

## MODELIZACION GENETICA DE NODULOS Y CONCRECIONES. PROPUESTA DE CLASIFICACION

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

### RESUMEN

Repasando la bibliografía existente sobre la génesis de nódulos y concreciones se observa que existe gran variedad de modelos genéticos, los cuales no llegan a adaptarse a ningún esquema establecido. En este trabajo se lleva a cabo un intento de sistematización de los modelos descritos en la bibliografía, agrupándolos según los criterios fundamentales usados en su definición, para, finalmente, correlacionarlos con las etapas diagenéticas clásicas definidas por Fairbridge en 1967. En primer lugar, se recopilan los modelos definidos según el momento de formación, centrandose después la atención en aquellos en los que el parámetro fundamental considerado es el modo de emplazamiento; y, finalmente, consideramos en un tercer grupo otros modelos, complementarios de los anteriores, basados en el mecanismo de crecimiento, aunque no claramente inscritos en ninguno de los dos tipos genéricos. Así, según el punto de vista de este trabajo, estos tres grupos son en realidad tres puntos de vista distintos del mismo modelo y, por tanto, cualquier estudio de estas estructuras que se lleve a cabo debe concretar a qué modelo, de los definidos en cada grupo, se ajusta su crecimiento; o bien, definir algún nuevo modelo, no definido hasta el momento, que se pueda integrar dentro de uno de estos grupos o agrupe a los tres.

**Palabras clave:** *nódulos, concreciones, diagénesis, modelización, crecimiento, génesis.*

### ABSTRACT

This paper presents an attempt to classify groups of nodules and concretions that exist in the geological bibliography. We identify different models joining them in the principal genetic types.

Three types are defined: models according to the growth's time, to the type of emplacement, and to the growth's mechanism.

These models have been correlated with the different diagenetic classical stages, defined by Fairbridge (1967). This correlation allows us to establish a temporal distribution in relation to the diagenetic evolution of the different models.

**Key words:** *nodules, concretions, diagenesis, modelization, growth, genesis.*

### Introducción

Repasando la bibliografía existente sobre la génesis de nódulos y concreciones se observa que existe gran variedad de modelos genéticos, los cuales no llegan a adaptarse a ningún esquema establecido. La única pauta que aparece como denominador común se observa en los modelos para nódulos y concreciones carbonatadas, y consiste en la presencia de materia orgánica como parte fundamental en el origen de estas estructuras.

En este trabajo se lleva a cabo una propuesta de sistematización de los modelos descritos en la bibliografía, agrupándolos según los criterios fundamentales usados en su definición, para, finalmente, correlacionarlos con las etapas diagenéticas clásicas definidas por Fairbridge en 1967 (Torrijo *et al.*, 1997 y 2004a). En primer lugar, se recopilan los modelos definidos según el momento de formación, centrandose después la atención en aquellos en los que el parámetro fundamental considerado es el modo de emplazamiento, y, finalmente, consideramos en un tercer grupo otros

\* 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.

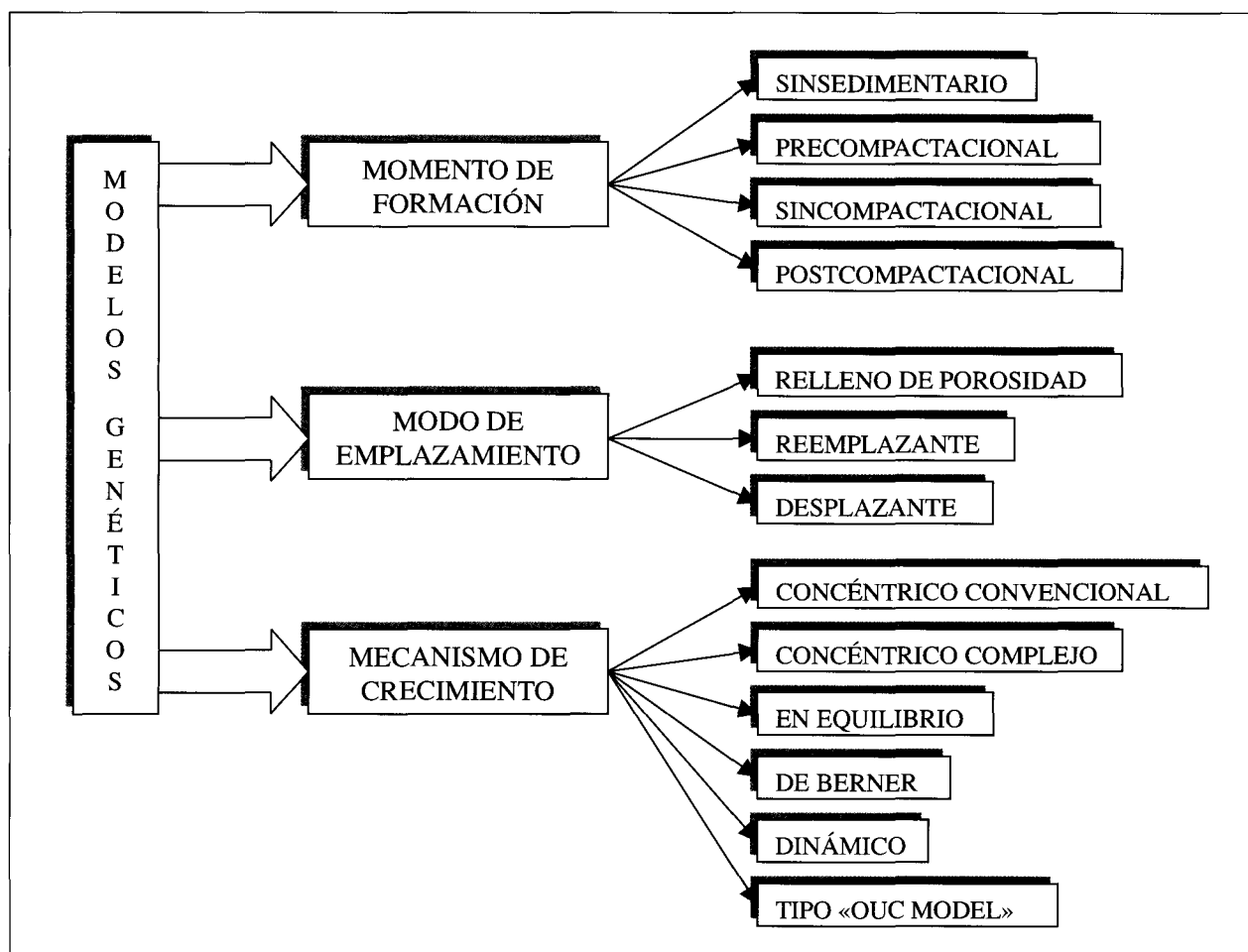


Fig. 1.—Esquema de clasificación propuesto para la modelización de nódulos y concreciones.

modelos, complementarios de los anteriores, basados en el mecanismo de crecimiento, aunque no claramente inscritos en ninguno de los dos tipos genéricos.

Según el punto de vista de este trabajo, estos tres grupos son en realidad tres puntos de vista distintos del mismo modelo y, por tanto, cualquier estudio de estas estructuras que se lleve a cabo debe concretar a qué modelo, de los definidos en cada grupo, se ajusta su crecimiento; o bien, definir algún nuevo modelo, no definido hasta el momento, que se pueda integrar dentro de uno de estos grupos o agrupe a los tres (Torrijo, 2003). Así, en la figura 1 se muestra un esquema de clasificación para este tipo de estructuras, que se desarrolla en detalle en los siguientes puntos, teniendo en cuenta que los nódulos y concreciones son estructuras estrictamente diagenéticas (Torrijo, 1999).

Este enfoque en el estudio de los nódulos y concreciones permite establecer con mayor precisión los mecanismos responsables en su formación, pro-

porcionando datos muy útiles en la reconstrucción de la historia de una serie litoestratigráfica dada (Torrijo, 2003): conversación de restos fósiles con escasa deformación (Pardo-Alonso y De Renzi, 2002; Briggs, 2003), deformación compactacional sufrida por los sedimentos (Torrijo *et al.*, 2000b), profundidad de formación y velocidad de enterramiento de los sedimentos (Torrijo *et al.*, 2000b), tiempo de crecimiento de las concreciones y datación diagenética (Torrijo *et al.*, 2004b), etc.

### Clasificación de los modelos genéticos de nódulos y concreciones

#### *Modelos según el momento de formación*

Son aquellos que consideran únicamente la relación del nódulo o concreción con la roca encajante, pudiéndolos agrupar en cuatro tipos básicos.

### Modelo de crecimiento sinsedimentario

Postula que el nódulo o concreción se ha generado durante el depósito del sedimento que dará lugar a la roca encajante, con lo que existe una clara relación genética entre ambos procesos.

En la bibliografía se describen numerosos casos de estructuras nodulares o concrecionales que podrían incluirse en este grupo, como por ejemplo:

— Concreciones calcáreas localizadas en ciertas arcillas glaciares antiguas (fig. 2). Se denominan «*imatra stones*» (Pettijohn, 1975; Dietrich y Skinner, 1979).

— Algunos nódulos piríticos encontrados en lutitas, arcillas y rocas carbonatadas, tal y como referencia Berner (1968a).

— Algunas concreciones que contienen en su interior restos fósiles bien conservados. Este es el caso de las estructuras estudiadas en un reciente trabajo de Briggs (2003).

— Algunas concreciones carbonatadas en lutitas (Gautier, 1982a, b). Este tipo de concreciones se localizan en los materiales del Cámbrico de Mularroya.

### Modelo de crecimiento precompactacional

En este modelo, el nódulo o concreción se ha originado y ha crecido después del depósito del sedimento que dará lugar a la roca encajante, pero su crecimiento ha finalizado antes de un grado de compactación perceptible.

Dentro de este modelo podemos incluir los siguientes tipos de nódulos y concreciones:

— Determinadas concreciones carbonatadas localizadas en lutitas, como las estudiadas por Dix y Mullins (1987) y Alonso-Azcárate *et al.* (1996).

— Según lo sugerido en la bibliografía, pertenecen a este grupo las concreciones carbonatadas del tipo «*Kugelsandstein*» (Fuhrmann, 1968) y las denominadas «*sand crystals*» (Barbour, 1901; Fuhrmann, 1968) encontradas en arenitas y limolitas. Un ejemplo de esta última estructura se muestra en la figura 3.

— Los nódulos y concreciones yesíferas incluidos en lutitas y material evaporítico que estudió Masson (1955).

