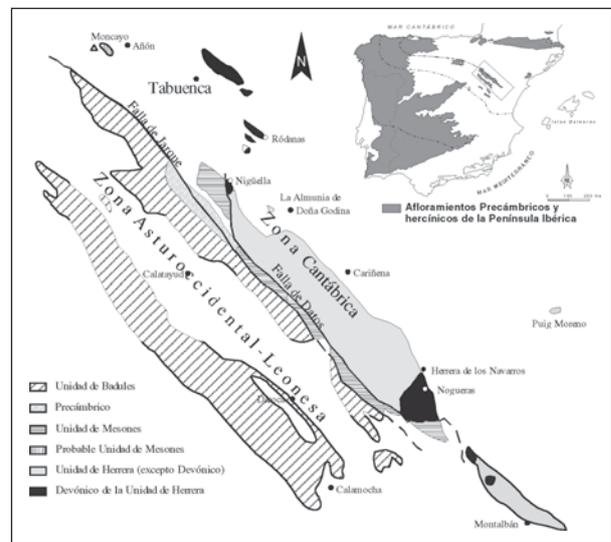


Fig. 1.—Unidades paleozoicas de las Cadenas Ibéricas, con indicación de los afloramientos devónicos (modificado de Gozalo *et al.*, 2001).

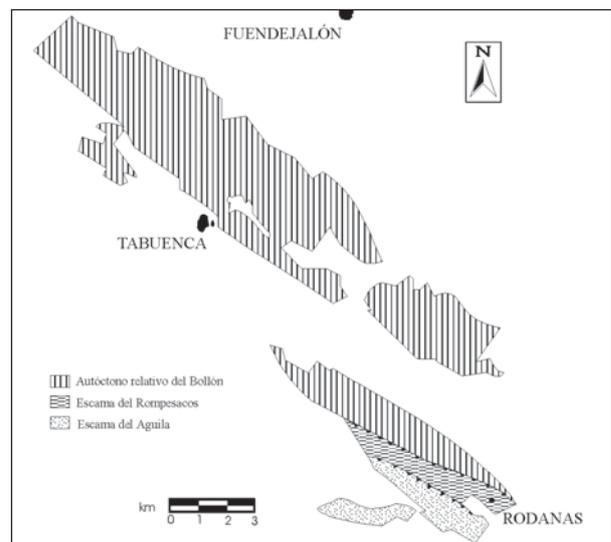


Fig. 2.—Principales afloramientos de Devónico superior en el área de Tabuena. Unidades Tectónicas reconocidas en ella: Autóctono relativo del Bollón, Escama del Rompesacos y Escama del Aguila (modificado de Gozalo, 1994).

En conjunto, esta región forma una serie de «horsts» y «semihorsts» alineados y separados por fosas rellenas de materiales triásicos (Richter, 1930; Hernández Samaniego *et al.*, 1980; Gozalo, 1994).

Los materiales sobre los que se ha centrado el estudio pertenecen al Devónico superior, el cual se puede dividir en tres bloques limitados por accidentes tectónicos (fig. 2): Autóctono Relativo del

Tabla 1.—Laboratorios donde se han llevado a cabo los análisis de las muestras recogidas en este trabajo

Laboratorio	Técnicas utilizadas	Análisis realizados
Laboratorio «Juan Tena», Universidad de Zaragoza.	Espectrometría de absorción atómica.	Ataque con FH y HClO <sub>4</sub> hasta disgregación total. Determinación elementos mayores, por absorción: Ca, Mg, Mn y Fe (no se discretiza FeO y Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ); por emisión en llama: Na y K.
	Ignición escalonada.	Ensayos de pérdida al fuego.
<i>X-Ray Assay Laboratory (XRAL)</i> .	Fluorescencia de rayos X.	Determinación elementos mayores.
Laboratorios de MYTA, en Orera.		
Facultad de Geología, Universidad Complutense de Madrid.	Difracción de rayos X mediante polvo total y mediante agregados orientados para la fracción arcillosa aislada.	Determinación mineralógica.
Laboratorios Tres Cantos, IGME.		
Laboratorio de Fotografía Microscópica, Universidad de Zaragoza.	Catodoluminencia.	
Servicio de Microscopía Electrónica, Universidad de Zaragoza.	Microscopía electrónica (MEB-ES), con EDAX. Modelo JEOL JSM 6400	Análisis micromorfológico: muestras silíceas.
Area de Petrología y Geoquímica, Universidad de Zaragoza.	Microscopía petrográfica convencional.	Estudio petrográfico.
Servicio General de Análisis de Isótopos Estables, Universidad de Salamanca.	Análisis de isótopos estables en muestra silícea.	Determinación isotópica de δO <sup>18</sup> .
Clínica veterinaria Santa Isabel.	Radiografías de rayos X.	Análisis morfológico.

Bollón, Escama del Rompesacos y Escama del Aguila.

Además de los cabalgamientos reflejados en la figura 2, el área se encuentra afectada por una serie de pliegues y una intensa fracturación. Los pliegues son de pequeño radio (con una amplitud de unos 250 m), simétricos y sus ejes tienen dirección NO-SE, aunque presentan algunas variaciones de carácter muy localizado. A su vez, las fallas se pueden agrupar en tres familias principales: ONO-ESE, NNE-SSO, y ENE-OSO.

Los materiales donde se ubican los nódulos se incluyen en la Formación Hoya (Gozalo, 1986), pertenecientes al Famenense (Devónico superior) y se sitúan dentro del Autóctono Relativo del Bollón, el cual fue considerado por Vilchez (1986) como un antepaís semiestable.

### Metodología

Se muestrearon 135 nódulos, siguiendo una metodología de desmuestra que ha consistido en la recogida de estas estructuras enteras e inalteradas, separándolas de la roca encajante de manera manual, y tomando *in situ* datos referentes a su dirección y azimut, así como la medida de la orientación de sus ejes respecto a las discontinuidades existentes en la roca.

También se recogieron muestras de la roca existente alrededor de todos ellos, tomando medidas sobre la dirección y buzamiento de las discontinuidades presentes en la misma.

Las muestras recogidas en campo fueron previamente limpiadas retirando manualmente las posibles superficies de alteración.

A continuación, para el conjunto de muestras, y siguiendo el procedimiento propuesto por Raiswell (1971), se seccionaron radialmente cada uno de los nódulos, seleccionando, de cada sección, una muestra para su trituración y posterior análisis geoquímico y otra para su estudio en lámina delgada o cualquier otro estudio morfológico y mineralógico. La trituración se realizó mediante trituradora de mandíbulas y molienda de la fracción extraída con molino de aros de acero, hasta un tamaño de grano inferior a 60 mm. Para ello se usaron los equipos del Servicio de Preparación de Rocas y Materiales Duros de los Servicios de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. Para la disgregación de las muestras se seleccionó una sistemática de extracción estándar, de acuerdo con la metodología de Brand y Veizer (1980).

El análisis químico de las muestras se realizó en varios laboratorios, debido a la diversidad de técnicas utilizadas. En la tabla 1 se reflejan los laboratorios con los que se ha colaborado, los análisis realizados en cada uno y la metodología utilizada.

Así, el análisis de cationes se efectuó por espectrometría de absorción atómica, con un equipo PERKIN-ELMER 2380, analizando por absorción el Ca, Mg, Fe (sin diferenciar FeO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y Mn, y por emisión el Na y K; y mediante fluorescencia de rayos X en el «*X-Ray Assay Laboratory (XRAL)*» en Canadá. El porcentaje de residuo insoluble se ha analizado mediante valoración gravimétrica y la determinación del contenido en carbonato se ha realizado mediante el cálculo de la pérdida el peso por ignición (Dean, 1974).

Por su parte, el estudio mineralógico se ha realizado mediante difracción de rayos X, en tres laboratorios distintos (tabla 1), de las muestras molidas hasta 63 mm. Las muestras se han estudiado también mediante microscopía óptica (modelo ZEISS JENA 30-G0060 JENAPOL) y electrónica (MEB-ES, con EDAX; modelo JEOL JSM 6400). Además, al ser las muestras estudiadas de grano fino, que aparecen por lo general carentes de estructuras, debido al reducido tamaño de las partículas y la importancia de los efectos de superficie, se han llevado a cabo radiografías convencionales, denominadas de contacto, que permiten visualizar estructuras inapreciables a simple vista sin embargo, Hamblin (1962). Para ello se utilizó una radiación continua blanca tal como proponen Wilding y Drees (1973), usando un voltaje del tubo de 8 kV con 60 mA y un tiempo de exposición de 0,5 segundos. La película que se empleó para su impresión es una *Kodak High Resolution Film, SO-343*.

Por último, también se llevaron a cabo una serie de análisis de isótopos estables (determinación de isotópica de  $dO^{18}$ ) en muestra silícea, con la ayuda del Servicio General de Análisis de Isótopos Estables de la Universidad de Salamanca.