— Algunos nódulos silíceos encontrados en lutitas, como los estudiados por Torrijo (2003). Estas estructuras se localizan en una secuencia siliciclástica, muy deformada y fracturada, y presentan en su interior restos fósiles perfectamente conservados (fig. 4).

— Algunos nódulos fosfatados, como los del Devónico de Herrera de los Navarros en la Cordille-

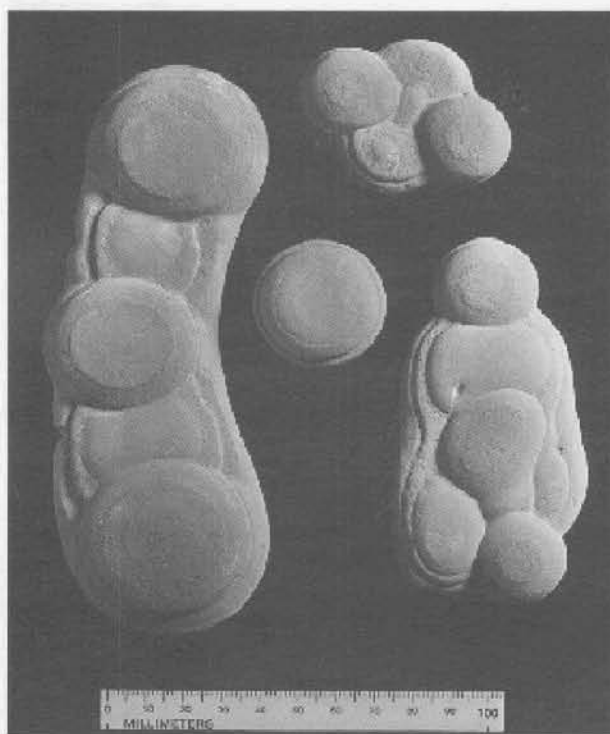


Fig. 2.—Concreciones carbonatadas («*imatra stones*») existentes en depósitos lacustres pleistocenos de Connecticut (Estados Unidos). Foto tomada de Dietrich y Skinner (1979).

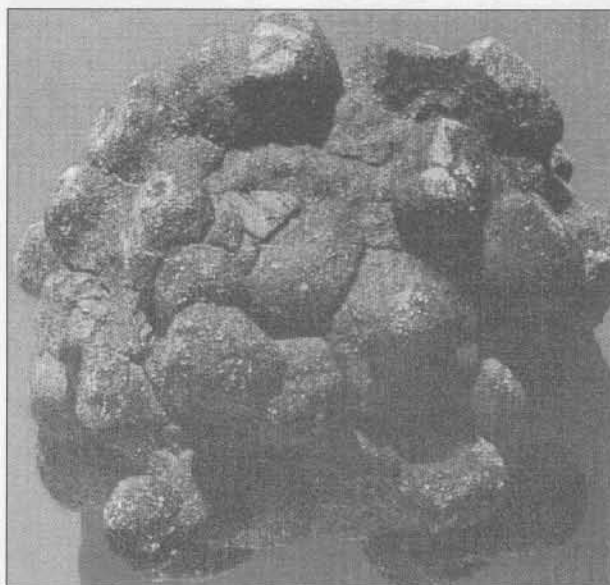


Fig. 3.—Estructura tipo «*sand crystals*» localizada en materiales del Grupo Choiyoi (Permotrias), Malargüe (Mendoza-Argentina).

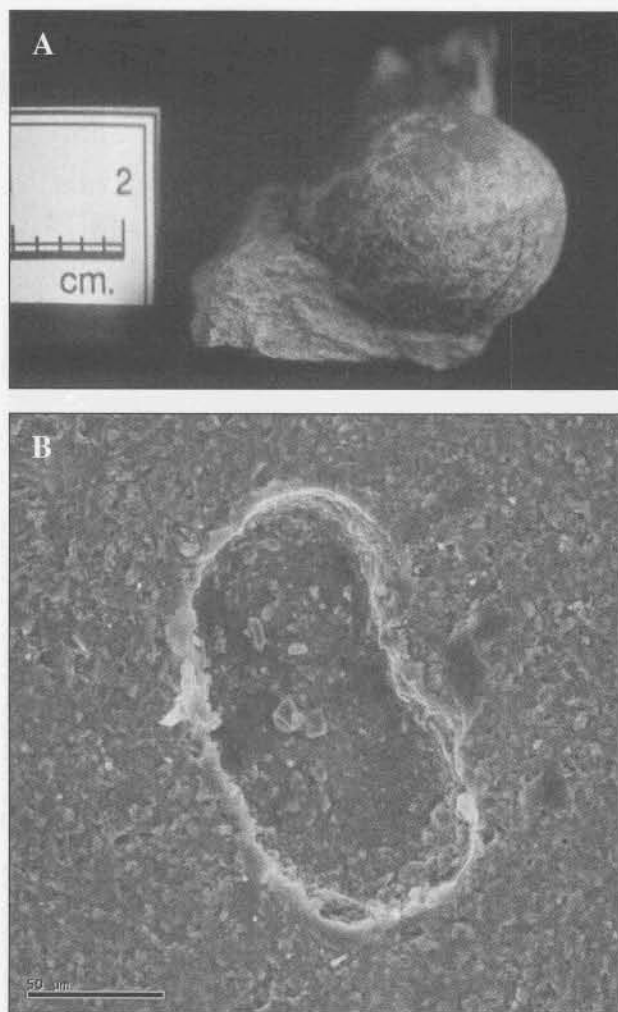


Fig. 4.—Nódulos silíceos de la Fm. Hoya (Devónico superior, Cordillera Ibérica), de carácter precompactacional, estudiados por Torrijo (2003). En la fotografía A se muestra la morfología del nódulo (prácticamente esférico) y en la fotografía B, realizada mediante microscopía electrónica, se observa la perfecta preservación del resto fósil (interpretado como ostrácodo), sin que presente deformación aparente.

ra Ibérica, y que fueron referenciados en la Tesis de Licenciatura de Bescós (1988).

#### Modelo de crecimiento sincompactacional

Considera que, por lo menos, una parte importante del crecimiento del nódulo o concreción es contemporáneo con la compactación del sedimento que dará lugar a la roca encajante.

Ejemplos de este modelo son:

— Algunos nódulos y concreciones ferruginosas localizados en rocas detríticas, como los que referenció Torrijo (2003).

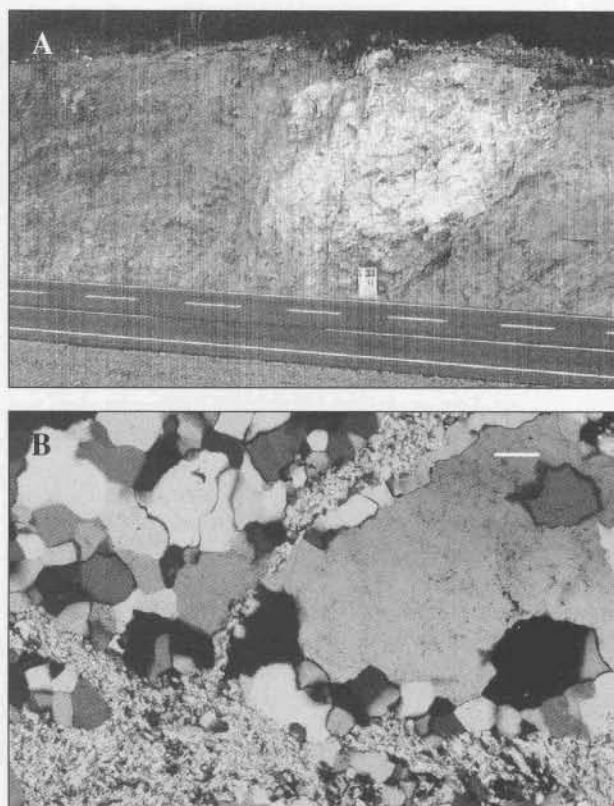


Fig. 5.—Dos vistas de los nódulos de cuarzo en el Ordovícico de la Cordillera Ibérica, estudiados por Navas y Tena (1987) y Mandado *et al.* (2004): A) Meganódulo en el km 62 de la carretera nacional N-330 de Zaragoza a Valencia (Puerto de Paniza); B) Detalle petrográfico de los recrecimientos coroníticos de cuarzo en mosaico alrededor de los núcleos detríticos de cuarzo, con un claro carácter reemplazante tanto de los clastos como de la matriz.

— Los nódulos de cuarzo en material detrítico (fig. 5), como los que estudiaron Navas y Tena (1987) y Mandado *et al.* (2004) en el Cámbrico de la Unidad de Badules (borde Nororiental de la Rama Aragonesa de la Cordillera Ibérica).

#### Modelo de crecimiento postcompactacional

Postula que el crecimiento del nódulo o concreción es posterior a la completa compactación del sedimento que dará lugar a la roca encajante, no presentando, por tanto, relación genética entre ambos.

Dentro de este modelo se pueden incluir:

— Algunas concreciones carbonatadas encontradas en rocas de la misma naturaleza, como las estudiadas por Torrijo (1999) en la parte central de la Cuenca del Ebro (fig. 6).

— Algunos nódulos de sílex encontrados en rocas carbonatadas, como los localizados en el Terciario

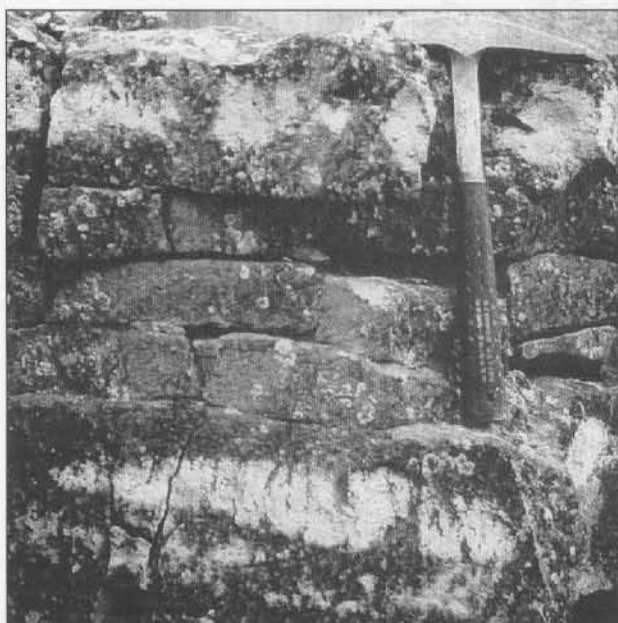


Fig. 6.—Concreciones carbonatadas, de crecimiento postcompactacional y reemplazante, localizadas en el Cerro de la Torre (Muel). Estas estructuras fueron estudiadas por Torrijo (1999) y Torrijo *et al.* (2000a).



Fig. 7.—Nódulo de sílex existente en materiales carbonatados del Mioceno de la Cuenca de Calatayud (perfil de la Ermita del Cristo de Ribota).



Fig. 8.—Nódulo de sílex de crecimiento postcompactacional y reemplazante, muestreado en los materiales carbonatados aflorantes en Cabezo del Cuervo, Muel. Puede observarse el carácter claramente reemplazante, manifestado por el relicto de material carbonatado, de color blanquecino, en el interior del mismo.

del corte de la Ermita del Cristo de Ribota (fig. 7), en la Cuenca de Calatayud (Joven *et al.*, 1997) y en la zona central de la Cuenca del Ebro (fig. 8), en las cercanías de la localidad de Muel (Zaragoza).

*Modelos según el modo de emplazamiento*

Son aquellos que tratan el crecimiento de los nódulos y concreciones desde el punto de vista del modo de emplazamiento. En estos modelos se incluyen, prácticamente, todos los tipos de concreciones y nódulos.

*Modelo de crecimiento por relleno de porosidad*

En este modelo (fig. 9), el crecimiento de los nódulos y las concreciones se produce por la precipitación y el relleno de huecos del sedimento (Lippmann, 1955). Este crecimiento se puede dar tanto en sistemas abiertos como en cerrados.

Uno de los criterios en los que se basa este modelo es, para el caso concreto de los nódulos y concreciones carbonatadas, que el contenido en carbonato decrece desde el centro al exterior de la concreción, lo que refleja la disminución del volumen de huecos durante el crecimiento de estas estructuras (Raiswell, 1971; Oertel y Curtis, 1972).

El primer autor que propuso este modelo fue Lippman en 1955. Este autor sugiere un modelo de

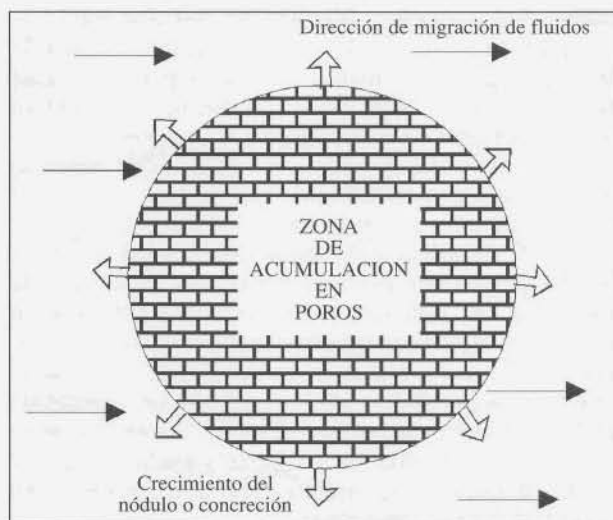


Fig. 9.—El crecimiento del nódulo o concreción se produce por precipitación de material dentro de los poros del sedimento, este crecimiento va a rellenar, por tanto, la porosidad previa existente (modificado de Torrijo *et al.*, 1997).

crecimiento para nódulos y concreciones carbonatadas en el cual la precipitación de carbonato se produce en los espacios de los poros del sedimento, sin sufrir cambios significativos de tamaño; defendiendo, por tanto, que la porosidad inicial del sedimento durante el crecimiento de estas estructuras podría ser calculada a partir de la relación volumétrica entre minerales carbonatados y no carbonatados dentro del nódulo o concreción. Posteriormente, y basándose en este fundamento, Seibold (1962) y Knoke (1966) calculan la porosidad inicial de sedimentos que contienen nódulos y concreciones.

Como estos cálculos están condicionados únicamente a la existencia de la porosidad inicial del sedimento; si la porosidad es secundaria, es decir, producida por la disolución previa del mineral preexistente, el cálculo propuesto anteriormente no tiene validez.

En 1970, Girin demuestra que existe una distribución regular en el contenido de ciertos elementos, entre el centro y el margen de los nódulos y concreciones.

Algo más tarde, Raiswell (1971 y 1976) asienta definitivamente las bases de este modelo, en cuatro puntos clave:

— Los nódulos y concreciones crecen por cementación en los huecos del sedimento produciéndose, por tanto, un relleno de porosidad.

— Las variaciones en el contenido de cemento carbonatado entre el centro y el margen de estas estructuras reflejan los cambios en la porosidad del sedimento durante su crecimiento (ver también Oertel y Curtis, 1972).

— El crecimiento puede ocurrir tanto en sistemas abiertos como cerrados al agua marina. Datos basados en la porosidad estimada del sedimento, y en el contenido en  $Sr^{+2}$  y mineralogía de los nódulos y concreciones, podrían indicar la naturaleza del sistema.

— La morfología de estas estructuras depende de la difusión, mecanismo de flujo y permeabilidad del sedimento. Más recientemente, Wilkinson (1991) obtiene unos resultados que apoyan claramente la hipótesis de que la permeabilidad controla la formación de perfiles concrecionarios.

— El modelo se completa en 1982 con las aportaciones de Gautier. Este autor estudia los posibles errores que pueden plantearse a la hora de estimar la porosidad del sedimento. Propone que, añadidos a los errores analíticos (generalmente menores al 2%), hay cuatro efectos que pueden complicar, en el análisis químico, la relación entre el porcentaje volumétrico de carbonato y la porosidad inicial del sedimento:

- Los cristales de carbonato pudieron haber desplazado al sedimento durante el crecimiento del nódulo o concreción.
- La porosidad podría no haber sido completamente llenada por la precipitación del cemento de carbonato.

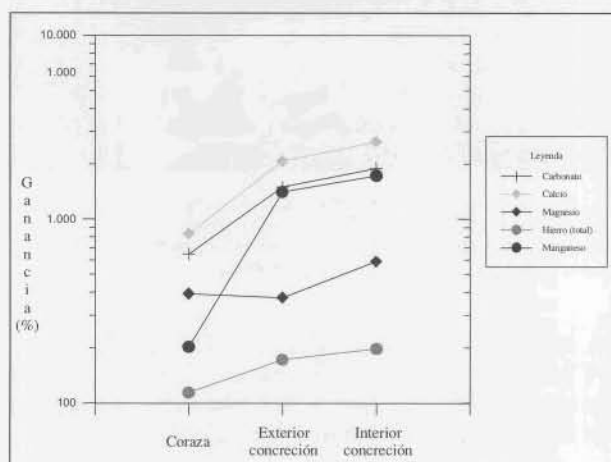
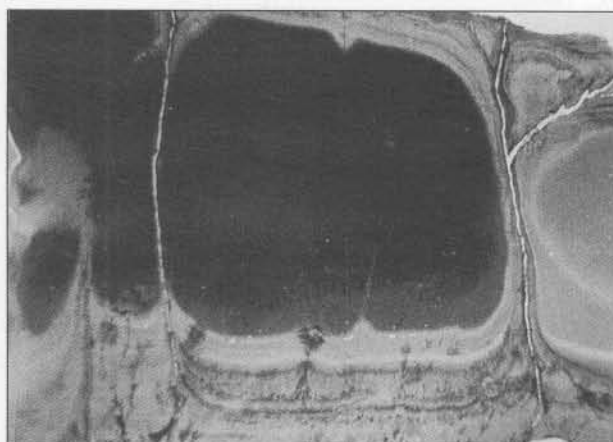


Fig. 10.—Vista petrográfica de una concreción carbonatada localizada en la Fm. Rodanas (Devónico superior, Cordillera Ibérica), y su evolución geoquímica de centro a borde, donde puede verse que sigue la pauta clásica de un modelo de crecimiento por relleno de porosidad.

- Los granos detríticos pudieron haber sido reemplazados por carbonato durante la formación del nódulo o concreción.
- Los granos carbonatados detríticos o biogénicos originales del sedimento no pueden diferenciarse analíticamente de los depósitos concrecionarios e incrementan, por lo tanto, el porcentaje volumétrico aparente de carbonato autigénico medido.

En estudios anteriores realizados por los autores de este trabajo, sobre concreciones carbonatadas localizadas en materiales areníticos de la Fm. Rodanas (Devónico superior, Cordillera Ibérica), se obtiene una pauta geoquímica (fig. 10) que refleja con total exactitud los postulados de este modelo (Torrijo, 1999 y 2003; Torrijo *et al.*, 1998, 2001a, b, y 2002), y que permiten establecer un modelo de crecimiento bastante ajustado a los rasgos de las estructuras estudiadas.

Modelo de crecimiento reemplazante

Este modelo postula que los nódulos y concreciones se emplazan por reacciones químicas entre la solución madre y la roca encajante. Su crecimiento se produce por reemplazamiento de cementos tempranos o por corrosión y reemplazamiento del armazón de granos de la roca encajante (Van Tuyl, 1918; Hennesy y Knauth, 1985; entre otros). Dentro de este modelo adquieren gran relevancia los procesos de difusión.

Éste es, básicamente, un modelo para situaciones en las que entran en juego sílice y carbonato (figs. 7 y 8), ya que ambos compuestos pueden intercambiarse como respuesta a pequeñas variaciones del pH de las aguas intersticiales (Correns, 1950; Newell *et al.*, 1953).

Para situaciones en la que tenemos en juego el par antagonico sílice-carbonato, existe una variante de este modelo denominada «de reemplazamiento reversible» (Folk, en Barnes *et al.*, 1959; Walker, 1962). Esa variante propone que existen reemplazamientos, a veces múltiples, en los dos sentidos, es decir reemplazamientos de carbonato por sílice y de ésta por carbonato. Su causa no está clara, pero Walker (1962) sugiere que este reemplazamiento puede llegar a darse cuando se producen fluctuaciones de pH en medios altamente alcalinos (para valores de pH superiores a 9), además de poder estar influenciado por variaciones en la temperatura de los fluidos intersticiales. Los efectos de la temperatura, sin embargo, deberían tener menor importancia en la explicación de este reemplazamiento reversible en rocas que no han sufrido un acusado enterramiento. El mismo autor, en 1960, comenta que valores de pH superiores a 9 no son comunes en la naturaleza, aunque en ese mismo año, Garrels muestra que el agua pura en equilibrio con CaCO<sub>3</sub> tiene un valor teórico de pH entre 9,9 y 10 y que valores del mismo orden de magnitud pueden obtenerse experimentalmente.