## Caracterización de la roca encajante: Formación Hoya

### Caracteres generales

La roca encajante donde se localizan los nódulos silíceos se incluye en la denominada por Gozalo (1986, 1994) Formación Hoya (fig. 3). Esta Formación es esencialmente detrítica, con 545 m de potencia, y se distinguen en ella tres miembros, que tienen sus límites conformes entre sí. Estos miembros de mayor a menor antigüedad son los siguientes:

— *Miembro Filluelo*: está constituido por una alternancia detrítica (fig. 4), donde predominan las arenitas de grano grueso a medio, y color ocre claro y blanco, con intercalaciones de algunos niveles microconglomeráticos. Los estratos tienen un espesor de 1,0 a 3,0 m pero con poca continuidad lateral y superficies irregulares, siendo en conjunto estratodecreciente. En algunas capas se observan bases canaliformes y estratificación cruzada, así como «ripples» en algunas superficies. También se han observado medusoides lisos de gran tamaño en el techo de alguna de sus capas.

Los niveles pelíticos acompañantes, que siempre se encuentran finamente laminados, son mayoritariamente limolíticos, de color gris azulado, y normalmente tienen un espesor métrico, haciéndose más abundantes y potentes en el techo del Miembro. A partir de los cincuenta metros aparecen nódulos silíceos en todos los perfiles estudiados.

Este miembro presenta un espesor aproximado de 165 m.

— *Miembro Valdeinglés*: se caracteriza por presentar una alternancia de arenitas y lutitas, diferenciándose con el Miembro anterior, además de por el incremento del material pelítico al 50%, por el cambio de colores de la roca de blancos a verdes y marrones, producido por un mayor porcentaje de matriz en estos niveles. Su potencia alcanza los 160 m.

Las arenitas son de grano medio a grueso y de color verde o marrón oscuro, con alguna intercalación puntual de grano más grueso (de tipo microconglomerático). Los estratos tienen espesores de 0,5 a 1,5 m, con superficies irregulares, siendo en conjunto estratodecrecientes. En las superficies de algunas capas aparecen medusoides de gran tamaño con ornamentación lisa o radial, reconociéndose también los icnotaxones *Gordia?* y *Planolites*.

Los materiales pelíticos (fig. 5) son predominantemente limolitas, de color gris azulado, satinadas y finamente laminadas. Sus niveles tienen espesores métricos, aumentando tanto su presencia como la potencia de los mismos hacia el techo del Miembro. En todos los niveles donde se localizan estos materiales se han detectado abundantes nódulos silíceos de hasta 5 cm de diámetro.

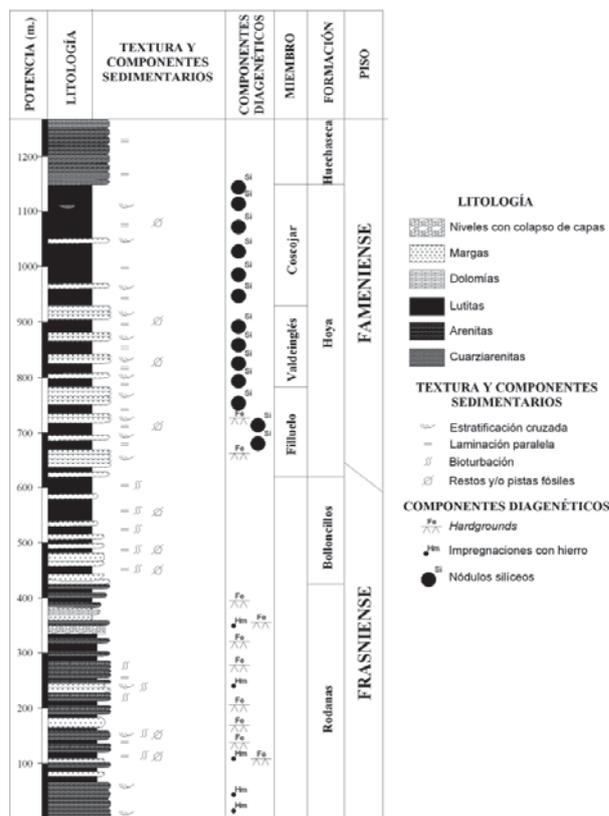


Fig. 3.—Columna del Devónico superior de Tabuena donde se ubican los nódulos estudiados. Modificada de Torrijo (2003).



Fig. 4.—Vista de campo de los materiales detríticos del Miembro Filluelo (Fm. Hoya), donde se pueden observar que los materiales areníticos se disponen en estratos de poca continuidad lateral, con bases canaliformes erosivas y techos irregulares. Intercalados entre ellos se localizan limolitas y lutitas finamente laminadas con nódulos.

— *Miembro Coscojar*: este nivel es de carácter eminentemente pelítico (fig. 6), estableciéndose el límite con el miembro anterior (Gozalo, 1984) cuando no aparece ya ningún nivel de arenita con espesores cercanos al metro. Estos materiales pelíti-



Fig. 5.—Vista de campo de los materiales pelíticos del Miembro Valdeinglés (Fm. Hoya).



Fig. 6.—Vista de campo de los materiales pelíticos del Miembro Coscojar (Fm. Hoya).



Fig. 7.—Fotografía realizada sobre varios nódulos donde se puede apreciar la laminación tan penetrativa que presentan los materiales pelíticos donde crecen.

cos, análogamente a los del miembro anterior, son mayoritariamente limolitas de color gris azulado o negro, muy satinadas y finamente laminadas. Contienen abundantes nódulos silíceos, de hasta 10 cm de diámetro, y en los niveles más altos del Miembro, aparecen estructuras nodulares (de naturaleza siderítica) con diámetros comprendidos entre 1 y 5 cm.

Dentro de estos materiales finos (pelitas) se presentan intercalaciones centimétricas de arenitas de grano fino y, esporádicamente, algún nivel decimétrico.

Presenta un espesor de 220 m.

### Caracterización mineralógica y petrográfica

Como se comenta en el punto anterior, los nódulos estudiados se localizan dentro de los materiales pelíticos de esta formación, caracterizados por ser predominantemente limolitas, de color gris azulado a negro, satinadas y finamente laminadas (fig. 7).

Estos materiales pelíticos están mayoritariamente constituidos por minerales arcillosos (filosilicatos), clastos de cuarzo y

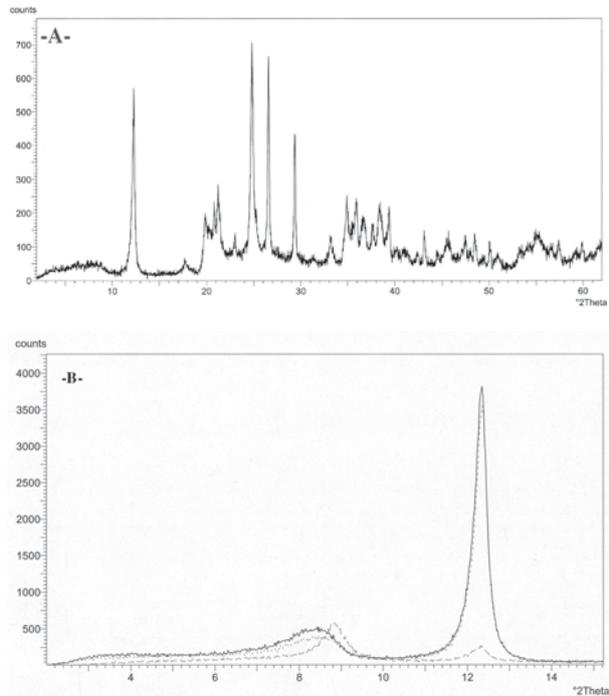


Fig. 8.—Difractogramas tipo obtenidos en las muestras de roca: A.- Roca total; B.- Minerales filosilicatados mediante agregados orientados.

minerales micáceos (moscovitas, caolinitas, e interestratificados moscovita-caolinita), todos ellos disponiéndose paralelos al plano de pizarrosidad tan marcado que presentan estos materiales. También se ha podido observar la presencia de «sombras de fósiles», asociadas posiblemente a ostrácodos.

Además, se ha confirmado, mediante difracción de rayos X sobre muestra total, agregados orientados y agregados orientados tratados (fig. 8), que estos materiales lutíticos están constituidos mayoritariamente por minerales filosilicatados (illitas y caolinitas, 85-90%), cuarzo (1-9%), y en algunas de ellas se detectan feldespatos potásicos (< 6%) y puntualmente minerales pesados y calcita (con un valor siempre inferior a 2-3%).

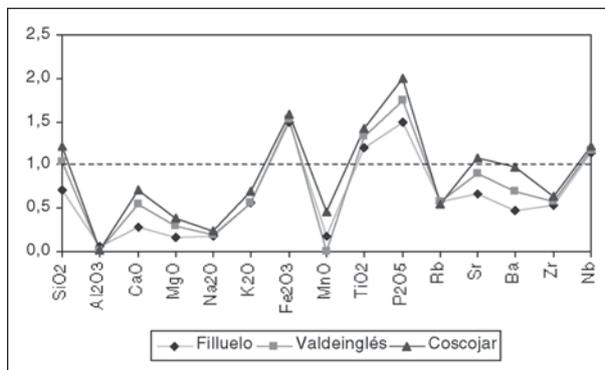


Fig. 9.—Composición media de todas las lutitas analizadas (separadas por Miembros) normalizada a las de las pizarras PAAS.