De todos modos, sigue sin aclararse esta problemática ya que, como es sabido, el agua marina no es agua pura, y el efecto tampón de los boratos estabiliza en gran medida el pH en torno a 8.

En la bibliografía española, encontramos un caso muy específico, y algo diferente, de este modelo. Es el descrito en el Paleozoico inferior (Cámbrico) de la Rama Aragonesa de la Cordillera Ibérica. Se trata de un modelo de formación de nódulos de cuarzo por asociación de mosaicos cristalinos (Navas y Tena, 1987; Mandado *et al.*, 2004). Los materiales originales, arenitas cuarzosas a grauwa-cas sufren un proceso de crecimiento reemplazante de la matriz arcilloso-micácea por mosaicos cristalinos de cuarzo, que nuclean en torno a los clastos

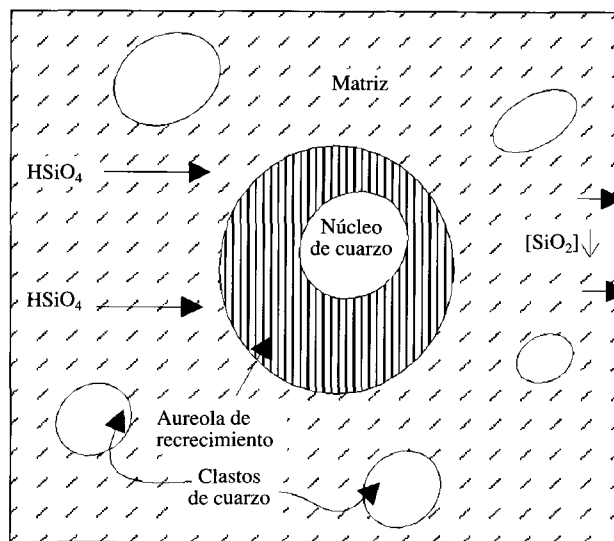


Fig. 11.—Modelo de crecimiento reemplazante de Navas y Tena, 1987 (modificado de Torrijo *et al.*, 1997).

detríticos (figs. 5 y 11), provocando el desarrollo de «falsos cantos» o, incluso, la transformación total del sedimento en una roca de composición aparentemente cuarziarenítica.

Modelo de crecimiento desplazante

Plantea que el crecimiento de los nódulos y concreciones se produce desplazando al material encajante. Esto es posible cuando el crecimiento se debe a la precipitación a partir de la sobresaturación de la salmuera madre dentro de un sedimento altamente poroso y no cementado; es decir, con suficiente plasticidad para permitir su deformación (Shearman *et al.*, 1972).

Este crecimiento daría como resultado una deformación de las capas de la roca encajante (fig. 12), lo cual podría haber ocurrido, en parte, con un alto grado de compactación, pero antes de que quedara completamente rígido (Sellés-Martínez, 1996).

La fuerza que ejerce el nódulo o la concreción para desplazar el sedimento durante su crecimiento es denominada por numerosos autores como fuerza de cristalización, habiéndose simulado numéricamente para el caso concreto de concreciones silíceas (Dewers y Ortoleva, 1990).

Un ejemplo clásico y característico de este modelo es la génesis de nódulos sulfatados (yeso y/o anhidrita) en los medios de sebja, fenómeno observable, actualmente, en algunos lugares del mundo como, por ejemplo, en el Golfo Pérsico, Mar Muerto, en los chotts tunecinos, etc.

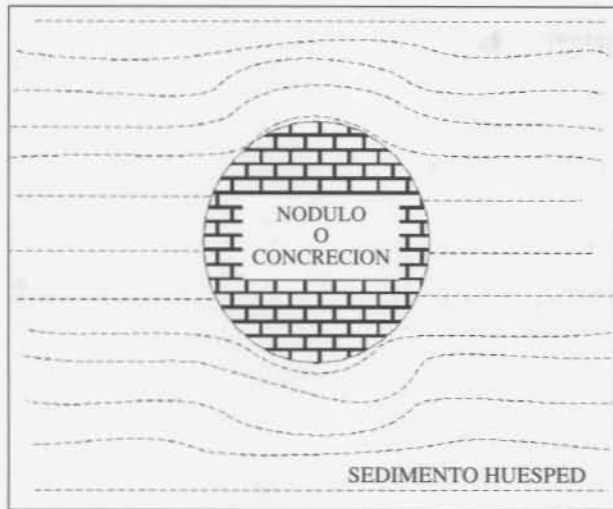


Fig. 12.—El nódulo o concreción desplaza al sedimento huésped durante su crecimiento, dando lugar a una deformación de las capas a su alrededor (modificado de Torrijo *et al.*, 1997).

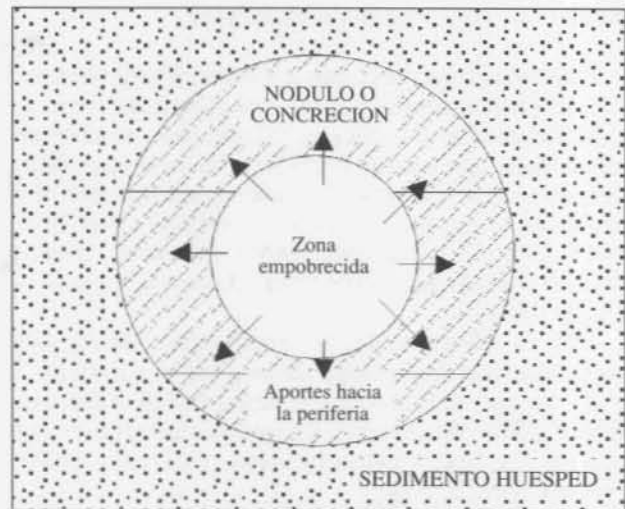


Fig. 13.—El nódulo o concreción crece por adición de material hacia su parte exterior, con lo que su zona central se va a presentar empobrecida con respecto a la periferia (modificado de Torrijo *et al.*, 1997).

#### Modelos según el mecanismo de crecimiento

Dentro de este grupo se incluyen aquellos modelos de crecimiento que complementan a los anteriores, pero que no están claramente inscritos en ninguno de los dos grupos previos.

#### Modelo de crecimiento concéntrico convencional

El crecimiento se produce por adición de material desde el centro al exterior del nódulo o concreción (fig. 13); por ello, las zonas más tempranas se van a situar en el centro y las zonas más tardías cerca del límite exterior.

Varias evidencias sostienen este modelo:

— El aumento sistemático en la cantidad de material detrítico desde el centro al exterior sugiere que el grado de compactación experimentado previo a la cementación fue menor en el centro que en los bordes (Raiswell, 1971; Criss *et al.*, 1988; entre otros).

— Los cambios en la composición química de carbonato en roca total, desde el centro al exterior, son coherentes con el crecimiento concrecionario, éstos reflejan cambios en la química de las aguas intersticiales durante la formación del nódulo o concreción (Gautier, 1982a, b; Boles *et al.*, 1985; Mozley y Burns, 1993a, b; entre otros).

— Las evidencias macroscópicas de la estructura concéntrica convencional (únicamente visibles en concreciones; Torrijo, 2003), tales como zonación interna concéntrica (fig. 14) o cambios bruscos en



Fig. 14.—Concreción paleozoica (estudiada por Torrijo, 1999) donde se aprecia un núcleo bien desarrollado y una zonación macroscópica de las envolturas, indicadora de un crecimiento concéntrico convencional.

la mineralogía, tamaño cristalino y hábito, pueden ser observadas en algunos nódulos o concreciones (Parsons, 1980; Gautier, 1982a, b; Scotchman, 1991).

— La desviación de las láminas dentro y alrededor de algunos nódulos y concreciones sugiere que su porción central fue cementada antes que las porciones exteriores (Newberry, 1873; Raiswell, 1971; entre otros). Las etapas del crecimiento pueden dividirse en tres (figs. 15 y 16):

1. La laminación en el sedimento fue inicialmente paralela; por ello, las zonas centrales, formadas primero, preservan esta laminación.



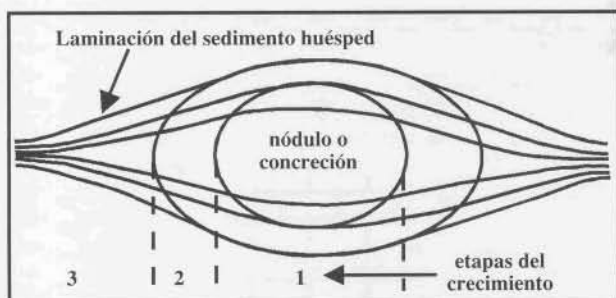


Fig. 15.—Etapas en el crecimiento de un nódulo o concreción (explicación en el texto), donde se observa una estructura laminar deformada (modificada de Raiswell, 1971).



Fig. 16.—Concreciones carbonatadas existentes en una secuencia lutítico-limolítica de la Fm. Pottsville (Virginia Oeste, Estados Unidos).

2. Conforme va progresando la compactación, la laminación en el sedimento va deformándose alrededor del nódulo o concreción, ya cementado y relativamente rígido. Esta laminación se va a preservar en las siguientes capas de crecimiento del nódulo o concreción.

3. Simultáneamente, la compactación y la cementación continúan hasta después de la finalización del crecimiento del nódulo o concreción, con lo que la compactación deforma la laminación del sedimento encajante alrededor de esta estructura. La imagen exterior de la deformación de las láminas es muy similar a la que se obtendría en el caso de que el crecimiento hubiera sido por desplazamiento (fig. 12), pero la diferencia estriba en la disposición de las láminas dentro del nódulo o concreción.

#### Modelo de crecimiento concéntrico complejo

Es uno de los modelos más recientes y sólo aplicable a concreciones (por ejemplo: Feistner, 1989; Mozley, 1989 y 1996). Propone que el crecimiento

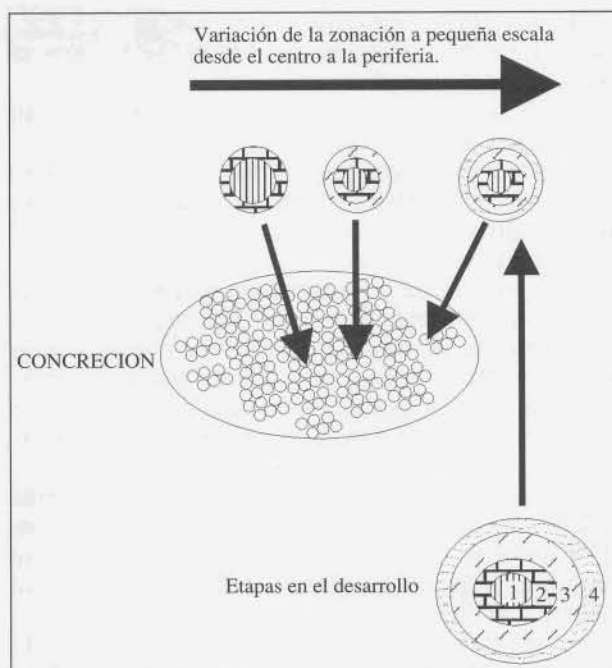


Fig. 17.—Hipotética zonación química a pequeña escala de una concreción carbonatada. La concreción consiste en una amalgama de cristales que presentan una zonación a pequeña escala. Los análisis químicos de muestras más grandes que la escala de la zonación representarían mezclas de varias zonas (modificado de Mozley, 1996).

y la estructura de algunas concreciones carbonatadas, que a priori se explicarían con el modelo anterior, podrían no deberse exclusivamente a éste, y que la adición de material desde el centro al borde de la concreción sufriría pequeñas variaciones que darían como resultado la existencia de zonaciones internas complejas (fig. 17).

Este modelo surge por la observación en algunas concreciones carbonatadas de zonaciones de pequeña escala, incompatibles con el modelo anterior (Hennessy y Knauth, 1985; Mozley, 1989; Huggett, 1994; Fisher *et al.*, 1998; entre otros), visualizadas con fluorescencia azul / UV y petrografía de alta resolución, las cuales comienzan a ser actualmente técnicas comunes. La zonación interna compleja es muy difícil o imposible de observar usando microscopios de luz plana y polarizada estándar.

Este modelo sólo es válido para concreciones encontradas dentro de rocas carbonatadas, ya que no se ha observado zonaciones internas complejas en las encontradas en arenitas (Torrijo, 2003). Esta observación tiene dos posibles explicaciones: no existe zonación compleja en concreciones ubicadas en arenitas; o existe, pero no se ha observado porque hasta la fecha sólo hay unos pocos estudios detallados de estas concreciones (McBride, 1988).

Mozley (1996) describe cómo pueden ser explicadas por este modelo las evidencias en las que se basa el modelo anterior:

— La desviación de las láminas y el incremento de material detrítico cerca del límite de la concreción podría explicarse por este modelo si la cementación fue incompleta, y gran cantidad de cemento hubiera precipitado más cerca del centro que del borde de la concreción.

— En este modelo, la zonación química compleja observada ocurre sólo a muy pequeña escala (comúnmente 10 mm, o menos, entre zonas), con lo que si los datos fueron obtenidos de muestras relativamente grandes (por ejemplo 1 cm<sup>3</sup>, o mayores), la zonación resultante parecería ser una zonación concéntrica simple.

— Las evidencias macroscópicas son las más difíciles de refutar, aunque un trabajo de Coleman (1993) sobre concreciones calcíticas-sideríticas zonadas, sugiere que éstas se formaron de una manera compleja.

— Mozley (1996) concluye diciendo que el mecanismo de crecimiento pasivo (crecimiento concéntrico convencional) podría ser la excepción más que la constante, al menos para el caso de concreciones en carbonatos marinos.

#### Modelo de crecimiento en equilibrio

Este modelo es válido únicamente para concreciones y, en concreto, está pensado, básicamente, para las de naturaleza carbonatada con o sin pirita (Torrijo *et al.*, 2004a). Propone que el aporte de material se produce hacia el centro de la concreción, generándose de esta manera una zona empobrecida en estos materiales alrededor de ella (fig. 18).

La zonación mineralógica radial es explicada comúnmente como un reflejo de la variación temporal de la química de las aguas intersticiales durante el crecimiento concrecionario (por ejemplo, Berner, 1968a; Gautier, 1982a, b).

La distribución uniforme, para el caso de las concreciones carbonatadas, podría explicarse representando los caminos de migración de las aguas intersticiales, y observando dónde se produce el depósito aislado de carbonato, en forma de concreción, ya que este depósito reflejaría la supersaturación de las aguas intergranulares móviles (Raiswell, 1971).

Raiswell, en 1976, argumenta que durante el crecimiento de las concreciones carbonatado-piríticas de *Jet Rock* (Inglaterra), las aguas intersticiales poseen una composición que inicialmente permite la precipitación de calcita (acompañada sólo de pequeñas cantidades de pirita) y posteriormente la precipitación de pirita (acompañada sólo de peque-

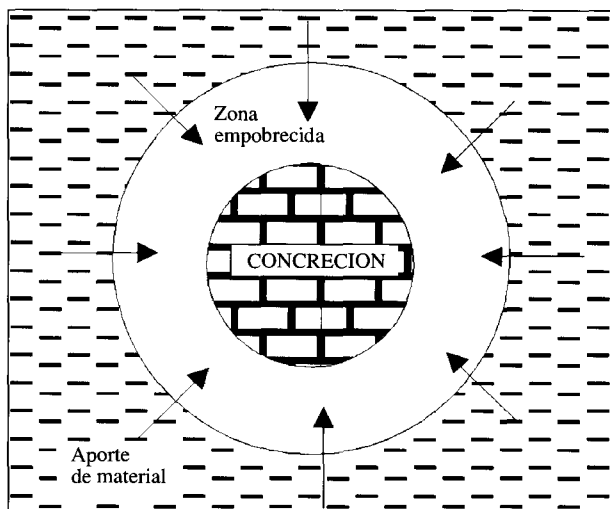


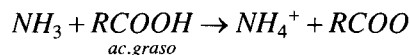
Fig. 18.—La concreción crece por aporte de material desde la periferia, produciéndose, de este modo, una zona empobrecida alrededor de la concreción (modificado de Torrijo *et al.*, 1997).

ñas cantidades de calcita). La precipitación de pirita en los márgenes pudo producirse pasivamente o pudo producirse por disolución del carbonato de la concreción, lo cual cambiaría localmente el pH y favorecería la precipitación de pirita. Este modelo propone que la precipitación de carbonato está localizada y separada de la precipitación de pirita en el tiempo y en el espacio.

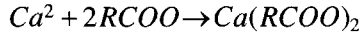
#### Modelo de crecimiento de Berner

Este modelo viene a complementar los tres modelos de crecimiento anteriores, dando pautas para calcular el tiempo de crecimiento de los nódulos y concreciones, y justificando el crecimiento de éstos a partir de fuentes esencialmente orgánicas (Torrijo, 2003; Torrijo *et al.*, 2004a).

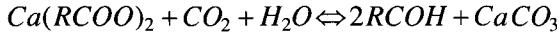
Berner (1971) propone que el factor que causa la formación de numerosas concreciones calcíticas es probablemente la nucleación heterogénea a partir de fragmentos de conchas, etc., aunque la putrefacción alcalina de organismos ricos en proteínas básicas (por ejemplo peces) podría ser un importante mecanismo de precipitación durante la diagénesis temprana (Weeks, 1957; Briggs, 2003). El primer precipitado formado durante la putrefacción alcalina podría no ser carbonato cálcico (CaCO<sub>3</sub>), sino que podrían ser, en cambio, soluciones alcalinas o sales de ácidos grasos. El proceso general de precipitación es:



seguido de:



En presencia de un exceso de ácidos grasos libres, las soluciones organo-cálcicas son más estables que el  $CaCO_3$ . Si esto se invirtiera podría tener lugar la formación de concreciones de  $CaCO_3$ , según la reacción:



Dentro de los parámetros considerados en este modelo, Berner (1968b) calculó el tiempo de formación de nódulos y concreciones esféricas para el crecimiento en condiciones de flujo intergranular y/o difusión. Esto lo logró por analogía con el crecimiento de cristales esféricos suspendidos o cayendo a través de una solución supersaturada (Frank, 1950; Nielsen, 1961). El crecimiento de cristales esféricos hipotéticos por difusión viene dado por la ecuación:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{vD_s(C_\infty - C_s)}{r} \quad (1)$$

donde:  $r$  = radio del cristal  
 $D_s$  = coeficiente de difusión  
 $v$  = volumen del cristal  
 $C_\infty - C_s$  = valor de supersaturación  
 $t$  = tiempo de crecimiento

Esta misma ecuación (1) la aplicó Berner a concreciones esféricas que crecen por difusión desde sedimentos que no poseen flujo intergranular, integrándola y resolviéndola en función de la variable tiempo; así obtuvo la siguiente ecuación:

$$t = \frac{r^2}{2vD_s(C_\infty - C_s)} \quad (2)$$

De este modo, puede calcularse, si se conoce el coeficiente de difusión y el valor de la supersaturación, el tiempo necesario para que crezca un nódulo o concreción de radio  $r$ .

Seguidamente, Berner consideró la posibilidad de que el crecimiento no se produjera sólo por difusión, sino también por el flujo de las aguas supersaturadas a través del nódulo o concreción, teniendo en cuenta que la velocidad de flujo ( $u$ ) en sedimentos es muy baja y, por lo tanto, presumiblemente laminar. Así obtuvo otra ecuación:

$$t = \frac{(r - D_s / 0,715u)(1 + ru / D_s)^{0,715} + (D_s / 0,715u)}{1,715uv(C_\infty - C_s)} \quad (3)$$

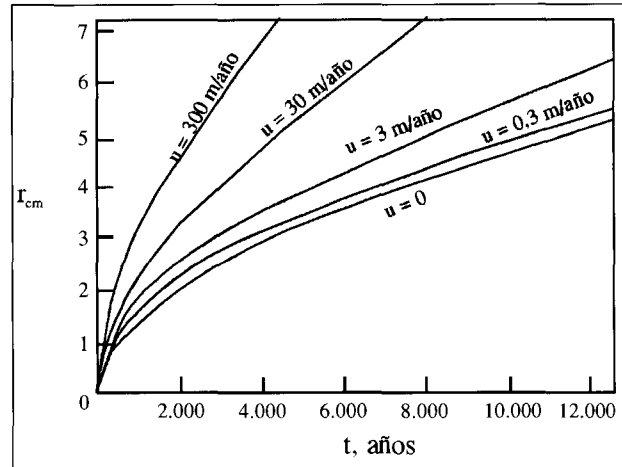


Fig. 19.—Curvas de crecimiento de concreciones y nódulos calcínicos esféricos, considerando  $v = 35 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ,  $(C_\infty - C_s) = 10^{-7} \text{ mol}/\text{cm}^3 = 10 \text{ ppm}$  disueltos de  $CaCO_3$ ,  $D_s = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ . El símbolo  $u$  se refiere a la velocidad de flujo de las aguas subterráneas y  $r$  se refiere al radio del nódulo o concreción (modificado de Berner, 1968b).