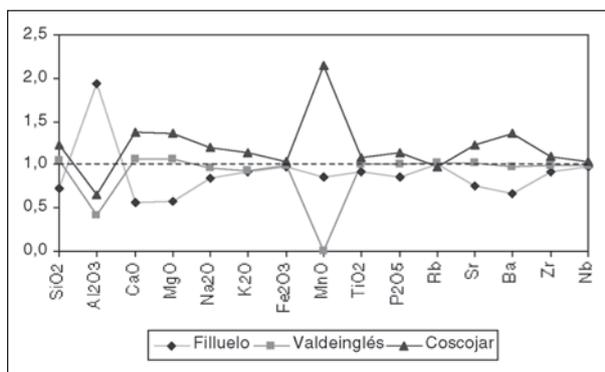


Fig. 10.—Composición media de todas las lutitas analizadas (separadas por Miembros), normalizada a la media de todas las lutitas de la Fm. Hoya.

Como puede apreciarse en los difractogramas de los minerales filosilicatados, la caolinita es la fase predominante, siendo minoritario el contenido en illita, hasta el punto de que la relación entre ellas es, aproximadamente, de 3:1.

Estas caolinitas presentan (según datos de Bauluz, 1997; Bauluz *et al.*, 1995a,b y 2000) unos valores de índices de cristalinidad (Hincley, 1963; Stoch, 1974) que indican que se trata de fases ordenadas, posiblemente heredadas del área fuente.

### Caracterización geoquímica

Como punto de partida en el estudio de estos materiales cabe comentar que los contenidos en elementos mayores son muy homogéneos entre los distintos Miembros diferenciados en la Formación Hoya, y presentan una pauta similar.

Tal y como se desprende de los análisis geoquímicos, en las muestras estudiadas, las altas correlaciones que presenta el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con el  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{TiO}_2$  indicarían que están siendo aportados fundamentalmente por los filosilicatos, mientras que las que presenta con  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  son más bajas, lo que indicaría que este último no sólo está controlado por los filosilicatos, sino que se encuentran también en otras fases minerales tales como oxihidróxidos de Fe.

Por otra parte, la composición media de las lutitas analizadas indica que presentan contenidos similares en  $\text{SiO}_2$  respecto a las

pizarras post-arcaicas australianas (PAAS), que están empobrecidas en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , y  $\text{MnO}$  y enriquecidas en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$  (fig. 9).

En el caso del  $\text{CaO}$  y el  $\text{MgO}$  no se observan correlaciones significativas con el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , lo que sugiere que deben estar en otras fases minerales.

En la figura 10, donde se representa las composiciones medias de las lutitas de cada Miembro diferenciado en la Fm. Hoya, normalizadas a la media de todas ellas, se observan variaciones en el contenido de algunos de los elementos mayores. Destaca el enriquecimiento en  $\text{MnO}$  de las lutitas del Miembro Coscojar respecto al resto (fig. 9), que, aunque parece muy elevado, en realidad el valor es 0,05%, y el valor medio 0,02%.

### Caracterización estructural y textural de los nódulos

#### Relación roca encajante-nódulo

Es interesante remarcar que todos los nódulos tienen sus ejes mayores de longitud y anchura en el plano de la estratificación, tal y como se puede apreciar en la figura 11. La disposición bidimensional de los nódulos dentro de la roca encajante parece ser aleatoria, pero los individuos coalescentes se presentan unidos según el plano de la estratificación.

La totalidad de las láminas alrededor de los nódulos está deformada y envolviéndolos, tal y como puede apreciarse tanto en los individuos simples como complejos (nódulos coalescentes). Un ejemplo de esta disposición se refleja en la figura 12.

Los nódulos se encuentran separados de forma clara de la roca encajante, aunque no se aprecia ningún elemento diferenciador entre ellos, además, en ninguno de los nódulos se observan fracturas, pero sí que se ha constatado la presencia de restos fósiles, de pequeño tamaño, muy bien conservados, sin ningún tipo de deformación, y con características de haber sufrido un proceso de reemplazamiento pseudomórfico (silicificación), tal y como se ha podido confirmar durante el análisis petrográfico realizado.

Por último, comentar que en estos cuerpos cementados (nódulos) se observa un suave bandeado, similar al que se apreciaría en una estructura bandeada del tipo «anillos de Liesegang».

### Caracterización morfológica

#### Estudio morfológico

Cuando se lleva a cabo un estudio morfológico de cualquier estructura tridimensional (sólido), las secciones transversales con relaciones de radios inferiores a 1,5:1 se consideran equidimensionales o circulares; por su parte, aquellas que presentan relaciones de radios mayores de 2,5:1 se consideran elongadas (Blatt *et al.*, 1972; Mc Bride *et al.*, 1999). Así, para



Fig. 11.—Fotografía realizada sobre varios nódulos, donde se puede apreciar que presentan sus dimensiones de longitud y anchura en el plano de estratificación.



Fig. 12.—Vista de campo de la disposición de varios nódulos muestreados, donde se puede observar que las láminas de la roca encajante se deforman alrededor de ellas, adaptándose a su morfología.

reflejar la morfología de estas estructuras se han definido tres relaciones entre las dimensiones medidas en cada una de ellas. De tal modo que la morfología viene definida por las relaciones:  $\sigma_L = A/L$ ,  $\sigma_G = G/L$  y  $\sigma_A = A/G$ . Los valores obtenidos se reflejan gráficamente en la figura 13.

Observándolos en planta (fig. 13A), la mayoría de los nódulos en el conjunto de los afloramientos muestreados son circulares (81% en total). Los datos obtenidos (fig. 13B) de las morfologías vistas en perfil (paralelas con la estratificación) indican que la mayoría de los nódulos son circulares (58% del total) o subcirculares (31% del total) también en esta dimensión, aunque aparecen individuos elongados (un 11% del total). Por último, la tercera morfología determinada (vista en perfil perpendicular a la

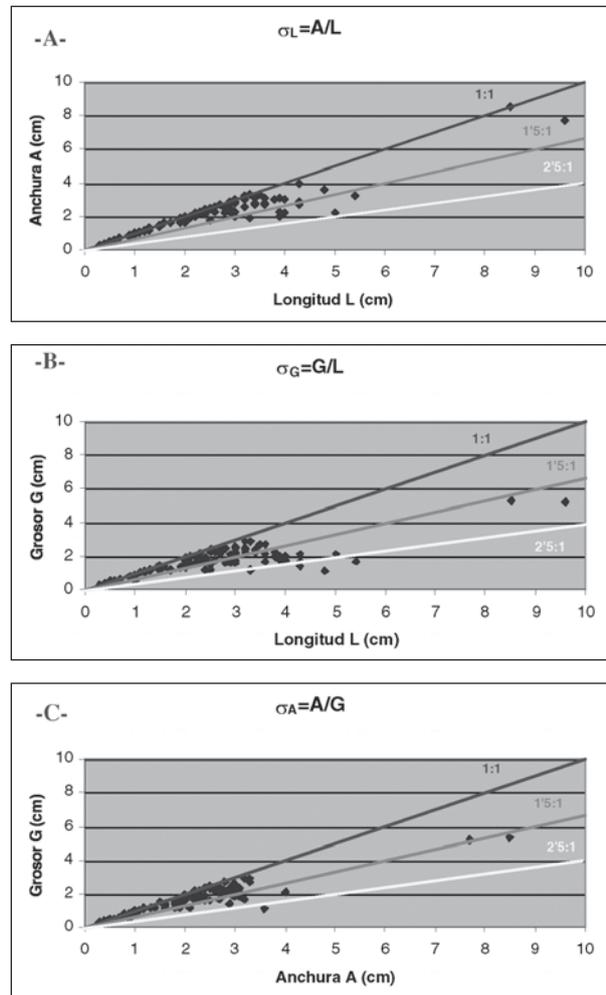


Fig. 13.—Representaciones gráficas de las relaciones existentes ( $\sigma_L$ ,  $\sigma_G$  y  $\sigma_A$ ) entre las tres dimensiones consideradas (A, anchura, L, longitud y G, grosor) en el conjunto de los nódulos individuales estudiados (n = 135).

estratificación) muestra valores análogos a la anterior, mostrando una mayoría de nódulos circulares (87% en total) y subcirculares (encontrando un máximo del 31%). Únicamente en uno de los perfiles estudiados se ha localizado un individuo con una morfología en esta dimensión de tipo esferoide, que constituye un porcentaje del total inferior a 1 (fig. 13C).