Un ejemplo de la utilización de estas ecuaciones (2) y (3) se muestra en la figura 19.

Wilkinson y Dampier (1990) y, posteriormente, Torrijo (2003) y Torrijo *et al.* (2004b) propusieron variantes a esta formulación, concretando y modificando los factores establecidos por Berner para estructuras no esféricas y/o de naturaleza no carbonatada.

Estos autores consideran que el crecimiento concrecionario puede considerarse como un proceso en tres etapas: el aporte de soluto, el transporte de soluto y la reacción en superficie. El tiempo de crecimiento de una concreción será, así, una función de las velocidades a las que se produzcan cada uno de estos tres procesos. Inicialmente, el soluto debe ser introducido dentro de las soluciones intergranulares. Para nuestros propósitos, este proceso puede descartarse (se puede asumir que todo el soluto se encuentra en disolución en el tiempo  $t = 0$ ), o considerar que es muy rápido comparado con otros procesos y, consecuentemente, carecer de importancia en la determinación de los tiempos de crecimiento concrecionario. De hecho, todos los modelos de crecimiento concrecionario clásicos (por ejemplo, Berner, 1968a, b y 1980) asumen una distribución inicialmente uniforme de la fuente del material, el cual se encuentra al principio del proceso en solución o en la fase sólida. El segundo proceso comprende el transporte de soluto, el cual puede producirse mediante flujo intergranular o mediante difusión, trasladando el soluto desde el lugar originario del aporte hasta el lugar de precipitación. En este sentido, en la bibliografía se han propuesto varios modelos válidos para esta etapa del crecimiento concrecionario (véase un resumen de ellos en Torrijo, 2003):

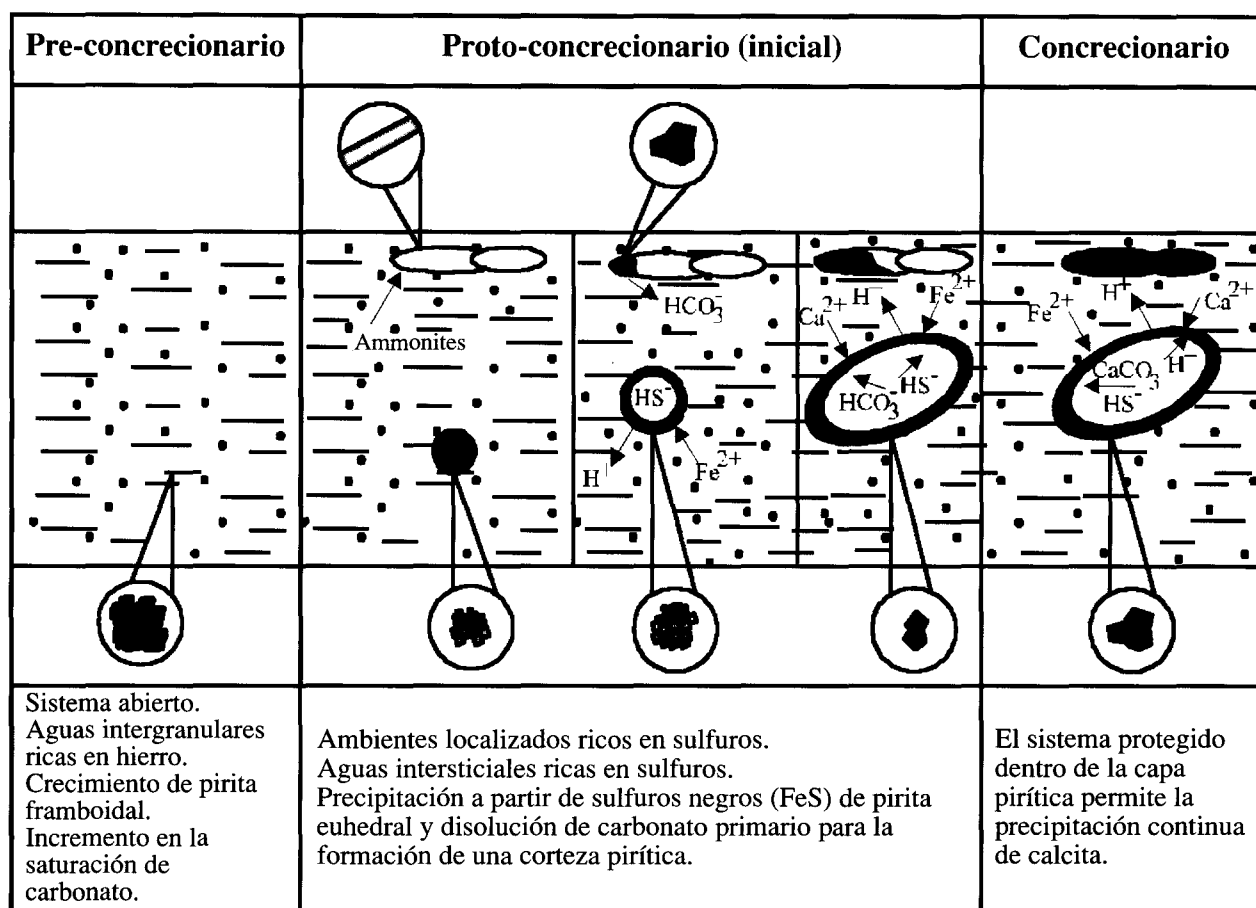


Fig. 20.—Etapas en el crecimiento de un nódulo o concreción según el modelo dinámico (modificado de Coleman y Raiswell, 1995).

— *Modelo de difusión simple incorporando interconversión de especies.* Para este modelo, Berner (1968a, b) considera la expresión (2) anterior para calcular el tiempo de crecimiento.

— *Modelo de redistribución diagenética incorporando interconversión de especies.* Este modelo, propuesto inicialmente por Berner (1980) y modificado posteriormente por Wilkinson y Dampier (1990), considera también la expresión (2) para calcular el tiempo de crecimiento, pero reduciendo los tiempos de crecimiento en un factor  $(1 - (F_d/F_p)^{1/3})$  con respecto a aquellos sistemas que no sufren aporte de soluto adicional durante el crecimiento.  $F_d$  y  $F_p$  son la masa molar de material precipitado dentro de la concreción y de la roca encajante respectivamente ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}$ ).

— *Modelo de flujo intergranular.* Los efectos del flujo intergranular sobre las velocidades de crecimiento pueden estimarse usando el factor  $F$  de Nielsen (1961), que aparece restando en el numerador de la expresión (3) anterior.

Finalmente, el soluto precipita como cemento sobre la superficie del nódulo o concreción. Esto

conlleva la desolvatación de los iones del soluto y la construcción de una estructura cristalina (por ejemplo, de calcita); estos dos procesos son generalmente agrupados y denominados reacción de superficie (Wilkinson y Dampier, 1990). Esta etapa puede contribuir de manera significativa en las estimaciones del tiempo de crecimiento, tal y como se refleja en el trabajo de Torrijo (2003).

#### Modelo de crecimiento dinámico

Es, básicamente, al igual que el anterior, un modelo para el crecimiento de concreciones carbonatadas con o sin pirita (Torrijo *et al.*, 2004a).

En este modelo (Torrijo, 2003), las posiciones relativas de las zonas sobresaturadas de calcita y pirita vienen determinadas por los rangos relativos de reducción de sulfato, los rangos de adición por difusión y las pérdidas entre el microambiente y las aguas intersticiales que le rodean, y los rangos de precipitación de calcita y pirita (fig. 20). Éstos son

controles cinéticos y no necesitan producir la coincidencia de zonas de precipitación de calcita y pirita (Coleman y Raiswell, 1995). Pretende explicar la zonación mineral de algunas concreciones carbonatadas, exclusivamente por un control espacial.

Este modelo postula que la precipitación de carbonato se produjo en lugares extremadamente confinados, mientras la disolución de carbonato se producía en otros lugares.

Estos mismos autores exponen ciertas observaciones que presentan dificultades para encajar con el modelo, ya que éste necesita:

- Un ambiente intergranular muy específico. Este ambiente sólo se ha encontrado, dentro de un rango muy estrecho, en ambientes actuales ricos en materia orgánica.

- Una considerable cantidad de sulfuro de estado de oxidación intermedio ( $S^0$ ). El mecanismo exacto para llegar a este estado de oxidación sigue sin esclarecerse.

- Una fuente de materia orgánica que sea realmente metabolizable para obtener reducción de sulfatos en el lugar del crecimiento concrecionario. Las evidencias de este proceso no son observables dentro de las concreciones.

- Una fuente de hierro continua y abundante. Las fases más reactivas del hierro debieron ser, probablemente, utilizadas antes del crecimiento concrecionario.

### Modelo de crecimiento tipo «OUC Model»

Es el más reciente y se podría aplicar a los modelos de crecimiento de relleno de porosidades primarias (porosidades intrínsecas de los sedimentos).

Fue propuesto por Sellés-Martínez, en 1996, proporciona resultados que se muestran contradictorios con respecto a los modelos anteriores y se caracteriza por la evolución temprana de un sello hidráulico que aísla una porción de cuenca (denominada «celda») del resto. Este aislamiento inhibe la tendencia normal de compactación del sedimento y permite que se acumulen unas presiones anormalmente altas en la celda. La cualidad de incompresibilidad que presentan los fluidos sobrepresionados preserva la porosidad inicial del sedimento durante un tiempo considerable dentro de la evolución diagenética. La figura 21 muestra un esquema de una celda sobrepresionada y sobrecompactada y la variación que sufre en ella la presión en función de la profundidad.

Durante el proceso de aumento y disminución de la presión de fluidos pueden distinguirse varias etapas, controladas por las condiciones de presión de fluidos y por la profundidad, que definen distintos ambientes de formación y que se encuentran asociadas con la precipitación de neominerales, cambios en el empaquetamiento y migración de fluidos (fig. 22).