Por tanto, la mayoría de los nódulos son esferas o esferoides (fig. 14), algunos son esferoides oblatos en los que la longitud y el ancho son casi iguales, pero el grosor es inferior a la longitud ( $L = A > G$ ), y algunas son esferoides prolatos en los que la anchura y el grosor son prácticamente iguales pero inferiores a la longitud ( $L > A = G$ ). En este sentido, cabe comentar que parece existir una pauta por la cual,

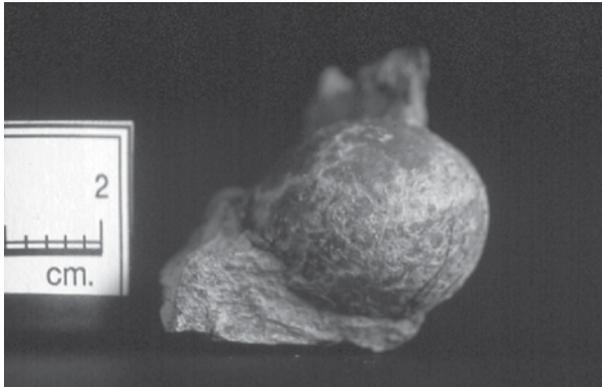


Fig. 14.—Nódulo recolectado en el perfil del Collado de la Hoya donde se puede apreciar su morfología prácticamente esférica, aunque achatada en la vertical como producto de la compactación sufrida posteriormente a su emplazamiento.

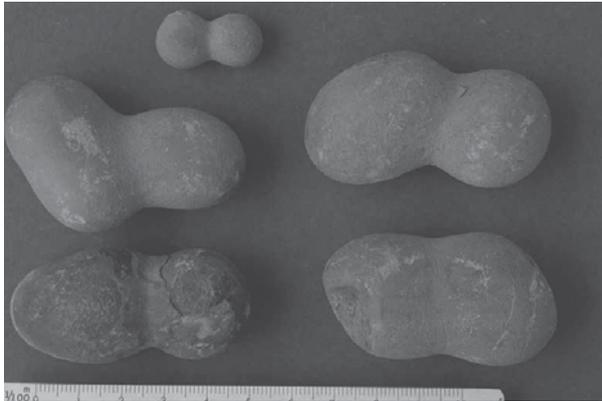


Fig. 15.—Fotografías realizadas sobre nódulos muestreados, los cuales presentan morfologías complejas.



Fig. 16.—Fotografía realizada sobre una muestra recolectada, donde se puede observar el tamaño tan pequeño que presenta (diámetro medio = 5 mm).

cuanto mayor es el individuo estudiado, más se aleja de la forma esférica, aunque este hecho puede venir inducido por la existencia de estructuras constituidas por dos o más individuos, que enmascararían el resultado final (Torrijo *et al.*, 2004b). Estos nódulos que se han formado por coalescencia de dos o más individuos se reconocen por sus formas extrañas esferoidales. Cuando un nódulo es el resultado de la coalescencia de dos individuos se genera una morfología semejante a un «cacahuete» (fig. 15).

#### Tamaño de los nódulos

Como en términos generales la morfología del conjunto de nódulos es simple (véase apartado anterior), se puede proponer la utilización de un índice de tamaño adimensional  $S$  (Goldstein, 1979; Pardo Alonso y De Renzi, 2002; Torrijo, 2003) expresado como:

$$S = \frac{1}{3}(\ln L + \ln A + \ln G)$$

siendo,  $L$ ,  $A$  y  $G$  longitud, anchura y grosor, respectivamente, es decir, las tres dimensiones del cuerpo a tratar.

Para llevar a cabo este análisis, la primera cuestión resuelta ha sido la relación existente entre las tres dimensiones principales. Para ello se ha elegido un procedimiento de regresión con un test de correlación no nulo (Pardo Alonso y De Renzi, 2002). El resto de los inconvenientes están ligados al conocimiento de la relación existente entre la geometría de las estructuras y su contenido. Se han seleccionado tablas de contingencias para intentar poner en orden y resolver posibles asociaciones significativas entre las estructuras estudiadas. Estas tablas han sido matrices de  $2 \times 2$ , usando la corrección de Yates (Everitt, 1977). Los ajustes residuales han mostrado desviaciones significativas, tanto positivas como negativas, desde la anulación de la hipótesis de independencia de variables (Everitt, 1977).

Así, hemos obtenido valores que han permitido considerar nódulos de tamaño grande a aquellos que presentan valores de  $S > 0,90$ , y nódulos pequeños a los de  $S \leq 0,90$ . Es destacable que el tamaño no influye en la morfología de los nódulos, como parecía apreciarse en la figura 13, siendo éstas dos variables independientes, y confirmándose, por tanto, que la desviación desde la forma esférica de las estructuras de mayor tamaño se debe a la coalescencia de individuos. Hay que remarcar que, si bien la mayoría de los nódulos tienen un tamaño semejante, en los niveles más altos de la Fm. Hoya (Miembro Coscojar) se han detectado ejemplares de un tamaño muy inferior al localizado en el resto de los afloramientos (fig. 16).

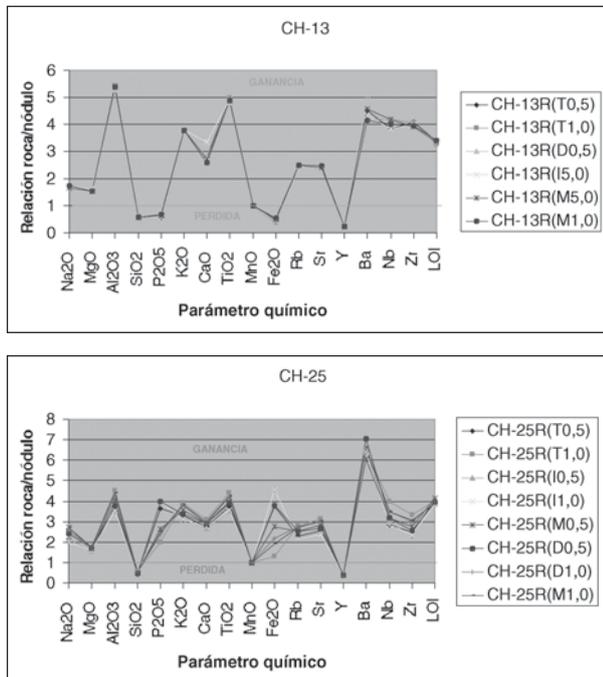


Fig. 17.—Representaciones gráficas de parte de los datos analíticos recogidos en la tabla 1, referenciados respecto a las muestras correspondientes a los nódulos CH-13 y CH-25. En ellas puede observarse la gran homogeneidad de los resultados obtenidos. Términos de las muestras equivalentes a los de la tabla 1.

**Caracterización composicional de los nódulos**

*Caracterización geoquímica*

A partir de los datos analíticos, reflejados en la tabla 2 y en la figura 17, se puede apreciar que los nódulos presentan una composición muy uniforme entre las diferentes partes de cada uno de los individuos analizados, sin que se hayan podido diferenciar pautas claras dentro de cada uno de ellos. Presentan contenidos en sílice en todos ellos en el rango del 80-90%, con bajos contenidos en el resto de elementos. Únicamente encontramos anomalías en el contenido en óxidos de hierro, que presenta una distribución y valores muy variables; este hecho se puede explicar por los procesos posteriores de removilización de hierro en todos los materiales constituyentes del Devónico superior en esta zona; aunque se ha detectado en el estudio mediante microscopía electrónica abundancia de zonas que presentan óxidos de hierro (pseudomorfizando posiblemente a minerales pirríticos) y que su mayor o menor abundancia puede dar lugar a esas anomalías detectadas.

Como confirmación de estos valores, los datos semicuantitativos obtenidos mediante microanálisis por rayos X (EDS) reflejan rangos similares, con un

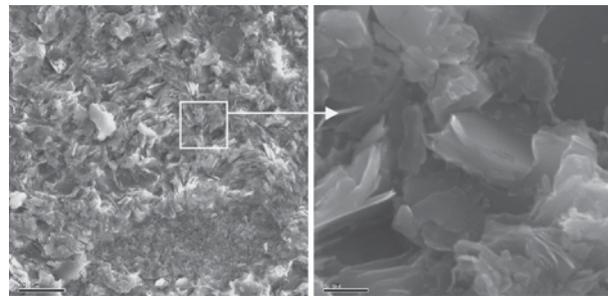


Fig. 18.—Fotomicrográficas (MEB-ES) obtenidas del interior del nódulo CH-95, donde puede observarse que el hueco existente se ha rellenado de cuarzo y que éste se encuentra rodeado de minerales arcillosos (caolinita), tal y como se visualiza en la figura aumentada de la derecha (confirmado mediante EDS).

contenido en sílice del 81-82%, y contenidos variables en hierro (3-8%) y aluminio (7-13%).

Además, hay que destacar que la relación entre los componentes de los nódulos y de las distintas partes de la roca encajante analizada es bastante homogénea, presentando pautas similares en todos los individuos estudiados. De tal modo que la roca encajante se encuentra empobrecida respecto a los nódulos en sílice e itrio y presenta mayor contenido en el resto de los elementos, principalmente en alúmina y óxido de titanio.

Los datos analíticos nos muestran la tendencia de evolución geoquímica entre las diferentes zonas de la roca encajante y los nódulos; pero debemos tener en cuenta que la porosidad inicial variable del sistema o los posibles reemplazamientos enmascaran los valores absolutos de ganancias o pérdidas del sistema. En las diferentes muestras analizadas podemos diferenciar dos tipos de componentes, los diagenéticos, que caracterizan los nódulos, y los detríticos o primarios. Independientemente del modelo genético que se considere para estas estructuras, los componentes diagenéticos ocuparán los poros del sedimento (fig. 18) y/o reemplazarán o desplazarán a los componentes móviles, debiendo permanecer constantes en volumen los componentes inmóviles como el aluminio, que formaría parte de las arcillas (por ejemplo caolinita, fig. 18).

Por tanto, puede concluirse que las dos fases responsables del desarrollo de los nódulos parecen ser ópalo (actualmente cuarzo criptocristalino), de forma mayoritaria y fundamental, y oxihidróxidos de hierro, de forma minoritaria.

*Caracterización mineralógica*

Los nódulos están constituidos prácticamente en su totalidad por cuarzo criptocristalino (fig. 18),

Tabla 2.—Datos analíticos, obtenidos mediante fluorescencia de RX y expresados como % de los parámetros químicos en forma de óxido, o de ppm en forma de elementos, analizados para muestras seleccionadas

Muestra	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LOI	Rb	Sr	Y	Ba	Nb	Zr
CH-02N	0,07	0,22	6,37	87,4	0,04	0,5	0,14	0,26	<0,01	<0,01	1,58	3,45	36	44	81	58	5	37
CH-02R	0,23	0,36	32,5	50,3	0,09	2,21	0,35	1,31	0,02	<0,01	2,14	10,5	105	141	17	275	25	130
CH-03N	0,09	0,23	6,17	89,2	0,04	0,49	0,16	0,26	<0,01	<0,01	1,2	2,2	33	51	87	61	5	37
CH-03R	0,23	0,36	32,5	50,3	0,09	2,21	0,35	1,31	0,02	<0,01	2,14	10,5	105	141	17	275	25	130
CH-11N	0,17	0,21	6,49	79,9	0,32	0,73	0,15	0,27	<0,01	<0,01	7,21	4,6	49	70	68	81	5	36
CH-11R (T0,5)	0,22	0,35	31,4	47,5	0,19	2,2	0,37	1,25	0,02	<0,01	5,35	11,4	105	143	19	270	23	120
CH-11R (T1,0)	0,22	0,34	32,5	48,7	0,11	2,27	0,37	1,25	0,02	<0,01	2,69	11,8	112	146	17	312	24	128
CH-11R (I0,5)	0,35	0,33	28,7	43,3	0,39	2,52	0,43	1,17	0,02	<0,01	9,18	13,8	117	192	21	347	23	112
CH-11R (I1,0)	0,47	0,33	25,0	37,1	0,67	2,65	0,49	1,02	0,02	<0,01	16,8	15,7	125	244	23	424	19	95
CH-11R (M0,5)	0,32	0,33	23,4	34,6	0,73	2,17	0,39	0,98	0,03	0,01	23,5	13,7	104	171	23	334	16	85
CH-11R (M1,0)	0,52	0,32	20,0	28,7	0,97	2,41	0,43	0,82	0,03	0,01	29,7	16,5	124	210	22	388	18	68
CH-11R (D0,5)	0,21	0,35	32,7	50,0	0,11	2,2	0,37	1,27	0,02	<0,01	2,37	10,6	105	146	17	271	25	127
CH-11R (D1,0)	0,19	0,34	33,0	50,3	0,09	2,11	0,37	1,29	0,02	<0,01	1,82	10,7	104	142	17	250	24	130
CH-13N	0,12	0,22	6,12	85,6	0,16	0,57	0,14	0,26	<0,01	<0,01	3,98	3,18	42	59	70	59	6	32
CH-13R (T0,5)	0,21	0,35	33,0	50,2	0,09	2,17	0,39	1,29	0,02	<0,01	1,84	10,7	103	142	17	266	23	131
CH-13R (T1,0)	0,21	0,35	33,2	50,7	0,09	2,17	0,38	1,29	0,02	<0,01	1,52	10,4	103	142	17	248	25	130
CH-13R (I5,0)	0,21	0,35	33,0	50,3	0,09	2,16	0,47	1,28	0,02	<0,01	1,68	10,5	102	143	17	255	23	128
CH-13R (M5,0)	0,2	0,34	33,0	50,1	0,1	2,15	0,38	1,26	0,02	<0,01	1,93	10,6	103	141	17	269	25	125
CH-13R (M1,0)	0,21	0,34	32,9	49,5	0,11	2,15	0,36	1,27	0,02	<0,01	2,2	10,8	105	145	17	245	24	126
CH-13R (D0,5)	0,21	0,37	32,4	49,6	0,12	2,18	0,39	1,25	0,02	<0,01	2,55	10,6	108	145	18	301	23	124
CH-22N	0,06	0,2	5,99	89,7	0,03	0,46	0,1	0,26	<0,01	<0,01	1,12	2,15	29	44	81	62	5	35
CH-22R (T0,5)	0,2	0,36	32,5	50,3	0,09	2,19	0,38	1,34	0,02	<0,01	1,92	10,7	103	133	18	286	25	134
CH-22R (T1,0)	0,2	0,36	32,5	50,0	0,09	2,17	0,37	1,34	0,02	<0,01	2,66	10,5	103	138	18	256	26	131
CH-22R (I0,5)	0,18	0,34	26,7	41,1	0,24	1,85	0,33	1,17	0,02	<0,01	17,5	10,7	82	109	22	219	18	97
CH-22R (I1,0)	0,16	0,34	25,6	39,4	0,24	1,78	0,33	1,12	0,02	<0,01	19,9	11,0	80	103	22	232	19	92
CH-22R (M0,5)	0,17	0,34	25,7	39,5	0,25	1,77	0,32	1,12	0,02	<0,01	18,5	10,8	78	100	22	235	20	95
CH-22R (D0,5)	0,2	0,36	32,4	50,3	0,09	2,2	0,37	1,35	0,02	<0,01	1,84	10,8	103	140	17	274	25	135
CH-22R (D1,0)	0,21	0,35	31,9	49,2	0,11	2,15	0,39	1,3	0,02	<0,01	3,12	10,6	100	135	18	279	23	131
CH-25N	0,07	0,21	6,66	83,5	0,08	0,53	0,12	0,29	<0,01	<0,01	5,73	2,65	33	39	59	36	6	38
CH-25R (T0,5)	0,15	0,33	25,2	38,8	0,29	1,75	0,33	1,09	0,02	<0,01	21,6	10,7	76	100	22	245	17	89
CH-25R (T1,0)	0,18	0,36	30,2	46,5	0,08	2,06	0,37	1,28	0,02	<0,01	7,35	10,7	92	122	20	244	24	120
CH-25R (I0,5)	0,15	0,33	23,5	36,4	0,32	1,67	0,32	1,02	0,02	<0,01	26,0	10,2	72	97	26	250	18	28
CH-25R (I1,0)	0,14	0,34	23,5	36,4	0,32	1,64	0,33	1,03	0,02	<0,01	26,1	10,1	71	93	22	243	17	84
CH-25R (M0,5)	0,19	0,35	26,8	41,9	0,21	1,89	0,35	1,15	0,02	<0,01	15,9	11,0	84	110	23	230	19	99
CH-25R (M1,0)	0,19	0,37	29,3	45,0	0,2	2,02	0,36	1,23	0,02	<0,01	11,0	10,3	90	118	21	252	21	110
CH-25R (D0,5)	0,17	0,36	25,0	38,8	0,32	1,79	0,35	1,13	0,02	<0,01	21,8	10,4	83	105	23	267	19	92
CH-25R (D1,0)	0,18	0,37	28,4	44,0	0,19	2,0	0,35	1,22	0,02	<0,01	12,4	10,4	91	118	21	247	21	109
CH-30N	0,07	0,21	6,01	87,8	0,07	0,45	0,11	0,24	<0,01	<0,01	3,47	2,2	31	36	59	37	5	33
CH-30R (T0,5)	0,25	0,38	30,2	46,9	0,19	2,15	0,4	1,3	0,02	<0,01	7,12	11,2	104	136	20	273	24	124
CH-30R (T1,0)	0,18	0,34	27,0	41,7	0,28	1,85	0,35	1,14	0,02	<0,01	17,4	9,95	82	107	22	218	19	98
CH-30R (M)	0,15	0,35	22,9	34,9	0,42	1,57	0,31	1,03	0,03	<0,01	28,7	10,4	70	89	22	198	16	80

Términos de las muestras: N, nódulo; R, roca, diferenciándose techo (T), muro (M), izquierda según observador (I) y derecha según observador (D); los números indican la distancia en cm de la muestra tomada al borde correspondiente del nódulo.

pero presentan, en menor proporción, minerales arcillosos (illita y caolinita principalmente, fig. 18), hematites, rutilo y apatito, tal y como puede observarse en los difractogramas obtenidos (fig. 19) y en la composición mineralógica obtenida mediante cálculo normativo. Además, poseen restos fósiles perfectamente conservados (fig. 20), pseudomorfo

de restos biológicos (bacterias) y algún resto de mineral carbonatado (calcita y posiblemente dolomita), tal y como se observa en el estudio mediante microscopía electrónica.