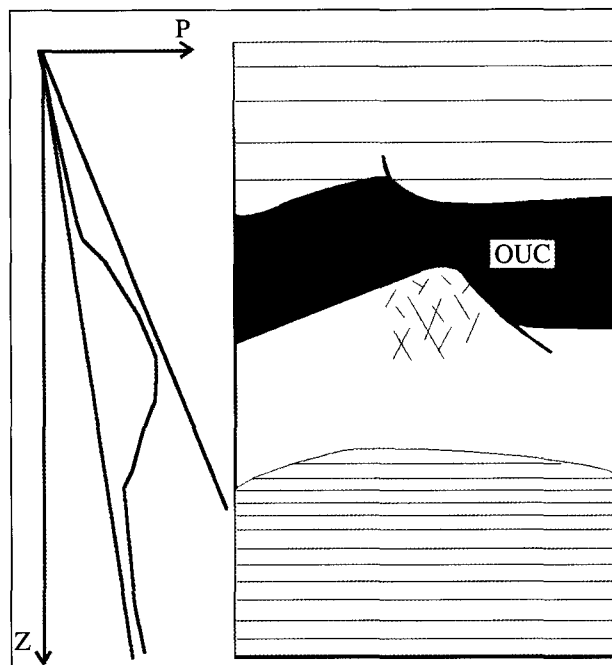


Fig. 21.—Esquema a gran escala de una celda sobrepresionada y sobrecompactada (OUC), válido para el modelo de crecimiento tipo «OUC model». P representa el incremento de la presión de fluidos y Z la profundidad. La profundidad total de la sección es de 4 km (modificado de Sellés Martínez, 1996).

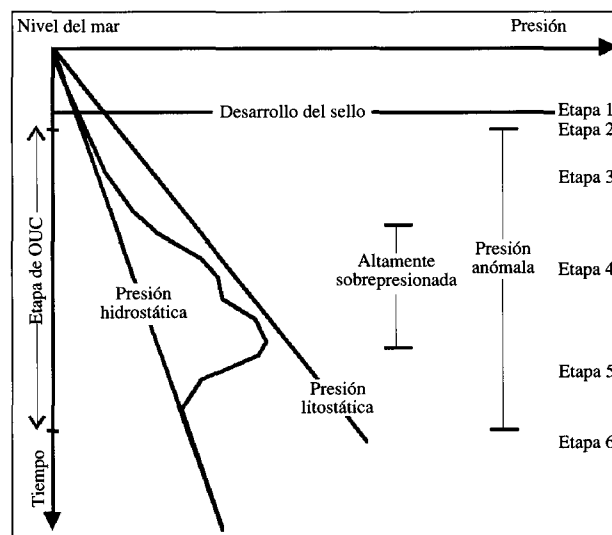


Fig. 22.—Etapas en el desarrollo del modelo de crecimiento tipo «OUC model». Ver tabla I para correlacionar las etapas con los distintos cuerpos concrecionarios (modificado de Sellés-Martínez, 1996).

En cada una de las etapas anteriores se formarían distintas estructuras, denominadas en la literatura

Tabla 1.—Tipos de cuerpos concrecionarios y sus característicos ambientes de formación dentro del «OUC model». Los números se refieren a las etapas de la figura 21 (modificado de Sellés Martínez, 1996)

Tipo de cuerpo concrecionario	Ambiente de formación					
	1	2	3	4	5	6
Cemento		—				—
Venas			—			
Nódulos	—	—				—
Concreciones	—	—	—			—
Geodas		—				
Drusas		—				
Implosiones			—	—		
Septarias						—
Otras estructuras						
Diques hidráulicos				—		
Conc-in conc					—	
Esquistosidad del encajante						—

como cuerpos concrecionarios, entre las que Sellés-Martínez incluye las expuestas en la tabla I.

Este modelo, por tanto, requiere únicamente el mantenimiento de una celda sellada donde persistan, durante largo tiempo, presiones intergranulares anómalas. En función del tamaño de la celda y de la magnitud del intercambio de fluidos se pueden producir importantes variaciones en la composición de los fluidos como resultado de reacciones *in situ* dentro de la celda.

Presenta numerosas cuestiones dudosas y es difícilmente creíble, ya que intenta explicar el crecimiento de todos los nódulos y concreciones, entre otras estructuras geológicas, como resultado de la existencia de zonas sobrepresionadas, lo que no es nada frecuente dentro de los ambientes sedimentarios y diagenéticos. La cuestión más difícil de encajar es la existencia de sobrepresiones en las condiciones propuestas de presión de fluidos y de profundidad, ya que actualmente se considera que la porosidad permanece abierta y sin apenas cementaciones (en series detríticas) hasta profundidades de 2.000 a 2.500 metros (a esto se le denomina diagénesis temprana), y sólo aparece el sistema totalmente cerrado a profundidades superiores a 4.000 metros (diagénesis profunda).

### Correlación de los modelos genéticos con las etapas diagenéticas clásicas

En función del momento de formación o de las características del mecanismo de emplazamiento, definidos en los apartados anteriores, es posible hacer una correlación entre el modelo genético de formación de los nódulos y concreciones y las etapas diagenéticas clásicas (Fairbridge, 1967); es

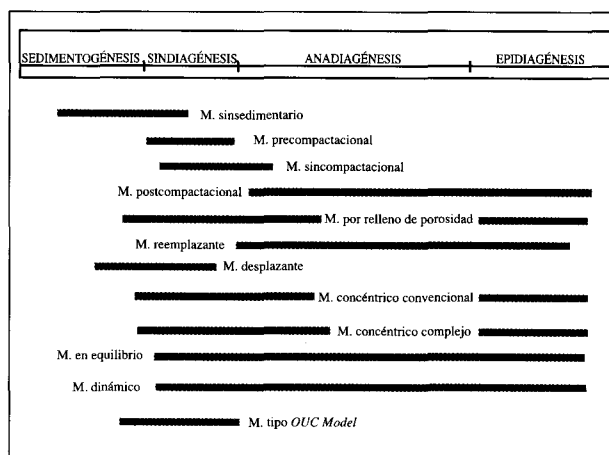


Fig. 23.—Esquema de correlación de los modelos genéticos de nódulos y concreciones con las etapas diagenéticas de Fairbridge, 1967 (modificado de Torrijo *et al.*, 1997).

decir, plantear una distribución temporal en relación con la evolución diagenética de los diferentes modelos. Por supuesto, en algunos casos, la indefinición de los condicionantes genéticos del modelo proporciona un amplio rango de posibilidades de la ubicación del mismo en el encuadre diagenético, por lo que su ubicación temporal no está claramente definida. Éste es el caso de los modelos de crecimiento por relleno de porosidad, concéntrico convencional y concéntrico complejo, los cuales pueden ubicarse dentro de cualquier etapa diagenética y en todas ellas al mismo tiempo.

La correlación entre los diferentes modelos y las etapas diagenéticas clásicas definidas por Fairbridge en 1967 se esquematiza en la figura 23, en la que se muestran los posibles entornos de dispersión de cada uno de los modelos generales anteriores (Torrijo, 2003; Torrijo *et al.*, 1997 y 2004a).

### Conclusiones

En la bibliografía existente sobre la génesis de nódulos y concreciones se observa que existe gran variedad de modelos genéticos, los cuales no llegan a adaptarse a ningún esquema establecido. Por ello, en este trabajo se lleva a cabo una propuesta de sistematización de los modelos descritos en la bibliografía para los nódulos y concreciones existentes en el registro geológico, diferenciando tres grandes grupos. En el primer grupo, se recopilan los modelos definidos según el momento de formación, centrandose después la atención en aquellos en los que el parámetro fundamental considerado es el modo de emplazamiento; y, finalmente, consideramos en un tercer grupo otros modelos, complementarios de los

anteriores, basados en el mecanismo de crecimiento, aunque no claramente inscritos en ninguno de los dos tipos genéricos.

Según el punto de vista de este trabajo, estos tres grupos son en realidad tres puntos de vista distintos del mismo modelo y, por tanto, cualquier estudio de estas estructuras que se lleve a cabo debe concretar a qué modelo, de los definidos en cada grupo, se ajusta su crecimiento; o bien, definir algún nuevo modelo, no definido hasta el momento, que se pueda integrar dentro de uno de estos grupos o agrupe a los tres.

Todos estos modelos se han correlacionado con las etapas diagenéticas clásicas, lo que permite plantear una distribución temporal en relación con la evolución diagenética de los diferentes modelos.