En los nódulos se observa que la parte central está constituida prácticamente por cuarzo, con un enriquecimiento progresivo en minerales arcillosos

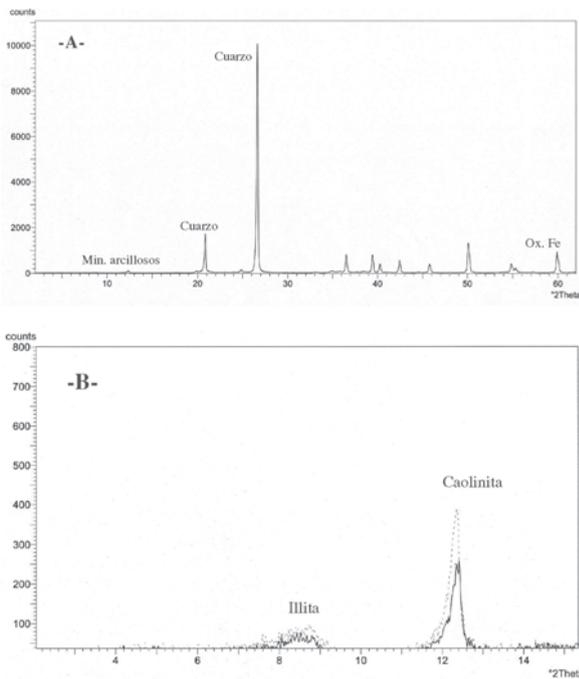


Fig. 19.—Difractogramas tipo obtenidos en los nódulos: A) Muestra total; B) Minerales filosilicados mediante agregados orientados.

y restos fósiles hacia el exterior. También se detectan ciertas zonas, dentro de algunos individuos, con mayor contenido en restos detríticos (fundamentalmente arcillas y micas) y que podrían considerarse relictos del sedimento hospedante, y otras zonas con una mayor acumulación de óxidos de hierro, que pseudomorfizan estructuras globulares, las cuales podrían haber sido en una primera fase pirita framboidal. De todos modos, si bien aparece cuarzo como la fase principal constituyente de los nódulos, hay evidencias para pensar que su composición inicial debió ser de tipo opalino (ópalo CT), ya que existen rasgos que confirman este hecho (Torrijo, 2003; Bustillo, *com. pers.*), entre ellos podemos remarcar que en algunos nódulos se observa un suave bandeado, similar al que se apreciaría en una estructura bandeada del tipo «anillos de Liesegang». La transformación entre una y otra se habría llevado a cabo mediante un proceso de envejecimiento (*aging*).

Para conocer la composición mineralógica de los nódulos y su evolución con respecto a la roca encajante, se ha llevado a cabo un cálculo normativo a partir de los datos químicos analíticos (tabla 3), ajustando el procedimiento en función de los datos obtenidos mediante DRX y análisis petrográfico, por medio del programa de cálculo SEDNORM v.2.0 (Ward *et al.*, 1990a, b; Cohen y Ward, 1991).

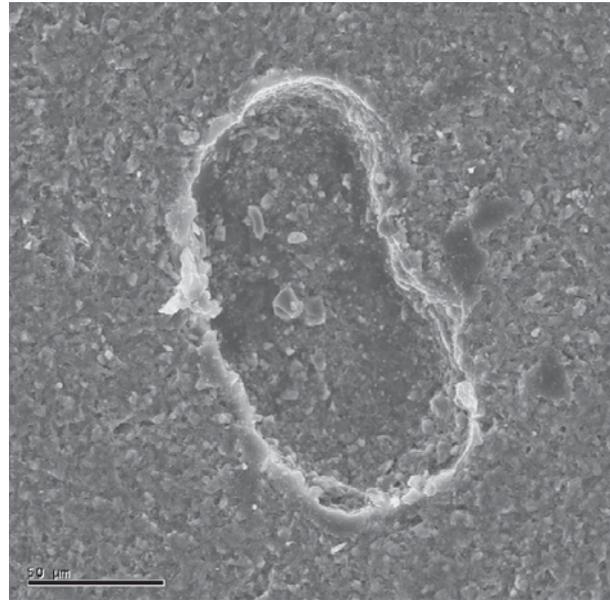


Fig. 20.—Fotografía realizada sobre la muestra BF2-66 mediante microscopía electrónica (MEB-ES) donde se observa la perfecta preservación del resto fósil (interpretado como ostrácodo), sin que presente deformación aparente.

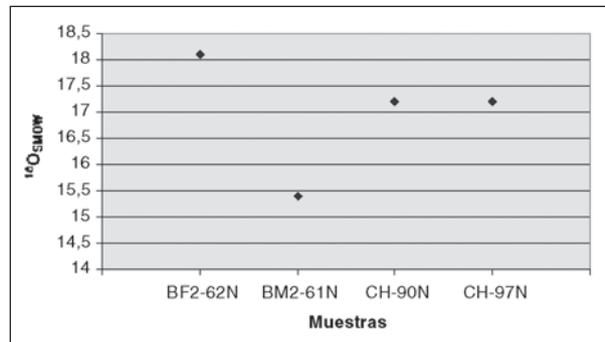


Fig. 21.—Composición isotópica obtenida para las muestras analizadas, determinada sobre el cuarzo criptocristalino, componente mayoritario de los nódulos estudiados.

### Caracterización isotópica

Se ha llevado a cabo la determinación isotópica de cuatro muestras procedentes de tres perfiles distintos, habiéndose obtenido los valores que se reflejan en la figura 21.

Como se puede ver en la figura 21, la muestra analizada del perfil BF2 presenta los valores más altos, los nódulos del perfil CH presentan la misma composición isotópica y, por su parte, la muestra analizada del perfil BM2 presenta el valor más bajo.

Sin embargo, hay que destacar que no se han podido observar pautas de evolución de estos pará-

Tabla 3.—Composición mineralógica obtenida mediante un cálculo normativo realizado con el programa SEDNORM. Valores expresados como porcentaje en volumen

Muestra	Cuarzo	Fto. K	Illita	Caolinita	Calcita	Apatito	Hematites	Rutilo
<i>BF2-57</i>	83,4	—	4,6	11,5	0,1	—	0,2	0,2
<i>BF2-58</i>	78,0	—	4,8	13,0	—	0,4	3,6	0,2
<i>CH-02N</i>	81,8	—	4,9	12,3	0,1	—	0,8	0,2
<i>CH-02R</i>	7,1	—	18,3	72,9	—	0,1	0,9	0,7
<i>CH-03N</i>	83,6	—	4,5	11,1	—	—	0,6	0,2
<i>CH-03R</i>	7,1	—	18,3	72,9	—	0,1	0,9	0,7
<i>CH-11N</i>	76,6	—	7,0	11,2	0,4	0,6	4,0	0,2
<i>CH-11R (T0,5)</i>	6,8	2,0	22,4	64,6	—	0,4	2,9	0,9
<i>CH-11R (T1,0)</i>	6,5	3,2	22,8	64,9	—	0,2	1,5	0,9
<i>CH-11R (I0,5)</i>	5,0	3,4	27,2	57,3	—	0,9	5,3	0,9
<i>CH-11R (I1,0)</i>	2,3	5,0	31,0	48,7	—	1,5	10,6	0,9
<i>CH-11R (M0,5)</i>	3,3	3,4	25,8	49,9	—	1,8	15,0	0,8
<i>CH-11R (M1,0)</i>	0,6	6,1	31,3	37,8	—	2,6	20,8	0,8
<i>CH-11R (D0,5)</i>	7,4	3,1	23,4	63,7	—	0,2	1,3	0,9
<i>CH-11R (D1,0)</i>	7,2	2,6	20,8	67,8	—	0,2	1,0	0,9
<i>CH-13N</i>	80,7	—	5,4	11,1	0,2	0,3	2,1	0,2
<i>CH-13R (T0,5)</i>	7,5	3,3	21,4	65,7	—	0,2	1,0	0,9
<i>CH-13R (T1,0)</i>	7,7	3,2	21,3	65,9	—	0,2	0,8	0,9
<i>CH-13R (I5,0)</i>	7,6	3,7	21,3	65,4	—	0,2	0,9	0,9
<i>CH-13R (M5,0)</i>	8,4	2,6	21,2	66,9	—	0,2	1,0	0,9
<i>CH-13R (M1,0)</i>	7,0	3,0	21,4	66,3	—	0,2	1,2	0,9
<i>CH-13R (D0,5)</i>	7,8	3,1	21,8	64,8	—	0,2	1,4	0,9
<i>CH-15N</i>	81,7	—	4,4	11,7	0,2	0,3	1,5	0,2
<i>CH-22N</i>	84,1	—	4,0	10,8	0,3	—	0,6	0,2
<i>CH-22R (T0,5)</i>	6,5	2,5	22,1	67,2	—	0,1	0,8	0,8
<i>CH-22R (T1,0)</i>	7,0	1,1	22,0	67,9	—	0,1	1,1	0,8
<i>CH-22R (I0,5)</i>	8,0	—	20,2	60,0	—	0,5	10,3	0,9
<i>CH-22R (I1,0)</i>	8,3	—	16,8	63,5	—	0,5	10,1	0,8
<i>CH-22R (M0,5)</i>	7,8	—	19,9	59,6	—	0,6	11,2	0,9
<i>CH-22R (D0,5)</i>	8,4	3,1	21,8	64,5	—	0,2	1,0	1,0
<i>CH-22R (D1,0)</i>	8,0	3,2	21,6	64,4	—	0,2	1,7	0,9
<i>CH-25N</i>	78,5	—	5,0	12,8	0,3	0,2	3,1	0,2
<i>CH-25R (T0,5)</i>	7,7	—	19,6	58,1	—	0,7	13,0	0,9
<i>CH-25R (T1,0)</i>	8,6	—	21,3	64,7	—	0,3	4,1	1,0
<i>CH-25R (I0,5)</i>	7,5	—	19,3	55,4	—	0,8	16,1	0,9
<i>CH-25R (M0,5)</i>	8,7	—	20,6	59,8	—	0,5	9,5	0,9
<i>CH-25R (M1,0)</i>	8,2	—	21,1	63,2	—	0,4	6,2	0,9
<i>CH-25R (D0,5)</i>	7,1	—	20,3	57,7	—	0,7	13,3	0,9
<i>CH-25R (D1,0)</i>	8,4	—	21,2	61,9	—	0,4	7,2	0,9
<i>CH-30N</i>	81,8	—	4,4	11,6	0,1	0,1	1,8	0,2
<i>CH-30R (T0,5)</i>	7,8	2,3	22,2	62,4	—	0,4	3,9	1,0
<i>CH-30R (T1,0)</i>	8,1	—	20,1	60,2	—	0,6	10,2	0,9
<i>CH-30R (M)</i>	6,9	—	18,3	54,8	—	1,0	18,0	0,9
<i>CH-35N</i>	83,4	—	4,6	11,5	0,1	—	0,2	0,2