### Referencias

- Alonso-Azcárate, J., Benito, M. I., Mas, J. R., y Rodas, M. (1996). Estudio de los procesos de septarización, cementación y reemplazamiento de las concreciones carbonatadas asociadas al yacimiento de piritas. Cuenca de Cameros (La Rioja). *Geogaceta*, 20: 635-642.
- Barbour, E. H. (1901). Sand crystals and their relations to certain concretionary forms. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 12: 165-172.
- Barnes, V. E., Cloud, P. E. J., Dixon, L. P., Folk, R. L., Jonas, E. C., Palmer, A. R. and Tynan, E. J. (1959). *Stratigraphy of the Pre-Simpson Paleozoic subsurface rocks of Texas and southeast New Mexico*. Univ. Texas.
- Berner, R. A. (1968a). Calcium carbonate concretion formed by the descomposition of organic matter. *Science*, 159: 195-197.
- Berner, R. A. (1968b). Rate of concretion growth. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32: 477-483.
- Berner, R. A. (1971). *Principles of chemical sedimentology*. McGraw Hill, New York, 240 pp.
- Berner, R. A. (1980). Diagenetic Chemical Processes. In: R. A. Berner (ed.), *Early diagenesis*. Princeton Series in Geochemistry, 57-132.
- Bescós, J. M. (1988). *Estudio petrológico de las rocas fosfáticas y litologías asociadas del Silúrico-Devónico de la Depresión del río Cámaras (Zaragoza-Teruel)*. Tesis de Licenciatura, Universidad de Zaragoza, 151 pp.
- Boles, J. R., Landis, C. A. and Dale, P. (1985). The Moe-raki Boyldres-anatomy of some septarian concretions. *J. Sedim. Petrol.*, 55: 398-406.
- Briggs, D. E. G. (2003). The Role of Decay Mineralization in the Preservation of Soft-Bodied Fossils. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 31: 275-301.
- Coleman, M. L. (1993). Microbial processes: controls on the shape and composition of carbonate concretions. *Mar. Geol.*, 113: 127-140.
- Coleman, M.L. and Raiswell, R. (1995). Source of carbonate and origin of zonation in pyritiferous carbonate concretions: evaluation of a dynamic model. *Amer. J. Sci.*, 298: 282-308.
- Correns, C. W. (1950). Zur Geochemie der Diagenese. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1: 49-54.
- Criss, R. E., Cooke, G. A. and Day, S. D. (1988). An organic Origin for the Concretion of the Ohio Shale. *U.S. Geol. Survey Bull.*, 1836, 21 pp.
- Dewers, T. and Ortoleva, P. (1990). Force of crystallization during the growth of siliceous concretions. *Geology*, 18: 204-207.
- Dietrich, R. V. and Skinner, B. J. (1979). *Rocks and Rocks Minerals*. Wiley, New York.
- Dix, G. R. and Mullins, H. T. (1987): Shallow, subsurface growth and burial alteration of middle devonian calcite concretions. *J. Sedim. Petrol.*, 57: 140-152.
- Fairbridge, R. W. (1967). Phases of diagenesis and authigenesis. In: Larsen and Chillingar (eds.), *Diagenesis in Sediments*. Elsevier, 19-89.
- Feistner, K. W. A. (1989). Petrographic examination and re-interpretation of concretionary carbonate horizons from the Kimmeridge Clay, Dorset. *J. Geol. Soc. London*, 146: 345-350.
- Fisher, Q. J., Raiswell, R. and Marshall, J. D. (1998). Siderite concretions from nonmarine shales (Westphalian A) of the Pennines, England: controls on their growth and composition. *J. Sedim. Res.*, 68: 1034-1045.
- Frank, F. C. (1950). Radially symmetric phase growth controlled by diffusion. *Proc. Roy. Soc. London*, A201: 586-599.
- Fuhrmann, W. (1968). Sandkristalle und Kugelsandstein, Ihre Rolle bei der Diagenese von Sanden. *Der Aufschluss*, 5: 105-111.
- Garrels, R. M. (1960). *Mineral equilibria*. Harper and Brothers, 254 pp.
- Gautier, D. L. (1982a). Siderite concretions: indicators of early diagenesis in the Gammon Shale (Cretaceous). *Jour. Sedim. Petrol.*, 52: 859-871.
- Gautier, D. L. (1982b). Siderite concretions; indicators of early diagenesis in shallow gas reservoirs of the Gammon Shale (Cretaceous). *Eleventh International Congress on Sedimentology*.
- Girin, Y. P. (1970). Geochemical stages during diagenesis of Middle Jurassic sediments of the High Caucasus. *Geochem. Inter.*, 4: 1146-1158.
- Hennessy, J. and Knauth, L. P. (1985). Isotopic variations in dolomite concretions from the Monterey Formation, California. *J. Sedim. Petrol.*, 55: 120-130.
- Huggett, J. M. (1994). Diagenesis of mudrocks and concretions from the London Clay Formation in the London basin. *Clay Miner.*, 29: 693-707.
- Joven, R. B., Mandado, J., Sanz, F. J. y Torrijo, F. J. (1997). Rasgos edáficos en la periferia del Lago Terciario central de la Cuenca de Calatayud. *Rev. Acad. Ciencias Zaragoza*, 52: 171-183.
- Knoke, R. (1966). Untersuchungen zur Diagenese an kalkkonkretionen und umgebenden Tonschiefen. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 12: 139-167.
- Lippmann, F. (1955). Ton, Geoden und Minerale des Barreme von Hoheneggelsen. *Geol. Rundschau*, 43: 475-503.
- Mandado Collado, J., Auqué Sanz, L. F., Gimeno Serrano, M. J., Lapuente Mercadal, M. P., López Julián, P. y Torrijo Echarri, F. J. (2004). Autigénesis silíceo en el Cámbrico inferior de la Unidad de Herrera (Cadena Ibérica Oriental). *Geotemas*, 6: 73-75.
- Masson, P. H. (1955). An occurrence of gypsum in southwest Texas. *J. Sedim. Petrol.*, 25: 72-77.
- McBride, E. F. (1988). Contrasting diagenetic histories of concretions and host rock, Lion Mountain Sandsto-

- ne (Cambrian), Texas. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 100: 1803-1810.
- Mozley, P. S. (1989). Complex compositional zonation in concretionary siderite: implications for geochemical studies. *J. Sedim. Petrol.*, 59: 815-848.
- Mozley, P. S. (1996). The internal structure of carbonate concretions in mudrocks: a critical evaluation of the conventional concentric model of concretion growth. *Sedim. Geol.*, 103: 85-91.
- Mozley, P. S. and Burns, S. J. (1993a). Oxygen and carbon isotopic composition of marine carbonate concretions: An overview. *J. Sedim. Petrol.*, 63: 73-83.
- Mozley, P. S. and Burns, S. J. (1993b). Oxygen and carbon isotopic composition of marine carbonate concretions: An overview. Reply. *J. Sedim. Petrol.*, 63: 1008.
- Navas, A. y Tena, J. M. (1987). Génesis de nódulos de cuarzo en el Paleozoico de la Ibérica (Rama Aragonesa). *Estudios Geol.*, 43: 179-184.
- Newberry, J. S. (1873). Geological structure of Ohio Devonian system. *Ohio Geol. Surv. Rep.*, 1: 140-167.
- Newell, N. D., Rigby, J. K., Fischer, A. G., Whitman, A. J. and Bradley, J. S. (1953). *The Permian reef complex of the Guadalupe Mountains region, Texas and New Mexico*. W. H. Freeman and Company, San Francisco, 236 pp.
- Nielsen, A. E. (1961). Diffusion controlled growth of a moving sphere. The kinetics of crystal growth in potassium perchlorate precipitation. *J. Phys. Chem.*, 65: 46-49.
- Oertel, G. and Curtis, C. D. (1972). Clay-ironstone concretion preserving fabrics due to progressive compaction. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 83: 2597-2606.
- Pardo Alonso, M. V. and De Renzi, M. (2002). Organic decay and microenvironmental conditions as inducers of differential preservation: a case study in the Gualdamez Formation (Upper Devonian). In: De Renzi *et al.* (eds.), *Current Topics on Taphonomy and Fossilization*. Col·lecció Encontres, vol. 5. Ajuntament de Valencia, Valencia, pp. 269-280.
- Parsons, M. W. (1980). Distribution and origin of elongate sandstone concretions, Bullion Creek and Slope Formations (Paleocene), Adams County, North Dakota. *Unpubl. MS thesis*, University of North Dakota, Grand Forks, N.D., 133 pp.
- Pettijohn, F. J. (1975). Concretions, nodules and others diagenetic segregations. In: Harper and Row (eds.), *Sedimentary rocks*. 3<sup>a</sup> ed., New York, 462-482.
- Raiswell, R. (1971). The Growth of Cambrian and Liasic concretions. *Sedimentology*, 17: 147-171.
- Raiswell, R. (1976). The microbiological formation of carbonate concretions in the Upper Lias of NE England. *Chem. Geol.*, 18: 227-244.
- Scotchman, I. C. (1991). The geochemistry of concretions from the Kimmeridge Clay Formations of southern and eastern England. *28th Annual Meeting of the British Sedimentological Research Group*, unpaginated.
- Seibold, E. (1962). Kalk-Kronkretionene und Karbonatisch Gebundenes Magnesium. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 26: 899-909.
- Sellés-Martínez, J. (1996). Concretion morphology, classification and genesis. *Earth-Science Reviews*, 41: 177-210.
- Shearman, D. J., Mossop, G., Dunsmore, H. and Martin, M. (1972). Origin of gypsum veins by hydraulic fracture. *Trans. Inst. Min. Metall.*, B181, 148-155.
- Torrijo, F. J. (1999). *Nódulos y concreciones carbonatadas. Distribución y génesis*. Tesis de Licenciatura, Universidad 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 pp.
- Torrijo, F. J., Mandado, J., Acero, P. y Bona, M. E. (2001a). Modelización genética de concreciones carbonatadas: Aplicación al Devónico de Tabuena (Cordillera Ibérica, España). *Estudios Geol.* 57: 115-127.
- Torrijo, F. J., Mandado, J., Acero, P., Bona, B. y Rubio, C. (2001b). Génesis de concreciones carbonatadas en el Devónico de Tabuena (Cordillera Ibérica, Zaragoza). *Actas del III.º Congreso Ibérico de Geoquímica, VIIIº Congreso Geoquímico de España*, 421-425.
- Torrijo, F. J., Mandado, J. y Bona, M. E. (2002). Modelización geoquímica de concreciones carbonatadas en el Devónico superior de la Cordillera Ibérica (España). *Actas del XV Congreso Geológico Argentino*, tomo I, 625-630.
- 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). Estimación del tiempo de crecimiento de las concreciones de la Fm. Rodanas (Tabuena, Zaragoza). *Geotemas*, 6: 129-131.
- Torrijo, F. J., Mandado Collado, J., Joven Barcelona, R. B. y Sanz Morales, F. J. (1997). Nódulos y concreciones. Modelos genéticos. *Rev. Acad. Ciencias. Zaragoza*, 52: 159-169.
- Torrijo, F. J., Mandado, J., Sanz, F. J., Bona, M. E. y Acero, P. (2000a). Origen de las concreciones carbonatadas del Cerro de la Torre, Muel (Zaragoza). *Geotemas*, 1: 307-309.
- Torrijo, F. J., Mandado, J., Sanz, F. J., Bona, M. E. y Acero, P. (2000b). Estimación de la profundidad de enterramiento y deformación compactacional asociada, existentes durante el crecimiento de concreciones carbonatadas de la Fm. Rodanas, Tabuena (Zaragoza). *Geotemas*, 1: 303-306.
- Torrijo, F. J., Mandado, J., Sanz, F. J., Bona, M. E., Acero, P. y Joven, R. B. (1998). Las concreciones de la Formación Alternancia de Rodanas: Geometría y Geoquímica. *Rev. Acad. Ciencias Zaragoza*, 53: 331-341.
- Van Tuyl, M. (1918). The Geodes of the Keokuc Beds. *Amer. J. Sci.*, 42: 34-42.
- Walker, T. R. (1960). Carbonate replacement of detrital crystalline silicate minerals as a source of authigenic silica in sedimentary rocks. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 71: 145-152.
- Walker, T. R. (1962). Reversible Nature of Chert-Carbonate Replacement in Sedimentary Rocks. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 73: 237-242.
- Weeks, L. G. (1957). Origin of carbonate concretions in Shales, Magdalena Valley, Colombia. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 68: 95-102.
- Wilkinson, M. (1991). The concretions of the Bearraiga Sandstone Formation: geometry and geochemistry. *Sedimentology*, 38: 899-912.
- Wilkinson, M. and Dampier, M. D. (1990). The rate of growth of sandstone-hosted calcite concretions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 3391-3399.