Términos de las muestras equivalentes a los de la tabla 2.

metros, tanto en el interior de los nódulos como respecto a los distintos perfiles. Este hecho es debido, primeramente, al pequeño tamaño que presentan estas estructuras (que imposibilita realizar más de un ensayo fiable dentro de cada una), y a los esca-

zos ensayos realizados. De todos modos parece observarse cierta diferenciación de los valores en los distintos perfiles, lo que podría estar relacionado con su carga de sedimentos, que influiría en los procesos de enterramiento y envejecimiento (*aging*).

## Discusión y conclusiones

Los nódulos que aparecen en los materiales pelíticos de la Formación Hoya en la zona de Tabuena presentan unas características, tanto morfológicas como composicionales que nos permiten concluir una serie de aspectos preliminares sobre su génesis. Los aspectos más relevantes a tener en cuenta son:

— *Características morfológicas de los nódulos.* *In situ*, los nódulos, de color gris (a veces con pátinas ferruginosas de color rojizo), son esferas o en menor medida esferoides, ligeramente aplanados según el plano de estratificación, que presentan diámetros mayores variables desde 0,3 a 9,6 cm. Algunos de ellos presentan formas complejas, habiéndose formado por la coalescencia de dos o más individuos de menor tamaño; dándose como caso destacable el resultado de la coalescencia de dos únicos individuos, ya que se genera una morfología semejante a un «cacahuete».

Esta morfología esférica es el resultado de la existencia de una isotropía en la roca encajante que ocasiona rangos de crecimiento similares (o prácticamente idénticos) en una dirección y otra.

— *Relación con la roca encajante.* Todos los nódulos tienen sus ejes de longitud y anchura en el plano de la estratificación. La disposición bidimensional de los nódulos dentro de la roca encajante parece ser aleatoria, pero los individuos coalescentes se presentan unidos según el plano de la estratificación.

La totalidad de las láminas alrededor de los nódulos está deformada y envolviéndolos, tal y como puede apreciarse tanto en los individuos simples como complejos (nódulos coalescentes). Este hecho sugiere que su porción central fue cementada antes que las porciones exteriores (Raiswell, 1971).

— *Caracterización composicional de los nódulos.* Dentro de ella podemos diferenciar:

- *Caracterización mineralógica.* Los nódulos están constituidos prácticamente en su totalidad por cuarzo criptocristalino, pero presentan en menor proporción minerales arcillosos (illita y caolinita principalmente), hematites, rutilo y apatito. Además poseen restos fósiles perfectamente conservados. Si bien aparece cuarzo como la fase principal constituyente de los nódulos, hay evidencias para pensar que su composición inicial debió ser de tipo opalino (ópalo CT), ya que existen rasgos que confirman este hecho:

- 1) Se observan restos fósiles perfectamente conservados, sin ningún tipo de deformación y con características de haber sufrido un proceso de reemplazamiento pseudomórfico (silificación).

- 2) En los cuerpos cementados (nódulos) se observa un suave bandeado, similar al que se apre-

ciaría en una estructura bandeada del tipo «anillos de Liesegang», pero que en este caso nos marcaría claramente la precipitación de ópalo (Bustillo y La Iglesia, 1979; Bustillo, 1999).

- 3) Presencia actualmente de cuarzo criptocristalino que nos indicaría un proceso de envejecimiento (*aging*).

- *Caracterización geoquímica.* Los nódulos presentan una composición muy uniforme entre los distintos individuos analizados, sin que se hayan podido diferenciar pautas claras dentro de cada uno de ellos. Presentan contenidos en sílice en todos ellos en el rango del 80-90%, con bajos contenidos en el resto de elementos. Únicamente encontramos anomalías en el contenido en óxidos de hierro, que presenta una distribución y contenido muy variable; este hecho se puede explicar por los procesos posteriores de movilidad de hierro en todos los materiales constituyentes del Devónico superior en esta zona.

- *Caracterización isotópica.* Según se observa en los análisis realizados de isótopos estables de oxígeno, no se detectan grandes diferencias entre los distintos afloramientos estudiados, mostrando pautas asimilables a la carga de sedimentos que presentan.

— *Caracterización composicional de la roca encajante.* La mineralogía de la roca encajante es diferente a la de los nódulos, con un predominio en el contenido de minerales arcillosos y contenidos muy reducidos de cuarzo. Aparecen también restos de minerales del grupo de los feldespatos, que no se han detectado en el interior de los nódulos. Por su parte, tampoco se ha detectado una composición diferente entre las distintas partes de la roca existente alrededor de los nódulos (a diferentes distancias de los mismos), ya que la pauta de evolución de todas ellas es similar, tanto en referencia a un único individuo como al conjunto de ellos.

A la vista de los datos obtenidos, y teniendo en cuenta que para poder concretar de manera clara un modelo genético para estas estructuras, hace falta establecer una serie de factores de modelización que se establecerán en una segunda parte de este trabajo, podemos suponer que el crecimiento de los nódulos se adapta a un modelo de crecimiento concéntrico convencional (Torrijo *et al.*, 1997; Torrijo, 2003). Esta afirmación viene apoyada por el hecho de que la totalidad de las láminas alrededor de ellos esté deformada y envolviéndolos, lo que sugiere que su porción central fue cementada antes que las porciones exteriores (Raiswell, 1971), así, en este modelo, el crecimiento se produce por adición de material desde el centro al exterior de estas estructuras; por ello, las zonas más tempranas se van a situar en el centro y las zonas más tardías cerca del límite exterior.

Por otra parte, el hecho de que los fósiles presentes en su interior no contengan indicios de deformación, nos hace suponer que el crecimiento de estas estructuras se produciría por relleno de la porosidad existente en el sedimento en fases tempranas de enterramiento. Por tanto, y a la vista de los datos morfológicos, se puede plantear un mecanismo de transporte de la sílice, desde el lugar de disolución al lugar de precipitación, relativamente corto (de escala centimétrica a métrica), el cual ha tenido lugar fundamentalmente por un mecanismo de difusión, en el que debería producirse el transporte del cementante por gradientes de concentración en el seno de las soluciones intersticiales (Bjørkum y Walderhaug, 1990).

Hay que remarcar que se ha trabajado con el supuesto de la formación inicial preferente de ópalo CT respecto al cuarzo mediante un mecanismo de precipitación por difusión desde todas las direcciones por igual. En este caso, este escenario también se ha razonado dentro de un modo de emplazamiento por relleno de porosidad.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer las aportaciones y comentarios constructivos realizados por la Dra. M<sup>a</sup> Angeles García del Cura, sobre la primera versión de este trabajo, que han contribuido a una mejor calidad del mismo.

#### Referencias

- Arribas, J. (1985). Base litoestratigráfica de las facies Buntsandstein y Muschelkalk en la rama aragonesa de la Cordillera Ibérica (Zona Norte). *Estudios Geol.*, 41: 44-47, 7 fig.
- Arribas, J. (1986). *Sedimentología y diagénesis del Buntsandstein y Muschelkalk de la Rama Aragonesa de la Cordillera Ibérica (provincias de Soria y Zaragoza)*. Univ. Complutense, Tesis Doctorales, 621 pp.
- Bauluz, B. (1997). *Caracterización mineralógica y geoquímica de materiales detríticos precámbricos y paleozoicos de las Cadenas Ibéricas: evolución post-sedimentaria*. Tesis Doctoral, Univ. de Zaragoza, 341 pp.
- Bauluz, B., Mayayo, M. J., Fernández-Nieto, C. y González, J. M. (1995a). Mineralogía de materiales detríticos del Devónico de la Cordillera Ibérica. *Bol. Soc. Española Miner.*, 18: 157-168.
- Bauluz, B., Mayayo, M. J., Fernández-Nieto, C. y González, J. M. (1995b). Mineralogy and geochemistry of devonian detrital rocks from the Iberian range (Spain). *Clay Minerals*, 30: 381-394.
- Bauluz, B., Mayayo, M. J., Fernández-Nieto, C. y González, J. M. (2000). Geochemistry of Precambrian and Paleozoic siliciclastic rocks from the Iberian Range (NE Spain): implications for source-area weathering, sorting, provenance, and tectonic setting. *Chem. Geol.*, 168: 135-150.
- Bjørkum, P. A. y Walderhaug, O. (1990). Geometrical arrangement of calcite cementation within shallow marine sandstones. *Earth Sci. Rev.*, 29: 145-161.
- Blatt, H., Middleton, G. y Murray, R. (1972). *Origin of Sedimentary Rocks*. New York, Prentice-Hall, 634 pp.
- Brand, V. y Breizer, J. (1980). Chemical diagenesis of a multicomponent carbonate system-1: Trace elements. *J. Sedim. Petrol.*, 50: 1219-1236.
- Bustillo, M. A. (1999). Cherts y otras rocas de la sílice formadas por reemplazamiento: Indicadores estables de ambientes diagenéticos. In: I. Armenteros, J. A. Blanco y E. Merino (eds.), *Reunión Científica y Curso Extraordinario. «Dinámica de las interacciones entre agua y minerales en medios de baja temperatura (meteorización, diagénesis, metasomatismo)*. Salamanca. pp. 111-120.
- Bustillo, M.A. y La Iglesia, A. (1979). Sílex: relación entre índices de cristalinidad y ambiente de sustitución. *Bol. Geol. Min.*, 90: 588-594.
- Cohen, D. R. y Ward, C. R. (1991). SEDNORM - A program to calculate a normative mineralogy for sedimentary rocks based on chemical analyses. *Computers and Geosci.*, 17: 1235-1253.
- Dean, W. E. (1974). Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: comparison with other methods. *J. Sedim. Petrol.*, 42: 242-248.
- Everitt, B. S. (1977). *The analysis of contingency tables*. London, Chapman-Hall, 128 pp.
- Goldstein, H. (1979). *The design and analysis of longitudinal studies. Their role in the measurement of change*. London, Academic Press, 199 pp.
- Gozalo, R. (1984). *Estudio geológico de la Sierra de Tabuena. Devónico Superior de la Cordillera Ibérica Oriental*. Tesis de Licenciatura. Universidad de Zaragoza, 119 pp. (inédito).
- Gozalo, R. (1986). *La serie estratigráfica del Devónico Superior de la Sierra de Tabuena (Cadena Ibérica Oriental)*. Resúmenes de Tesina. Universidad de Zaragoza, Curso 83-84, 111-122.
- Gozalo, R. (1994). Geología y Paleontología (ostrácodos) del Devónico Superior de Tabuena (EN de la cadena Ibérica Oriental). *Memorias del Museo Paleontológico de la Universidad de Zaragoza*, 6: 291 pp.
- Gozalo, R., Carls, P., Valenzuela, J. I. y Pardo, M. (2001). El Devónico superior de Tabuena (provincia de Zaragoza). In: J.A. Gámez and E. Liñan (eds.), *Memorias de las VII Jornadas Aragonesas de Paleontología: «La Era Paleozoica. El desarrollo de la vida marina»*. Homenaje al profesor Jaime Truyols. Instit. Fernando El Católico. Excma. Dip. Zaragoza. Zaragoza, 169-190.
- Hamblin, W. K. (1962). X-ray radiography in the study of structures in homogeneous sediments. *J. Sedim. Petrol.*, 32: 133-145.
- Hernández Samaniego, A., Aragones, E., Olmo, P., Aguilar, M. y Ramírez del Pozo, J. (1980). Mapa Geológico de España, escala 1:50.000. Tabuena, hoja nº 352, *I.G.M.E., serie MAGNA*, 37 pp.
- Hinckley, D. N. (1963). Variability in «cristallinity» values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina. *Clays Clay Miner.*, 11: 229-235.
- McBride, E. F., Abdel-Wahab, A. y El-Younsy, A. R. M. (1999). Origin of spheroidal chert nodules, Drunkua Formation (Lower Eocene), Egypt. *Sedimentology*, 46: 733-755.

- Pardo Alonso, M. V. y De Renzi, M. (2002). Organic decay and microenvironmental conditions as inducers of differential preservation: a case study in the Gualdamez Formation (Upper Devonian). En: M. De Renzi, M. V. Pardo Alonso, M. Belinchón, E. Peñalver, P. Montoya y A. Márquez-Aliaga (eds.), *Current Topics on Taphonomy and Fossilization*. Ayuntamiento de Valencia. Valencia, 269-280.
- Raiswell, R. (1971). The Growth of Cambrian and Liasic concretions. *Sedimentology*, 17: 147-171.
- Richter, G. (1930). Die Iberischen Ketten zwischen Jalón und Demanda. *Abh. Ges. Wiss. Göttingen, math. phys. K.N.F.*, 16: 50-118.
- Stoch, L. (1974). *Clay Mineral*. Varsaw.
- Torrijo, F. J. (1999). *Nódulos y concreciones carbonatadas. Distribución y génesis*. Tesis de Licenciatura, Univ. de Zaragoza, 201 pp.
- Torrijo, F. J. (2003). *Modelización genética de nódulos y concreciones en el Devónico superior de Tabuena (Provincia de Zaragoza)*. Tesis Doctoral, Univ. de Zaragoza, 347 p.
- Torrijo, F. J., Mandado, J. y Bona, M. E. (2004a). Propuesta de clasificación genética para nódulos y concreciones. *Geotemas*, 6: 125-127.
- Torrijo, F. J., Mandado, J. y Bona, M. E. (2004b). Caracterización morfológica de los nódulos silíceos de la Fm. Hoya (Tabuena, Zaragoza). *Geotemas*, 6: 125-127.
- Torrijo, F. J., Mandado, J. y Bona, M. E. (2004). Modelización genética de nódulos y concreciones. Propuesta de clasificación. *Estudios Geol.* (en prensa).
- Torrijo, F. J., Mandado Collado, J., Joven Barcelona, R. B. y Sanz Morales, F. J. (1997). Nódulos y concreciones. Modelos genéticos. *Rev. Academia de Ciencias*. Zaragoza, 52: 159-169.
- Valenzuela, J. I., Gozalo, R. y Pardo Alonso, M. V. (2002). Los conodontos frasnenses y el límite Frasnense/Fameniense en Tabuena (provincia de Zaragoza), Cadenas Ibéricas (NE de España). *Rev. Esp. Microp.*, 34: 289-302.
- Vilchez, J. F. (1986). *Rasgos geológicos y estructurales de la Unidad de Herrera (Cadena Ibérica)*. Resúmenes de Tesina. Universidad de Zaragoza, Curso 83-84, 195-205.
- Ward, C. R., Cohen, D. R., Crouch, A., Panich, D., Schaller, S. y Dutta, P. K. (1990a). *Assesment of gas ignitability risk by frictional effects from Australian coal mine rocks*. End of Grand Report, Nat. Ener. Res., Develop. Demost. Prog., Commonwealth Dep. Prim. Ind. Ener. Project 1083, Canberra, 233 pp.
- Ward, C. R., Cohen, D. R., Panich, D., Crouch, A., Schaller, S. y Dutta, P. K. (1990b). *Assesment of methane ignition potential by frictional processes from Australian coal mine rocks*. *Min. Sci. Tech.*, 13: 183-206.
- Wilding, L. P. y Drees, L. R. (1973). Scanning electron microscopy of opaque opaline forms isolated from forest soils in Ohio. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 37: 647-650.

Recibido el 13 de diciembre de 2004

Aceptado el 4 de abril de 2005